

มีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดย
แม่แบบไคโตซาน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CO₂ METHANATION USING NICKEL-BASED CATALYSTS OVER ALUMINA SUPPORT

PREPARED BY CHITOSAN TEMPLATE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	มีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโค ซาน
โดย	น.ส.ณัฐฉิณันท์ แพงจิ้น
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปตี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปตี)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คุชลาธारा)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

ณัฐนันท์ แพงจิ้น : มีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน. (CO₂ METHANATION USING NICKEL-BASED CATALYSTS OVER ALUMINA SUPPORT PREPARED BY CHITOSAN TEMPLATE) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.ณัฐยาน์ พงศ์สถาปติ

ปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในวิธีการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นแก๊สมีเทนภายใต้ภาวะบรรยากาศ แต่ข้อจำกัดด้านการเลือกเกิดมีเทนที่อุณหภูมิต่ำจึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น งานวิจัยนี้ใช้โคโตซานเพื่อเป็นแม่แบบสำหรับการสังเคราะห์ตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีโซล-เจลซึ่งจะเป็นตัวรองรับให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล และวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD, TGA, N₂ physisorption, CHN analysis, H₂-TPR และ NH₃-TPD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีความสามารถในการดูดซับที่อุณหภูมิต่ำ จากนั้นศึกษาความสามารถการเกิดปฏิกิริยาโดยรายงานผลในรูปของร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน เมื่อไหลดนิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายทั้งสองที่ความเข้มข้น 7 โมลาร์ พบว่าการเตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า เมื่อเปลี่ยนระดับการไหลดนิกเกิลจากร้อยละ 0 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แสดงความสามารถการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าชนิดอื่น โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน 69.5 และ 97.4 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ผลการเตรียมตัวรองรับอะลูมินาในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 5 และ 7 โมลาร์ เมื่อไหลดนิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก การเตรียมที่ 3 โมลาร์ แสดงความสามารถการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าเนื่องจากมีพื้นที่จำเพาะสูงกว่า การเติมตัวสนับสนุนซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักช่วยกระตุ้นให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 86.7 และ 99.5 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยมีเสถียรภาพตลอดช่วงการทดลอง 24 ชั่วโมง

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6171949023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Chitosan Nickel Alumina Carbon dioxide methanation

Nattinan Pangjeen : CO₂ METHANATION USING NICKEL-BASED CATALYSTS
OVER ALUMINA SUPPORT PREPARED BY CHITOSAN TEMPLATE. Advisor:
Prof. NATTAYA PONGSTABODEE, Ph.D.

CO₂ methanation is one of an alternative way to convert the CO₂ gas to CH₄ under atmospheric pressure. However, the catalyst improvement is still required due to limitation of selectivity at low temperature. In this research, the chitosan was employed as a template for alumina support preparation via sol-gel method. Characterization of as-prepared catalysts was done via XRD, TGA, N₂ physisorption, CHN analysis, H₂-TPR and NH₃-TPD. Noticeably the catalysts expressed high specific surface area and reducibility at lower temperature. The activities of CO₂ methanation were carried out by CO₂ conversion and CH₄ selectivity. Catalysts with Ni loading level of 10%wt prepared in NH₄OH solution exhibited higher activities than NaOH solution. With Ni loading level from 0%wt to 14%wt prepared in 7M NH₄OH solution, the catalyst at 10%wt of Ni loading level showed higher CO₂ conversion and CH₄ selectivity than others of 69.5% and 97.4% at 350 °C, respectively. When holding the Ni loading level at 10 %wt over alumina supporter prepared by 3M, 5M and 7M NH₄OH solutions, 10 %wt on alumina prepared by 3M NH₄OH provided higher activities than those solutions owing to its high specific surface area. 10%wt CeO₂ of 10%wt of Ni loading on 3M NH₄OH alumina catalysts provided higher CO₂ conversion of 86.7% at 325 °C with 99.5% CH₄ selectivity. Furthermore, the catalyst exhibited excellent stability at 325 °C for 24 h.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยนี้ผู้เขียนขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลักที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษา ให้สามารถดำเนินงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ทั้งนี้ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์, รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย สำหรับความช่วยเหลือด้านการแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนให้ความรู้แก่ผู้เขียน และภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนทุนการทำวิจัยและสถานที่ห้องปฏิบัติการ ขอขอบคุณทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยที่สนับสนุนทุนการศึกษาตลอดการเรียนหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อีกทั้งขอขอบคุณสมาชิกกลุ่มงาน ศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ ที่คอยช่วยเหลือและให้คำแนะนำระหว่างการทำวิจัย และขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวผู้สนับสนุนผู้เขียนเสมอมาโดยตลอดจนสำเร็จการศึกษาในครั้งนี้ และงานวิจัยเป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนาศักยภาพนิสิตให้มีทักษะกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ โดยส่งเสริมให้เกิดกระบวนการคิดเพื่อแก้ปัญหาอย่างมีเหตุผล



ณัฐธินันท์ แพงจิ้น

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 สมมติฐาน	3
1.4 ข้อยกจำกัดของการวิจัย	3
1.5 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.6 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide, CO ₂).....	5
2.2 ปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂ methanation)	9
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	11
2.3.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11

2.3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.3.3 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)	12
2.3.4 การเคลือบฝัง (impregnation)	14
2.3.5 การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา (deactivation).....	17
2.4 ไคโตซาน (Chitosan)	19
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	25
3.1 สารเคมี	25
3.2 วัสดุและอุปกรณ์	26
3.3 เครื่องมือ	26
3.4 วิธีการทดลอง	27
3.4.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบไคโตซาน	27
3.4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบ ไคโตซาน.....	29
3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินา เตรียมโดยแม่แบบไคโตซาน.....	31
3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)	33
3.5.2 เทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิจนความร้อน (Thermogravimetric analysis)	35
3.5.3 เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen physisorption)	36
3.5.4 เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN elemental analysis).....	37
3.5.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR)	38

3.5.6	เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (Temperature programmed desorption, TPD).....	39
3.6	การทดสอบความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชัน (Catalytic activities tests).....	39
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	41
4.1	การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.1.1	วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	41
4.1.2	วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงมวลด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกวามร้อน	45
4.1.3	วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน.....	46
4.1.4	วิเคราะห์องค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน	52
4.1.5	วิเคราะห์ความสามารถการถุกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน.....	53
4.1.6	วิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ	57
4.2	การทดสอบความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	58
4.2.1	ผลของชนิดของเบสในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับ	59
4.2.2	ผลของปริมาณโลหะนิกเกิล.....	60
4.2.3	ผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับ.....	60
4.2.4	ผลของชนิดและปริมาณการเติมตัวสนับสนุน	61
4.2.4	ผลของความเสถียรเมื่อถูกใช้ในปฏิกิริยาเป็นเวลานาน.....	67
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	68
5.1	สรุปผลการทดลอง	68
5.2	ข้อเสนอแนะ	69
บรรณานุกรม.....		70

ประวัติผู้เขียน..... 93



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 2.1 ค่าไอโซอิเล็กทริกของโลหะออกไซด์บางชนิด [27].....	16
ตาราง 3.1 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโคซาน	30
ตาราง 3.2 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3 โมลาร์.....	32
ตาราง 4.1 ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ตำแหน่งพีค characteristic ระนาบ (200).....	45
ตาราง 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
ตาราง 4.3 ปริมาณร้อยละขององค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนในตัวอย่าง	53

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูป 1.1 การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยรวมรายปีในแต่ละเขตพื้นที่ทั่วโลก ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1751 ถึง 2017 [1]	2
รูป 2.1 แบบจำลองการสร้างพันธะของโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยพันธะซิกมา และพันธะไพระหว่างคาร์บอนอะตอมและออกซิเจนอะตอม [10]	6
รูป 2.2 การแลกเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ในฮีโมโกลบินกับเนื้อเยื่อในร่างกาย [12]	7
รูป 2.3 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [16]	8
รูป 2.4 รังสีจากหลายแหล่งที่สะท้อนให้แก่แก๊สในบรรยากาศ [14]	9
รูป 2.5 รูปร่างโมเลกุลแบบเตตระฮีดรอลของมีเทน [18]	10
รูป 2.6 วิธีการโซล-เจลโดยทั่วไปเพื่อให้ได้วัสดุของแข็ง [23]	13
รูป 2.7 ลำดับขั้นตอนการเตรียมด้วยวิธีการโซล-เจลเพื่อให้ได้มาซึ่งวัสดุรูพรุน [23]	14
รูป 2.8 ลักษณะการดูดซับไอออนที่จุดไอโซอิเล็กทริกในภาวะกรด (ชาย) และเบส (ขวา) [27]	15
รูป 2.9 ตัวอย่างการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [28]	18
รูป 2.10 การเกิดปฏิกิริยาดีอะเซทิลเลชันของไคตินไปเป็นไคโตซาน [32]	21
รูป 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของ (บน) ไคติน และ (ล่าง) ไคโตซาน [30]	21
รูป 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับอะลูมินาโดยใช้แม่แบบไคโตซานด้วยวิธีโซล-เจล	29
รูป 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบไคโตซานด้วยวิธีเคลือบฝูแบบเปียก	31
รูป 3.3 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบไคโตซานด้วยวิธีเคลือบฝูแบบเปียก	32
รูป 3.4 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดยผลึกตามกฎของแบรกก์ [38]	34
รูป 3.5 (ซ้าย) เครื่องวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และ (ขวา) ส่วนขยายของเครื่องมือวัดมุม (goniometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover [39, 40]	34

รูป 3.6 เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น TGA 8000 [41].....	36
รูป 3.7 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน ยี่ห้อ Micromeritric ASAP 2020 [42]	37
รูป 3.8 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ ยี่ห้อ Perkin Elmer EA 2400 Series II [43].....	37
รูป 3.9 เครื่องดูดซับทางเคมี ยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II 2920 [44].....	38
รูป 3.10 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 AT [45].....	40
รูป 4.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวรองรับที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 7 โมลาร์	42
รูป 4.2 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โพลดนิคเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดย น้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 7 โมลาร์	43
รูป 4.3 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดย น้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์	44
รูป 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสูญเสียน้ำหนักและอุณหภูมิ ของตัวรองรับที่เตรียมใน สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์.....	46
รูป 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับกับความดันสัมพัทธ์ ตัวรองรับ เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์	49
รูป 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก ที่เตรียมบนตัวรองรับในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความ เข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์.....	51
รูป 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ของการเติมตัวสนับสนุน ชนิดซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลง บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์	52

รูป 4.8 ความสามารถการถุกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์	55
รูป 4.9 ความสามารถการถุกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลดนิคเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์	56
รูป 4.10 ความสามารถการถุกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์	56
รูป 4.11 ความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลดนิคเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์.....	58
รูป 4.12 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์	63
รูป 4.13 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปริมาณร้อยละ 0 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์.....	64
รูป 4.14 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์.....	65
รูป 4.15 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์	66
รูป 4.16 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดย	

น้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมิเนียมที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์
..... 67



บทที่ 1

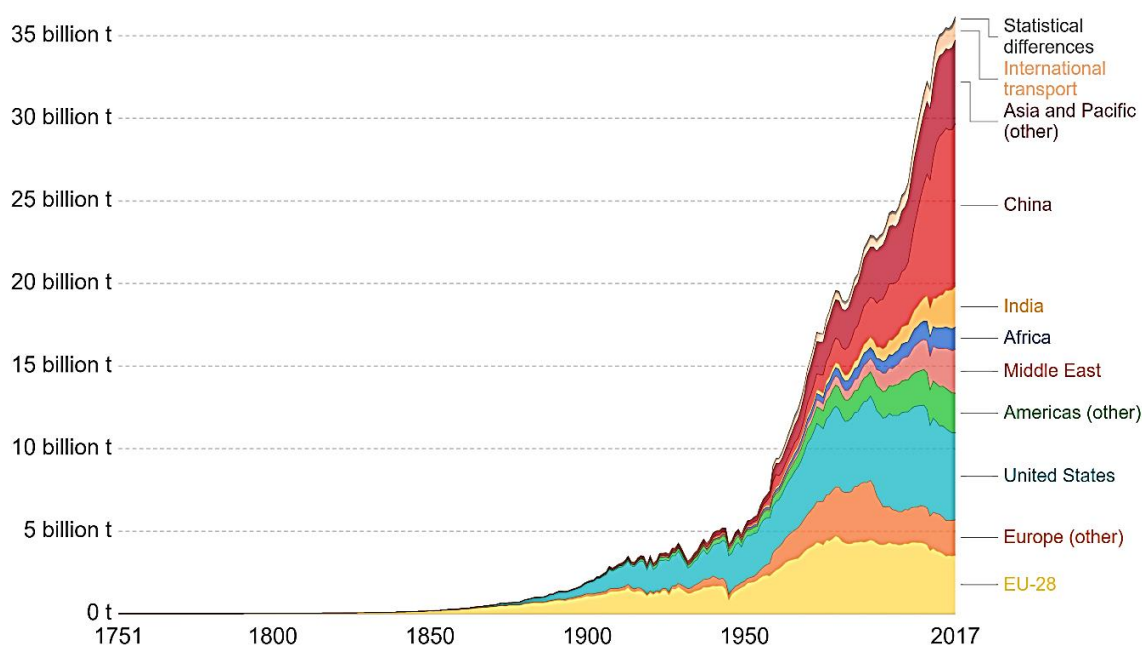
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันภาวะโลกร้อน (global warming) กลายเป็นหนึ่งในปัญหาที่รุนแรงที่สุดของสภาพอากาศโลกอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกปริมาณมาก โดยเฉพาะในกลุ่มประเทศที่มีอุตสาหกรรมขนาดใหญ่และการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจอย่างรวดเร็ว พบว่าการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกโดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มขึ้นอย่างมากตั้งแต่ยุคการปฏิวัติอุตสาหกรรม (industrial revolution) ในศตวรรษที่ 18 เป็นต้นมา แสดงในรูป 1.1 ระดับการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศโลกในต้นยุคการปฏิวัติอุตสาหกรรมอยู่ที่ราว 280 ส่วนในล้านส่วน (ppm) และได้เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เป็น 316 ส่วนในล้านส่วนในปี ค.ศ. 1958 ปัจจุบันความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศโลกมีค่าประมาณ 400 ส่วนในล้านส่วน [1] ขณะเดียวกันความรุนแรงของระดับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปลดปล่อยสู่บรรยากาศได้ส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศโลก (climate change) อย่างมากทั้งในแง่ความถี่ของการเกิดและความรุนแรงของเหตุการณ์ เช่น พายุเฮอริเคนและพายุไต้ฝุ่นที่ทำให้เกิดน้ำท่วมครั้งใหญ่ส่งผลกระทบต่ออาคารบ้านเรือนรวมทั้งเขตเศรษฐกิจสำคัญอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ แม้การเติบโตทางเศรษฐกิจที่เพิ่มขึ้นจะสามารถพัฒนาคุณภาพชีวิตและตอบสนองความต้องการประชากรโลกได้ แต่อย่างไรก็ตามไม่สามารถเพิกเฉยต่อการเปลี่ยนแปลงทางสิ่งแวดล้อมได้ ส่งผลให้หลายประเทศมีความจำเป็นต้องศึกษาและทำข้อตกลงในหลายความร่วมมือระหว่างประเทศทั่วโลกเกี่ยวกับการจัดการกับการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกอย่างจริงจัง เพื่อรักษาภาวะของโลกให้มนุษย์ยังคงดำรงชีวิตได้อย่างปกติ ประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่ทำข้อตกลงการลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้อย่างน้อย 20-25 เมื่อเทียบกับการคาดการณ์การปล่อยเรือนกระจกในกรณีปกติ (business as usual, BAU, 2030) โดยเปรียบเทียบกับเส้นฐานคาดการณ์ (baseline scenario target) การปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกในอนาคต [2] ดังนั้นแนวคิดการใช้ประโยชน์จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หนึ่งในแก๊สเรือนกระจกที่ถูกปลดปล่อยมากที่สุดให้กลับเข้าไปสู่วัฏจักรคาร์บอนเพื่อใช้ประโยชน์ให้สูงสุดก่อนที่จะถูกปล่อยออกไปสู่บรรยากาศจึงเป็นหนึ่งในวิธีการที่ได้รับความสนใจอย่างมาก

มีเทนเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในวิธีการที่สะดวกในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นแก๊สมีเทนที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อในรูปแบบของแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ (synthetic natural gas, SNG) เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ในสภาวะบรรยากาศและใช้อุณหภูมิไม่สูงมาก (250-350 องศาเซลเซียส) [3] ปฏิกิริยาหลักคือปฏิกิริยา Sabatier ดังสมการ

$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta G = -113.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) จะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์แต่เกิดได้ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สอดคล้องกับการเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ($\Delta H = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$) อย่างไรก็ตามแม้ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำแต่ยังพบว่าความจำเพาะของการเกิดปฏิกิริยาดำ (selectivity) เมื่อมีน้ำในระบบอีกด้วย [4] โดยปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นได้คือปฏิกิริยา reverse water gas shift ดังสมการ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เข้ามามีส่วนสำคัญเพื่อช่วยลดข้อจำกัดด้านจลศาสตร์ หรืออาจกล่าวได้ว่าช่วยเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้สนใจศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนิกเกิลที่ช่วยให้มีการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง (CO_2 conversion) อีกทั้งมีความจำเพาะการเลือกเกิดมีเทน (selectivity) ที่สูงทัดเทียมกับโลหะมีตระกูล [5] แต่เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีข้อเสียคือเกิดการหลอมรวมกัน (sintering) ที่ราว 800 องศาเซลเซียส [6] แต่กลับมีความจำเพาะต่อมีเทนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่น่าสนใจ ยิ่งไปกว่านั้นนิกเกิลถือว่าเป็นตัวเลือกที่ราคาต่ำและหาได้ง่ายสามารถนำไปศึกษาเพื่อหาวิธีเพิ่มประสิทธิภาพได้เป็นอย่างดี หนึ่งในวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เลือกใช้อะลูมินาเป็นตัวรองรับ (support) ซึ่งอะลูมินาจะช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังใช้สารพอลิเมอร์ชีวภาพไคโตซานที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง [7] ใช้เป็นแม่แบบสำหรับการสังเคราะห์อะลูมินา ทำให้เกิดเป็นตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเพื่อที่จะสามารถช่วยกระจายนิกเกิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และลดการเกิดการหลอมรวมกันของนิกเกิล



รูป 1.1 การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยรวมรายปีในแต่ละเขตพื้นที่ทั่วโลก ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1751 ถึง 2017 [1]

1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาการเลือกเกิดมีเทนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน

1.3 สมมติฐาน

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซานจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง และสามารถช่วยให้มีการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง (CO₂ conversion) อีกทั้งมีความจำเพาะการเลือกเกิดมีเทน (selectivity)

1.4 ข้อยกเว้นของการวิจัย

กลไกการเกิดปฏิกิริยามีเทนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่แน่นอนบนตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน

1.5 ขอบเขตของการศึกษา

1.5.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาโดยใช้โคโตซานเป็นแม่แบบ ศึกษาตัวแปรปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก

1.5.2 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้โคโตซานเป็นแม่แบบ โดยศึกษาตัวแปรชนิดตัวสนับสนุนได้แก่ แคลเซียม, ซีเรียม และแลนทานัม และปริมาณการเติมตัวสนับสนุนร้อยละ 0 ถึง 10 โดยน้ำหนัก

1.5.3 วิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยามีเทนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์

1.5.4 ทหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเลือกเกิดมีเทนในมีเทนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์โดยศึกษาตัวแปรอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 200 ถึง 450 องศาเซลเซียส โดยทำการเพิ่มอุณหภูมิทีละ 25 องศาเซลเซียส

1.5.5 ทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.6 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.6.1 ศึกษาทฤษฎีและรวบรวมองค์ความรู้จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.6.2 วางแผนการทดลอง เตรียมอุปกรณ์และสารเคมี

1.6.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน

1.6.4 ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อการเกิดมีเทนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) ได้แก่

- 1.6.4.1 ปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 4, 7, 10 และ 14 โดยน้ำหนัก
- 1.6.4.2 ความเข้มข้นของเบสชนิดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide, NH_4OH) เป็น 3, 5 และ 7 โมลาร์ (molar, M)
- 1.6.4.3 ชนิดตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียม, แคลเซียม และแลนทานัม
- 1.6.4.4 ปริมาณการเติมตัวสนับสนุนร้อยละ 0 และ 10 โดยน้ำหนัก
- 1.6.4.5 อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425 และ 450 องศาเซลเซียส
- 1.6.4.6 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.6.5 การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 1.6.5.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction spectroscopy, XRD)
 - 1.6.5.2 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงมวลขององค์ประกอบเทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน (thermogravimetric analysis)
 - 1.6.5.3 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (nitrogen physisorption)
 - 1.6.5.4 วิเคราะห์องค์ประกอบในตัวอย่างด้วยเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN elemental analysis)
 - 1.6.5.5 วิเคราะห์ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (temperature programmed reduction, TPR)
 - 1.6.5.6 วิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (temperature programmed desorption, TPD)
- 1.6.6 รวบรวม วิเคราะห์ข้อมูล ประมวลผลจากการทดลอง และสรุปผลการทดลองเพื่อนำเสนอในวิทยานิพนธ์ และเผยแพร่วิทยานิพนธ์

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

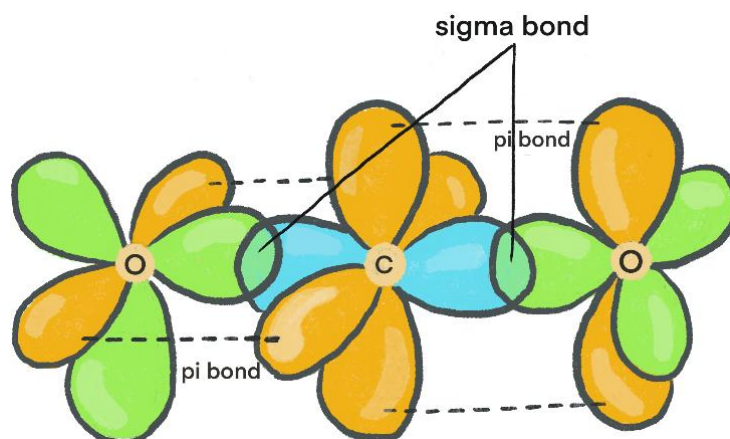
ได้ภาวะที่ทำให้ค่าความจำเพาะการเลือกเกิดมีเทนด้วยมีเทนซีนของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินามีค่าสูงถึงร้อยละ 100 และค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าร้อยละ 88

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

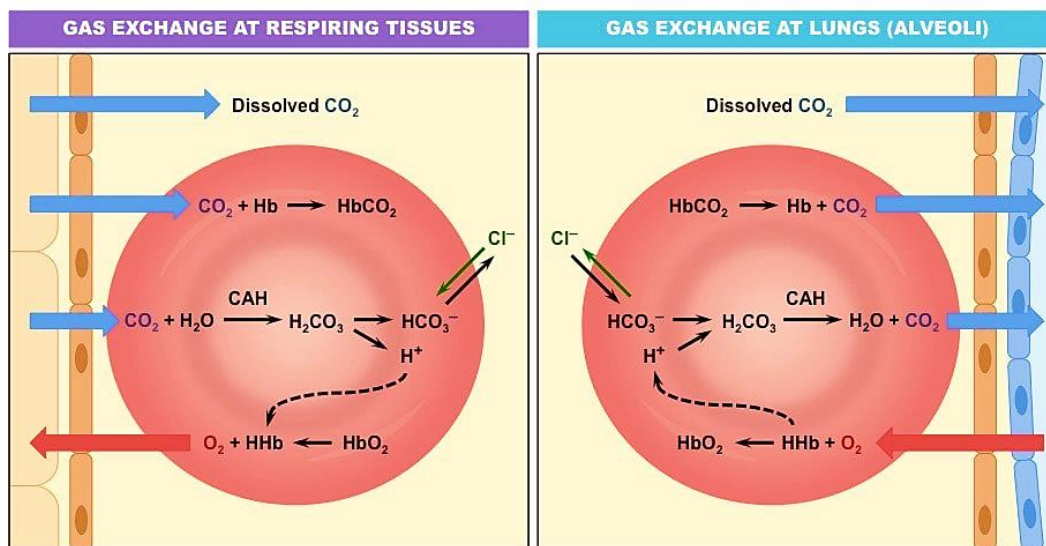
2.1 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide, CO₂)

คาร์บอนไดออกไซด์โมเลกุลคือ สารประกอบที่เกิดจากการสร้างพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) ระหว่าง 1 คาร์บอนอะตอมที่มีไฮบริไดเซชัน (hybridization) แบบ sp และ 2 ออกซิเจนอะตอมที่มีไฮบริไดเซชันแบบ sp² อิเล็กตรอนใน 2sp² ออร์บิทัลของแต่ละออกซิเจนจะสร้างพันธะซิกมา (sigma bond) ซึ่งโดยการซ้อนกัน (overlapping) กับอิเล็กตรอนใน 2sp ออร์บิทัลของคาร์บอน ส่วน 2p ออร์บิทัลของคาร์บอนจะวางตัวตั้งฉากกันอยู่ในแนวแกน x (2p_x) กับแกน y (2p_y) และตั้งฉากกับกลุ่มอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับ 2p ออร์บิทัลของออกซิเจนในลักษณะหันข้างเกิดเป็นพันธะไพ (pi bond) ที่มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะซิกมา แสดงในรูป 2.1 นอกจากนี้คุณสมบัติทางกายภาพพื้นฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในด้านมวลโมเลกุลมีค่า 44.01 กรัมต่อโมล สถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ จุดหลอมเหลว -78.5 องศาเซลเซียส ความดันไอ 57.249 ปาสกาล (pascal, Pa) ความหนาแน่นของแก๊ส, ของเหลว และของแข็งเป็น 1.98, 771 และ 1,600 กรัมต่อลิตรตามลำดับ [8] สำหรับคุณสมบัติทางเคมี คาร์บอนไดออกไซด์พบว่าคาร์บอนอะตอมมีแนวโน้มเป็นประจุบวก ส่วนออกซิเจนอะตอมมีแนวโน้มเป็นประจุลบมากกว่าเนื่องจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) หรือความสามารถดึงดูดอิเล็กตรอนจากพันธะโควาเลนต์ในทิศทางเข้าสู่ศูนย์กลางนิวเคลียสอะตอมที่สูงกว่าคาร์บอน โดยค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของคาร์บอนและออกซิเจนมีค่าประมาณ 2.5 และ 3.5 ตามลำดับ และมีความยาวพันธะประมาณ 116.3 พิโคเมตร (picometers, pm, 10⁻¹²) ด้วยเหตุนี้ตำแหน่งของคาร์บอนอะตอมจึงมีความสามารถในการเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) และตำแหน่งของออกซิเจนอะตอมจึงมีความเป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) คุณสมบัติดังกล่าวจึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับการเกิดปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยา นอกจากนี้คาร์บอนไดออกไซด์สามารถตรวจสอบสัญญาณได้จากเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี (spectroscopy) เช่น อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (infrared spectroscopy) โดยประกอบไปด้วยการสั่นแบบยืดไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ซึ่งเป็นการสั่นตามแนวแกนโมเลกุลปรากฏสัญญาณการสั่นที่ตำแหน่งเลขคลื่น (wavenumber) ประมาณ 2,349 เซนติเมตร⁻¹ (cm⁻¹) และการสั่นแบบงอ (bending) ที่การสั่นในลักษณะที่เปลี่ยนแปลงมุมระหว่างพันธะของโมเลกุลปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 667 ซม⁻¹ รวมถึงรามานสเปกโทรสโกปี (raman spectroscopy) ใช้เพื่อวัดสัญญาณการสั่นแบบสมมาตร (symmetric stretching) ของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1,278 และ 1,389 ซม⁻¹ [9]



รูป 2.1 แบบจำลองการสร้างพันธะของโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยพันธะซิกมา และพันธะไพระหว่างคาร์บอนอะตอมและออกซิเจนอะตอม [10]

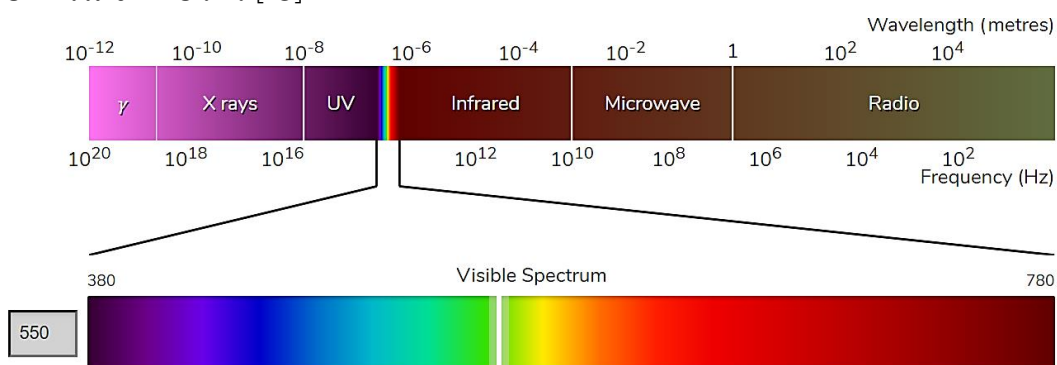
จากการศึกษาในหลายด้านพบว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ส่งผลกระทบต่อมนุษย์และโลก ทั้งทางตรงและทางอ้อม สำหรับบรรยากาศปกติจะมีความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เฉลี่ย ประมาณ 380 ถึง 500 ส่วนในล้านส่วนตามแต่ละพื้นที่ โดยปกติคาร์บอนไดออกไซด์ในร่างกายที่เกิดจากกระบวนการเมแทบอลิซึมภายในเซลล์ (intracellular metabolism) จะถูกกำจัดออกไปผ่านการจับตัวกับฮีโมโกลบิน (hemoglobin) ผ่านกระบวนการหายใจภายใน (internal respiration) หรือการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างเซลล์กับเลือดและเลือดที่มีคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกลำเลียงผ่านหลอดเลือดดำเพื่อเข้าสู่ปอดแล้วเกิดการแลกเปลี่ยนกับออกซิเจนแล้วขับคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากร่างกายผ่านถุงลม (alveoli) บนหลอดลมฝอย (bronchioles) ด้วยสมดุลเคมีของคูกรด HCO_3^- และ H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$) แสดงในรูป 2.2 แต่เนื่องจากหากเกิดการสัมผัสกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านการสูดดมแก๊สที่ไม่มีสีและกลิ่นโดยตรงในปริมาณที่มากผิดปกติจะส่งผลกระทบต่อระบบหายใจ (respiratory system) และจากการทดลอง 22 คนพบว่าร่างกายมนุษย์เมื่ออยู่ในภาวะที่มีความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ราว 1,000 ส่วนในล้านส่วนในระยะเวลาดังนั้นส่งผลให้การตัดสินใจและการแก้ปัญหาช้าลง ในขณะที่การทดลองในผู้ใหญ่ที่สุขภาพดีพบว่าหากระดับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 10,000 ส่วนในล้านส่วนจะส่งผลให้อัตราการหายใจและอัตราการสูดฉีดเลือดไปเลี้ยงสมองเพิ่มขึ้น แต่ถ้าความเข้มข้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่ประมาณ 50,000 ส่วนในล้านส่วนจะเริ่มเวียนศีรษะ, ปวดศีรษะ, สับสน และมีอาการหายใจลำบาก และหากระดับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ราว 100,000 ส่วนในล้านส่วนจะทำให้เริ่มหายใจไม่ได้, เหงื่อออก, สายตาพร่า, อาเจียนโดยไม่สามารถควบคุมได้, และหมดสติ [11]



