

อิทธิพลมหัศจรรย์ของวัสดุคาร์บอนสำหรับการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสม  
โลหะและวัสดุรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการแคลซิเนชันร่วมกับ  
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

FANTASTIC CARBON MATERIAL FOR METAL/CARBON SUPPORT  
CATALYST REDUCING VIA CALCINATION PROCESS ENHANCED WITH  
HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS



โครงการพิเศษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิทธิพลหัตถ์จารย์ของวัสดุคาร์บอนสำหรับการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสม  
โลหะและวัสดุรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการแคลซิเนชันร่วมกับ  
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน



โครงการพิเศษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst  
reducing via calcination process enhanced with hydrothermal  
carbonization process



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT  
FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING  
IN NANOMATERIAL ENGINEERING  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ อธิพลมหัศจรรย์ของวัสดุคาร์บอนสำหรับการรีดิวซ์ตัวเร่งวิสดุผสมโลหะและวัสดุรองรับคาร์บอน ด้วยกระบวนการแคลซิเนชันร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

Special Project Title Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst reducing via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization process

นักศึกษา นางสาวบัณฑิตา จอมหทัยกุล

รหัสประจำตัว 55110026

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน

ปีการศึกษา 2558

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.วรรณวิสัย วิทยากร	
ดร.กนกทิพย์ บุญยรัตกลิน	
ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูติไพจิตร)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วันที่ 13 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าวิจัยและพัฒนาเท่านั้น ไม่สามารถนำออกเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	อิทธิพลหัตถกรรมของวัสดุคาร์บอนสำหรับการรีดิวซ์ตัวเร่งวัสดุผสมโลหะและวัสดุรองรับคาร์บอน ด้วยกระบวนการแคลซิเนชันร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน
นักศึกษา	นางสาวบัณฑิตา จอมหทัยกุล
รหัสประจำตัว	55110026
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล

## บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโดยทั่วไปจะสังเคราะห์ออกมาในรูปของโลหะออกไซด์เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับที่มีรูพรุน ซึ่งต้องผ่านกระบวนการกำจัดออกซิเจนออกให้โลหะอยู่ในรูปของโลหะอิสระก่อนจะสามารถนำไปเร่งปฏิกิริยาได้ ทำให้มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ยุ่งยาก ใช้พลังงานสูงและมีความอันตราย งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับแบบใหม่เพื่อช่วยลดขั้นตอนที่ยุ่งยาก ลดค่าใช้จ่ายและไม่เป็นอันตราย โดยจะทำการสังเคราะห์ตัวรองรับจากพืชชีวมวลได้แก่ ดอกธูปฤาษี ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน จากนั้นจึงเจือสารละลายเกลือโลหะทั้งนิกเกิลและคอปเปอร์บนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการชุบเปียกในอัตราส่วนต่างๆแล้วจึงนำไปเผาให้เกิดผลึกเป็นโลหะ โดยทำการวิเคราะห์ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD, SEM, BET จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่า โลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ และเมื่อวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่า มีอนุภาคโลหะเกาะอยู่บนผิวของตัวรองรับมีการกระจายตัวที่ดี ไม่เกาะกลุ่มเป็นก้อน โดยพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนของโลหะมากขึ้นเมื่อวิเคราะห์ด้วย BET และตัวรองรับรูพรุนจากดอกธูปฤาษีพบว่าตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูงถึง  $1,213 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีขนาดรูพรุนในระดับนาโนเมตร การทดสอบความสามารถเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันในการเปลี่ยนเมทิลเลกูลินิกเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน จากการทดลองสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีให้โลหะออกมาในรูปของโลหะอิสระที่พร้อมใช้งาน สามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้ และมีพื้นที่ผิวสูงและการกระจายตัวที่ดีซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของโลหะและตัวรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst reducing via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization process
Student	Miss Buntita Jomhataikool
Student ID	55110026
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2015
Special Project Advisor	Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-ua
Special Project Co-advisor	Dr. Nawin Viriya-empikul

## Abstract

In generally, the metal catalyst which synthesis by conventional techniques is usually in metal oxide form or easily oxidize in the air thus the metal catalyst must reduce to metallic form before using. It was complex process and dangerous. In the research, carbon material from cattail flower (CF) was used as supporter of Nickel/Carbon (Ni/C) and Copper/Carbon (Cu/C) supported metal catalyst. This research was studied effect of used carbon material from CF as supporter of catalyst and varying nickel loading. The catalyst was prepared by hydrothermal, impregnation and calcination process. Firstly, Dried CF has been pretreating via hydrothermal process with optimized condition at 180°C for 8h. Then, the metal solution was added to support via impregnation method by varying metal loading from 20 to 60 wt% of supported. Finally, the sample has been pelleted into 0.5mm pellet and calcined at 900°C for 2h under nitrogen atmosphere. The metal/carbon supported catalysts were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray (EDX), surface area and pore size distribution was determined by N<sub>2</sub> adsorption. The result indicate that metal particle on catalysts were in the free metal form without reduction and well dispersed on supported surface. Particle size and surface area were decreases at the increase metal loading. Metal/Carbon supported metal catalysts were ready to use and could be controlled particle size, surface area and crystallinity by metal loading.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษอิทธิพลหัตถ์จรรยาของวัสดุคาร์บอนสำหรับการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมโลหะและวัสดุรองรับคาร์บอน ด้วยกระบวนการแคลซิเนชันร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้เขียนขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และ ดร.นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล สำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย ที่ดูแลให้ความรู้และคำแนะนำตลอดระยะเวลาการทำโครงการพิเศษ และขอขอบคุณ นางสาวชिरาภรณ์ กันพุ่มที่ให้คำปรึกษาด้านการทำงานวิจัยการทดลอง รวมทั้ง ดร.สัญญาชัย คูบุรณ์ และนายสวัสดิ์ ไกรทอง ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ให้คำปรึกษาการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเครื่องมือต่างๆ ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติสำหรับการเอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดาและครอบครัวสำหรับความรัก ความเข้าใจ การดูแลเอาใจใส่และกำลังใจอันอบอุ่น ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานที่คอยเป็นกำลังใจและสนับสนุนเสมอ และหวังว่าเนื้อหาความรู้ในโครงการพิเศษนี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้อ่านและส่วนรวมไม่มากก็น้อย

บัณฑิตา จอมหทัยกุล

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	I
Abstract.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญภาพ.....	XI
ย่อและสัญลักษณ์.....	XV
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	3
1.3 สมมุติฐานงานวิจัย.....	4
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 ชีวมวล.....	5
2.1.1 องค์ประกอบทั่วไปของชีวมวล.....	5
2.1.1.1 เซลลูโลส.....	5
2.1.1.2 เฮมิเซลลูโลส.....	6
2.1.1.3 ลิกนิน.....	6
2.1.2 คุณสมบัติของชีวมวล.....	7
2.1.2.1 ความชื้น (Moisture).....	7
2.1.2.2 ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance).....	7
2.1.2.2 ขี้เถ้า (Ash).....	7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
2.1.3 ประโยชน์ของซีวามล.....	7
2.2 รูปถ่าย.....	9
2.2.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของรูปถ่าย.....	10
2.2.2 การขยายพันธุ์ของรูปถ่าย.....	10
2.2.3 ประโยชน์ของรูปถ่าย.....	11
2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	11
2.3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis).....	11
2.3.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration).....	