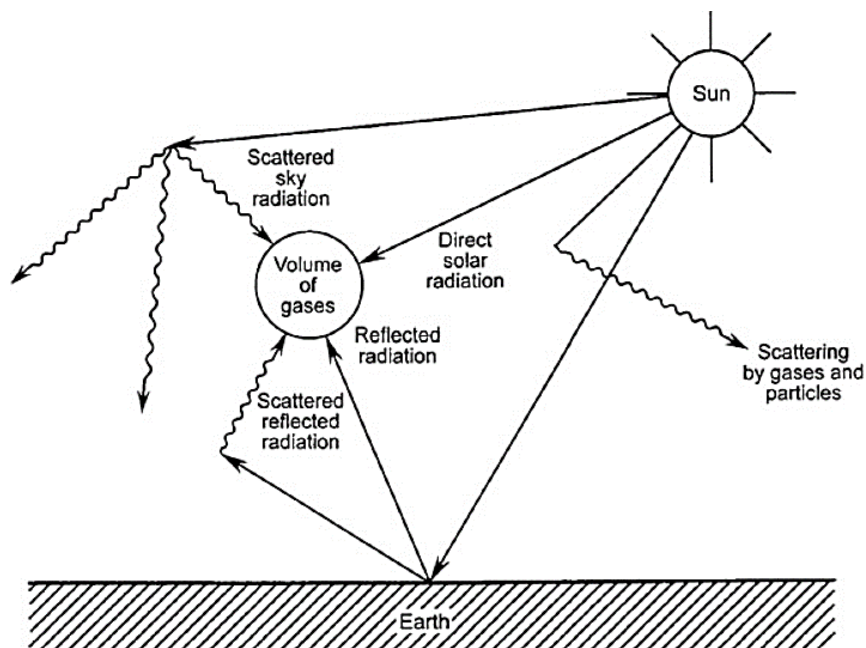
รูป 2.2 การแลกเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ในฮีโมโกลบินกับเนื้อเยื่อในร่างกาย [12]

องค์ประกอบของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ประกอบไปด้วยสนามแม่เหล็ก (magnetic field) และสนามไฟฟ้า (electric field) ที่อยู่ในระนาบตั้งฉากและอยู่ในระนาบเดียวกันกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่นตามลำดับ โดยรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าถูกแผ่จากดวงอาทิตย์ที่มีอุณหภูมิพื้นผิวประมาณ 5780 เคลวิน ให้พลังงานแก่โลกผ่านการดูดซับรังสีที่บริเวณชั้นบรรยากาศโลกแล้วสะท้อนกลับออกสู่อวกาศในรูปแบบของความร้อนในช่วงความยาวคลื่นของรังสีอินฟราเรด (infrared radiation) มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 700 นาโนเมตรถึง 1 มิลลิเมตร ในขณะที่รังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet radiation) มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 10 นาโนเมตรถึง 400 นาโนเมตร และแสงขาว (visible radiation) มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400 นาโนเมตรถึง 700 นาโนเมตรสามารถผ่านเข้ามาในชั้นผิวโลกได้แสดงสเปกตรัมในรูป 2.3 โดยปกติโมเลกุลของแก๊สในชั้นบรรยากาศ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), โอโซน (O_3) และน้ำ (H_2O) จะสามารถรับพลังงานในช่วงความยาวคลื่นของรังสีอินฟราเรดส่วนที่ถูกปลดปล่อยออกจากโลก รวมถึงรังสีที่ถูกสะท้อนอยู่ภายในชั้นบรรยากาศจากทิศทางอื่น ๆ ทั้งจากรังสีดวงอาทิตย์โดยตรง, รังสีที่กระจายมาจากบรรยากาศ, รังสีที่กระจายจากการกระทบกับโมเลกุลของแก๊สอื่น, รังสีสะท้อนจากพื้นโลก และรังสีที่กระจายออกจากพื้นโลก เป็นต้น แสดงในรูป 2.4 จากนั้นโมเลกุลแก๊สจะสั่นและคายพลังงานเพื่อให้สามารถคงอุณหภูมิโลกไว้ที่ประมาณ 290 เคลวิน โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าปรากฏการณ์เรือนกระจกแบบปฐมภูมิ (primary greenhouse effect) แต่เนื่องจากการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกที่มากขึ้นโดยเฉพาะคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นผลผลิตหลักจากการเผาเชื้อเพลิงฟอสซิลเพื่อให้ได้มาซึ่งพลังงานตั้งแต่ภายหลังยุคปฏิวัติอุตสาหกรรม ได้ส่งผลกระทบต่อทางด้านสิ่งแวดล้อมคือทำให้ระดับความเข้มข้น

ของแก๊สเรือนกระจกในชั้นบรรยากาศโลกเพิ่มสูงขึ้นก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน (global warming) รวมถึงการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศโลก (climate change) ที่กลายเป็นปัญหาหลักระดับโลกในปัจจุบัน [13] ความรุนแรงของการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศโลกได้ส่งผลกระทบต่อในหลายด้าน ด้านแรกคือโรคภัยในมนุษย์ เช่น ไข้มาลาเรียและไข้แดงที่มีมียุงเป็นพาหะนำโรค, การแพร่กระจายของละอองเกสรดอกไม้ที่ส่งผลต่อผู้เป็นโรคภูมิแพ้, โรคข้ออักเสบไลม์ (lyme diseases) จากเห็บและหมัด, โรคพยาธิใบไม้ในเลือด และโรคติดเชื้อจากน้ำ เป็นต้น ในด้านที่สองคือมลพิษทางอากาศจากการปล่อยแก๊สเรือนกระจกคือ อุณหภูมิที่ร้อนขึ้นได้เร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photo-oxidation) ที่ชั้นบรรยากาศโทรโพสเฟียร์ (troposphere) ของกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ที่เกิดจากแก๊สไอเสียจากรถยนต์และโรงงาน รวมถึงสารอินทรีย์ระเหย (volatile organic compounds, VOCs) ได้แก่ ไนโตรเจนไดออกไซด์ (nitrogen dioxide, NO_2), กรดไนตริก (nitrous acid, HONO), ไนโตรเจนไตรออกไซด์ (nitrogen trioxide, NO_3), ไดไนโตรเจนเพนตะออกไซด์ (dinitrogen pentoxide, N_2O_5), ฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde, HCHO), อะเซตัลดีไฮด์ (acetaldehyde, CH_3CHO), อะซิโตน (acetone, CH_3COCH_3), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H_2O_2), เมทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (methyl hydroperoxide, CH_3OOH), กรดเปอร์ออกไซด์ไนตริก (peroxynitric acid, HNO_2NO_2), กรดไนตริก (nitric acid, HNO_3), เมทิลไนเตรต (methyl nitrate, CH_3ONO_2) และเปอร์ออกซีอะซิไตนไนเตรต (peroxyacetyl nitrate, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$) เป็นต้น เกิดปฏิกิริยาเป็นโอโซนในบรรยากาศชั้นล่าง [14] ซึ่งเป็นสาเหตุให้ผู้มีภาวะการอักเสบเรื้อรังของเยื่อหุ้มหลอดลมหรือหอบหืด (asthma) เกิดอาการที่รุนแรงมากขึ้น และในด้านที่สามคือมลพิษทางน้ำ เช่น ระดับน้ำทะเลที่เพิ่มขึ้นจากการละลายของน้ำแข็งที่ขั้วโลกส่งผลให้น้ำผิวดิน (surface water) และน้ำบาดาล (ground water) มีระดับความเค็มสูงขึ้น, เมื่อเกิดการชะผิวดินด้วยน้ำที่อุณหภูมิสูงจะทำให้โลหะหนักและสารเคมีอันตรายอื่น ๆ ถูกละลายออกมาได้มากขึ้น และการเกิดพายุที่รุนแรงทำให้เพิ่มโอกาสการปนเปื้อนของน้ำเสียจากแหล่งอุตสาหกรรมกับแหล่งน้ำสะอาดธรรมชาติ เป็นต้น [15]



รูป 2.3 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [16]

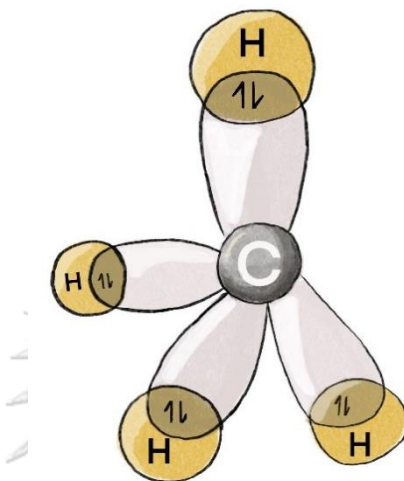


รูป 2.4 รังสีจากหลายแหล่งที่สะท้อนให้แก่แก๊สในบรรยากาศ [14]

2.2 ปฏิกริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ methanation)

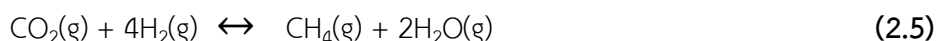
มีเทน (methane, CH₄) คือ สารประกอบที่เกิดจากการสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่าง 1 คาร์บอนอะตอมที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp³ และ 4 ไฮโดรเจนอะตอม โดยอิเล็กตรอนใน 2sp³ ออร์บิทัลของคาร์บอนจะสร้างพันธะซิกมากับอิเล็กตรอนใน 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจน ลักษณะของรูปร่างโมเลกุลแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) แสดงในรูป 2.5 คุณสมบัติทางกายภาพพื้นฐานของแก๊สมีเทนในด้านมวลโมเลกุลมีค่า 16.04 กรัมต่อโมล มีสถานะเป็นแก๊สไม่มีสี ไม่มีกลิ่นที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ มีจุดหลอมเหลวที่ -182 องศาเซลเซียส จุดเดือด -161.5 องศาเซลเซียส อุณหภูมิวิกฤติ -82.5 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 0.66 กรัมต่อลิตร สำหรับคุณสมบัติทางเคมีของมีเทนพบว่าคาร์บอนมีแนวโน้มเป็นประจุลบ ส่วนไฮโดรเจนมีแนวโน้มเป็นประจุบวกมากกว่า เนื่องจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่ต่ำกว่าคาร์บอน โดยค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของคาร์บอนและไฮโดรเจนมีค่าประมาณ 2.5 และ 2.2 ตามลำดับ และมีความยาวพันธะประมาณ 10.91 พิโคเมตร [17] การประยุกต์ใช้ของมีเทนสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นการผลิตแอมโมเนียเพื่อใช้เป็นปุ๋ยและระเบิด นอกจากนี้ยังสามารถใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นการผลิตสารเคมี เช่น เมทานอล, คลอโรฟอร์ม และคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เป็นต้น แสดงในสมการ (2.1) - (2.4)





รูป 2.5 รูปร่างโมเลกุลแบบเตตระฮีดรอลของมีเทน [18]

ปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยไฮโดรเจนไปเป็นมีเทนและน้ำ โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาของ Paul Sabatier แสดงในสมการ (2.5) มีค่าเอนทาลปี (enthalpy, ΔH) ประมาณ -165 กิโลจูลต่อโมล (kJ mol^{-1}) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนที่เกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 250-350 องศาเซลเซียส จะทำให้สามารถการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) มีค่ามากกว่าร้อยละ 90 และมีค่าการเลือกเกิดมีเทนสูง โดยอัตราส่วนของแก๊สมักจะปรับให้มีค่า H_2/CO_2 มากกว่าหรือเท่ากับ 4:1 เพื่อให้เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ในภาวะความดันบรรยากาศ อย่างไรก็ตามการเกิดมีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มักจะมีปฏิกิริยา reverse water gas shift เกิดขึ้นด้วยเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้นเกินกว่า 350 องศาเซลเซียส เพราะเป็นปฏิกิริยาชนิดดูดความร้อนที่มีค่าเอนทาลปีประมาณ 41.2 กิโลจูลต่อโมล ส่งผลให้อัตราการเลือกเกิดมีเทนลดลงแต่เพิ่มอัตราการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในสมการ (2.6) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ [19]



กลไกการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์แบ่งออกเป็น 2 แบบ ประกอบด้วยแบบเชื่อมโยง (associative) และแบบแตกแยก (dissociative) กลไกแรกคาร์บอนอะตอมในคาร์บอนไดออกไซด์จะจับกับตำแหน่งออกซิเจนบนตัวรองรับอยู่ในรูป (carbonate) จากนั้นออกซิเจนบนคาร์บอนไดออกไซด์จับกับไฮโดรเจน 2 อะตอมบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วหลุดเป็นโมเลกุลของน้ำก่อนคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปลี่ยนไปเป็นมีเทน ส่วนกลไกที่สองคือคาร์บอนอะตอมและออกซิเจนในคาร์บอนไดออกไซด์จะจับกับตัวรองรับด้วยกัน จากนั้นพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนจะถูกแยกออกเกิดเป็นคาร์บอนิล (carbonyl) ก่อนคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปลี่ยนไปเป็นมีเทน [20, 21]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

การมีข้อจำกัดบางประการทางเทอร์โมไดนามิกส์ของมีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นคือการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น จึงมีความจำเป็นที่ต้องเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิดมีเทนด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งอัตราเร็วหรือช่วยให้พันธะเคมีแตกตัวได้อย่างมีประสิทธิภาพขึ้น หรืออาจใช้เพื่อเป็นตัวควบคุมให้เลือกจับสารที่ต้องการ

2.3.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ โดยมีข้อดีคือความสามารถเร่งปฏิกิริยาและความจำเพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการเลือกที่สูงเนื่องจากระดับของการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบสูงจึงส่งผลให้โมเลกุลเกิดการชนกัน (collision) กับสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาได้มากกว่า นอกจากนี้สารตั้งต้นสามารถเข้าถึงตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) ที่อยู่บนทุกอะตอมได้ทุกทิศทางทำให้ไม่มีความจำเป็นที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือเกิดมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำและการแยกตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ต้องใช้ขั้นตอนและเวลามาก รวมถึงอาจเกิดปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ได้อีกด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาอวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ โดยมีข้อดีคือมีความต้านทานต่อการสลายตัวที่อุณหภูมิและความดันสูงจึงมีความทนทาน รวมถึงสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย จึงสะดวกต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม แต่มีข้อเสียคือการเร่งปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยพื้นผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงการเกาะติดกันด้วยความร้อน (sintering) ของผลึกโลหะ อีกทั้งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ชัดเจนนัก จึงต้องทำการศึกษาเพื่อพัฒนาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถเพิ่มขึ้น [22]

2.3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งไวสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเคมีเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ซึ่งเป็นอะตอมหรือผลึกที่จำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา

ตัวรองรับที่ถูกใช้เพื่อให้ตัวเร่งไวกระจายตัวอยู่ได้ดี มักเป็นสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารอื่นรวมถึงตัวเร่งไวได้ง่าย โดยทั่วไปมักอยู่ในรูปที่เสถียรต่อปฏิกิริยาเช่น ออกไซด์หรือคาร์บอน, พื้นผิวที่ผิวมาก อีกทั้งช่วยปรับปรุงเสถียรภาพเชิงความร้อน

ตัวสนับสนุนเป็นอะตอมหรือสารปริมาณเล็กน้อยที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ตัวเร่งไวด้านการเร่งปฏิกิริยา การเลือกจำเพาะ และเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับเดียวกัน

2.3.3 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)

กระบวนการโซล-เจลได้รับความนิยมใช้ในการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนในที่มีพื้นที่ผิวสูงจากการสร้างโครงข่ายออกไซด์ ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อน, ค่าใช้จ่ายไม่แพง, ทำที่อุณหภูมิต่ำและมีประสิทธิภาพ ในขณะที่มีข้อจำกัดบางประการซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างพันธะเป็นแรงอย่างอ่อนจึงสามารถถูกแทรกตัวระหว่างโครงสร้างได้ง่าย นอกจากนี้ต้องศึกษาภาวะที่เหมาะสมจึงจะสามารถควบคุมความเป็นรูพรุนได้ โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้ แสดงในรูป 2.6 และ 2.7

ขั้นตอนแรก การละลายโมเลกุลสารตั้งต้นที่มักจะเป็นพอลิเมอร์โมเลกุลใหญ่ที่ต้องการด้วยของเหลว (activation)

ขั้นตอนที่สอง โมเลกุลจับตัวกับโลหะเป็นอนุภาคขนาดเล็กระดับ 1 ถึง 2 นาโนเมตร (polycondensation) ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der waals forces) แต่ไม่เกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (agglomerate) เนื่องจากแรงผลักระหว่างประจุที่ผิว (surface charge) และความเกะกะของสายโซ่พอลิเมอร์ (steric hindrance) เกิดเป็นคอลลอยด์ (colloid) ในลักษณะที่ค่อนข้างเสถียรแล้วกระจายตัวในตัวทำละลาย

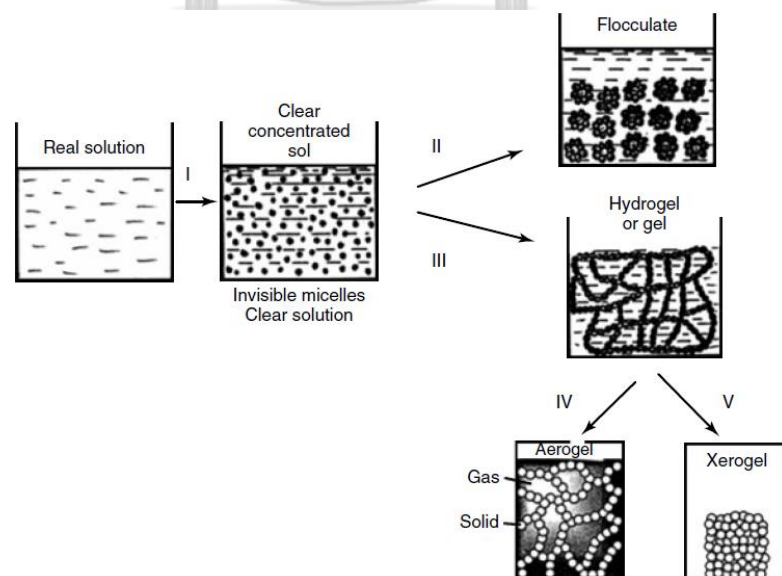
ขั้นตอนที่สาม การสร้างเจล (gelation) คือจะเกิดการควบแน่นของกลุ่มคอลลอยด์แล้วตกสารละลายไว้ด้านในซึ่งเป็นลักษณะการตกตะกอนโดยทันทีเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงภาวะ เช่น ค่า pH, อุณหภูมิ หรือปริมาณน้ำ เป็นต้น ในภาวะเบสจะมีปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step) ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นการรวมตัวที่มีลักษณะที่ใหญ่ขึ้นของการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังมีกระบวนการสร้างเจลในรูปแบบอื่นอีก เช่น การเคลือบบนฟิล์ม การปล่อยให้ตกตะกอน รวมถึงการปั่นให้กลายเป็นเส้นใย เป็นต้น

ขั้นตอนที่สี่ คือการเอจจิง (aging) เพื่อให้โครงสร้างเกิดการเชื่อมโยงกันอย่างต่อเนื่องและเกิดเป็นเจลที่หนาแน่น ประกอบไปด้วยอีก 4 ขั้นตอนย่อยได้แก่ 1. การควบแน่นที่

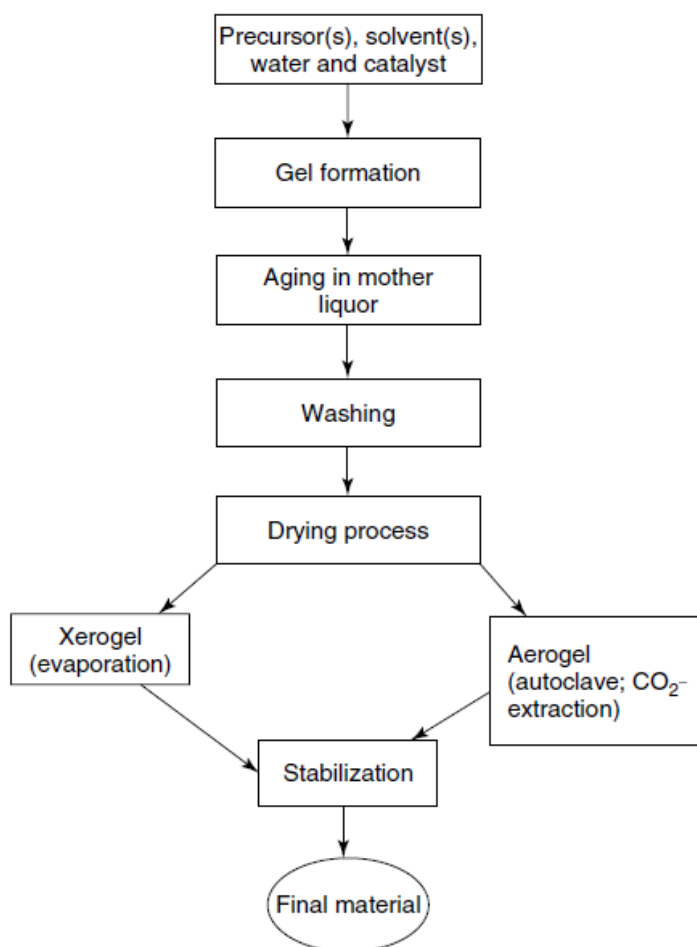
ต่อเนื่องจากขั้นตอนก่อนหน้า 2. การหดตัวของเจล (syneresis-shrinkage) แล้วเกิดการไลโมเลกุลน้ำ ออกจากรูพรุน สามารถควบคุมได้โดยการปรับอุณหภูมิและเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม 3. การเพิ่มขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก (coarsening) โดยการตกตะกอนของไอออนคงค้างในโครงข่ายได้เต็มเต็มรูพรุนที่มีขนาดเล็กมาก สามารถควบคุมได้จากการปรับค่าการละลายผ่านการปรับอุณหภูมิและค่า pH 4. สุดท้ายคือการเปลี่ยนเฟสโดยการล้างเอาส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก

ขั้นตอนที่ห้า การทำให้เจลแห้งผ่านการอบแห้งโดยการระเหยหรือการอบแบบวิกฤติ ในที่นี้จะกล่าวถึงการอบแห้งโดยการระเหยเอาตัวทำละลายออก ในขั้นแรกน้ำที่ผิวด้านนอกของเจลจะระเหยออกสัมพันธ์กับการถ่ายโอนมวล ซึ่งเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิ, ความชื้นสัมพัทธ์, อัตราการไหลของอากาศที่ผิวหน้า และขนาดของเจล จากนั้นของเหลวจะถูกพาออกจากรูพรุนในโครงข่ายด้วยอัตราที่ช้าลงกว่าขั้นก่อนหน้าโดยแรงแคปิลารี (capillary forces) เมื่อตัวทำละลายระเหยออกจากโครงข่ายถึงระดับหนึ่งจะทำให้รูพรุนถูกเปิดออก และสุดท้ายฟิล์มของเหลวที่เคลือบรูพรุนอยู่จะระเหยออกต่อไป ส่งผลให้โครงสร้างจะหดตัวกลายเป็นเซโรเจล (xerogel)

ขั้นตอนที่หก การทำให้เจลเสถียรด้วยกระบวนการทางความร้อน คือ การเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดการจัดระเบียบโครงสร้างใหม่ของรูพรุน โดยเกิดการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (dehydroxylation) ที่เหลืออยู่เป็นน้ำส่งผลให้โครงข่ายหดตัวมากขึ้นอีก จากนั้นจึงเกิดการก่อนิวเคลียสผลึก (nucleation) เพื่อทำให้เกิดเป็นเฟสของผลึกที่เสถียรขึ้นมาซึ่งจะเกิดการหลอมรวมกันของโลหะ ลวดรูพรุนและพื้นที่ผิวลง และเมื่อผ่านการเผาในอากาศที่อุณหภูมิตามระยะเวลาไปเรื่อย ๆ ก็จะเป็นโครงสร้างที่เสถียรขึ้น [23, 24]



รูป 2.6 วิธีการโซล-เจลโดยทั่วไปเพื่อให้ได้วัสดุของแข็ง [23]

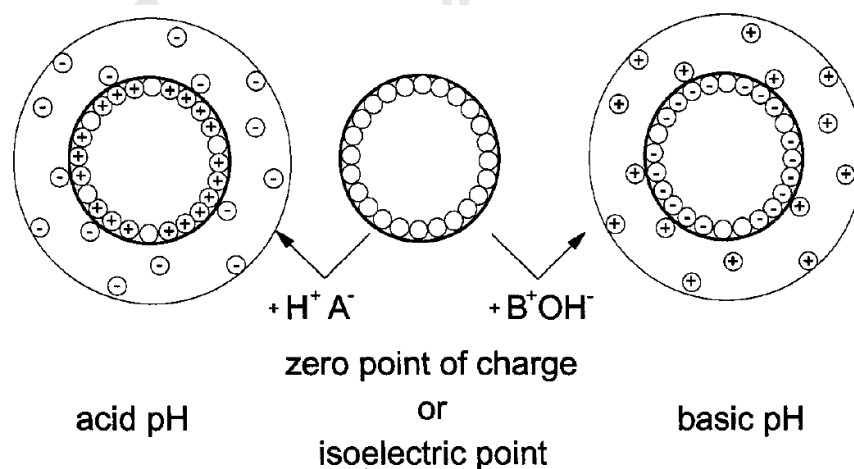


รูป 2.7 ลำดับขั้นตอนการเตรียมด้วยวิธีการโซล-เจลเพื่อให้ได้มาซึ่งวัสดุรูพรุน [23]

2.3.4 การเคลือบฝัง (impregnation)

การเคลือบฝังเป็นหนึ่งในวิธีการสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยการละลายสารตั้งต้น (precursors) ในน้ำหรือตัวทำละลายโดยใช้ปริมาณที่เหมาะสมที่เพียงพอที่จะกระจายตัวทั่วพื้นผิวของรูพรุน เพื่อให้เกิดการเชื่อมประสานกันกับของแข็งที่ใช้เป็นตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงและปริมาตรรูพรุนที่ไม่เล็กเกินไปหรือเป็นตัวรองรับอีกชนิดก็ได้ ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีพื้นฐานที่ง่ายต่อการเตรียม, ใช้เวลาน้อย, ไม่สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากนัก และยังสามารถปรับภาวะต่าง ๆ ที่จะส่งผลต่อการเตรียมให้เหมาะสมจึงทำให้สามารถควบคุมคุณสมบัติบางประการได้ การเตรียมด้วยวิธีนี้จึงค่อนข้างเหมาะกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูลที่หายากและราคาสูง อีกทั้งเกลือของโลหะควรจะสามารถละลายน้ำที่ดี เช่น เกลือโลหะไนเตรต, เกลือโลหะคลอไรด์ และเกลือโลหะอะซิเตต เป็นต้น ตัวแปรที่มีผลต่อการเตรียมด้วยวิธีนี้ประกอบไปด้วยอุณหภูมิที่จะส่งผลต่อการละลายของสารตั้งต้นและความหนืดของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีเวลาเป็นตัวแปรร่วมอีกด้วย

วิธีการเตรียมแบบการเคลือบฝังมี 2 ประเภท ได้แก่ ประเภทแรกการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) ปริมาณสารละลายจะมากกว่าตัวรองรับไปค่อนข้างมาก แล้วอาศัยการแพร่ของสารด้วยเวลาที่มากพอที่จะให้ครอบคลุมทั่วพื้นผิวรูพรุน จากนั้นจึงกำจัดน้ำออกโดยการระเหยแห้ง ส่วนประเภทที่สองเป็นการเคลือบฝังแบบเปียกพอดิ (incipient wetness impregnation) ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมแบบเดียวกับประเภทแรกแต่โดยจะกำหนดให้ปริมาณของสารละลายมีค่าใกล้เคียงหรือน้อยกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับปริมาตรรูพรุน ในส่วนของอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับกับสารตั้งต้นการเคลือบฝังจะมีทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่ช่วยให้การกระจายตัวของสารตั้งต้นบนตัวรองรับเกิดได้ดีขึ้น โดยควรพิจารณาจากหลักการการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกับที่พื้นผิวของตัวรองรับตอนที่เข้าสู่สมดุล โดยที่จะขึ้นอยู่กับค่า pH และจุดไอโซอิเล็กทริก (isoelectric point) ซึ่งหมายถึงจุดที่พอดิกันระหว่างประจุบวกกับประจุลบ หากค่า pH ต่ำกว่าค่าไอโซอิเล็กทริกจะทำให้ผิวหน้าเป็นประจุบวกแล้วจะดึงดูดไอออนประจุลบให้เกาะบนผิวหน้า แต่หากค่า pH สูงกว่าค่าไอโซอิเล็กทริกจะทำให้ผิวหน้าเป็นประจุลบแล้วจะดึงดูดไอออนประจุบวกให้เกาะบนผิวหน้าแทน [25, 26] แสดงในรูป 2.8 ซึ่งหากอยู่ในภาวะกรดจะสามารถเขียนได้แบบสมการ (2.7) แต่หากอยู่ในภาวะเบสจะเขียนได้ดังสมการ (2.8) นอกจากนี้ไอออนไฮดรอกไซด์ของโลหะแต่ละชนิดก็มีค่าไอโซอิเล็กทริกที่แตกต่างกัน โดยแสดงใน ตาราง 2.1



รูป 2.8 ลักษณะการดูดซับไอออนที่จุดไอโซอิเล็กทริกในภาวะกรด (ซ้าย) และเบส (ขวา) [27]

ตาราง 2.1 ค่าไอโซอิเล็กทริกของโลหะออกไซด์บางชนิด [27]

ออกไซด์	ค่าไอโซอิเล็กทริก	การดูดซับ
Sb_2O_5	<0.4	
WO_3 hydrous	<0.5	ประจุบวก
SiO_2 hydrous	1.0–2.0	
U_3O_5	~4.0	
MnO_2	3.9-4.5	
SnO_2	~5.5	
TiO_2 rutile, anatase	~6.0	
UO_2	5.7-6.7	ประจุบวก
γ Fe_2O_3	6.5-6.9	หรือ ประจุลบ
ZrO_2 hydrous	~6.7	
CeO_2 hydrous	~6.75	
Cr_2O_3 hydrous	6.5-7.5	
α, γ Al_2O_3	7.0-9.0	
Y_2O_3	~8.9	
α Fe_2O_3	8.4-9.0	
ZnO	8.7-9.7	ประจุลบ
La_2O_3 hydrous	~10.4	
MgO	12.1-12.7	

2.3.5 การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา (deactivation)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ทั้งสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป จำแนกประเภทการเสื่อมได้เป็น

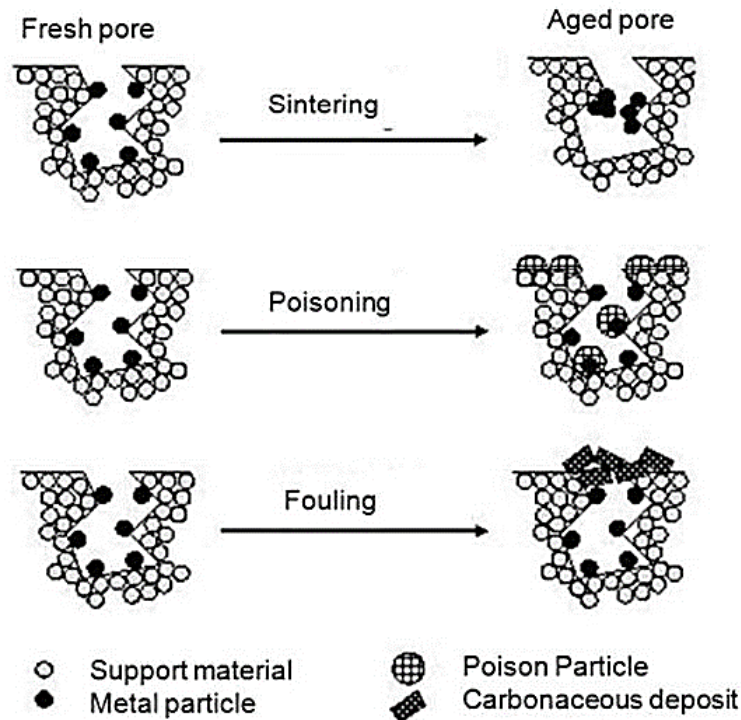
พอยซอนิง (poisoning) คือ การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสาเหตุมาจากการดูดซับเชิงเคมีอย่างแรง (strong chemisorption) กับสารตั้งต้น สารผลิตภัณฑ์ หรือจะเป็นสารปนเปื้อนอื่น ๆ ทั้งนี้ขึ้นกับความแข็งแรงของพันธะระหว่างสารกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกลไกนี้ส่งผลให้ตำแหน่งว่องไวถูกปิดกั้นและใช้เร่งปฏิกิริยาต่อไม่ได้ สามารถป้องกันได้จากการลดปริมาณของสิ่งปนเปื้อนที่จะส่งผลต่อการพอยซอนิง

ตะกรันคาร์บอนและการเกิดโค้ก (fouling and coking) คือ การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้งานในภาวะที่มีองค์ประกอบคาร์บอนสูงแล้วเกิดการสะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสาเหตุให้ตำแหน่งว่องไวถูกปกคลุมไปด้วยตะกรันของคาร์บอนอาจจะรวมไปถึงการอุดตันรูพรุนในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ผิวไม่ได้ หากตะกรันรุนแรงมากอาจก่อตัวเป็นกลุ่มเส้นใยแข็งในรูพรุนแล้วทำให้ตัวรองรับแตก ส่งผลเสียหายต่อเตาปฏิกรณ์และระบบอย่างมาก สามารถป้องกันได้โดยการปรับภาวะของปฏิกิริยาให้เหมาะสม เช่น การเติมโลหะไปผสมเพื่อช่วยยับยั้งการขยายขนาดของโค้ก นอกจากนี้การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ก็เป็นวิธีที่ช่วยลดการอุดตันของโค้กได้เช่นกัน

การเสื่อมสภาพด้วยความร้อน (thermal degradation) คือ การเสื่อมสภาพที่เป็นผลมาจากภาวะที่มีความร้อน ทำให้ผลึกของตัวว่องไวสามารถหลอมรวมตัว (sintering) มีอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นแล้วลดพื้นที่ผิวจำเพาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลง นอกจากนี้ความร้อนอาจสามารถทำลายตัวรองรับให้เสื่อมสภาพในลักษณะการพังทลายของรูพรุนจนทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวเช่นเดียวกัน สามารถป้องกันได้จากการปรับภาวะ เช่น อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะจะช่วยชะลอการหลอมรวมกัน หรือในภาวะปฏิกิริยาที่มีน้ำสามารถปรับลดปริมาณของน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อป้องกันการเร่งให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของโลหะออกไซด์ อีกทั้งยังชะลอการเกิดการหลอมรวมกันเนื่องจากการเร่งของไอน้ำ เป็นต้น แสดงในรูป 2.9

การเสื่อมสภาพเชิงกล (mechanical failure) คือ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านกระบวนการเชิงกลต่าง ๆ เช่น การขึ้นรูปให้เหมาะสมกับระบบของเตาปฏิกรณ์ การกดทับกันเนื่องจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากในเตาปฏิกรณ์ การกระแทกหรือเสียดสีกันระหว่างอนุภาคหรือกับผนังทำให้อนุภาคแตกแล้วเกิดเป็นผงขนาดเล็ก รวมถึงการถูกกัดเซาะด้วยของไหลที่ไหลเวียนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาหากใช้อัตราการไหลที่สูงก็อาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกัดเซาะและฟุ้งร่อนออกไปได้ สามารถป้องกันได้โดยการเพิ่มความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนการ

สังเคราะห์ หรืออาจใส่ตัวประสานในขั้นตอนการขึ้นรูป นอกจากนี้ยังสามารถทำผ่านวิธีการเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเผาที่อุณหภูมิสูงแล้วทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว



รูป 2.9 ตัวอย่างการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [28]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อมีเทนของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโลหะอะตอมโดยมีลำดับความสามารถการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ดังนี้ $Ru > Rh > Ni > Fe > Co > Os > Pt > Ir > Mo > Pd > Ag > Au$ และมีลำดับความสามารถการเลือกเกิดมีเทนดังนี้ $Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru > Mo > Ag > Au$ [29] ดังนั้นจึงเกิดเป็นหนึ่งในตัวเลือกที่มีศักยภาพทั้งทางด้านความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ อีกทั้งมีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันที่สูงเท่ากับโลหะมีตระกูลชนิดอื่น รวมถึงมีราคาต่ำและหาได้ง่าย แต่เนื่องจากข้อเสียคือมักเกิดการหลอมรวมกัน จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงตามไปด้วย เพราะฉะนั้นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยหลักมีหลักการในการทำให้ตัวว่องไวกระจายตัวบนวัสดุตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง ควบคู่กับการปรับความแข็งแรงระหว่างตัวว่องไวกับวัสดุตัวรองรับให้เหมาะสม

2.4 ไคโตซาน (Chitosan)

ไคโตซาน คือ พอลิแซคคาไรด์โมเลกุลใหญ่จากธรรมชาติที่มีขนาดอยู่ในช่วง 300 ถึง 1000 กิโลดาลตัน (kilodalton, kDa) ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มา โดยไคโตซานถูกเปลี่ยนรูปมาจากไคติน (chitin) ซึ่งสกัดมาจากหลากหลายแหล่งที่มาได้แก่ แมลง, สัตว์ในคลาสครัสเตเชียนหรือกลุ่มสัตว์น้ำมีกระดูก, หมึกกระดอง, ไตอะตอม และเห็ดรา ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติสำคัญคือ หมุนเวียนตามธรรมชาติ (biorenewable), ไม่มีความเป็นพิษ, เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (environmentally friendly), ปรับตัวเข้ากับร่างกายได้เป็นอย่างดี (biocompatible) และสลายตัวได้เองในธรรมชาติ (biodegradable) ซึ่งถูกนำไปประยุกต์ใช้ในหลายงาน อาทิ ใช้เพื่อเป็นตัวคีเลท (chelating agent) สำหรับการพัฒนาให้หมู่ฟังก์ชันสามารถจับกับคลอเรสเตอรอล ไขมัน โปรตีน และไอออนโลหะซึ่งเป็นการปรับปรุงฟังก์ชันให้สามารถใช้เป็นตัวนำยาได้ (drug carrier), ปรับปรุงเพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะ สีย้อม และเยื่อเลือกผ่านสำหรับการบำบัดน้ำเสีย, การพัฒนาให้เป็นแผ่นแปะสมานแผลแบบไฮโดรเจลเพื่อให้คงความชุ่มชื้นแก่แผลรุนแรง เช่น แผลไฟไหม้เป็นต้น และมีการประยุกต์ใช้งานในด้านอื่นอย่างกว้างขวางทั้งด้านเครื่องสำอาง, เกษตรกรรม และวิศวกรรม เป็นต้น [30] ถึงแม้ว่าไคตินจะพบได้มากเป็นอันดับที่สองรองจากเซลลูโลส (cellulose) แต่ปริมาณไคโตซานในธรรมชาติไม่เป็นไปในแนวทางเดียวกับไคติน ไคตินจึงถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นไคโตซานทั้งจากวิธีใช้เอนไซม์ และวิธีการใช้สารเคมี [31]

โครงสร้างโมเลกุลของไคตินและไคโตซานแสดงในรูป 2.10 ไคตินจะเป็นการเกิดพันธะของ 1-4 linked 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranose หลังจากนั้นจึงเตรียมไคโตซานผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

1. การกำจัดโปรตีน (deproteinization) พร้อมกับไขมันออกด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 3.5 ช่วงอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้วจึงล้างน้ำให้สะอาด

2. การกำจัดเกลือแร่จากสารอนินทรีย์ที่อยู่ในองค์ประกอบโดยทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric, HCl) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ให้ออกไปในรูปแบบสารอนินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ เช่น แคลเซียมคลอไรด์ (calcium chloride, CaCl₂) แล้วกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้วจึงล้างน้ำให้สะอาด

3. การกำจัดสี (decoloration) โดยสกัดด้วยอะซิโตน (acetone, CH₃COCH₃) แล้วฟอกสีโดยใช้โซเดียมไฮโปคลอไรท์ (sodium hypochlorite, NaOCl) ความเข้มข้นร้อยละ 0.315 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 นาที

4. การทำปฏิกิริยาดีอะเซทิลเลชัน (deacetylation) กับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 50 เป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงล้างและอบให้แห้ง แสดงในรูป 2.10 ในขั้นตอนการเตรียมไคโตซานจากไคตินจะเป็นการกำจัดหมู่ฟังก์ชันอะซิetyl (acetyl group, -COCH₃) ออก

จากโมเลกุลเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันชนิดเอมีน (amine group, $-NH_2$) ซึ่งมีความสัมพันธ์แปรผันตรงกับ degree of deacetylation (DD) ที่คำนวณจากปริมาณตำแหน่งหมู่เอมีนต่อผลรวมของปริมาณตำแหน่งหมู่เอมีนและหมู่อะซิติลคูณด้วย 100 หากมีค่า DD ที่น้อยกว่า 50 จะถูกระบุว่าเป็นไคติน แต่หากค่า DD มีค่ามากกว่า 50 ขึ้นไปจะสามารถระบุได้ว่าเป็นไคโตซาน [32] แสดงในรูป 2.11

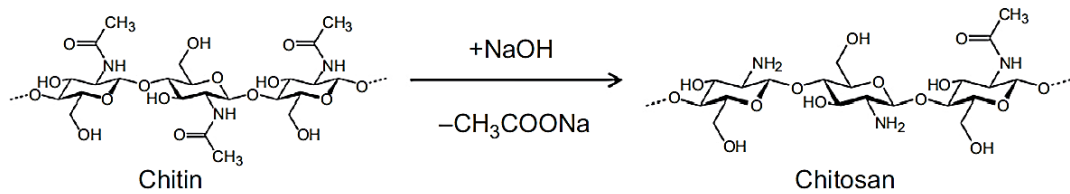
คุณสมบัติทางเคมีของไคโตซาน

- เป็นอะมิโนพอลิแซคคาไรด์ที่ประกอบด้วยโครงสร้างหลักของดีกลูโคซามีน (D-glucosamine) ทำให้โครงสร้างค่อนข้างแข็งแรง
- มีความสามารถการละลายได้ดีในกรดอ่อน เช่น กรดฟอร์มิก (formic acid, HF), กรดอะซิติกซึ่งถูกใช้ละลายไคโตซานอย่างกว้างขวาง (acetic, CH_3COOH), ไฮโดรคลอริก (hydrochloric, HCl) และกรดไนตริก (nitric acid, HNO_3) ที่มีค่า pH ต่ำกว่า 6.0 ซึ่งสมมูลการละลาย pKa อยู่ในช่วงค่า pH 6.0 ถึง 6.5 แต่ไม่ละลายในน้ำ, ตัวทำละลายอินทรีย์ รวมถึงกรดบางชนิดได้แก่ กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid, H_2SO_4) และกรดฟอสฟอริก (phosphoric, H_3PO_4) นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อการละลายของไคโตซาน เช่น อุณหภูมิ, สารละลายเบส, เวลาสำหรับการทำปฏิกิริยา คีอะเซทิลเลชัน และขนาดแผ่น เป็นต้น
- มีความสามารถการนำไฟฟ้าเนื่องจากการเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ในภาวะกรด (polyelectrolytes)
- เป็นไบโอพอลิเมอร์ที่มีความหนาแน่นของไอออนบวกสูงคือ มีหนึ่งไอออนบวกต่อหนึ่งโมเลกุลกลูโคซามีน ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวช่วยตกตะกอนโดยจับไอออนลบของโมเลกุลอื่น
- ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่เอื้อต่อการทำปฏิกิริยาสามารถปรับปรุงในงานด้านเชื่อมสายโซ่ (cross-linking) และเชื่อมในลักษณะคีเลตให้เป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนได้
- สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลส่งผลให้มีความหนืดสูงขึ้น
- หากหมู่ฟังก์ชันเอมีนในโครงสร้างอยู่ในรูปดีโปรตอนเนต (deprotonated) จะประพฤติตัวเป็นตำแหน่งให้อิเล็กตรอนหรือนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) แล้วเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ไม่ละลายน้ำแทน
- สามารถใช้ดักจับและดูดซับในงานด้านการกรองและการเลือกผ่าน

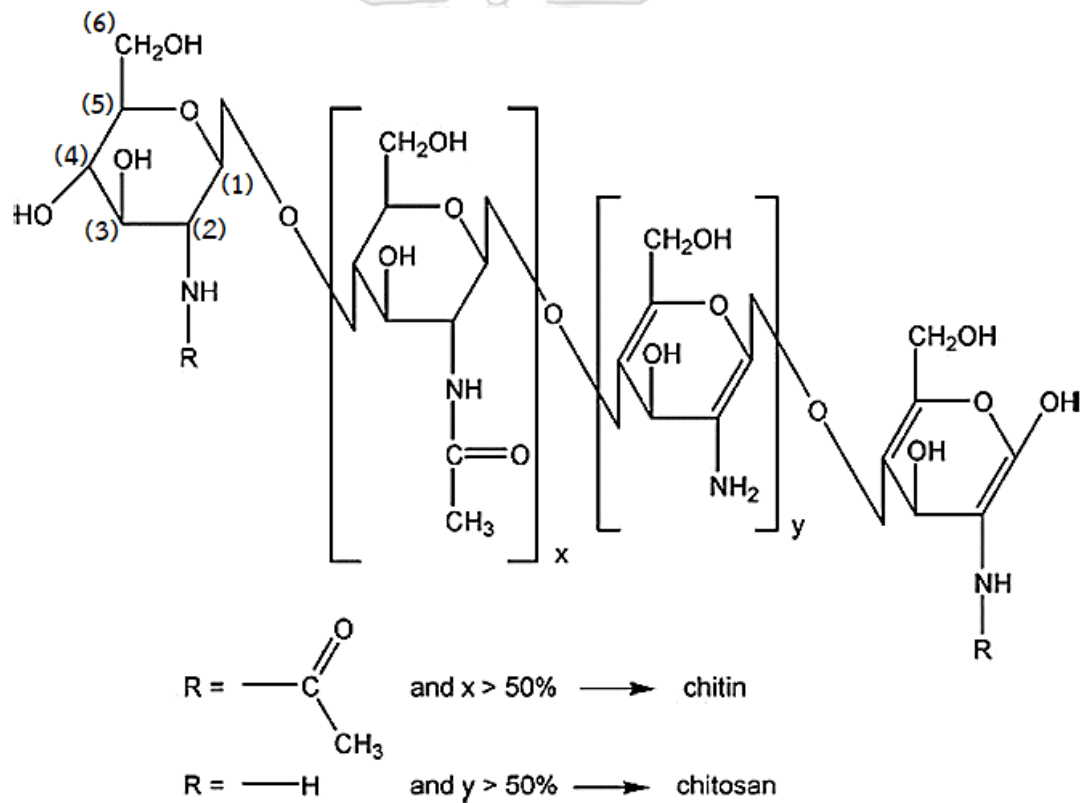
คุณสมบัติทางชีวภาพของไคโตซาน

- คุณสมบัติการเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ, ย่อยสลายในร่างกายอย่างปลอดภัย และไม่เป็นพิษต่อร่างกายทำให้สามารถเข้ากับร่างกายได้เป็นอย่างดี

- ช่วยเชื่อมต่อเซลล์ในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม เช่น ช่วยฟื้นฟูเหงือก และช่วยเสริมสร้างเซลล์สร้างกระดูก (osteoblast) [31, 33]



รูป 2.10 การเกิดปฏิกิริยาดีอะเซทิลเลชันของไคตินไปเป็นไคโตซาน [32]



รูป 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของ (บน) ไคติน และ (ล่าง) ไคโตซาน [30]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sifontes และคณะ [6] ศึกษาการใช้พอลิแซคคาไรด์โมเลกุลใหญ่ (polysaccharide macromolecules) ชนิดโคโตซานเป็นแม่แบบให้แก่การสังเคราะห์ระบบผลึกนาโนของสตรอนเซียมออร์โท/เฮกซะโกนอลเฟอร์ไรต์ (strontium ortho/hexagonal ferrites, Sr-Fe-O) โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว พบว่าไอออนโลหะชนิดเหล็กไอออน (Fe^{3+}) และสตรอนเซียมไอออน (Sr^{2+}) จะประพฤติตัวเป็นประเภทกรดลิวอิส (Lewis acid) แล้วกระจายตัวอยู่บนโครงสร้างของโคโตซานบริเวณหมู่เอมีนและไฮดรอกซิลซึ่งจะประพฤติตัวเป็นเบสลิวอิส (Lewis base) โดยไอออนโลหะศูนย์กลางจะสร้างพันธะเพื่อเชื่อมกับสายโซ่อื่นของโคโตซาน และเกิดโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรลักษณะโครงสร้างขนาดใหญ่ของโลหะ-โคโตซาน ก่อนจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส หลังการเผาไม่พบสัญญาณของโคโตซานแต่เกิดเป็นสัญญาณของโครงสร้างผลึกแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite) $SrFeO_{2.97}$ และเฮกซะเฟอร์ไรต์ (hexaferrite) $SrFe_{12}O_{19}$ ที่มีความเป็นผลึกสูง ซึ่งเป็นการยืนยันว่าการสังเคราะห์ระบบโครงสร้างผลึกนาโนผ่านโคโตซานเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

Song และคณะ [34] ศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมินาด้วยวิธีไมโครเวฟ โดยใช้สารละลายผสมของสารตั้งต้นในกระบอกเทฟลอน (Teflon-lined autoclave) ใช้อุณหภูมิการทดลอง 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เปรียบเทียบกับวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) แล้วจึงผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าวิธีการไมโครเวฟทำให้อุณหภูมิของนิกเกิลอยู่ในรูปที่ค่อนข้างสูงและกระจายตัวได้ดีอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้พบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมินาที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟมีค่ามากกว่าวิธีการเคลือบฝังอีกด้วย ส่วนการศึกษาอุณหภูมิการ pretreatment พบว่าที่ 450 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟร้อยละ 91.6 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส สูงกว่าวิธีการเคลือบฝังซึ่งมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 84.3 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงเสถียรภาพที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 91.6 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 72 ชั่วโมง

Xu และคณะ [35] ศึกษาปริมาณการเติมตัวสนับสนุนชนิดแคลเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมินา ที่อัตราส่วนแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเป็น 0, 1, 3, 5, 8 และ 10 พบว่าผลหลักของการเกิดปฏิกิริยาคือนิกเกิลออกไซด์ได้มีการกระจายตัวอย่างสูงบนพื้นผิว และไม่ปรากฏสัญญาณของแคลเซียมออกไซด์รวมถึงอะลูมินาจึงกล่าวได้ว่าเกิดเป็นโครงสร้างที่กระจายตัวอยู่เป็นเนื้อเดียวกันเนื่องจากวิธีการเตรียมแบบ evaporation induced self-assembly (EISA) โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะ

อยู่ในช่วง 210.7 ถึง 240.7 ตารางเมตรต่อกรัม ที่อัตราส่วนแคลเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 8 ทำให้เกิดการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด เนื่องจากการเติมแคลเซียมช่วยลดพลังงานกระตุ้นในมีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์ความเป็นเบสพื้นผิวด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂-TPD) อีกทั้งยังศึกษาและคำนวณพลังงานกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยามีเทนเนชัน พบว่ามีแนวโน้มดังนี้ $E_{a_{blank}} > E_{a_{1Ca}} > E_{a_{3Ca}} > E_{a_{5Ca}} > E_{a_{10Ca}} > E_{a_{8Ca}}$ นอกจากนี้อุณหภูมิที่ดีที่สุดของการเกิดปฏิกิริยา คือ 350 องศาเซลเซียส มีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 79 และมีความสามารถการเลือกเกิดมีเทนสูงถึงร้อยละ 98 นอกจากนี้พบว่าการสังเคราะห์นิกเกิลอะลูมินาในรูปแบบสปินเนล (spinel) นี้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสถียรทางความร้อนและไม่เสื่อมสภาพแม้ใช้งานไป 50 ชั่วโมง

Guilera และคณะ [36] ศึกษาชนิดการเติมตัวสนับสนุนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมินา ซึ่งเป็นอะลูมินาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมชนิด Meth@ 134 และชนิดตัวสนับสนุนได้แก่ ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂), แลนทานัมออกไซด์ (La₂O₃), ซามาเรียมออกไซด์ (Sm₂O₃), อิตเทรียมออกไซด์ (Y₂O₃) และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) ที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก พบว่าการกระจายตัวของตัวสนับสนุนบนตัวเร่งปฏิกิริยาสูงและไม่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของเฟสนิกเกิลออกไซด์ สำหรับความสามารถการถุกิริตซ์ของการเติมตัวสนับสนุนชนิด ซีเรียมออกไซด์, แลนทานัมออกไซด์, ซามาเรียมออกไซด์และอิตเทรียมออกไซด์ จะอยู่ในรูป β ของนิกเกิลออกไซด์ (350 ถึง 600 องศาเซลเซียส) ยกเว้นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ทำให้เกิดเฟสการถุกิริตซ์ที่เป็นอันตรกิริยาอย่างแข็งแกร่งกับตัวรองรับ การศึกษาปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะความดัน 5 บาร์ ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 350 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าการเติมได้ตัวสนับสนุนทำให้การเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นกว่าการไม่เติม อีกทั้งส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงมากกว่าร้อยละ 99 และชนิดที่ให้ผลการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด คือ ตัวสนับสนุนชนิดแลนทานัมออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ เนื่องจากเพิ่มความเป็นเบสให้แก่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดการจับตัวกับมีเทนสูงขึ้น อีกทั้งเพิ่มความสามารถการถุกิริตซ์ที่อุณหภูมิต่ำ และการกระจายตัวของนิกเกิล นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงสภาพการเกิดปฏิกิริยาไปได้ถึง 170 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 550 ส่วนในพันล้านส่วน

Garbarino และคณะ [37] ศึกษาปริมาณการเติมตัวสนับสนุนชนิดแลนทานัมบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอะลูมินา ที่ร้อยละโดยน้ำหนักเป็น 0, 4, 14 และ 37 พบว่าการเฟสของนิกเกิลออกไซด์ทำอันตรกิริยากับพื้นผิวของอะลูมินามากกว่าแลนทานัมออกไซด์ นอกจากนี้การเติมแลนทานัมที่ปริมาณปานกลางคือ ร้อยละ 4 กับ 14 โดยน้ำหนักไม่ส่งผลต่อเฟสนิกเกิลออกไซด์และทำให้ร้อยละเกิดมีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงขึ้น โดยการเติมร้อยละ 14 โดยน้ำหนักให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 86 ที่อุณหภูมิ 623 เคลวิน (350 องศาเซลเซียส) อีก

ทั้งมีค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงเกือบร้อยละ 100 เนื่องจากแลนทานัมช่วยเพิ่มความเป็นเบสให้แก่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วยจับมีเทนเพิ่มขึ้น แต่หากเติมในปริมาณสูงคือร้อยละ 37 โดยน้ำหนักจะทำให้แลนทานัมส่วนเกินบนตัวเร่งปฏิกิริยาสร้างพันธะกับนิกเกิลและตัวรองรับอะลูมินาส่งผลให้ผลการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง นอกจากนี้พบว่าค่าพลังงานกัมมันต์ของปฏิกิริยามีเทนเนชันมีค่าอยู่ที่ 80 กิโลจูลต่อโมล



บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

- 1) กรดกลีเซอิกอะซิติกเกรดวิเคราะห์ (Glacial acetic acid; Analytical reagent grade; CH_3COOH ; MW = 60.05; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8; จากบริษัท QRëC™; ประเทศนิวซีแลนด์)
- 2) ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตเกรดวิจัย (Cerium nitrate hexahydrate; Extra pure; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MW = 434.23; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท Millipore corporation; ประเทศเยอรมัน)
- 3) นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Nickel nitrate; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MW = 290.79; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท Millipore corporation; ประเทศเยอรมัน)
- 4) น้ำกำจัดไอออน (de-ionized water)
- 5) อะลูมิเนียมไนเตรตนาโนไฮเดรต เกรดวิจัย (Aluminium nitrate nanohydrate; Laboratory reagent; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; MW = 375.13; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98; จากบริษัท Ajax Finechem UNILAB; ประเทศออสเตรเลีย)
- 6) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในฮีเลียม ร้อยละ 30 โดยปริมาตร (30 %v/v Carbon dioxide in helium (CO_2/He); จากบริษัท Praxair; ประเทศไทย)
- 7) แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง ร้อยละ 99.999 โดยปริมาตร (Ultra-high purity helium; He; จากบริษัท Bangkok Industrial Gas; ประเทศไทย)
- 8) แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen; H_2 ; ร้อยละ 99.999 โดยปริมาตร; จากบริษัท Thai Industrial Gas Public; ประเทศไทย)
- 9) แคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต (Calcium nitrate tetrahydrate; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; MW = 236.15; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99; จากบริษัท Ajax Finechem UNIVAR; ประเทศนิวซีแลนด์)
- 10) แลนทานัมคลอไรด์เฮปตะไฮเดรต เกรดวิเคราะห์ (Lanthanum chloride heptahydrate; Analytical reagent grade; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; MW = 371.38; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99; จากบริษัท Ajax Finechem UNILAB; ประเทศนิวซีแลนด์)
- 11) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide; NH_4OH ; MW = 35.05; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 28.0-30.0; จากบริษัท MACRON; ประเทศสหรัฐอเมริกา)
- 12) โซเดียมไฮดรอกไซด์ เกรดวิเคราะห์ (Sodium hydroxide; Analytical reagent grade; NaOH ; MW = 40.00; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99; จากบริษัท QRëC™; ประเทศนิวซีแลนด์)
- 13) ไยควอตซ์ (Quartz wool; จากบริษัท Grace; ประเทศสหรัฐอเมริกา)

14) ไคโตซาน (Chitosan; degree of deacetylation ร้อยละ 95; MW เฉลี่ย = 75,000 g mol⁻¹; จากบริษัท S.Y.K. Enterprise Co., Ltd.; ประเทศไทยหัววัน)

3.2 วัสดุและอุปกรณ์

- 1) กระดาษชั่งสาร (weighing paper, Whiteman)
- 2) กระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ (universal indicator) ยี่ห้อ MQuant®, จากบริษัท Millipore corporation, ประเทศเยอรมัน)
- 3) ขวดแก้วใส่น้ำ (glass bottle)
- 4) คีมคีบ (forceps)
- 5) คอนเดนเซอร์ดักจับไอน้ำ (water trap condenser)
- 6) ช้อนตักสาร (spatula)
- 7) ถังน้ำแข็ง (ice bucket)
- 8) ถุงพลาสติกซิปล็อค (plastic zip lock bag)
- 9) ทิปปิเปต (pipette tip)
- 10) ท่อควอตซ์ (quartz column) เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
- 11) ท่อยาง (rubber tube)
- 12) พลาสติกห่ออาหาร (plastic wrap)
- 13) เครื่องแก้ว ได้แก่ บีกเกอร์ (beaker), กระจกตวง (cylinder), แท่งแก้วคน (stirring rod), กรวยแก้ว (glass funnel), หลอดหยด (dropper) และขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
- 14) เทปใยแก้วความร้อน (heating tape)
- 15) ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)
- 16) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar)
- 17) แผ่นพาราฟิล์ม (PARAFILM® M)
- 18) แผ่นเปลวอะลูมิเนียม (aluminium foil)
- 19) โกร่งบด (agate mortar)

3.3 เครื่องมือ

- 1) ปัมพ์จ่ายของเหลวแบบรีดท่อ (peristaltic pump) ยี่ห้อ Masterflex® รุ่น easy-load ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2) เครื่องกวนสารเคมี (magnetic stirrer) รุ่น C-MAG HS 7 ยี่ห้อ ika ประเทศเยอรมัน

- 3) เครื่องควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller, MFC) รุ่น AFC 26 ผลิตโดยบริษัท AALBORG INSTRUMENTS & CONTROLS, Inc. ประเทศเดนมาร์ก
- 4) เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง (digital balance) รุ่น GF-2000 ผลิตโดยบริษัท A&D Company, Limited ประเทศอังกฤษ
- 5) เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (analytical balance) รุ่น ME 204 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 6) เครื่องคลื่นเสียงความถี่สูง (portable ultrasonic cleaner) ยี่ห้อ NXP รุ่น NXP-2010 ประเทศเกาหลีใต้
- 7) เครื่องวัดอัตราการไหล (flow meter) รุ่น ADM 1000 ผลิตโดยบริษัท Agilent Technologies ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 8) เตาอบ (oven) ผลิตโดยบริษัท memmert ประเทศเยอรมัน
- 9) เตาเผา (furnace) ผลิตโดยบริษัท CARBOLITE ประเทศอังกฤษ
- 10) ไมโครปิเปต (micropipette) ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific รุ่น Labpipette ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน

ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับอะลูมินาโดยใช้แม่แบบโคโตซานด้วยวิธีโซลเจล (sol-gel) มีวิธีการเตรียมดังนี้ และแสดงดังรูป 3.1

- 1) เตรียมสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร (2 %v/v) จากกรดกลีเซอริกในขวดวัดปริมาตรขนาด 200 มิลลิลิตร จากนั้นจึงถ่ายสารละลายกรดอะซิติกที่เตรียมได้ลงในบีกเกอร์
- 2) ชั่งเกลือโคโตซาน 4.0 กรัมแล้วเทลงในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร ปิดปากบีกเกอร์ด้วยพลาสติกห่ออาหารเพื่อป้องกันการระเหยของกรดอะซิติก แล้วกวนข้ามคืนที่อุณหภูมิห้องโดยใช้แท่งแม่เหล็กพร้อมกับเครื่องกวนสารเคมีจะได้สารละลายใสสีเหลืองอ่อน
- 3) ชั่ง $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ประมาณ 18.5 กรัม (0.0493 โมล) นำมาละลายในน้ำกำจัดไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตร
- 4) เทสารละลายของอะลูมิเนียมไอออนลงในสารละลายโคโตซานที่เตรียมได้ในข้อ 2) ซ้ำ ๆ ร่วมกับการกวนสารให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นจึงกวนสารละลายต่อโดยใช้เวลา 90 นาทีได้สารละลายอะลูมิเนียม-โคโตซาน

5) เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 3 ระดับ ได้แก่ 3, 5 และ 7 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 7 โมลาร์ ปริมาตร 400 มิลลิลิตร

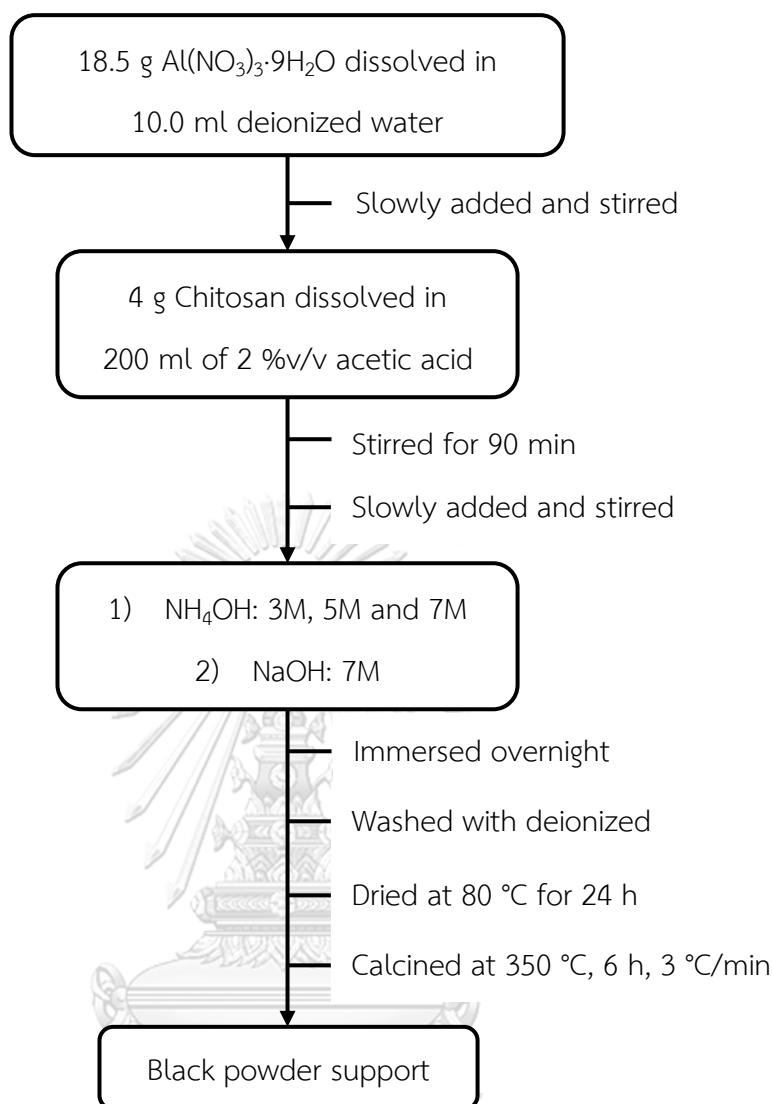
6) หยดสารละลายอะลูมิเนียม-โคโคซานที่เตรียมได้ในข้อ 4) ผ่านปั๊มสุบจ่ายของเหลวแบบรีดที่ต่อลงในสารละลายเบสด้วยอัตราการหยด 0.13 มิลลิลิตรต่อวินาที และแช่ในสารละลายเบสที่ปิดปากบีกเกอร์ข้ามคืน

7) ล้างก้อนเจลสีขาวที่เตรียมได้ด้วยน้ำกำจัดไอออนจนค่า pH เป็นกลาง

8) อบสารที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วจึงเผาภายใต้ภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที)

9) บดผลิตภัณฑ์ที่ได้อย่างละเอียดจนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีดำทั้งหมด 6 ชนิด และให้ชื่อเป็น Support 3M NH_4OH , Support 5M NH_4OH , Support 7M NH_4OH และ Support 7M NaOH





รูป 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับอะลูมินาโดยใช้แม่แบบไคโตซานด้วยวิธีโซลเจล

3.4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบไคโตซาน

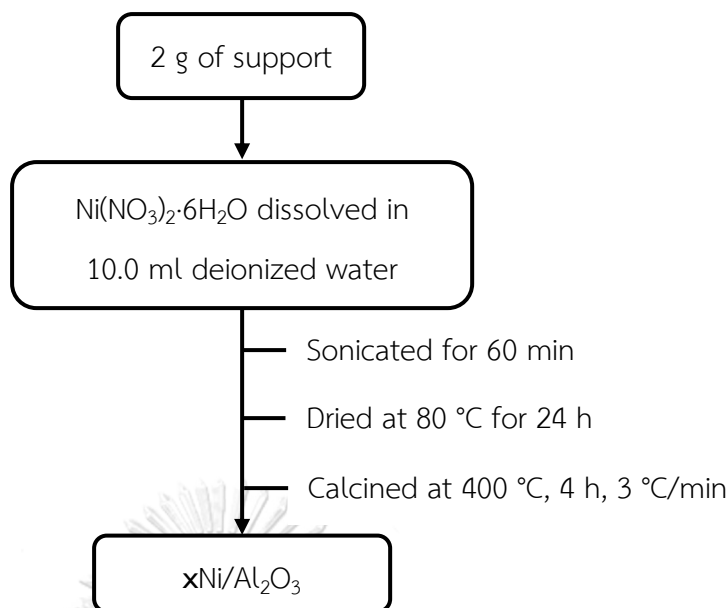
การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดได้ถูกกำหนดเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลต่อตัวรองรับ (nickel/support) ได้แก่ 4, 7, 10 และ 14 ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) มีวิธีการเตรียมดังนี้ และแสดงดังรูป 3.2

1) ชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เพื่อให้ได้น้ำหนักของนิกเกิลต่อตัวรองรับดังแสดงในตาราง 3.1 แล้วละลายในน้ำกำจัดไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องโดยใช้แท่งแม่เหล็กร่วมกับเครื่องกวนสารเคมีจนได้สารละลายใสสีเขียวเข้ม

- 2) ชั่งผงตัวรองรับน้ำหนัก 2 กรัมโดยใช้ในปริมาณที่เท่ากัน แล้วเทลงในสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1) จากนั้นจึงปิดฝาด้วยแผ่นพลาสติกใส
- 3) นำไปเข้าเครื่องคลื่นเสียงความถี่สูงเพื่อให้เกิดการกระจายตัวของโลหะทั่วพื้นผิวของตัวรองรับเป็นเวลา 60 นาที
- 4) นำไปประเหยแห้งในเตาอบอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสที่ภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
- 5) บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปเผาภายใต้ภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโคซานดังแสดงในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโคซาน

นิกเกิล/ตัวรองรับ (ร้อยละ)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		ชนิดตัวรองรับ	ชื่อชนิดตัวเร่ง ปฏิกิริยา
	น้ำหนัก (กรัม)	โมล (×10 ³)		
4	0.33	1.13	7M NH ₄ OH	4 Ni 7M NH ₄ OH
7	0.66	2.26	7M NH ₄ OH	7 Ni 7M NH ₄ OH
10	0.99	3.40	3M NH ₄ OH	10 Ni 3M NH ₄ OH
			5M NH ₄ OH	10 Ni 5M NH ₄ OH
			7M NH ₄ OH	10 Ni 7M NH ₄ OH
			7M NaOH	10 Ni 7M NaOH
14	1.32	4.55	7M NH ₄ OH	14 Ni 7M NH ₄ OH



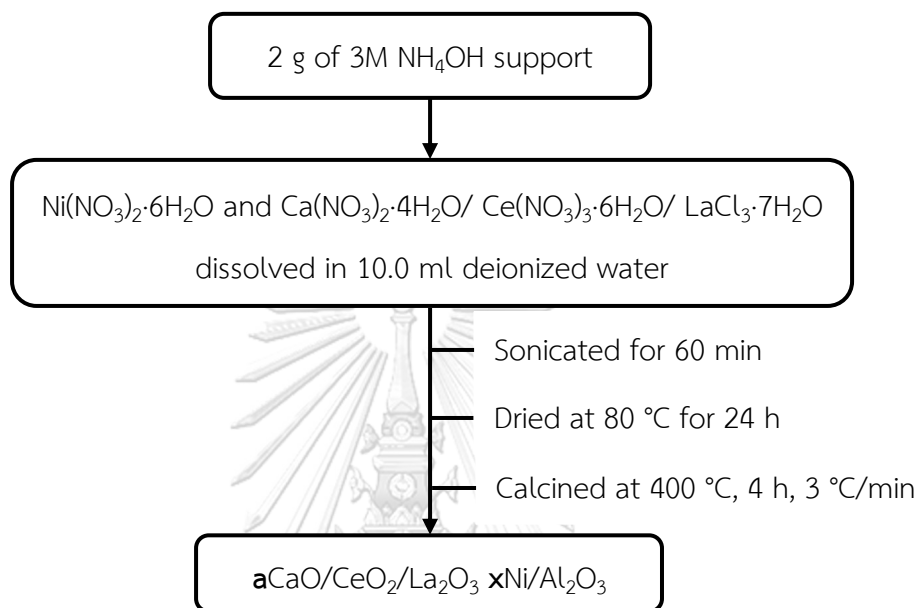
รูป 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซานด้วยวิธีเคลือบฝ้งแบบเปียก

3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดได้ถูกกำหนดเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลต่อตัวรองรับ (nickel/support) คือ 10 และเตรียมตัวสนับสนุน 3 ชนิดได้แก่ CaO, CeO₂ และ La₂O₃ ด้วยร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะต่อตัวรองรับคือ 10 เตรียมผ่านวิธีการเคลือบฝ้งแบบเปียก (wet impregnation method) มีวิธีการเตรียมดังนี้ และแสดงดังรูป 3.3

- 1) ชั่งน้ำหนัก Ni(NO₃)₂·6H₂O และ Ca(NO₃)₂·4H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O หรือ LaCl₃·7H₂O เพื่อให้ได้น้ำหนักดังแสดงในตาราง 3.2 แล้วละลายในน้ำกำจัดไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องโดยใช้แท่งแม่เหล็กพร้อมกับเครื่องกวนสารเคมีจนได้สารละลายใสสีเขียวเข้ม
- 2) ชั่งผงตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3 โมลาร์ น้ำหนัก 2 กรัมโดยใช้ในปริมาณที่เท่ากัน แล้วเทลงในสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1) จากนั้นจึงปิดฝาด้วยแผ่นพลาสติกใส
- 3) นำไปเข้าเครื่องคลื่นเสียงความถี่สูงเพื่อให้เกิดการกระจายตัวของโลหะทั่วพื้นผิวของตัวรองรับเป็นเวลา 60 นาที
- 4) นำไประเหยแห้งในเตาอบอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสที่ภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง

5) บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปเผาภายใต้ภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซานดังแสดงในตาราง 3.2



รูป 3.3 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซานด้วยวิธีเคลือบฝั้แบบเปียก

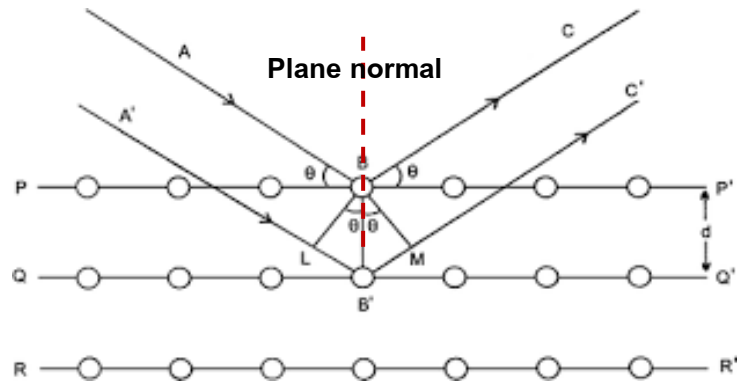
ตาราง 3.2 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3 โมลาร์

ชื่อชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยา	โมล ($\times 10^3$)			
	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	LaCl ₃ ·7H ₂ O
10CaO 10 Ni 3M NH ₄ OH	4.26	4.46	-	-
10CeO ₂ 10 Ni 3M NH ₄ OH	4.26	-	1.45	-
10La ₂ O ₃ 10 Ni 3M NH ₄ OH	4.26	-	-	0.767

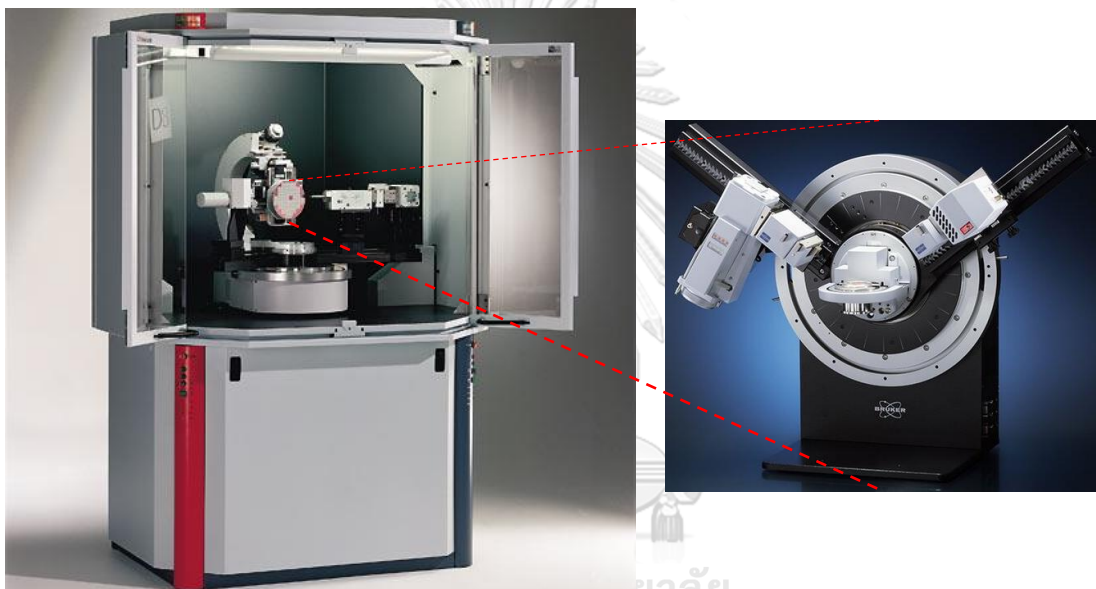
3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นหนึ่งในเทคนิคที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างทางกายภาพของทั้งสารที่เป็นผลึกและอสัณฐานโดยอาศัยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์ (x-ray scattering) ซึ่งใช้วัดกับกลุ่มระบอบอสัณฐาน ส่วนความเป็นระเบียบทั้งในระยะสั้น, ยาว และเคมี รวมถึงการกระจายตัวและลักษณะเฉพาะของตำหนิ (defect) จะศึกษาผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูงตกกระทบวัตถุแล้วเกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่นจะสามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องตรวจหาสัญญาณรังสีแล้วพลอตความเข้มของรังสี (intensity) ที่กระเจิงออกมาจำนวนมากและเสริมกันเทียบกับมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ได้เป็นสเปกตรัมการเลี้ยวเบน การคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เอกรงค์ (monochromatic) ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่สมบูรณ์ของตัวอย่างเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) [38] ในสมการที่ 3.1 สำหรับผลึกรังสีเลี้ยวเบนเกิดขึ้นได้เฉพาะที่มุม θ ของรังสีสะท้อน (reflection) เท่ากับมุม θ ของรังสีตกกระทบแสดงในรูป 3.4 งานวิจัยนี้วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของตัวอย่างโดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ประเทศสหรัฐอเมริกา แสดงในรูป 3.5 ซึ่งกำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ให้มีความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด Cu K α (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ในช่วง 5 ถึง 80 องศา การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์จะอบตัวอย่างให้แห้งสนิทและใช้โกร่งบดสารตัวอย่างให้มีลักษณะเป็นผงละเอียดแล้วบรรจุลงในช่องใส่สารตัวอย่าง (sample holder) จากนั้นปาดผิวหน้าของสารตัวอย่างให้เรียบด้วยกระจกสไลด์ กดลงบนภาตใส่ตัวอย่างแล้วนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง แล้วเปรียบเทียบข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของสารประกอบจาก The Joint Committee on Powder Diffraction standard (JCPDs data) ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์หาเฟสของสารเมื่อตำแหน่งของทุกพีคตรงกันและมีความเข้มสัมพันธ์สอดคล้องกับการ์ด, บอกรูปร่างผลึกหรือหาตำหนิในผลึก นอกจากนี้สามารถนำผลวิเคราะห์ที่ได้มาคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างได้ เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) เป็นต้น



รูป 3.4 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดยผลึกตามกฎของแบรกก์ [38]



รูป 3.5 (ซ้าย) เครื่องวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และ (ขวา) ส่วนขยายของเครื่องมือวัดมุม (goniometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover [39, 40]

สมการการคำนวณทางเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

- 1) กฎของแบรกก์ (Bragg's law)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

เมื่อ n คือ อันดับของการสะท้อน (order of reflection)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (wavelength) หน่วย อังสตรอม (\AA)

d คือ ช่องระยะห่างระหว่างระนาบชนิดเดียวกัน (d-spacing) หน่วย อังสตรอม (\AA)

θ คือ มุมของรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบผลึก (angle between the x-ray and lattice plane) หน่วย องศา (\AA)

2) ช่องระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

Cubic:
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

Tetragonal:
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2(a^2/c^2)}}$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ช่องระยะห่างระหว่างระนาบชนิดเดียวกันที่อยู่ชิดกัน (d-spacing)

a คือ ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter)

h, k, l คือ ดัชนีมิลเลอร์ (miller indices)

3) ขนาดผลึกเฉลี่ย

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

เมื่อ D_p คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size)

K คือ แฟกเตอร์รูปร่าง (shape factor)

β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (full width at half maximum)

3.5.2 เทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน (Thermogravimetric analysis)

เทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อนใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงมวลของแต่ ละองค์ประกอบเมื่อให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง สามารถศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุได้ เป็นอย่างดี งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน (thermogravimetric analyzer) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น TGA 8000 ประเทศสหรัฐอเมริกาแสดงในรูป 3.6 ก่อนการวิเคราะห์จะตั้ง ระบบน้ำหล่อเย็นเพื่อรักษาระบบไอโซเทอร์มอล (isothermal) ที่ 19.84 องศาเซลเซียส จากนั้นเริ่ม จากตั้งตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัมบรรจุลงในภาดรับประเภทเซรามิก (ceramic pan) แล้ว ประกอบเข้ากับเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน วิเคราะห์ที่ช่วงอุณหภูมิ 30-1000 องศา เซลเซียสด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และวิเคราะห์ย้อนกลับตั้งแต่ 1000-

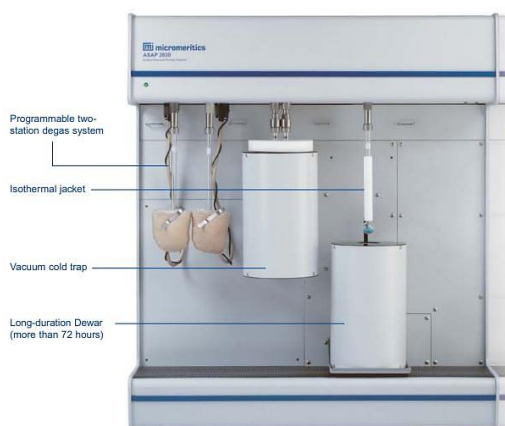
30 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ในระบบของแก๊สออกซิเจน (sample purge) ที่มีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ร่วมกับระบบแก๊สไล่ในของแก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ส่วนแก๊สไล่ของส่วนระบบชั่ง (system purge) ใช้แก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที



รูป 3.6 เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิกความร้อน ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น TGA 8000 [41]

3.5.3 เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen physisorption)

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่าง ถูกวิเคราะห์ด้วยการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน โดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน (surface area and porosity analyzer) ยี่ห้อ Micromeritic รุ่น ASAP 2020 ประเทศสหรัฐอเมริกาแสดงในรูป 3.7 โดยเริ่มจากชั่งตัวอย่างประมาณ 0.06 กรัมบรรจุในหลอดตัวอย่าง ขั้นตอนแรกจะเพิ่มความร้อนที่อุณหภูมิไปที่ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะสุญญากาศ เป็นเวลา 60 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส เมื่อแก๊สไนโตรเจนที่ป้อนเข้าไปและแก๊สที่เหลืออยู่ในพื้นที่ว่างเข้าสู่สมดุลจะเกิดผลต่างของแก๊สไนโตรเจน โดยหากตั้งสมมติฐานว่าการดูดซับของแก๊สเกิดขึ้นทั่วพื้นผิว ผลต่างดังกล่าวจะเป็นปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว การรายงานผลจากเทคนิคการวิเคราะห์นี้แสดงได้เป็นไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายซับ (adsorption and desorption isotherm) ซึ่งพลอตระหว่างความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) ตั้งแต่ 7.17×10^{-3} ถึง 0.984 เทียบกับปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะถูกคำนวณผ่านสมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ส่วนปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยถูกคำนวณผ่านสมการ Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution)



รูป 3.7 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน ยี่ห้อ Micromeritic ASAP 2020 [42]

3.5.4 เทคนิคการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN elemental analysis)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุมีหลักการเบื้องต้นคือการเผาตัวอย่างภายในบรรยากาศแก๊สออกซิเจนภายใต้การควบคุมภาวะของการทดลองให้คงที่ได้แก่ ความดัน, อุณหภูมิ และปริมาตร แล้วถูกวิธีวิธีในชั้นโซนการแยกแก๊ส (separation zone) เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ไอน้ำ (H_2O) และไนโตรเจน (N_2) เพื่อพาเข้าสู่ดีเทคเตอร์ด้วยแก๊สฮีเลียม งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุ (CHN analyzer) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น EA 2400 Series II ประเทศสหรัฐอเมริกาแสดงในรูป 3.8 เริ่มวิเคราะห์จากการชั่งตัวอย่างประมาณ 0.002 กรัม บรรจุลงในแผ่นดีบุก (tin foil) จากนั้นพับให้เรียบร้อยแล้วนำไปวิเคราะห์ตัวอย่างละ 2 ครั้ง



รูป 3.8 เครื่องวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุ ยี่ห้อ Perkin Elmer EA 2400 Series II [43]

3.5.5 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR)

การศึกษาความสามารถการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน จะใช้แก๊สไฮโดรเจนเพื่อค่อย ๆ รีดิวซ์โลหะออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแล้วศึกษาความสามารถการถูกรีดิวซ์เมื่อปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ สามารถใช้เพื่อบ่งบอกเฟสของโลหะตัวว่างไวที่กระทำกับตัวรองรับได้ ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องดูดซับทางเคมี (chemisorption analyzer) ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น Auto-Chem II 2920 ประเทศสหรัฐอเมริกา แสดงในรูป 3.9 วัดสัญญาณด้วยดีเทคเตอร์ชนิดการนำความร้อน (thermal conductivity detector, TCD) การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์จะอบตัวอย่างให้แห้งสนิทแล้วใช้โถงบดสารตัวอย่างให้มีลักษณะเป็นผงละเอียด ซึ่งตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.06 กรัม บรรจุลงในหลอดควอตซ์รูปตัวยู (u-tube) ที่รองด้วยใยควอตซ์ จากนั้นจึงประกอบหลอดเข้าไปในเตาเผาให้ความร้อนประเภทฝาหอย (clamshell furnace) ก่อนวิเคราะห์จะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่างด้วยการให้ความร้อน (pretreatment) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงเหลือ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นป้อนแก๊สไฮโดรเจนในอาร์กอน (10% H₂ in Ar) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนดและระบบคงที่จึงเริ่มทำการวิเคราะห์ตั้งแต่ 100 องศาเซลเซียส เพิ่มอุณหภูมิให้แก่ตัวอย่างไปจนถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และถูกพาเข้าสู่ดีเทคเตอร์ด้วยแก๊สอาร์กอน ค่าสัญญาณการนำความร้อน (TCD signal) จะถูกพลอตเทียบกับอุณหภูมิทำให้สามารถรายงานผลเป็นรูปแบบการรีดักชันเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (TPR profile)



รูป 3.9 เครื่องดูดซับทางเคมี ยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II 2920 [44]

3.5.6 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (Temperature programmed desorption, TPD)

การศึกษาความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ จะใช้แก๊สแอมโมเนียเพื่อให้ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแล้วศึกษาการคายซับของแก๊สเมื่อปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ ซึ่งสามารถบ่งบอกความแรงของตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ งานวิจัยนี้ใช้เครื่องดูดซับทางเคมี (chemisorption analyzer) ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น Auto-Chem II 2920 ประเทศสหรัฐอเมริกาแสดงในรูป 3.9 วัดสัญญาณด้วยดีเทคเตอร์ชนิดการนำความร้อน (thermal conductivity detector, TCD) ซึ่งตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.06 กรัม บรรจุลงในหลอดควอตซ์รูปตัวยู (u-tube) ที่รองด้วยใยควอตซ์ จากนั้นจึงประกอบหลอดเข้าไปในเตาเผาให้ความร้อนประเภทฝาหอย (clamshell furnace) ก่อนวิเคราะห์ จะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่างด้วยการให้ความร้อน (pretreatment) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สฮีเลียม (He) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงเหลือ 50 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นป้อนแก๊สแอมโมเนียในฮีเลียม (10% NH₃ in He) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนดป้อนแก๊สฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดแก๊สแอมโมเนียที่ไม่ถูกดูดซับออกจากระบบ เมื่อระบบคงที่จึงเริ่มทำการวิเคราะห์ตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียส เพิ่มอุณหภูมิให้แก่ตัวอย่างไปจนถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที และถูกพาเข้าสู่ดีเทคเตอร์ด้วยแก๊สอาร์กอน ค่าสัญญาณการนำความร้อน (TCD signal) จะถูกพลอตเทียบกับอุณหภูมิทำให้สามารถรายงานผลเป็นรูปแบบการคายแก๊สแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (NH₃-TPD profile)

3.6 การทดสอบความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชัน (Catalytic activities tests)

การศึกษาความสามารถการเร่งปฏิกิริยามีเทนเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโคซาน เริ่มจากชั่งตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.02 กรัมบรรจุลงในท่อควอตซ์ที่รองด้วยใยควอตซ์ความหนาประมาณ 1 เซนติเมตร แล้วปิดด้านบนของคอลัมน์ด้วยใยควอตซ์ความหนาประมาณ 1 เซนติเมตรเพื่อป้องกันการรั่วไหลของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นประกอบท่อเข้ากับเตาเผาให้ความร้อนของเตาปฏิกรณ์ (reactor) เริ่มทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิว รวมถึงรีดิวซ์โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการให้ความร้อน (pretreatment) ด้วยการป้อนแก๊สไฮโดรเจน (H₂) ด้วยอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที หลังจากครบกำหนดเวลาจึงเริ่มเปิดสายแก๊สของแก๊สฮีเลียม (He) และ

คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) อัตราการไหล 50 และ 10 มิลลิลิตรต่อนาทีตามลำดับเพื่อให้ได้อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (H₂ to CO₂) มีค่าเท่ากับ 4:1 จากนั้นศึกษาปฏิกิริยามีเทนเนชันที่อุณหภูมิ 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425 และ 450 องศาเซลเซียส โดยแก๊สที่ออกจากระบบจะผ่านคอนเดนเซอร์เย็นเพื่อตัดจับไอน้ำก่อนที่จะฉีดเข้าเครื่องออนไลน์แก๊สโครมาโทกราฟี (online gas chromatography) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 AT ผลิตโดยบริษัท Bara Scientific ประเทศญี่ปุ่นแสดงในรูป 3.10 โดยใช้คอลัมน์ชนิด ShinCarbonST แล้วจับสัญญาณด้วยดีเทคเตอร์ชนิดการนำความร้อนแล้วแสดงผลในรูปแบบการพลอตระหว่างค่าสัญญาณการนำความร้อนเทียบกับเวลารีเทนชัน (retention time) จากนั้นจึงคำนวณสัญญาณจากพื้นที่ใต้กราฟแล้วรายงานเป็นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ conversion) และความสามารถการเลือกเกิดมีเทน (CH₄ selectivity) นอกจากนี้ยังศึกษาความเสถียรเมื่อถูกใช้ในปฏิกิริยาเป็นเวลานานหรือความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ โดยบรรจุและประกอบเข้ากับเตาปฏิกรณ์เหมือนการทำปฏิกิริยาปกติแต่จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูป 3.10 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 AT [45]

$$\text{ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO}_2\text{ conversion)} = \frac{C(\text{CO}_2,\text{in}) - C(\text{CO}_2,\text{out})}{C(\text{CO}_2,\text{in})}$$

$$\text{ค่าการเลือกเกิดมีเทน (CH}_4\text{ selectivity)} = \frac{C(\text{CH}_4)}{C(\text{CO}) + C(\text{CH}_4)}$$

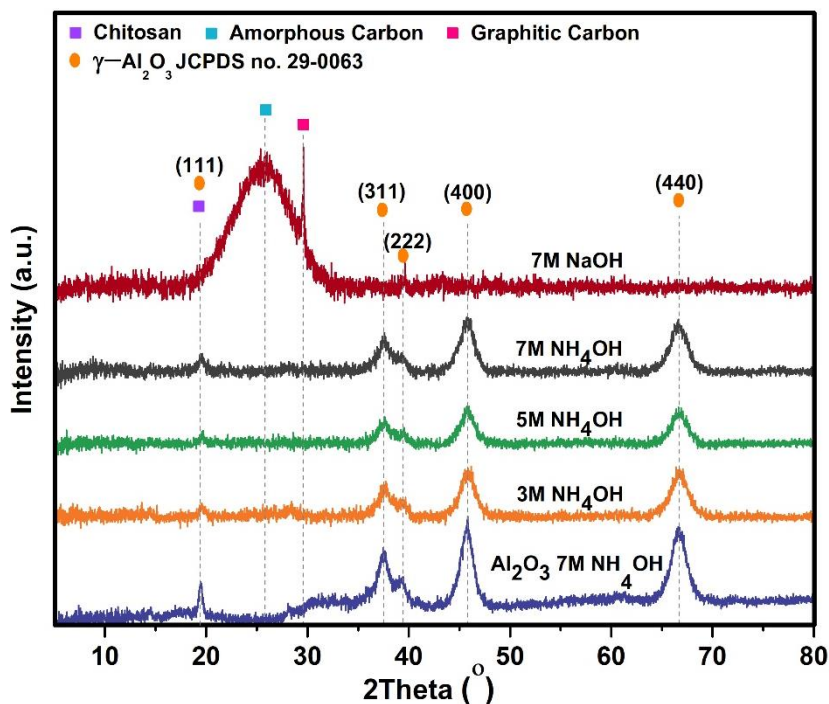
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การศึกษาโครงสร้างทางกายภาพของผลึกตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมโดยใช้แม่แบบโคโตซานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปแบบสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงในรูป 4.1 เมื่อขึ้นรูปตัวรองรับด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3, 5 และ 7 โมลาร์ ปรากฏเป็นสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มของสัญญาณต่ำและลักษณะฐานพิคที่กว้างของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่มีความเป็นผลึกต่ำ ยืนยันได้จากความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) กับความเข้มสัมพัทธ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของสารประกอบเลขที่ (JCPDs card number) 29-0063 โดยมีรูปร่างผลึกแบบทรงลูกบาศก์ (cubic) ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 19.7, 37.5, 39.0, 45.8 และ 66.6 องศา ซึ่งถูกระบุให้เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกชนิด (111), (311), (222), (400) และ (440) ตามลำดับ [46] นอกจากนี้จะสังเกตเห็นว่าความเข้มของสัญญาณของแต่ละพิคไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปรับความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จึงอาจกล่าวได้ว่าความเป็นผลึกของตัวรองรับอะลูมินาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ตัวรองรับจะถูกเผาที่อุณหภูมิสูง 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากลักษณะของสเปกตรัมทำให้ทราบว่าโครงสร้างโครงข่ายของอะลูมินาที่มีความไม่เป็นระเบียบสูง เนื่องจากจากโครงสร้างของโคโตซานที่ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันชนิดเอมีน (amine group, $-\text{NH}_2$) และชนิดไฮดรอกซิล (hydroxyl group, $-\text{OH}$) ซึ่งมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่มและเกิดเป็นตัวรองรับที่มีความเป็นระเบียบต่ำ โดยมีหลายงานวิจัยที่รายงานถึงความสามารถที่ยึดหยุ่นเมื่ออยู่ในโครงสร้างของส่วนอสัณฐานได้ช่วยเพิ่มความสามารถการเกิดปฏิกิริยาให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย [47] สำหรับตัวรองรับที่เตรียมโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 7 โมลาร์ กลับไม่ปรากฏสัญญาณของแกมมาอะลูมินา พบเพียงสัญญาณที่ตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบนที่ประมาณ 25.6 องศา ซึ่งถูกระบุว่าเป็นสัญญาณของคาร์บอนโครงสร้างอสัณฐาน [48] ซึ่งชัดเจนว่าภายหลังการเผาผลึกที่ถูกขึ้นรูปในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเหลือเพียงแคคาร์บอนเท่านั้น

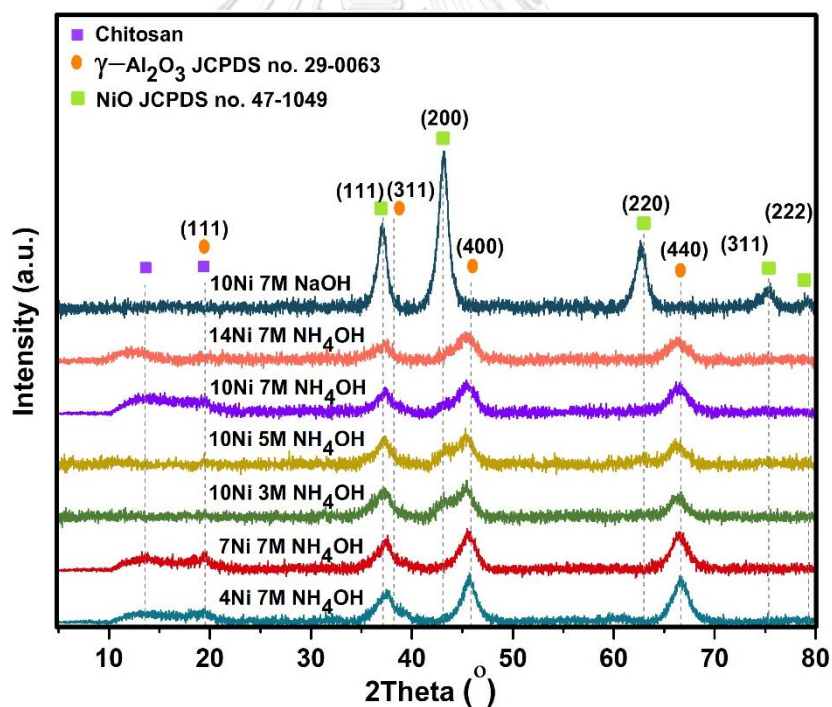


รูป 4.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวรองรับที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 7 โมลาร์

รูปแบบสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงในรูป 4.2 เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยใช้ตัวรองรับชนิดที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ จะพบเพียงสัญญาณของนิกเกิลออกไซด์เท่านั้น ยืนยันได้จากความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) กับความเข้มสัมพัทธ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของสารประกอบเลขที่ (JCPDS card number) 47-1049 ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 37.3, 43.2, 63.2, 75.1 และ 79.0 องศา ซึ่งถูกระบุให้เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกชนิด (111), (200), (220), (311) และ (222) ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนเกิดการสลายตัวมากขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เห็นความเป็นผลึกของนิกเกิลออกไซด์ที่สูงมาก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่มีความเป็นผลึกต่ำ เนื่องจากโคโคซานจะจับกับอะลูมิเนียมแทรกในโครงข่ายของอะลูมินาทำให้ความเป็นระเบียบน้อยลง นอกจากนี้พบสัญญาณของโคโคซานอสัณฐานที่เหลือในตัวเร่งปฏิกิริยา ณ ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 10.6 และ 19.7 องศา [49] เป็นเพราะว่าที่ความเข้มข้นของเบสสูงขึ้นจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนรูปของโครงสร้างผลึกของโคโคซานจากรูปโคโคซาน form-II ไปเป็นโคโคซาน L-2 [50-52]

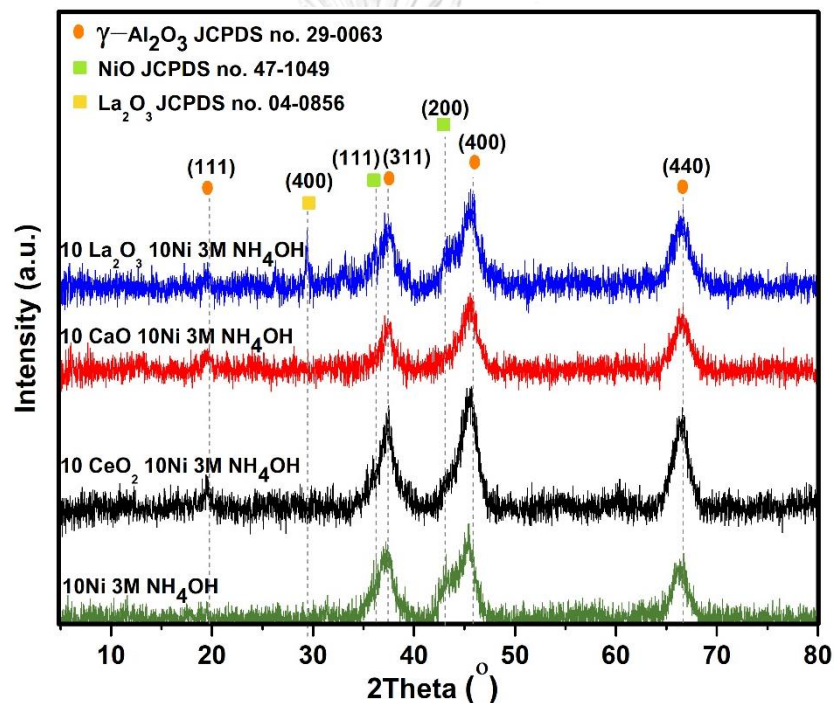
เมื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันตั้งแต่ 3 ถึง 7 โมลาร์ พบว่าสัญญาณของนิกเกิลลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งน่าจะได้รับอิทธิพลมาจากความเข้มข้นของเบสที่ต่ำกว่า ทำให้หมู่ฟังก์ชันเอมีนบนโคโตซานหลงเหลืออยู่มากกว่า ซึ่งหมู่ฟังก์ชันนี้สามารถจับกับไอออนนิกเกิลและเหนี่ยวนำให้เกิดเป็นผลึกได้ดีขึ้น [53]

นอกจากนี้เมื่อศึกษาผลของตัวแปรปริมาณโลหะนิกเกิลตั้งแต่ร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมโดยใช้แม่แบบโคโตซานในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเข้มข้น 7 โมลาร์ พบว่าเมื่อโหนดนิกเกิลที่ร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก จะยังไม่พบสัญญาณพีค characteristic ระนาบ (200) ของนิกเกิลออกไซด์ตำแหน่ง $2\theta = 43.2$ องศา แต่ความเข้มของสัญญาณแกมมาอะลูมินาลดลง เนื่องจากนิกเกิลออกไซด์มีการกระจายตัวสูงไปปกคลุมผิวของตัวรองรับ แต่จะพบสัญญาณของนิกเกิลที่แทรกขึ้นที่ไหล่พีคเมื่อมีปริมาณนิกเกิลร้อยละ 20 ขึ้นไป (ไม่แสดงข้อมูล ณ ที่นี้)



รูป 4.2 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โหนดนิกเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 7 โมลาร์

จากนั้นเมื่อศึกษาผลของตัวแปรการเติมตัวสนับสนุนลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ซึ่งได้แก่ ซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูป 4.3 พบว่าการเติมซีเรียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ไม่ปรากฏสัญญาณการเลี้ยวเบนเพิ่มเติมจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เนื่องจากโลหะออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เมื่อพิจารณาการเติมแลนทานัมออกไซด์กลับแสดงให้เห็นพีคของระนาบ (400) แลนทานัมออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกต่ำที่ $2\theta = 29.0$ องศา สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของสารประกอบแลนทานัมออกไซด์เลขที่ (JCPDS card number) 04-0856 [54] เนื่องจากแลนทานัมออกไซด์เกิดการรวมตัวกันจนเกิดเป็นผลึกและแสดงให้เห็นบนสเปกตรัม



รูป 4.3 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โหลดนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์

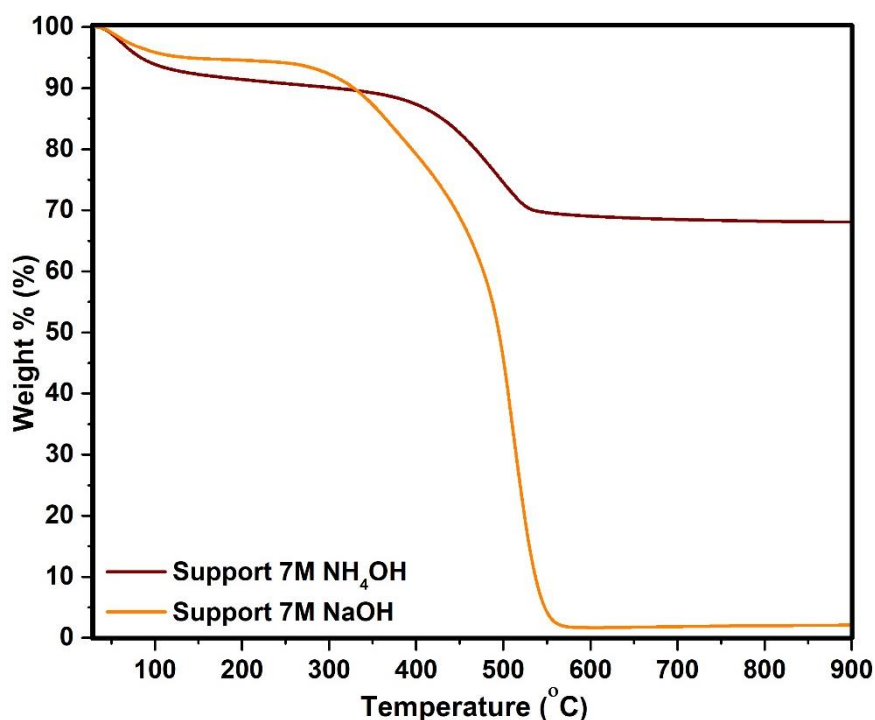
ตาราง 4.1 ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ตำแหน่งพีค characteristic ระบุ (200)

Sample	Crystallite size (nm)
4 Ni 7M NH ₄ OH	-
7 Ni 7M NH ₄ OH	-
10 Ni 3M NH ₄ OH	4.88
10 Ni 5M NH ₄ OH	5.69
10 Ni 7M NH ₄ OH	6.55
14 Ni 7M NH ₄ OH	6.11
10 Ni 7M NaOH	6.42
10 CeO ₂ 10 Ni 3M NH ₄ OH	4.83
10 CaO 10 Ni 3M NH ₄ OH	2.38
10 La ₂ O ₃ 10 Ni 3M NH ₄ OH	6.13

4.1.2 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงมวลด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิจึงความร้อน

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงมวลของแต่ละองค์ประกอบเมื่อให้ความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิจึงความร้อนในบรรยากาศของออกซิเจนแสดงในรูป 4.4 ในการสลายตัวของตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ประกอบไปด้วยการเปลี่ยนแปลงมวล 3 ชั้น ในขั้นแรกของการเปลี่ยนแปลงมวลอยู่ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียสจะเป็นของน้ำที่อยู่ในโครงสร้าง จากนั้นจึงเป็นชั้นที่สองช่วงอุณหภูมิ 170 ถึง 380 องศาเซลเซียส จะเป็นการหายไปของมวลส่วนสายโซ่พอลิเมอร์หลัก และชั้นที่สามช่วงอุณหภูมิ 380 ถึง 560 องศาเซลเซียสเป็นการถูกออกซิไดส์ของคาร์บอน [55] สำหรับตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์เกิดการเปลี่ยนแปลงมวลเพียง 2 ชั้น คือ ต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส และช่วง 425 ถึง 530 องศาเซลเซียส โดยมวลหายไปประมาณร้อยละ 32 อาจเกิดจากการเผาที่อุณหภูมิสูงได้กำจัดสายโซ่พอลิเมอร์หลักไปแล้ว และมวลที่เหลืออยู่จึงคาดว่าเป็นมวลของอะลูมินา ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีองค์ประกอบของคาร์บอนหลงเหลืออยู่ด้วย ในส่วนของตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์

แสดงให้เห็นถึงมวลที่หายไปสัมพันธ์กับช่วงของคาร์บอนที่เหลืออยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 99 จึงสามารถสรุปได้ว่าเป็นตัวรองรับที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นหลัก



รูป 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสูญเสียน้ำหนักและอุณหภูมิ ของตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์

4.1.3 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับกับความดันสัมพันธ์ ดังแสดงในรูป 4.5 เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มของตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะเห็นว่าเกิดเป็นลักษณะของไอโซเทิร์มเป็นแบบชนิด IV(a) ที่ระบุว่ามึรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) ซึ่งมีกลไกการดูดซับที่พิจารณาจากลักษณะของ hysteresis loop เป็นแบบ H2(b) ลักษณะรูพรุนที่มีปากแคบ จึงสามารถกล่าวได้ว่าตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโคซานที่ถูกเตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีรูพรุนขนาดกลางอีกทั้งมีปากแคบอีกด้วย [56, 57] ในขณะที่การเตรียมตัวรองรับในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถวัดค่าได้เนื่องจากพื้นผิวของตัวรองรับที่ไม่เสถียร การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยแสดงในตาราง 4.2

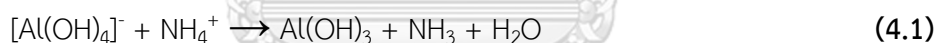
ตาราง 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

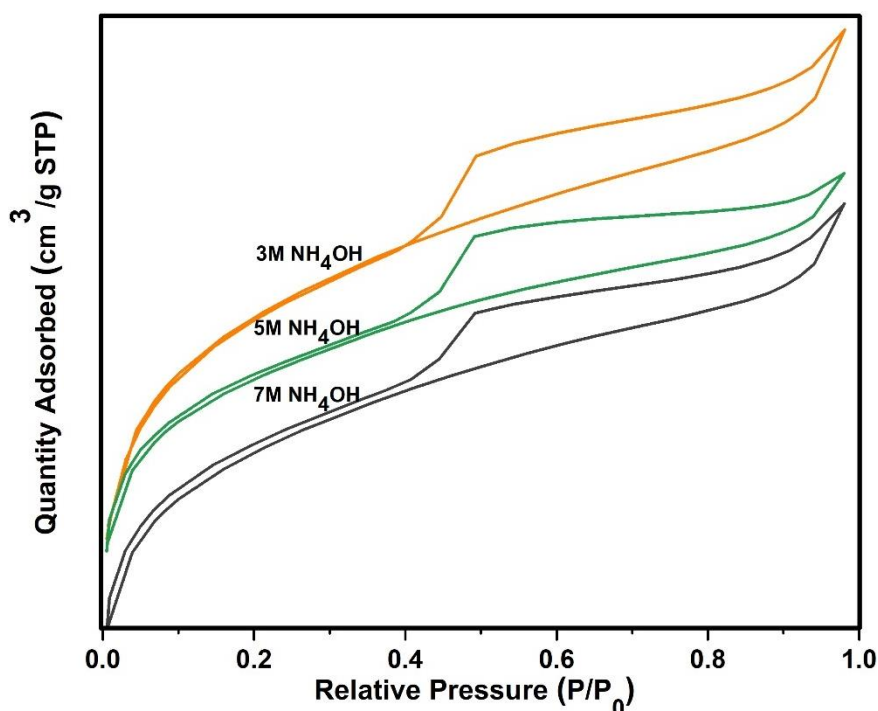
Sample	BET Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Size (Å)
Support 3 M NH ₄ OH	428.1	0.296	34.7
Support 5 M NH ₄ OH	358.4	0.238	33.6
Support 7 M NH ₄ OH	379.2	0.261	35.2
Support 7 M NaOH	N/A	N/A	N/A
4 Ni 7M NH ₄ OH	321.7	0.437	53.6
7 Ni 7M NH ₄ OH	332.8	0.415	56.7
10 Ni 3M NH ₄ OH	321.7	0.339	53.3
10 Ni 5M NH ₄ OH	311.7	0.322	52.4
10 Ni 7M NH ₄ OH	268.4	0.262	53.6
14 Ni 7M NH ₄ OH	314.4	0.325	46.1
10 Ni 7M NaOH	89.5	0.184	84.9
10 CeO ₂ 10 Ni 3M NH ₄ OH	336.0	0.347	54.0
10 CaO 10 Ni 3M NH ₄ OH	271.8	0.270	61.6
10 La ₂ O ₃ 10 Ni 3M NH ₄ OH	280.7	0.287	55.9

* สัญลักษณ์ N/A คือไม่สามารถหาค่าได้จากการทดลอง

จะเห็นว่าตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 33.6 ถึง 35.2 อังสตรอม ในขณะที่ตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถหาค่าได้ นั่นเป็นเพราะว่าในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับโดยใช้เบสต่างชนิดกันได้ส่งผลโดยตรงต่อรูปแบบการสร้างพันธะระหว่างอะลูมิเนียมกับหมู่ฟังก์ชันของโคโคซาน เริ่มแรกของขั้นตอนการละลายโคโคซานในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร เพื่อให้หมู่ฟังก์ชันในโคโคซาน

อยู่ในรูป protonated จากนั้นเมื่อเติมสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรดลงในสารละลายโคโคซานจะทำให้ไอออนอะลูมิเนียม (Al^{3+}) กระจายตัวทั่วสายโซ่ของโคโคซานแล้วเกิดอันตรกิริยาแบบแรงผลักระหว่างไอออนบวกเกิดเป็นโครงสร้างที่เสถียรของโคโคซาน-อะลูมิเนียม [55] จากนั้นในกรณีการขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ไอออนอะลูมิเนียมจะจับกับไอออนไฮดรอกซิลเกิดเป็น $[Al(OH)_4]^-$ ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีความเป็นประจุลบจึงทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) เกิดเป็น $Al(OH)_3$ ที่เสถียรและไม่ละลายน้ำ อีกทั้งเป็นตำแหน่งลบที่จะจับกับตำแหน่งบวกในโครงสร้างโมเลกุลโคโคซาน แล้วหมู่อะมิโนจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูป protonated เกิดเป็นเจลที่แข็งขึ้นอีกด้วย แสดงในสมการ (4.1) เมื่อโครงข่ายของโคโคซาน-อะลูมิเนียมถูกเผาที่อุณหภูมิสูง 350 องศาเซลเซียส จะเกิดเป็นตัวรองรับที่มีความเป็นรูพรุนสูงนั่นเอง แต่ในกรณีการเตรียมตัวรองรับในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่าไอออนอะลูมิเนียมจับกับไฮดรอกซิลอยู่ในรูป $[Al(OH)_4]^-$ เช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากขั้นตอนการขึ้นรูปในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ระบบจะประกอบไปด้วยไอออนโซเดียม (Na^+) แล้วเกิดรูปที่ละลายน้ำได้ดี แสดงในสมการ (4.2) และ (4.3) ส่งผลให้อะลูมิเนียมไม่จับเป็นโครงข่ายกับโคโคซานซึ่งสามารถสังเกตได้จากปริมาตรของเจลโคโคซานที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะน้อยกว่าที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ถึง 2 เท่า อีกทั้งได้หายไปในช่วงขั้นตอนการล้างเบส สอดคล้องกับผล XRD ว่าภายหลังการเผาที่อุณหภูมิสูงตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเหลือเพียงแค่อะลูมิเนียมเท่านั้น





รูป 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับกับความดันสัมพัทธ์ ตัวรองรับเตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ใช้ตัวรองรับชนิดที่เตรียมในสารละลายไฮดรอกไซด์และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์ แสดงในรูป 4.6 เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะเห็นว่าเกิดเป็นลักษณะของไอโซเทิร์มเป็นแบบชนิด IV(a) ที่ระบุว่ามีรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งมีกลไกการดูดซับที่พิจารณาจากลักษณะของ hysteresis loop เป็นแบบ H2(b) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ประกอบไปด้วยกลไกการดูดซับของรูพรุนลักษณะที่มีปากแคบอีกด้วย [58] นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีค่า 268.4 ตารางเมตรต่อกรัม, 0.262 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 53.6 อังสตรอม ตามลำดับ การโพลดิกเกิลจะทำให้เกิดการเกิดออกไซด์เกิดการกระจายตัวทั่วตัวเร่งปฏิกิริยาและพอกพูนที่บริเวณปากรูพรุนของตัวรองรับ ซึ่งสังเกตได้จากพื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งลดลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์เปล่า จาก 379.2 ไปเป็น 268.4 ตารางเมตรต่อกรัม และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่เพิ่มขึ้นจาก 35.2 ไปเป็น 53.6 อังสตรอม ในขณะที่ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลาย

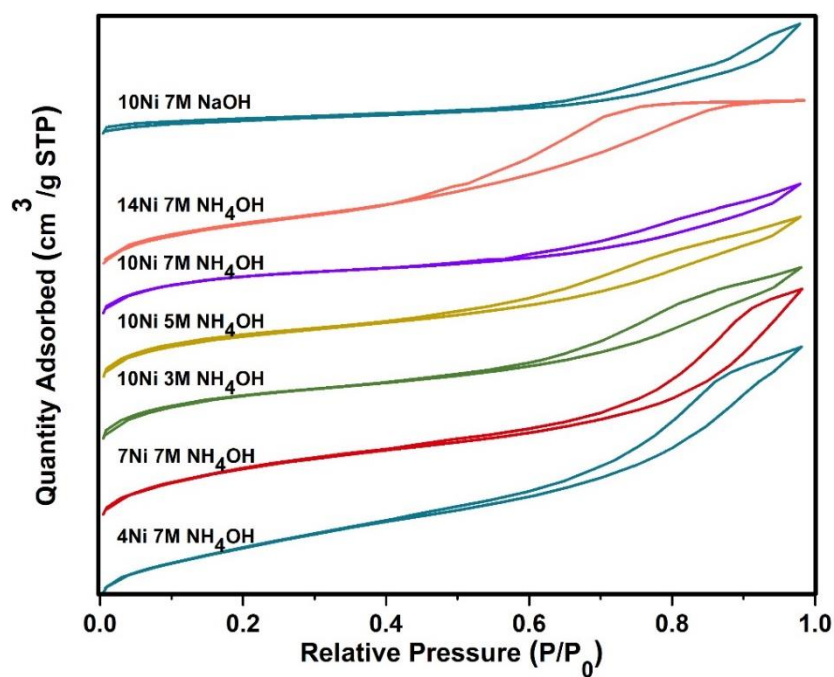
โซเดียมไฮดรอกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยอยู่ที่ 89.5 ตารางเมตรต่อกรัม, 0.184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 84.9 อังสตรอม ตามลำดับ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากรูพรุนที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะเป็นการรวมตัวกันของอนุภาค निकเกลออกไซด์

เมื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันตั้งแต่ 3 ถึง 7 โมลาร์ พบว่าลักษณะของไอโซเทิร์มเป็นแบบชนิด IV(a) ที่ระบุว่า มีรูพรุนขนาดกลาง และยังมีกลไกการดูดซับที่พิจารณาจากลักษณะของ hysteresis loop เป็นแบบ H2(b) ซึ่งระบุว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นตั้งแต่ 3 ถึง 7 โมลาร์ประกอบไปด้วยรูพรุนลักษณะที่มีปากแคบ [58] นอกจากนี้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จาก 3 ถึง 7 โมลาร์ พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก 321.7 ไป 268.4 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนลดลงจาก 0.339 ไป 0.262 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกันในช่วง 52.4 ถึง 53.6 อังสตรอม เพราะความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อการก่อเจล กล่าวคือการเตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำจะทำให้การก่อเจลช้ากว่า และส่งผลให้การสร้างโครงข่ายของอะลูมินาเกิดได้มากขึ้น

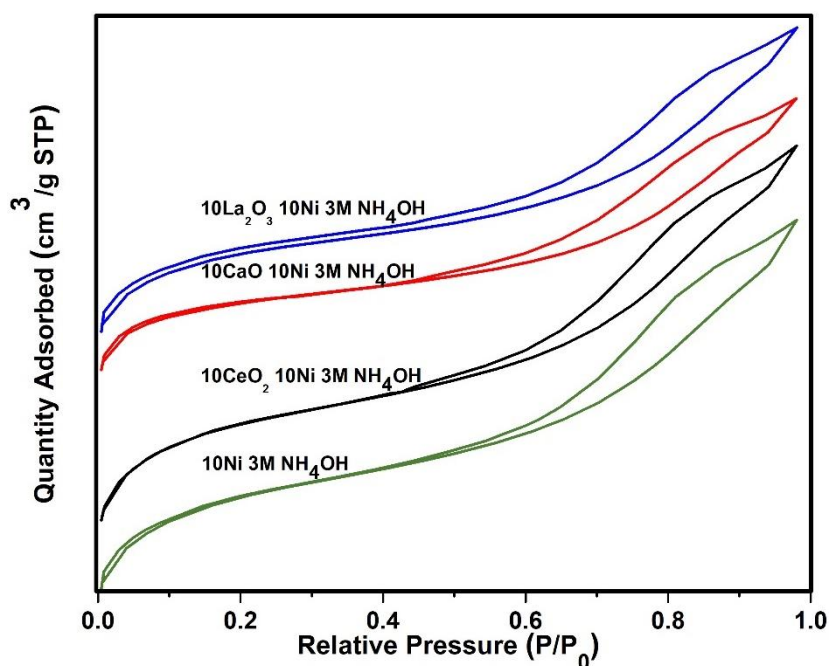
นอกจากนี้เมื่อศึกษาผลของตัวแปรปริมาณโลหะ निकเกลตั้งแต่ร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเข้มข้น 7 โมลาร์ พบว่าเกิดเป็นลักษณะของไอโซเทิร์มชนิดที่ IV(a) ที่ระบุว่า มีรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งมีกลไกการดูดซับที่พิจารณาจากลักษณะของ hysteresis loop เป็นแบบ H2(b) ซึ่งระบุว่าวัสดุนี้ประกอบไปด้วยกลไกการดูดซับของรูพรุนลักษณะที่มีปากแคบ [58] นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยเมื่อโหนด निकเกลตั้งแต่ร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับชนิดที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์มีค่าอยู่ในช่วง 268.4 ถึง 332.8 ตารางเมตรต่อกรัม, 0.262 ถึง 0.437 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 46.1 ถึง 56.7 อังสตรอม ตามลำดับ

จากการศึกษาผลของตัวแปรการเติมตัวสนับสนุนลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ซึ่งได้แก่ ซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แสดงในรูป 4.7 พบว่าเกิดเป็นลักษณะของไอโซเทิร์มแบบชนิด IV(a) ที่ระบุว่า มีรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งมีกลไกการดูดซับที่พิจารณาจากลักษณะของ hysteresis loop เป็นแบบ H2(b) ซึ่งระบุว่าวัสดุนี้ประกอบไปด้วยกลไกการดูดซับของรูพรุนลักษณะที่มีปากแคบ [59, 60] ที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ,

ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 271.8 ถึง 336.0 ตารางเมตรต่อกรัม, 0.270 ถึง 0.347 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 54.0 ถึง 61.6 อังสตรอม ตามลำดับ



รูป 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก ที่เตรียมบนตัวรองรับในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์ และสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์



รูป 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ของการเติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์

4.1.4 วิเคราะห์องค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน

การศึกษาเพื่อหาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ดังแสดงในตาราง 4.3 พบว่าตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ จะมีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ถึงร้อยละ 56.26 โดยน้ำหนักและมากกว่าตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3, 5 และ 7 โมลาร์ ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนอยู่ในช่วงร้อยละ 9.36 ถึง 11.47 โดยน้ำหนัก จึงสามารถกล่าวได้ว่าตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ มีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นหลัก ส่วนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3, 5 และ 7 โมลาร์ จะประกอบไปด้วยองค์ประกอบของคาร์บอนอยู่บางส่วน สอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิค TGA นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปรากฏร้อยละองค์ประกอบของคาร์บอนที่มากกว่าในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์อีกด้วย และเมื่อเทียบ

ร้อยละองค์ประกอบคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โพลนิคเกิลจะพบว่ามียอดองค์ประกอบที่น้อยกว่าตัวรองรับ นั่นเป็นเพราะในขั้นตอนการเคลือบฝังนิคเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะถูกเผาที่อุณหภูมิสูง 400 องศาเซลเซียสอีกครั้ง จึงส่งผลให้องค์ประกอบของคาร์บอนถูกออกซิไดส์กับออกซิเจนในอากาศออกไปมากขึ้น และมีแนวโน้มคล้ายกับร้อยละองค์ประกอบของไนโตรเจน ในส่วนของร้อยละองค์ประกอบของไฮโดรเจนจะลดลงเพียงเล็กน้อย สำหรับการโพลนิคเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ แสดงให้เห็นแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นขององค์ประกอบคาร์บอน แต่ร้อยละองค์ประกอบของไนโตรเจนและร้อยละองค์ประกอบของไฮโดรเจนจะมีค่าที่ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก

ตาราง 4.3 ปริมาณร้อยละขององค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนในตัวอย่าง

ชื่อชนิด	น้ำหนัก (มิลลิกรัม)	ร้อยละองค์ประกอบธาตุ		
		C	H	N
Support 3M NH ₄ OH	2.1	11.47	2.27	4.20
Support 5M NH ₄ OH	2.1	9.36	1.82	3.54
Support 7M NH ₄ OH	2.2	10.31	1.91	3.83
Support 7M NaOH	2.3	56.26	2.735	17.405
4 Ni 7M NH ₄ OH	2.7	0.34	1.50	0.11
7 Ni 7M NH ₄ OH	2.2	0.46	1.43	0.14
10 Ni 3M NH ₄ OH	1.9	0.59	1.34	0.27
10 Ni 5M NH ₄ OH	2.1	0.56	1.22	0.22
10 Ni 7M NH ₄ OH	2.5	0.46	1.36	0.21
14 Ni 7M NH ₄ OH	2.5	0.78	2.06	0.19
10 Ni 7M NaOH	2.1	11.2	1.035	6.41

4.1.5 วิเคราะห์ความสามารถการดูดซับด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน

การศึกษาความสามารถการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันแสดงในรูป 4.8 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลาย

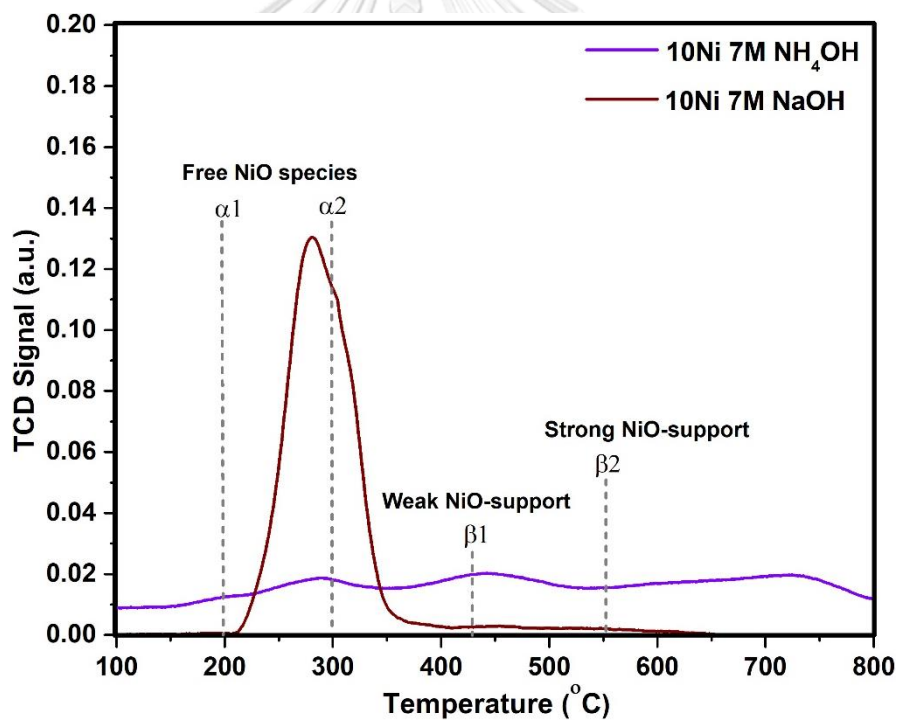
แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ ปรากฏพีคแรกที่มีไหล่พีคที่ช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส โดยสามารถพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของนิกเกิลออกไซด์อิสระบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni^{3+} ไปเป็น Ni^{2+} (α_1), พีคที่สองช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 350 องศาเซลเซียสปรากฏเป็นพีคหลักการถูกรีดิวซ์ของนิกเกิลออกไซด์อิสระชนิด Ni^{2+} ไปเป็น Ni^0 (α_2) [59] พีคที่สามช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียสปรากฏเป็นพีคหลักของนิกเกิลออกไซด์ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับอย่างอ่อน (β_1) และพีคที่สี่ช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 600 องศาเซลเซียสปรากฏเป็นพีคกว้างของนิกเกิลออกไซด์ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับอย่างแข็งแรง (β_2) [61] ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ พบว่าพีคการรีดิวซ์เกิดเพียงพีค α และ β ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองข้างต้น โดยนิกเกิลสร้างอันตรกิริยากับตัวรองรับต่ำจึงจับตัวเป็นกลุ่มของนิกเกิลอิสระอยู่บนพื้นผิวในลักษณะเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ที่ถูกรีดิวซ์ได้ยากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ สังเกตได้จากพีคหลักของพีค α ที่เลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิสูงจากประมาณ 200 ไปเป็น 275 องศาเซลเซียส (α_1) และ 300 ไปเป็น 340 องศาเซลเซียส (α_2)

เมื่อพิจารณาการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จาก 3 ไป 7 โมลาร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน แสดงในรูป 4.9 ได้ส่งผลให้เห็นแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นของพีคหลักการถูกรีดิวซ์ของนิกเกิลออกไซด์อิสระชนิด α_2 อีกทั้งมีแนวโน้มเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิสูงเล็กน้อย ส่วนพีค β_1 มีแนวโน้มที่จะเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิต่ำซึ่งคือพีคหลักของนิกเกิลออกไซด์ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับอย่างอ่อน นอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลในแง่ของการเพิ่มการเกิดเฟส α_2 แต่จะลดการเกิดเฟส β_1

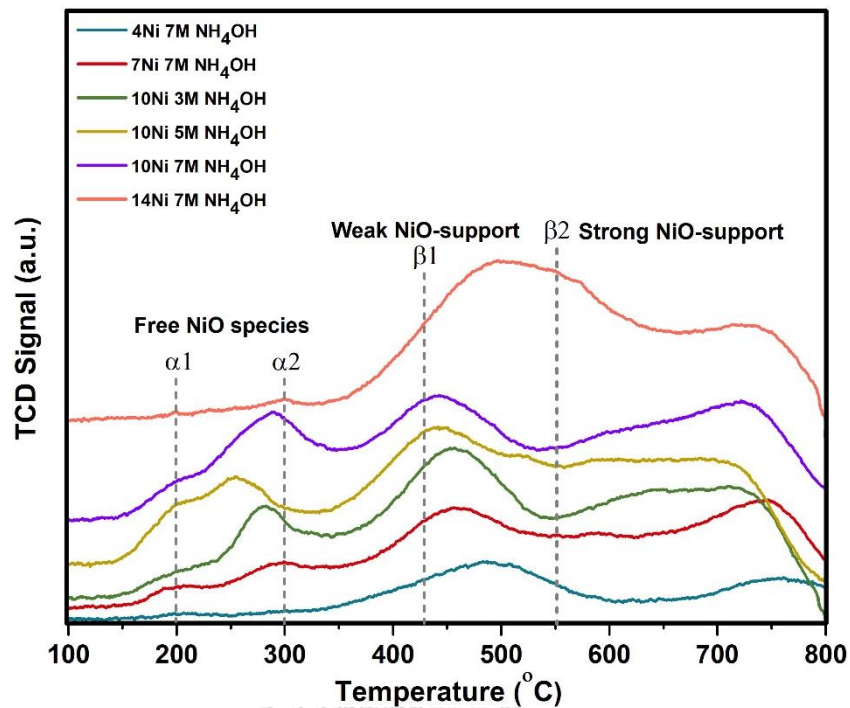
การศึกษาความสามารถการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซานในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ จากรูปจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลตั้งแต่ร้อยละ 4 ถึง 14 จะเห็นสัญญาณของนิกเกิลออกไซด์อิสระบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเพราะมีส่วนของนิกเกิลที่ไม่ทำอันตรกิริยากับตัวรองรับ โดยนิกเกิลออกไซด์อิสระบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni^{3+} ไป Ni^{2+} (α_1) ที่ช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียสมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปเป็นพีคหลักการถูกรีดิวซ์ของนิกเกิลออกไซด์อิสระชนิด Ni^{2+} ไป Ni^0 (α_2) ที่ช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 350 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พีคหลักของนิกเกิลออกไซด์ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับอย่างอ่อน (β_1) ที่ช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียสมีแนวโน้มในทิศทางเพิ่มขึ้นและเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิต่ำ ซึ่งพีคดังกล่าวถูกเปลี่ยนมาจากนิกเกิลออกไซด์ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับอย่างแข็งแรง (β_2) ที่ช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 600 องศา

เซลเซียส แต่การเติมนิกเกิลปริมาณร้อยละ 14 ได้ส่งผลให้พีคเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิสูงขึ้นเกิดเป็นพีคกว้างเนื่องจากนิกเกิลเกิดการรวมตัวกันบนพื้นผิวทำให้การรีดิวซ์เกิดได้ยากขึ้น

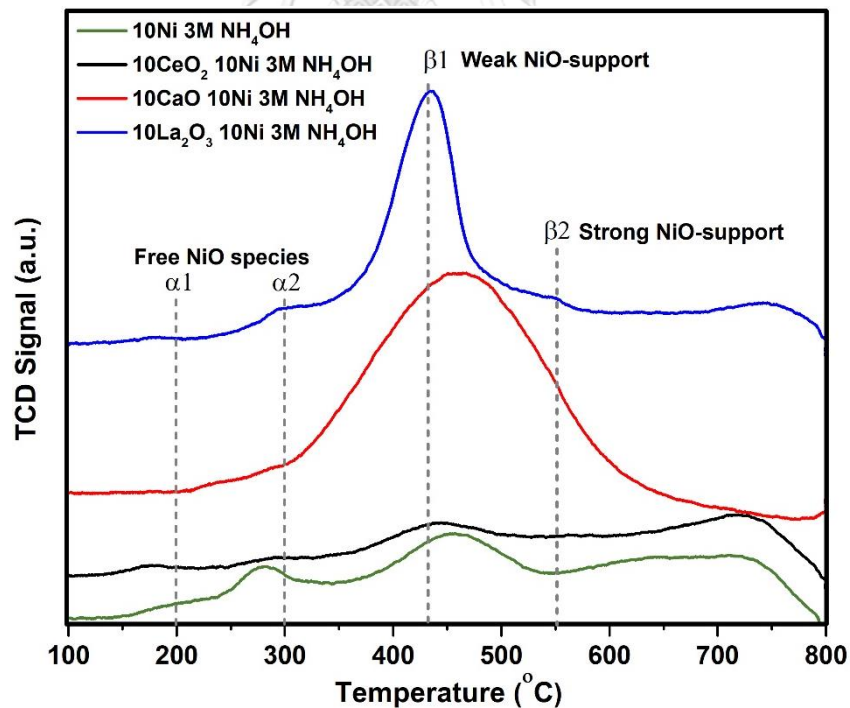
นอกจากนี้ได้ศึกษาความสามารถการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ แสดงในรูป 4.10 จะสังเกตเห็นแนวโน้มความสามารถการถูกรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อเติมตัวสนับสนุนชนิดแลนทานัมออกไซด์ได้ทำให้เกิดเป็นเฟสของนิกเกิลออกไซด์ชนิด α_2 เล็กน้อยแต่เกิดเป็นเฟสของนิกเกิลออกไซด์ชนิด β_1 ที่มากขึ้นซึ่งทำให้การรีดิวซ์เกิดได้ยากขึ้น ส่วนการเติมตัวสนับสนุนแคลเซียมออกไซด์จะเกิดเป็นเฟส β_1 และ β_2 เป็นหลักที่อุณหภูมิการรีดิวซ์สูงขึ้นอีกด้วย



รูป 4.8 ความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลินิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์



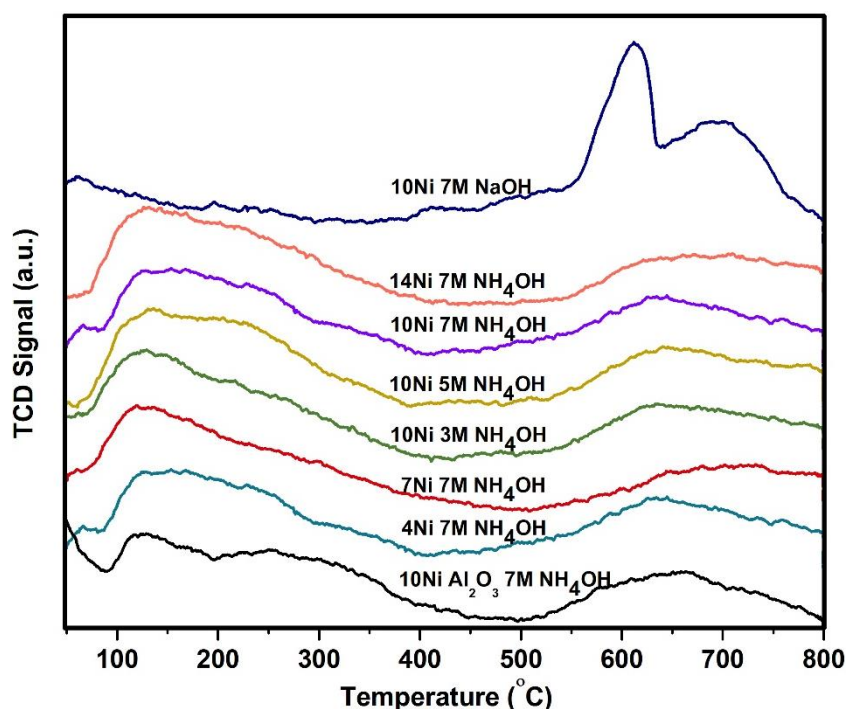
รูป 4.9 ความสามารถการดูดรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลดิกเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์



รูป 4.10 ความสามารถการดูดรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์

4.1.6 วิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคาย ซับ

การวิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์แสดงในรูป 4.11 การวิเคราะห์ด้วยการดูดซับแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงค่อยคายซับที่อุณหภูมิสูงขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ จะแสดงให้เห็นพีคซ้อนทับกันและกว้าง ที่ประมาณช่วงอุณหภูมิต่ำคือ 70 ถึง 200 องศาเซลเซียสซึ่งจะถูกระบุเป็นพีคการคายซับของบริเวณตำแหน่งกรดอ่อนของการคายซับแอมโมเนียบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นกรดแบบบรอนสเตด (Brønsted acid) ของหมู่ไฮดรอกซิล [62] ส่วนประมาณช่วงอุณหภูมิสูงคือ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียสจะเป็นพีคของตำแหน่งกรดปานกลาง [63, 64] ซึ่งเป็นอันตรกิริยาทางเคมีระหว่างแก๊สแอมโมเนียกับกรดลิวอิส (Lewis acid) ของอะลูมิเนียมอะตอมบนอะลูมินา และช่วงอุณหภูมิ 550 ถึง 750 องศาเซลเซียสที่ถูกระบุว่าเป็นของตำแหน่งกรดแก่ [65, 66] นอกจากนี้ยังปรากฏแนวโน้มความเป็นกรดเดียวกันกับของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโคซานในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ รวมถึงของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโคซาน ที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จากความเข้มข้น 3 ไป 7 โมลาร์อีกด้วย ซึ่งลักษณะของกราฟที่มีรูปแบบและความเข้มที่คล้ายกันแสดงให้เห็นถึงสภาพแวดล้อมความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันอีกด้วย อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาโพลดนิคเกิลร้อยละ 10 บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์ได้แสดงสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างออกไปโดยสิ้นเชิงที่ช่วงอุณหภูมิ 550 ถึง 650 องศาเซลเซียสซึ่งค่อนข้างมีค่าสัญญาณสูง และ 650 ถึง 750 องศาเซลเซียสโดยปรากฏพีคของกรดแก่



รูป 4.11 ความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลิดนิกเกิลร้อยละ 4 ถึง 14 บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์

4.2 การทดสอบความสามารถเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาได้ถูกนำมาศึกษาปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ชั่วโมงภายใต้ภาวะบรรยากาศ โดยเริ่มจากการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิว รวมถึงรีดิวซ์โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้โลหะตัวรองรับนิกเกิลออกไซด์เกิดการรีดิวซ์เป็นโลหะนิกเกิล แล้วไฮโดรเจนจึงจะดูดซับบนนิกเกิลอย่างทั่วถึงในลักษณะเป็นแหล่งกักเก็บไฮโดรเจน (hydrogen reservoir) และให้มีไฮโดรเจนกระจายบนพื้นผิวครอบคลุมเตรียมพร้อมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีการรายงานว่าสามารถช่วยเพิ่มความสามารถเกิดปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนิกเกิลบนตัวรองรับชนิดซิลิกา [67, 68] ในปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ แบบเชื่อมโยง (associative) และแบบแตกแยก (dissociative)

หลังจากปรับอุณหภูมิในขั้นตอนการให้ความร้อนไปที่ 200 องศาเซลเซียส ก็จะเริ่มเปิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีอัตราส่วน H_2/CO_2 เท่ากับ 4:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เท่ากับปริมาณสารสัมพันธ์ในปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ให้คงที่ อีกทั้งยังคงระดับความดันและอัตราการไหลของแก๊ส (gas hourly space velocity, GHSV) จากนั้นศึกษาปฏิกิริยาในภาวะบรรยากาศที่ช่วง

อุณหภูมิ 200 ถึง 450 องศาเซลเซียส จากผลการศึกษาความสามารถการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปริมาณร้อยละ 4 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3, 5 และ 7 โมลาร์และตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ แสดงไว้ในรูป 4.12 ถึง 4.15 พบว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ค่อย ๆ เพิ่มจากประมาณต่ำกว่าร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสไปค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณร้อยละ 80 ที่ช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส แล้วจึงเริ่มลดลงและสิ้นสุดที่อุณหภูมิการศึกษา 450 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จะเข้าสู่การคงที่ที่ประมาณร้อยละ 60 ถึง 70 เช่นเดียวกันกับแนวโน้มของค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนมีค่าสูงที่ใกล้เคียงกันในช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นไปจนถึงประมาณ 375 องศาเซลเซียสแล้วค่อย ๆ ลดลงและเข้าสู่ภาวะคงที่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป เนื่องจากการเลือกเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟท์ของคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำ จึงส่งผลให้การเลือกเกิดมีเทนต่ำลง นอกจากผลจากอุณหภูมิแล้วยังมีผลของพารามิเตอร์อื่น ๆ อีกด้วย สามารถอธิบายได้ดังนี้

4.2.1 ผลของชนิดของเบสในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับ

เมื่อเทียบปริมาณการเติมนิกเกิลเท่ากันที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ แสดงในรูป 4.12 จะเห็นได้ว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจากประมาณร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส กลายเป็นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ จะมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าคือร้อยละ 69.5 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และมีค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนที่ประมาณร้อยละ 97.4 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ แสดงค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำกว่าและเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิสูงมีค่าร้อยละ 65.4 ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส โดยมีค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนในช่วงต้นต่ำประมาณร้อยละ 56.4 แล้วค่อยเพิ่มขึ้นไปเป็น 94.0 ในภายหลัง เนื่องจากการมีพื้นที่ผิวจำเพาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาน้อยจึงส่งผลต่อความถี่การชนของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยลง และจำเป็นต้องใช้พลังงานที่มากพอเพื่อเอาชนะพลังงานกัมมันต์ (activation energy) ซึ่งมีค่าประมาณ 77.1 กิโลจูลต่อโมล [69] อ้างอิงจากผลค่าพื้นที่ผิวจากเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน ($10 \text{ Ni } 7\text{M } \text{NH}_4\text{OH} = 268.49$ ตารางเมตรต่อกรัม, $10 \text{ Ni } 7\text{M } \text{NaOH} = 89.5$ ตารางเมตรต่อกรัม) หลังจากนั้นจึงเริ่มเห็นแนวโน้มทั้งค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จากค่าการ

เปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่มีค่าสูงกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จึงถูกเลือกไปศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ในลำดับถัดไป

4.2.2 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิล

นอกจากนี้ได้ศึกษาการไหลด้นิกเกิลปริมาณร้อยละ 0 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ แสดงในรูป 4.13 จะเห็นว่าเมื่อไม่เติมนิกเกิลลงบนตัวรองรับ (ร้อยละ 0 โดยน้ำหนัก) จะเป็นผลให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าต่ำและไม่ได้เกิดเป็นมีเทนซึ่งสังเกตได้จากค่าการเลือกเกิดมีเทนร้อยละ 0 แต่เปลี่ยนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยจะสังเกตเห็นว่านิกเกิลเป็นตัวช่วยหลักสำหรับการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำหน้าที่ในการจับไฮโดรเจนเอาไว้เพื่อใช้เป็นแหล่งไฮโดรเจนให้แก่ปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มเพิ่มขึ้นจากประมาณร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แล้วเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน สำหรับการไหลด้นิกเกิลปริมาณจากร้อยละ 4 ถึง 10 โดยน้ำหนัก มีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 61.4 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส, ร้อยละ 58.8 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และร้อยละ 69.5 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อีกทั้งมีแนวโน้มค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนไปในทิศทางเดียวกันอีกด้วย เป็นเพราะว่าการเพิ่มปริมาณนิกเกิลจะเป็นการเพิ่มตำแหน่งของตัวว่างไว้ให้ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นซึ่งสามารถสังเกตได้จากผลจากเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันซึ่งเป็นแนวโน้มที่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมนิกเกิลตั้งแต่อ้อยละ 4 ถึง 10 โดยน้ำหนัก พิก α_2 จะมีความเข้มข้นลดลงในขณะที่พิก β_1 มีความเข้มข้นมากขึ้นจนมีระดับความสูงพิกที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลไปถึงร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก กลับทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงไปเป็นร้อยละ 67.8 ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส นั่นเป็นเพราะว่าโลหะนิกเกิลเกิดการจับกลุ่มและรวมตัวกันเป็นกลุ่มของนิกเกิลที่ว่างไว้ที่อุณหภูมิสูงกว่า จึงสามารถกล่าวได้ว่าการมีนิกเกิลอิสระเพื่อทำหน้าที่จับกับไฮโดรเจนแล้วอยู่ใกล้กับตัวรองรับในระยะที่เพียงพอต่อการเกิดอันตรกิริยาที่เป็นแรงอ่อน จะส่งผลให้เกิดเฟสที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นระดับการไหลด้นิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะถูกเลือกเพื่อใช้ในการศึกษาในลำดับถัดไป

4.2.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับ

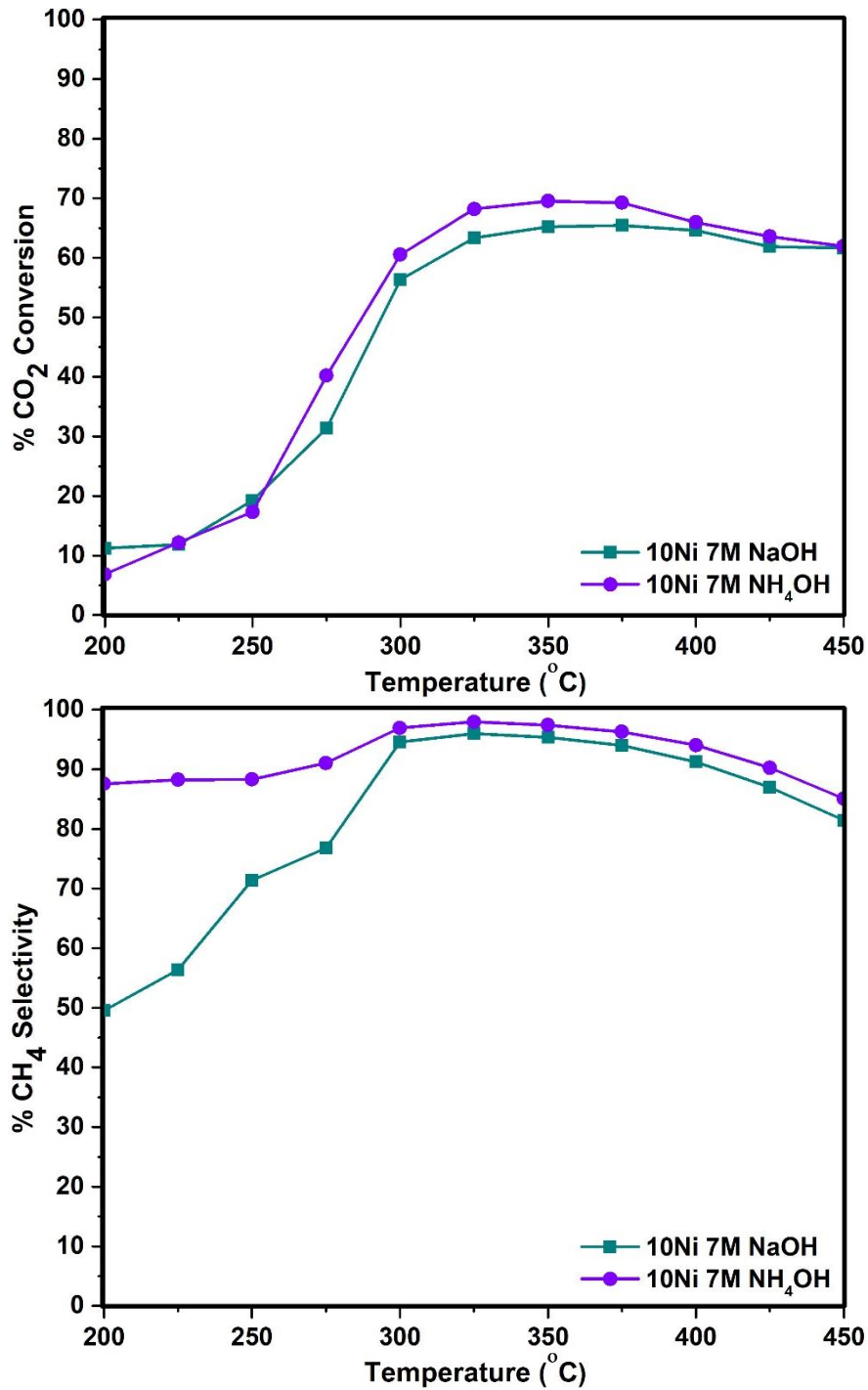
การศึกษาตัวแปรการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จาก 3 ไป 7 โมลาร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดย

แม่แบบโคโตซานที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แสดงในรูป 4.14 จะพบว่าการลดความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จาก 7 ไป 3 โมลาร์ ส่งผลต่อแนวโน้มค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่ามากขึ้น โดยค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจากประมาณร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ไปเป็นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 300 ถึง 325 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 ถึง 7 โมลาร์ จะมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดประมาณร้อยละ 83.5 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส, ร้อยละ 75.8 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และร้อยละ 69.5 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนที่ค่อนข้างสูงมากกว่าร้อยละ 88.0 เป็นเพราะว่าการเตรียมตัวรองรับในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำจะทำให้เริ่มก่อตัวของเจลบริเวณภายนอกที่สัมผัสกับสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์อย่างช้า ๆ แล้วจึงสร้างโครงข่ายสามมิติเข้าไปภายในเกิดเป็นโครงข่ายขนาดใหญ่ของตัวรองรับ [70] ส่งผลให้ตัวรองรับที่เตรียมได้มีความเป็นรูพรุนสูง โดยมีหลักฐานจากผลของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นเมื่อลดความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จาก 7 ไป 3 โมลาร์ ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ 379.2 ไป 428.1 ตารางเมตรต่อกรัม ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการใช้ตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์เป็นภาวะที่สามารถเตรียมได้ดีที่สุด ด้วยเหตุนี้จึงถูกเลือกที่จะศึกษาผลตัวแปรในลำดับถัดไป

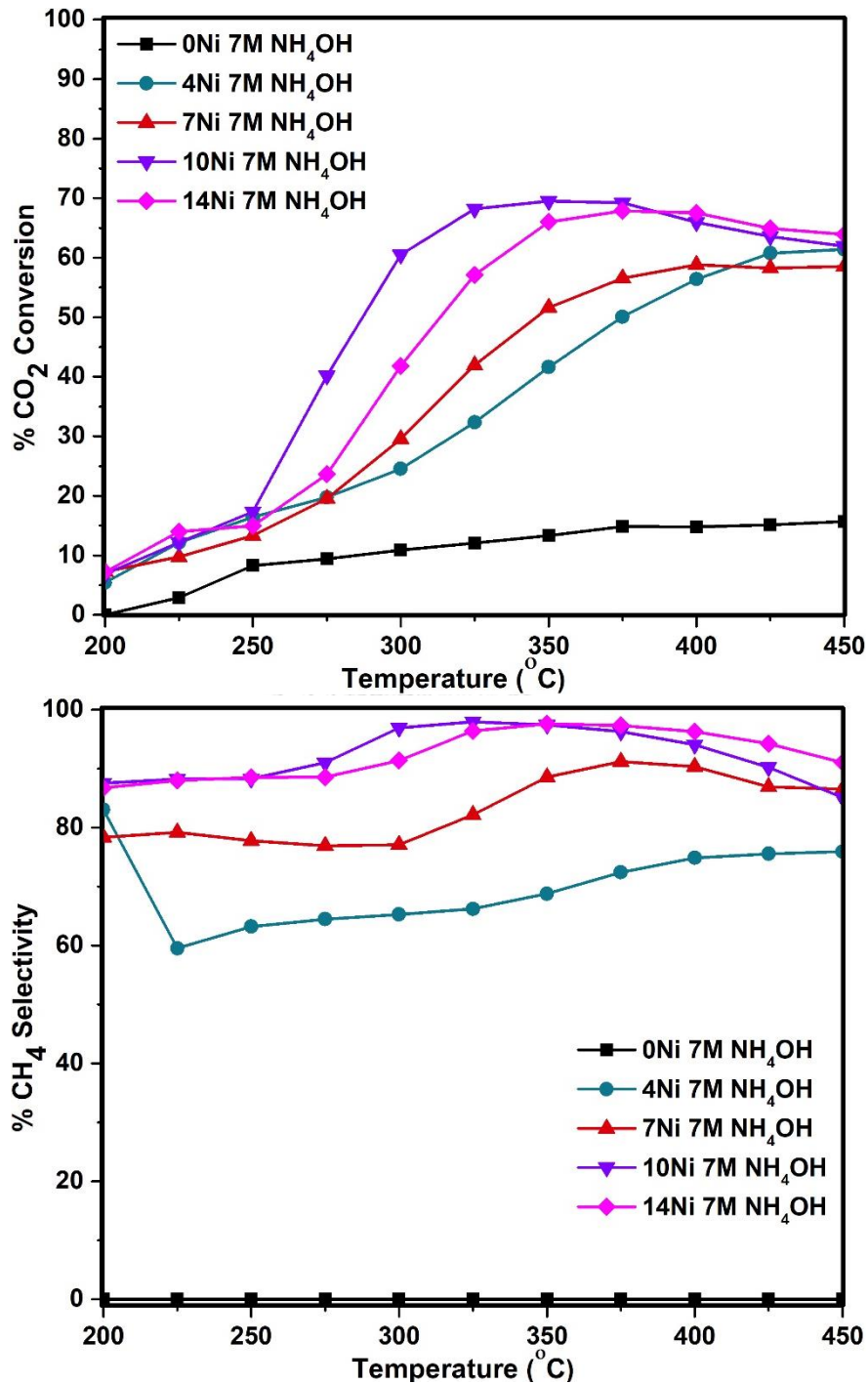
4.2.4 ผลของชนิดและปริมาณการเติมตัวสนับสนุน

นอกจากนี้ศึกษาผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยโพลดิกเกิล ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักที่ไม่เติมตัวสนับสนุน บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์ แสดงในรูป 4.15 จะเห็นว่าเมื่อเติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์ เป็นผลให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่ไม่ได้เติมตัวสนับสนุน แต่หากเติมตัวสนับสนุนชนิดแคลเซียมออกไซด์กลับทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงและเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิสูง ซึ่งค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัม มีค่าสูงสุดร้อยละ 86.7 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส, ร้อยละ 69.5 ที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส และร้อยละ 82.5 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส และมีค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงถึงร้อยละ 100, 99 และ 99.2 ตามลำดับ การเติมตัวสนับสนุนเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยา แต่ด้วยลักษณะโดยธรรมชาติของสารที่ต่างกันจึงทำให้ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาในด้านที่ต่างกันและส่งผลโดยตรงต่อปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ การเติมตัวสนับสนุนชนิดแคลเซียมออกไซด์แสดงให้เห็นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำที่สุด โดยเริ่มต้นจากร้อยละ

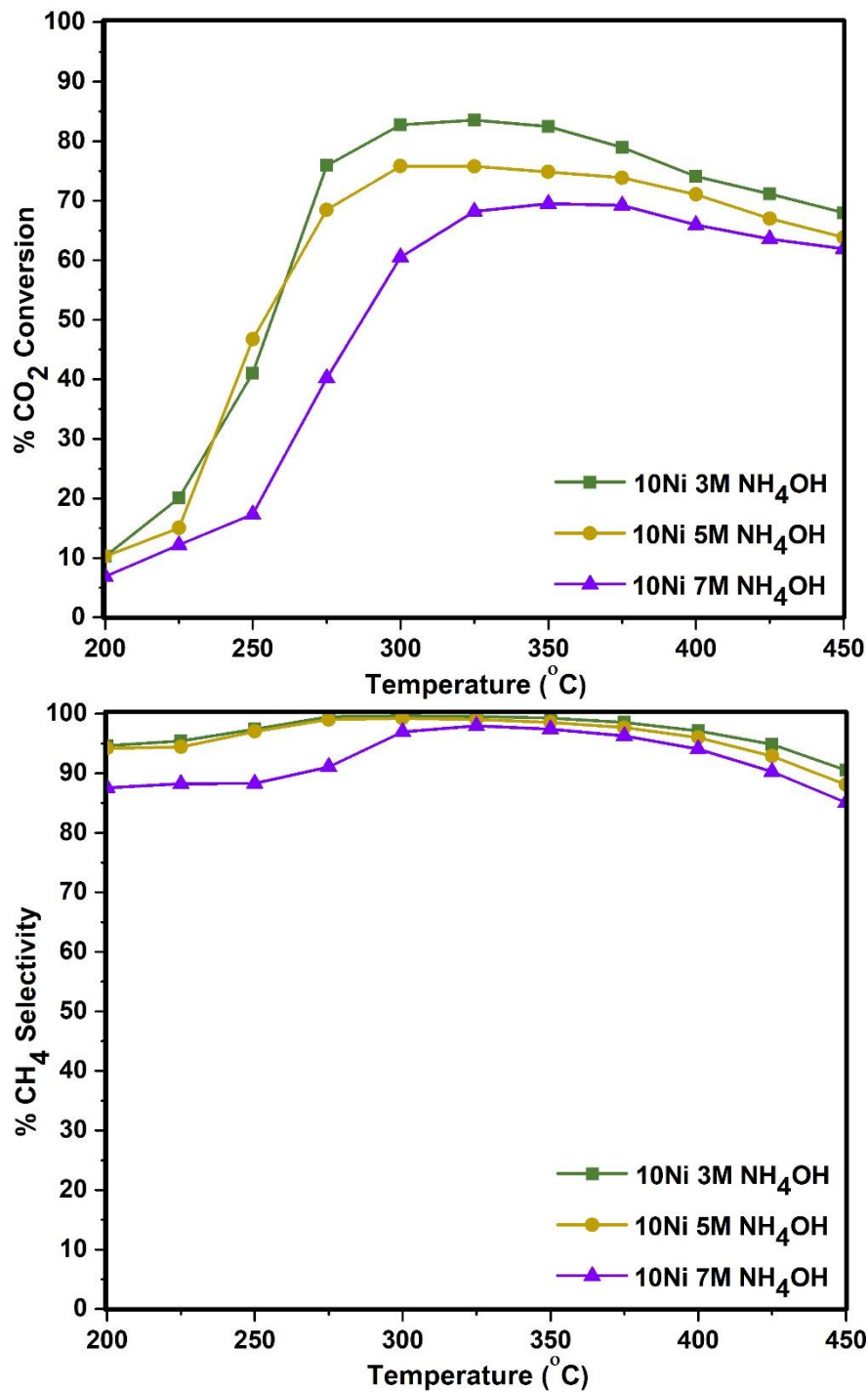
4.7 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนไปมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 69.5 ที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ซึ่งแคลเซียมออกไซด์จะมีบทบาทในการสนับสนุนให้คาร์บอนไดออกไซด์จับที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี [71] แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีแนวโน้มที่ทำให้เกิดเฟส निकเกิลออกไซด์ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับอย่างอ่อน (β_1) ร่วมกับอันตรกิริยากับตัวรองรับอย่างแข็งแรง (β_2) ที่มีปริมาณมาก อ้างอิงจากความสามารถการถูกรีดิวซ์เป็นผลให้ต้องใช้อุณหภูมิการกระตุ้นปฏิกิริยาที่สูงขึ้น สำหรับการเติมตัวสนับสนุนชนิดแลนทานัมออกไซด์ปรากฏให้เห็นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าไม่เติมตัวสนับสนุนในตอนช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะพบว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ใกล้เคียงกันกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่เติมตัวสนับสนุน โดยเริ่มต้นจากร้อยละ 6.8 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงเพิ่มขึ้นจนไปมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 82.5 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส โดยการเติมตัวสนับสนุนชนิดแลนทานัมออกไซด์ได้สนับสนุนในแง่ของการส่งเสริมให้คาร์บอนไดออกไซด์จับที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น [37] แต่หากเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมเตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์พบว่าเฟสของนิกเกิลออกไซด์ชนิด α_2 มีแนวโน้มที่ลดลงเปลี่ยนไปเป็น β_1 ที่รีดิวซ์ยากขึ้นจึงเป็นผลให้ไม่ได้ส่งเสริมให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่สำหรับการเติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์แสดงให้เห็นถึงความสามารถการเกิดปฏิกิริยาที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่เติมตัวสนับสนุน พบว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ได้เริ่มต้นจากร้อยละ 10.8 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงเพิ่มขึ้นจนไปมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 86.7 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส เป็นเพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีพื้นที่ผิว 336.0 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีความมากกว่าการเติมตัวสนับสนุนชนิดแคลเซียมออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์ (271.8 ตารางเมตรต่อกรัม และ 280.7 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ) จึงได้ส่งเสริมให้ความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันสูงกว่าชนิดอื่นนั่นเอง นอกจากนี้ความสามารถการถูกรีดิวซ์จากเฟสของนิกเกิลออกไซด์ชนิด α_2 ที่ใกล้เคียงกับเฟส β_1 จึงสามารถถูกรีดิวซ์และทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับการไม่เติมตัวสนับสนุน



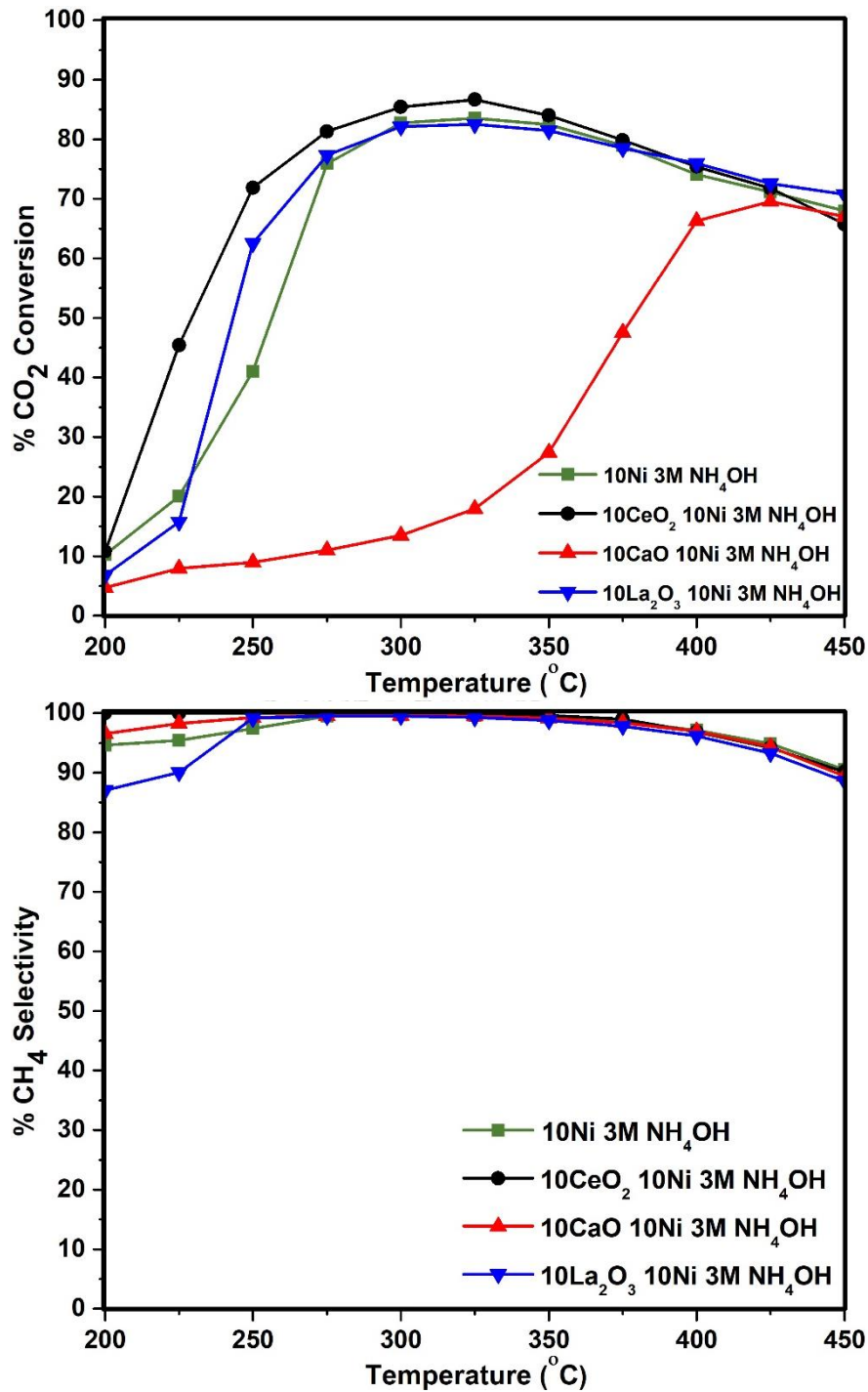
รูป 4.12 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์



รูป 4.13 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปริมาณร้อยละ 0 ถึง 14 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์



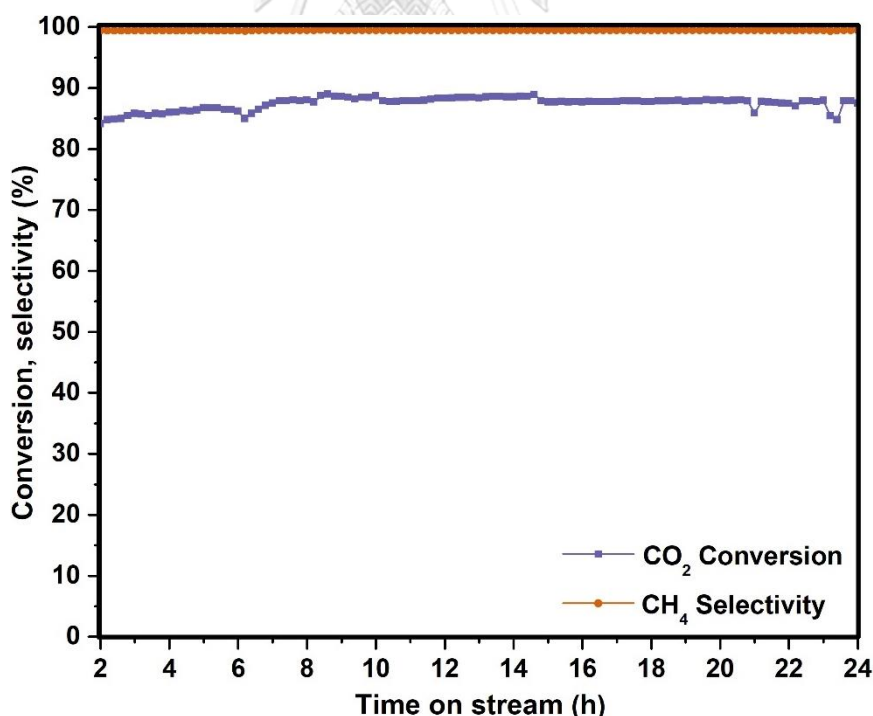
รูป 4.14 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3, 5, 7 โมลาร์



รูป 4.15 (บน) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ล่าง) ค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์

4.2.4 ผลของความเสถียรเมื่อถูกใช้ในปฏิกิริยาเป็นเวลานาน

การศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ศึกษาภายใต้ภาวะที่ใช้ในการทดสอบความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิการทดสอบ 325 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ควบคุมให้อัตราส่วน H_2/CO_2 เท่ากับ 4:1 ภายใต้ภาวะบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เติมตัวสนับสนุนซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ผลการทดลองจากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีจะถูกเก็บข้อมูล 120 ครั้งในทุก ๆ 12 นาที แล้วแสดงออกมาในรูปแบบค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนแสดงในรูป 4.16 จะเห็นได้ว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ภายหลังการเข้าสู่สมดุลสูงถึงประมาณร้อยละ 88.0 ประกอบกับมีค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนที่สูงมากถึงร้อยละ 99.5 ทดลองระยะเวลาการทำปฏิกิริยานาน 24 ชั่วโมง จึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เติมตัวสนับสนุนซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพสูงเหมาะแก่การใช้เพื่อเร่งปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นอย่างดี



รูป 4.16 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าความสามารถเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โพลดนิคเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่ขึ้นรูปในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเตรียมโดยแม่แบบโคโตซาน โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาจะประกอบไปด้วย ชนิดของสารละลายเบสในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับอะลูมินาโดยใช้แม่แบบโคโตซาน, ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับอะลูมินาโดยใช้แม่แบบโคโตซาน, ปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา, การเติมตัวสนับสนุนลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาตัวแปรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 7 โมลาร์ในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับอะลูมินา ปรากฏให้เห็นว่าเมื่อเตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงให้เห็นนิกเกิลออกไซด์บนแกมมาอะลูมินาที่มีความเป็นผลึกต่ำและมีองค์ประกอบคาร์บอนบางส่วน แต่หากเตรียมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะแสดงให้เห็นว่าเป็นนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นหลัก ซึ่งพบว่าความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ดีกว่าในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สำหรับตัวแปรความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ พบว่าความเข้มข้น 3 โมลาร์ได้ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าการเตรียมใน 5 และ 7 โมลาร์ และส่งผลให้ความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันเกิดได้ดีกว่าอีกด้วย นอกจากนี้การโหลดปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมโดยใช้แม่แบบโคโตซานในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเข้มข้น 7 โมลาร์ ได้แสดงให้เห็นความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 69.5 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งดีกว่าการโหลดนิกเกิลที่ร้อยละ 0, 4, 7 และ 14 นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ได้แสดงให้เห็นถึงความสามารถการเกิดปฏิกิริยามีเทนเนชันที่มากกว่าการเติมตัวสนับสนุนชนิดแคลเซียมออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์ พบว่ามีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 86.7 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส อีกทั้งมีค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงถึงร้อยละ 100 และผลของความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ที่เติมตัวสนับสนุนชนิดซีเรียมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ

ละ 10 โดยน้ำหนัก ปรากฏความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการทดสอบ 325 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึงประมาณร้อยละ 88.0 ประกอบกับมีค่าความสามารถการเลือกเกิดมีเทนที่สูงมากถึงร้อยละ 99.5

5.2 ข้อเสนอแนะ

เมื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมโดยแม่แบบโคโตซานเสร็จสิ้นแล้ว ควรเก็บในภาชนะที่ปิดมิดชิดและเก็บให้ห่างจากความชื้นรวมถึงความร้อน เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนทางกายภาพ, เคมี และจากเชื้อจุลินทรีย์ จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงคุณภาพและไม่เสื่อมสภาพภายในเวลาอันรวดเร็ว



บรรณานุกรม

- [1] M.R. Hannah Ritchie, CO₂ and Greenhouse Gas Emissions, 2017. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions#citation>. (Accessed 5 August 2020).
- [2] สำนักงานนโยบายและแผนการขนส่งและจราจร, แผนปฏิบัติการลดก๊าซเรือนกระจกของประเทศ ปี พ.ศ. 2564 – 2573 สาขาคมนาคมขนส่ง, 2017. <http://www.otp.go.th/index.php/post/view?id=3111>. (Accessed 2 November 2019).
- [3] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts, *Catalysis Today* 293-294 (2017) 89-96.
- [4] J. Yang Lim, J. McGregor, A.J. Sederman, J.S. Dennis, Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor, *Chemical Engineering Science* 141 (2016) 28-45.
- [5] S. Roy, A. Cherevotan, S.C. Peter, Thermochemical CO₂ Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges, *ACS Energy Letters* 3 (8) (2018) 1938-1966.
- [6] Á.B. Sifontes, R.S. Del Toro, E. Ávila, E. Cañizales, G. Lovera, L. Cubillán, V. González, A. Mónaco, J.L. Brito, Chitosan templated synthesis of strontium-iron-oxygen nanocrystalline system, *Ceramics International* 41 (10, Part A) (2015) 13250-13256.
- [7] P. Salvetr, A. Skolakova, C. Hudrisier, P. Novak, D. Vojtech, Reactive Sintering Mechanism and Phase Formation in Ni-Ti-Al Powder Mixture During Heating, *Materials (Basel)* 11 (5) (2018).
- [8] Sigma-Aldrich, Carbon Dioxide Safety Data Sheet, 2006. <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=TH&language=en&productNumber=295108&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F295108%3Flang%3Den>. (Accessed 31 July 2020).
- [9] M.H.W.N. Jinadasa, K.-J. Jens, L.E. Øi, M. Halstensen, Raman Spectroscopy as an Online Monitoring Tool for CO₂ Capture Process: Demonstration Using a

- Laboratory Rig, Energy Procedia 114 (2017) 1179-1194.
- [10] BYJUS, Hybridization of CO₂ (Carbon Dioxide). <https://byjus.com/jee/hybridization-of-co2/>. (Accessed 30 July 2020).
- [11] K. Azuma, N. Kagi, U. Yanagi, H. Osawa, Effects of low-level inhalation exposure to carbon dioxide in indoor environments: A short review on human health and psychomotor performance, *Environment International* 121 (2018) 51-56.
- [12] M. Classes, Gas Transport. <https://mysciencesquad.weebly.com/d6-gas-transport.html>. (Accessed 31 July 2020).
- [13] R.P. Tuckett, Chapter 1 - The Role of Atmospheric Gases in Global Warming, in: T.M. Letcher (Ed.), *Climate Change*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 3-19.
- [14] H. Akimoto, *Photolysis in the Troposphere*, Atmospheric Reaction Chemistry, Springer Atmospheric Sciences 2014, pp. 73-153.
- [15] H.I. Zeliger, 37 - Toxicology of Global Warming, in: H.I. Zeliger (Ed.), *Human Toxicology of Chemical Mixtures (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2011, pp. 507-519.
- [16] C.i. Context, *Electromagnetic Spectrum*, 2019. <https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/undergraduate/chemistryincontext/interactives/radiation-from-sun/electromagnetic-spectrum.html>. (Accessed 4 August 2020).
- [17] Praxair, *METHANE, COMPRESSED*, 2016.
- [18] T.E.o.E. Britannica, Methane chemical compound. <https://www.britannica.com/science/methane>. (Accessed 4 August 2020).
- [19] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Abate, S. Perathoner, G. Centi, R. Palkovits, Chapter 5 - CO₂ Methanation: Principles and Challenges, in: S. Albonetti, S. Perathoner, E.A. Quadrelli (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2019, pp. 85-103.
- [20] B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation, *Catalysis Science & Technology* 6 (12) (2016) 4048-4058.
- [21] E. Baraj, S. Vagaský, T. Hlinčík, K. Ciahotný, V. Tekáč, Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation, *Chemical Papers* 70 (4) (2016).
- [22] G.J. Hutchings, J.C. Védrine, *Heterogeneous Catalyst Preparation, Basic Principles in Applied Catalysis* 2004, pp. 215-258.

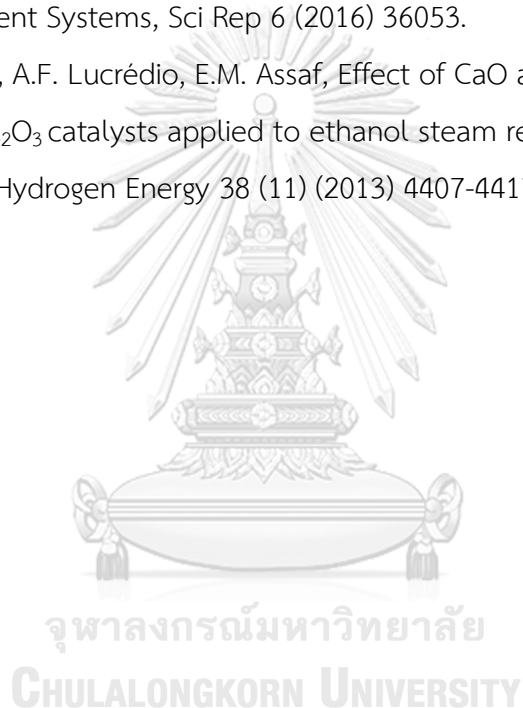
- [23] M.V. Landau, Sol–Gel Process, in: H.K. Gerhard Ertl, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp (Ed.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH 2008, pp. 119-160.
- [24] C.Q. Ye, Sol-Gel Processes of Functional Powders and Films, Chemical Reactions in Inorganic Chemistry 2018.
- [25] N.M. Deraz, The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I.precipitation and impregnation methods, Journal of Industrial and Environmental Chemistry 2 (1) (2018) 19-21.
- [26] E. Marceau, X. Carrier, M. Che, Impregnation and Drying, Synthesis of Solid Catalysts 2009, pp. 59-82.
- [27] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, Catalysis Today 34 (3-4) (1997) 281-305.
- [28] T.A. Gunawan, Modeling and techno-economic evaluation of a CSP/ Fischer-Tropsch fuel production plant, 2016.
- [29] M. Younas, L. Loong Kong, M.J.K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethu pathi, Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂, Energy & Fuels 30 (11) (2016) 8815-8831.
- [30] V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti, A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications, ChemBioEng Reviews 2 (3) (2015) 204-226.
- [31] H.M.I.a.E.M.R.E.-. Zairy, Chitosan as a Biomaterial — Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers, InTech 2015.
- [32] P.R. Sivashankari, M. Prabakaran, Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan, Chitosan Based Biomaterials Volume 12017, pp. 117-133.
- [33] J.D. Pradip Kumar Dutta, V S Tripathi, Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, Journal of Scientific & Industrial Research 63 (2004) 20-31.
- [34] F. Song, Q. Zhong, Y. Yu, M. Shi, Y. Wu, J. Hu, Y. Song, Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method, International Journal of Hydrogen Energy 42 (7) (2017) 4174-4183.
- [35] L. Xu, H. Yang, M. Chen, F. Wang, D. Nie, L. Qi, X. Lian, H. Chen, M. Wu, CO₂ methanation over Ca doped ordered mesoporous Ni-Al composite oxide

- catalysts: The promoting effect of basic modifier, *Journal of CO₂ Utilization* 21 (2017) 200-210.
- [36] J. Guilera, J. del Valle, A. Alarcón, J.A. Díaz, T. Andreu, Metal-oxide promoted Ni/Al₂O₃ as CO₂ methanation micro-size catalysts, *Journal of CO₂ Utilization* 30 (2019) 11-17.
- [37] G. Garbarino, C. Wang, T. Cavattoni, E. Finocchio, P. Riani, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, A study of Ni/La-Al₂O₃ catalysts: A competitive system for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental* 248 (2019) 286-297.
- [38] D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, *Diffraction of Radiation by Crystals (Principles and Experimental Methods)*, *Atomistic Properties of Solids*, Springer 2011, pp. 116-163.
- [39] S. media, X-ray Diffraction Instrument, 2020. <https://serc.carleton.edu/details/images/8416.html>. (Accessed 24 July 2020).
- [40] BRUKER, The D8 ADVANCE Family, 2020. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance.html>. (Accessed 24 July 2020).
- [41] P. Elmer, TGA 8000, 2020. <https://www.perkinelmer.com/product/tga-8000-analyzer-excluding-autosampler-n5320010>. (Accessed 24 July 2020).
- [42] Micromeritics, Accelerated Surface Area and Porosimetry System 2020, 2020. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/ASAP_2020_Brochure_3.pdf. (Accessed 24 July 2020).
- [43] P. Elmer, 2400 CHNS/O Series II System (100V). <https://www.perkinelmer.com/product/2400-chns-o-series-ii-system-100v-n2410650>. (Accessed 24 July 2020).
- [44] G. SCIENTIFIC, Autochem II 2920, 2011. <http://gatscientific.com/product/autochem-ii-2920/>. (Accessed 24 July 2020).
- [45] SHIMADZU, GC-2014, 2020. <https://www.shimadzu.com/an/gc/gc2014.html>. (Accessed 24 July 2020).
- [46] T. Kim, H. Yun, G. Han, J. Lian, J. Ma, X. Duan, L. Zhu, W. Zheng, Preparation of mesoporous ZnAl₂O₄ nanoflakes by ion exchange from a Na-dawsonite parent material in the presence of an ionic liquid, *RSC Advances* 9 (21) (2019) 11894-11900.

- [47] B.R. Goldsmith, B. Peters, J.K. Johnson, B.C. Gates, S.L. Scott, Beyond Ordered Materials: Understanding Catalytic Sites on Amorphous Solids, *ACS Catalysis* 7 (11) (2017) 7543-7557.
- [48] A.B. Siddique, V.P. Singh, A.K. Pramanick, M. Ray, Amorphous carbon dot and chitosan based composites as fluorescent inks and luminescent films, *Materials Chemistry and Physics* 249 (2020).
- [49] S. Sayyar, E. Murray, B.C. Thompson, J. Chung, D.L. Officer, S. Gambhir, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Processable conducting graphene/chitosan hydrogels for tissue engineering, *J Mater Chem B* 3 (3) (2015) 481-490.
- [50] J. Liu, J.-f. Lu, J. Kan, Y.-q. Tang, C.-h. Jin, Preparation, characterization and antioxidant activity of phenolic acids grafted carboxymethyl chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules* 62 (2013) 85-93.
- [51] E.L. Mogilevskaya, T.A. Akopova, A.N. Zelenetskii, A.N. Ozerin, The crystal structure of chitin and chitosan, *Polymer Science Series A* 48 (2) (2006) 116-123.
- [52] F. Feng, Y. Liu, B. Zhao, K. Hu, Characterization of half N-acetylated chitosan powders and films, *Procedia Engineering* 27 (2012) 718-732.
- [53] A.R.P. P, S.J. T, D.L. S, Chitosan stabilized Fe/Ni bimetallic nanoparticles for the removal of cationic and anionic triphenylmethane dyes from water, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 14 (2020).
- [54] A.A. Pathan, K.R. Desai, S. Vajapara, C.P. Bhasin, Conditional Optimization of Solution Combustion Synthesis for Pioneered La₂O₃ Nanostructures to Application as Future CMOS and NVMS Generations, *Advances in Nanoparticles* 07 (01) (2018) 28-35.
- [55] R. Salomão, J. Brandi, Filamentous alumina–chitosan porous structures produced by gelcasting, *Ceramics International* 39 (7) (2013) 7751-7757.
- [56] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (9-10) (2015) 1051-1069.
- [57] K.A. Cychoz, M. Thommes, Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials, *Engineering* 4 (4) (2018) 559-566.

- [58] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials, *Adsorption Science & Technology* 22 (10) (2016) 773-782.
- [59] X. Xu, L. Li, F. Yu, H. Peng, X. Fang, X. Wang, Mesoporous high surface area NiO synthesized with soft templates: Remarkable for catalytic CH₄ deep oxidation, *Molecular Catalysis* 441 (2017) 81-91.
- [60] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik* 82 (7) (2010) 1059-1073.
- [61] X.-m. Yin, X.-m. Xie, X. Wu, X. An, Catalytic performance of nickel immobilized on organically modified montmorillonite in the steam reforming of ethanol for hydrogen production, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 44 (6) (2016) 689-697.
- [62] G. Yun, Q. Guan, W. Li, The synthesis and mechanistic studies of a highly active nickel phosphide catalyst for naphthalene hydrodearomatization, *RSC Advances* 7 (14) (2017) 8677-8687.
- [63] S.M. Pudi, T. Mondal, P. Biswas, S. Biswas, S. Sinha, Conversion of Glycerol into Value-Added Products Over Cu-Ni Catalyst Supported on γ -Al₂O₃ and Activated Carbon, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 12 (1) (2014) 151-162.
- [64] L. Zhang, X. Wang, C. Chen, X. Zou, X. Shang, W. Ding, X. Lu, Investigation of mesoporous NiAl₂O₄/MO_x (M = La, Ce, Ca, Mg)- γ -Al₂O₃ nanocomposites for dry reforming of methane, *RSC Advances* 7 (53) (2017) 33143-33154.
- [65] S. Rahmani, F. Meshkani, M. Rezaei, Preparation of Ni-M (M: La, Co, Ce, and Fe) catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 38 (1) (2019) 118-126.
- [66] M.R. Cesário, B.S. Barros, Y. Zimmermann, C. Courson, D.M.A. Melo, A. Kiennemann, CO₂ Sorption Enhanced Steam Reforming of Methane Using Ni/CaO · Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Catalysts, *Advanced Chemistry Letters* 1 (3) (2013) 292-299.
- [67] M. Zieliński, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon, *Catalysis*

- Communications 6 (12) (2005) 777-783.
- [68] A. G. Boudjahem, M.M. Bettahar, Effect of oxidative pre-treatment on hydrogen spillover for a Ni/SiO₂ catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 426 (2017) 190-197.
- [69] L. Xu, F. Wang, M. Chen, J. Zhang, K. Yuan, L. Wang, K. Wu, G. Xu, W. Chen, CO₂ methanation over a Ni based ordered mesoporous catalyst for the production of synthetic natural gas, RSC Advances 6 (34) (2016) 28489-28499.
- [70] J. Nie, Z. Wang, Q. Hu, Difference between Chitosan Hydrogels via Alkaline and Acidic Solvent Systems, Sci Rep 6 (2016) 36053.
- [71] K.F.M. Elias, A.F. Lucrédio, E.M. Assaf, Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming, International Journal of Hydrogen Energy 38 (11) (2013) 4407-4417.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$= 0.396 \text{ กรัม}$$

จาก $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5%

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5 กรัม ในสาร 100 กรัม

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.396 กรัม ในสาร $(0.396 \times 100) / 98.5$ กรัม

ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จริงเท่ากับ 0.402 กรัม

3.2 นิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก

$$\text{มวลนิกเกิล} = (\text{ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก} \times \text{มวลตัวรองรับ}) / 100$$

$$= (7 \times 2 \text{ กรัม}) / 100$$

$$= 0.14 \text{ กรัม}$$

$$\text{จำนวนโมลนิกเกิล} = \text{มวล} / \text{มวลโมเลกุล}$$

$$= 0.14 \text{ กรัม} / 58.69 \text{ กรัม/โมล}$$

$$= 2.39 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

$$\text{ปริมาณ } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{โมลนิกเกิล} \times \text{มวลโมเลกุล } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$= 2.39 \times 10^{-3} \text{ โมล} \times 290.79 \text{ กรัม/โมล}$$

$$= 0.694 \text{ กรัม}$$

จาก $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5%

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5 กรัม ในสาร 100 กรัม

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.694 กรัม ในสาร $(0.694 \times 100) / 98.5$ กรัม

ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จริงเท่ากับ 0.705 กรัม

3.3 นิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

$$\text{มวลนิกเกิล} = (\text{ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก} \times \text{มวลตัวรองรับ}) / 100$$

$$= (10 \times 2 \text{ กรัม}) / 100$$

$$= 0.20 \text{ กรัม}$$

$$\text{จำนวนโมลนิกเกิล} = \text{มวล} / \text{มวลโมเลกุล}$$

$$= 0.20 \text{ กรัม} / 58.69 \text{ กรัม/โมล}$$

$$= 3.41 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

$$\text{ปริมาณ } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{โมลนิกเกิล} \times \text{มวลโมเลกุล } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$= 3.41 \times 10^{-3} \text{ โมล} \times 290.79 \text{ กรัม/โมล}$$

$$= 0.991 \text{ กรัม}$$

จาก $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5%

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5 กรัม ในสาร 100 กรัม

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.991 กรัม ในสาร $(0.991 \times 100) / 98.5$ กรัม

ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จริงเท่ากับ 1.006 กรัม

3.4 นิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก

$$\begin{aligned} \text{มวลนิกเกิล} &= (\text{ร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก} \times \text{มวลตัวรองรับ}) / 100 \\ &= (14 \times 2 \text{ กรัม}) / 100 \\ &= 0.28 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลนิกเกิล} &= \text{มวล} / \text{มวลโมเลกุล} \\ &= 0.28 \text{ กรัม} / 58.69 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 4.77 \times 10^{-3} \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{โมลนิกเกิล} \times \text{มวลโมเลกุล } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 4.77 \times 10^{-3} \text{ โมล} \times 290.79 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 1.387 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จาก $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5%

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5 กรัม ในสาร 100 กรัม

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.387 กรัม ในสาร $(1.387 \times 100) / 98.5$ กรัม

ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จริงเท่ากับ 1.408 กรัม

3.5 นิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก

$$\begin{aligned} \text{มวลนิกเกิล} &= (\text{ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก} \times \text{มวลตัวรองรับ}) / 100 \\ &= (30 \times 2 \text{ กรัม}) / 100 \\ &= 0.6 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลนิกเกิล} &= \text{มวล} / \text{มวลโมเลกุล} \\ &= 0.6 \text{ กรัม} / 58.69 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 0.010 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{โมลนิกเกิล} \times \text{มวลโมเลกุล } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.010 \text{ โมล} \times 290.79 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 2.973 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จาก $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5%

มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5	กรัม ในสาร	100	กรัม
มีเนื้อสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.973	กรัม ในสาร	$(2.973 \times 100) / 98.5$	กรัม
ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จริงเท่ากับ 3.018 กรัม			

4. ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Cerium nitrate hexahydrate; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MW = 434.23)

ปริมาณตัวรองรับ 2.0 กรัม

ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

$$\begin{aligned} \text{มวลซีเรียมออกไซด์} &= (\text{ปริมาณตัวรองรับ} \times \text{ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก}) / (100 - 20) \\ &= (2.0 \text{ กรัม} \times 10) / 80 \\ &= 0.25 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{มวลซีเรียมออกไซด์} \times \text{มวลโมเลกุล } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \\ &\quad \text{มวลโมเลกุล } \text{CeO}_2 \\ &= 0.25 \text{ กรัม} \times 434.23 \text{ กรัม/โมล} / 172.115 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 0.631 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จาก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5%

มีเนื้อสาร $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98.5	กรัม ในสาร	100	กรัม
มีเนื้อสาร $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.631	กรัม ในสาร	$(0.631 \times 100) / 98.5$	กรัม
ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จริง เท่ากับ 0.641 กรัม			

5. แคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต (Calcium nitrate tetrahydrate; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; MW = 236.15)

ปริมาณตัวรองรับ 2.0 กรัม

แคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

$$\begin{aligned} \text{มวลแคลเซียมออกไซด์} &= (\text{ปริมาณตัวรองรับ} \times \text{ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก}) / (100 - 20) \\ &= (2.0 \text{ กรัม} \times 10) / 80 \\ &= 0.25 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= \text{มวลแคลเซียมออกไซด์} \times \text{มวลโมเลกุล } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \\ &\quad \text{มวลโมเลกุล } \text{CaO} \\ &= 0.25 \text{ กรัม} \times 236.15 \text{ กรัม/โมล} / 56.08 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 1.053 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จาก $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99%

มีเนื้อสาร $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99 กรัม ในสาร 100 กรัม

มีเนื้อสาร $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.053 กรัม ในสาร $(1.053 \times 100) / 99$ กรัม

ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ จริง เท่ากับ 1.064 กรัม

6. แลนทานัมคลอไรด์เฮปตะไฮเดรต (Lanthanum chloride heptahydrate; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

MW = 371.38)

ปริมาณตัวรองรับ 2.0 กรัม

แลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

มวลแลนทานัมออกไซด์ = (ปริมาณตัวรองรับ x ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) / (100 - 20)

$$= (2.0 \text{ กรัม} \times 10) / 80$$

$$= 0.25 \text{ กรัม}$$

ปริมาณ $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

= มวลแลนทานัมออกไซด์ x มวลโมเลกุล $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /
มวลโมเลกุล La_2O_3

$$= 0.25 \text{ กรัม} \times 371.38 \text{ กรัม/โมล} / 325.81 \text{ กรัม/โมล}$$

$$= 0.285 \text{ กรัม}$$

จาก $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99.99%

มีเนื้อสาร $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99 กรัม ในสาร 100 กรัม

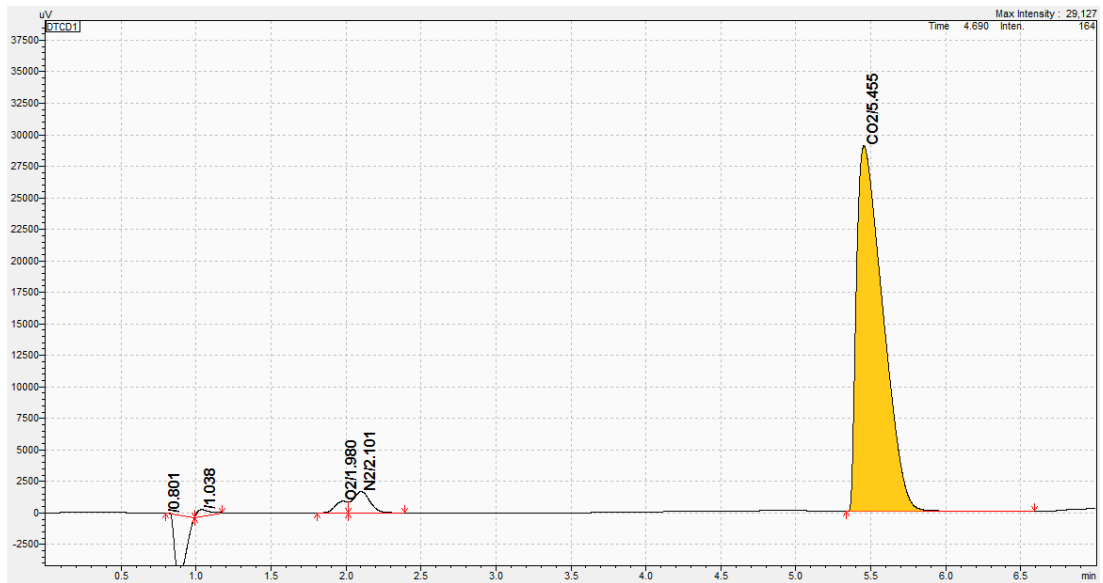
มีเนื้อสาร $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.285 กรัม ในสาร $(0.285 \times 100) / 99.99$ กรัม

ดังนั้น ต้องชั่ง $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ จริง เท่ากับ 0.285 กรัม

7. ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion)

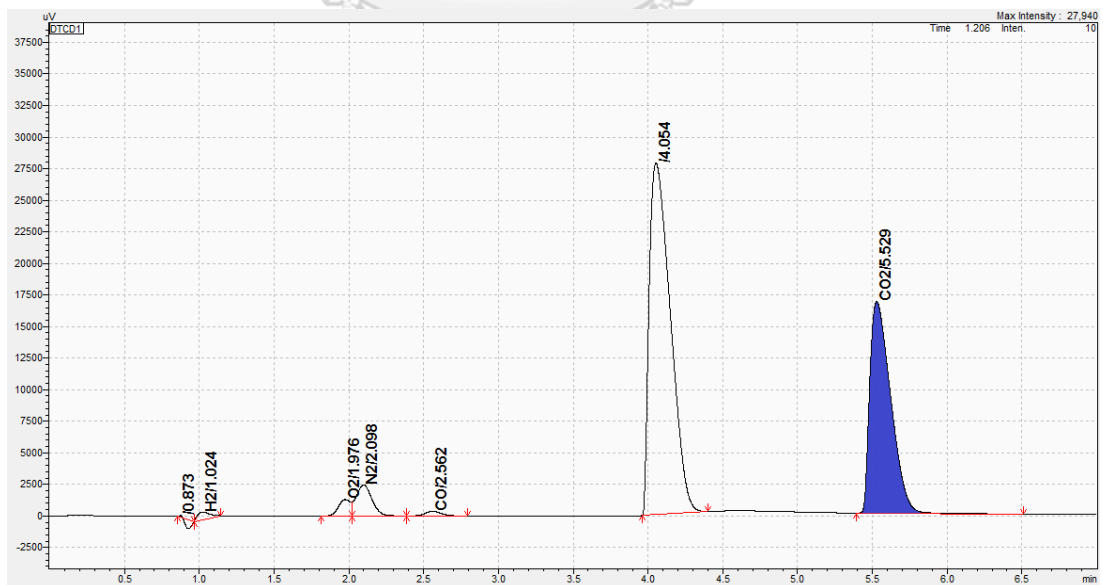
$$\text{CO}_2 \text{ conversion} = \frac{C(\text{CO}_2, \text{in}) - C(\text{CO}_2, \text{out})}{C(\text{CO}_2, \text{in})} \times 100$$

$$C(\text{CO}_2, \text{in}) = \text{พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า} = 351778$$



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Mark	Conc.	Unit	ID#	Name	Area%
1	0.801	-25190	1	M	0				-7.237
2	1.038	3152	551	M	0				0.905
3	1.98	5132	914		0 %			2 O2	1.474
4	2.101	13197	1667	V	0 %			3 N2	3.791
5	5.455	351778	28961		0 %			5 CO2	101.066
Total		348068	32093		0				100

$C(\text{CO}_2, \text{out}) = \text{พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขาออก} = 162668$



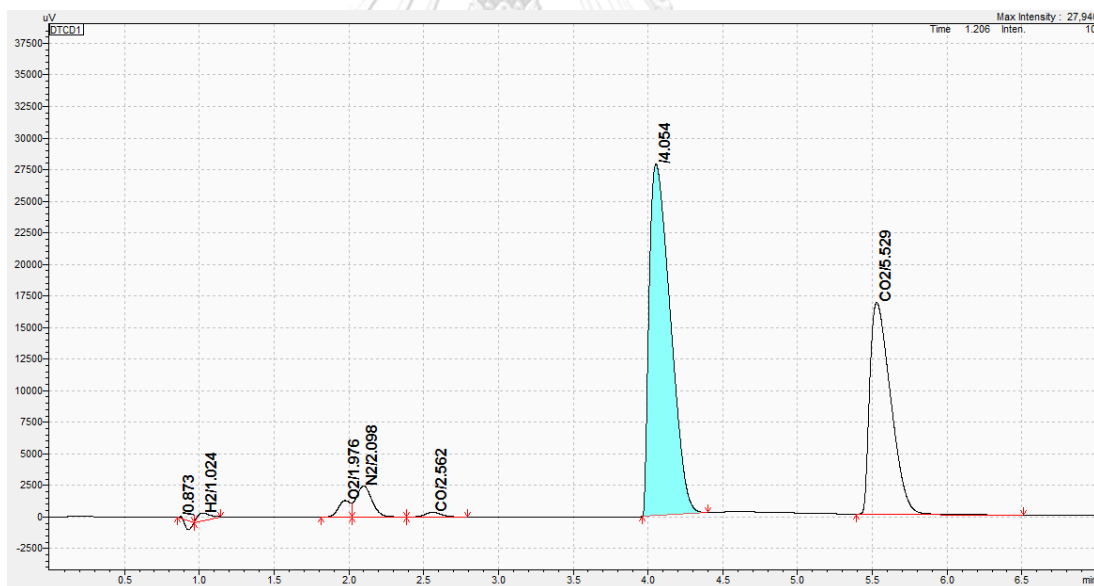
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Mark	Conc.	Unit	ID#	Name	Area%
1	0.873	-1976	74	M	0				-0.425
2	1.024	3487	606	M	0 %			1 H2	0.749
3	1.976	7391	1279		0 %			2 O2	1.588
4	2.098	17688	2437	V	0 %			3 N2	3.8
5	2.562	2653	366	V	0 %			4 CO	0.57
6	4.054	273507	27827		0				58.766
7	5.529	162668	16732		0 %			5 CO2	34.951
Total		465418	49322		0				100

$$\text{CO}_2 \text{ conversion} = (351778 - 162668) \times 100 / 351778 = 53.8\%$$

8. ค่าการเลือกเกินมีเทน (CH₄ selectivity)

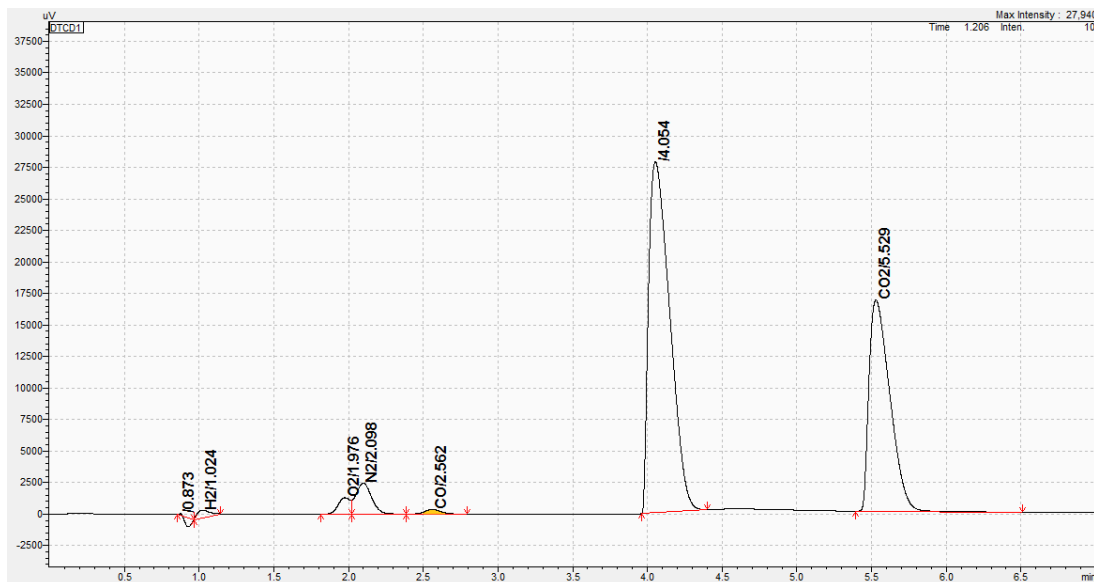
$$\text{ค่าการเลือกเกิดมีเทน (CH}_4 \text{ selectivity)} = \frac{C(\text{CH}_4)}{C(\text{CO}) + C(\text{CH}_4)} \times 100$$

$$C(\text{CH}_4) = \text{พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สมีเทน} = 273507$$



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Mark	Conc.	Unit	ID#	Name	Area%
1	0.873	-1976	74	M	0				-0.425
2	1.024	3487	606	M	0 %			1 H2	0.749
3	1.976	7391	1279		0 %			2 O2	1.588
4	2.098	17688	2437	V	0 %			3 N2	3.8
5	2.562	2653	366	V	0 %			4 CO	0.57
6	4.054	273507	27827		0				58.766
7	5.529	162668	16732		0 %			5 CO2	34.951
Total		465418	49322		0				100

C(CO) = พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ = 2653



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Mark	Conc.	Unit	ID#	Name	Area%
1	0.873	-1976	74	M	0				-0.425
2	1.024	3487	606	M	0 %		1	H2	0.749
3	1.976	7391	1279		0 %		2	O2	1.588
4	2.098	17688	2437	V	0 %		3	N2	3.8
5	2.562	2653	366	V	0 %		4	CO	0.57
6	4.054	273507	27827		0				58.766
7	5.529	162668	16732		0 %		5	CO2	34.951
Total		465418	49322		0				100

CH₄ selectivity = $273507 \times 100 / (273507 + 2653) = 99.0\%$

ภาคผนวก ข

The Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)

1. JCPDS ของสารประกอบแกมมาอะลูมินา (γ -Al₂O₃)Name and formula

Reference code: 00-029-0063

PDF index name: Aluminum Oxide

Empirical formula: Al₂O₃Chemical formula: Al₂O₃Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fd-3m

Space group number: 227

a (Å): 7.9240

b (Å): 7.9240

c (Å): 7.9240

Alpha (degree): 90.0000

Beta (degree): 90.0000

Gamma (degree): 90.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 497.55

Z: 10.90

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Alloy, metal or intermetallic

Cement and Hydration Product

Corrosion

Superconducting Material

Quality: Blank (B)

Comments

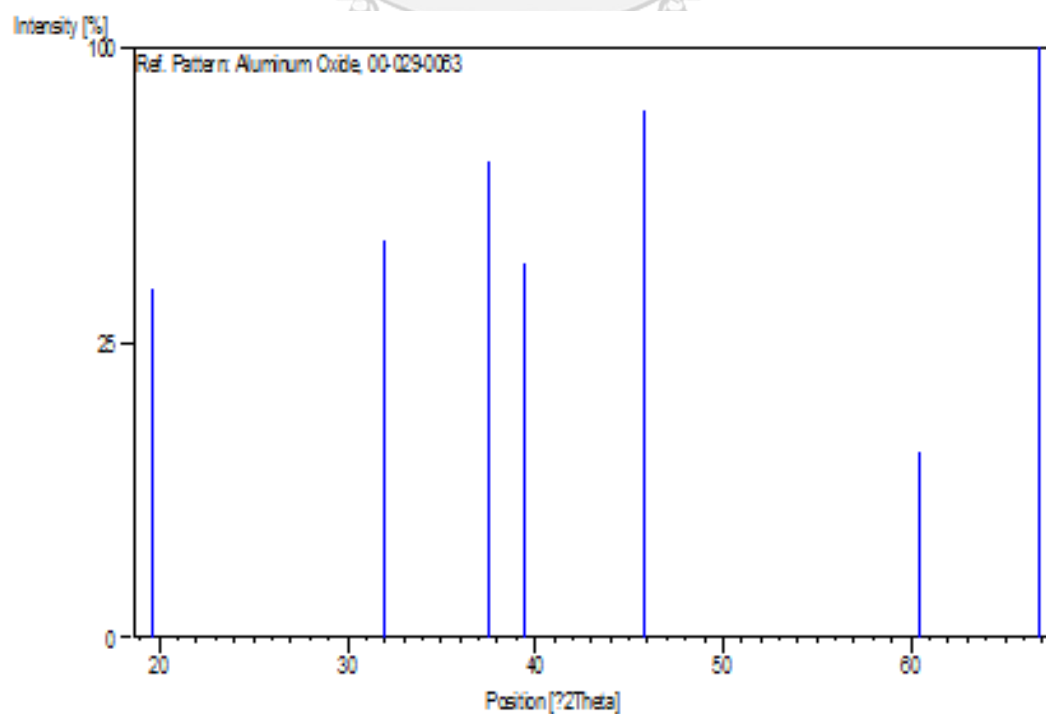
References

Primary reference: Rooksby., X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264, (1951)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.53000	19.581	35.0
2	2	2	0	2.80000	31.937	45.0
3	3	1	1	2.39000	37.604	65.0
4	2	2	2	2.28000	39.492	40.0
5	4	0	0	1.98000	45.790	80.0
6	5	1	1	1.53000	60.459	10.0
7	4	4	0	1.40000	66.763	100.0

Stick Pattern



2. JCPDS ของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO)

Name and formula

Reference code: 00-047-1049
 Mineral name: Bunsenite, syn
 PDF index name: Nickel Oxide
 Empirical formula: NiO
 Chemical formula: NiO

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225
 a (Å): 4.1771
 b (Å): 4.1771
 c (Å): 4.1771
 Alpha (degree): 90.0000
 Beta (degree): 90.0000
 Gamma (degree): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 6.81
 Volume of cell (10⁶ pm³): 72.88
 Z: 4.00
 RIR: 6.15

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Common Phase
 Forensic
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Green

General comments: Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%.

Validated by calculated pattern.

Sample source: Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation.

Sample preparation: Sample annealed for 72 hours at 1100 °C.

Optical data: B=2.27

Additional pattern: To replace 4-835.

References

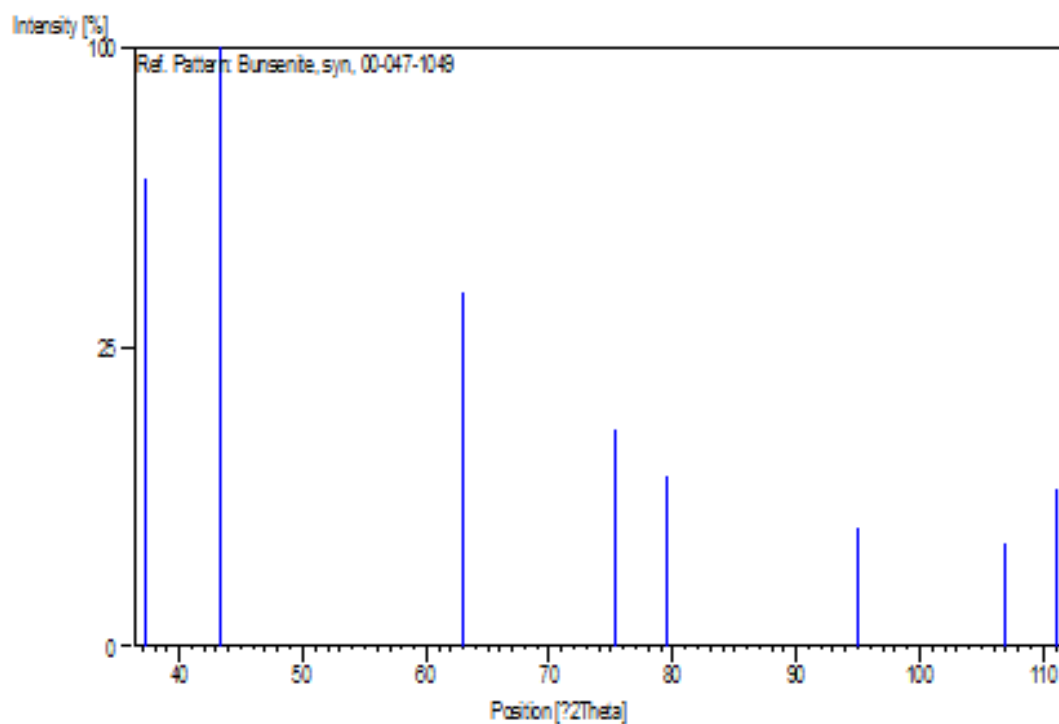
Primary reference: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., ICDD Grant-in-Aid, (1991)

Optical data: Winchell, Winchell., Elements of Optical Mineralogy, 58, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.41200	37.249	61.0
2	2	0	0	2.08900	43.276	100.0
3	2	2	0	1.47680	62.879	35.0
4	3	1	1	1.25940	75.416	13.0
5	2	2	2	1.20580	79.409	8.0
6	4	0	0	1.04430	95.059	4.0
7	3	3	1	0.95830	106.993	3.0
8	4	2	0	0.93400	111.123	7.0

Stick Pattern

3. JCPDS ของสารประกอบแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3)Name and formula

Reference code: 00-004-0856

PDF index name: Lanthanum Oxide

Empirical formula: La_2O_3 Chemical formula: La_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

a (Å): 11.4200

b (Å): 11.4200

c (Å): 11.4200

Alpha (degree): 90.0000

Beta (degree): 90.0000

Gamma (degree): 90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 1489.36

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: see letter of April 1, 1956, from Post.

Temperature: Pattern taken at 450 C.

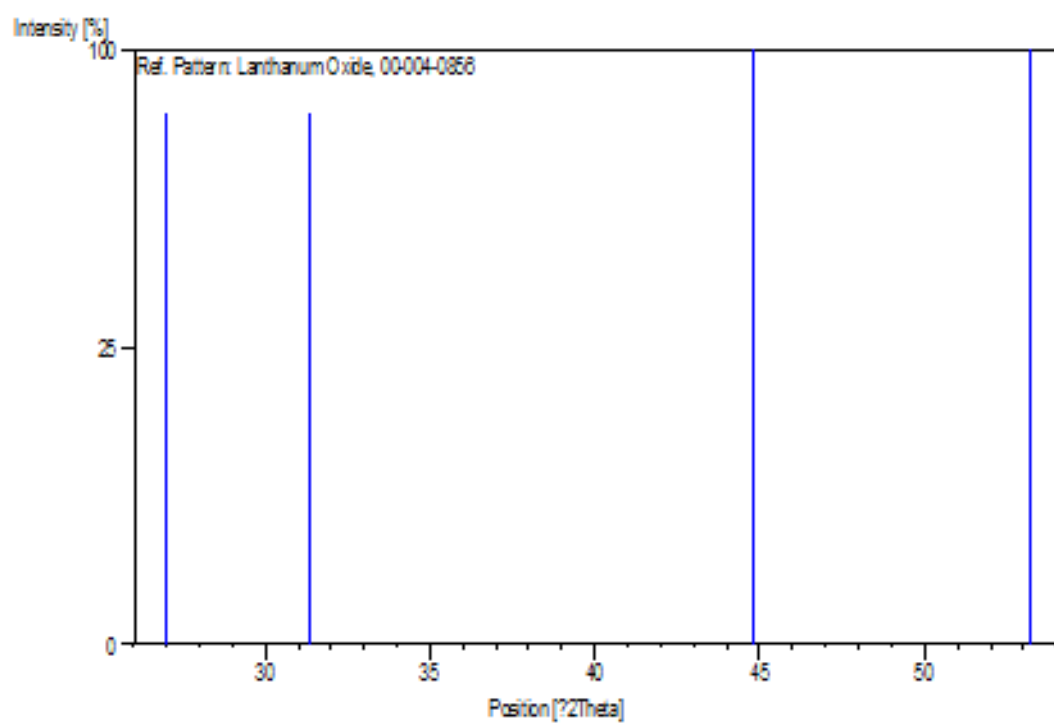
References

Primary reference: Lohberg., Z. Phys. Chem., 28, 402, (1935)

Unit cell: Lohberg., Z. Phys. Chem., 28, 402, (1935)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	2	2	3.30000	26.998	80.0
2	4	0	0	2.85000	31.362	80.0
3	4	4	0	2.02000	44.833	100.0
4	6	2	2	1.72000	53.212	100.0

Stick Pattern

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ณัฐนันท์ แพงจีน
วัน เดือน ปี เกิด	18 ตุลาคม 2538
สถานที่เกิด	น่าน
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต เคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ที่อยู่ปัจจุบัน	127 หมู่ 12 ต.เปือ อ.เขียงกลาง จ.น่าน 55160
ผลงานตีพิมพ์	CO ₂ METHANATION USING NICKEL-BASED CATALYSTS OVER ALUMINA SUPPORT PREPARED BY CHITOSAN TEMPLATE. The 26th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 11th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology. Online by Zoom Application, Chulalongkorn University Bangkok, Thailand July 23rd, 2020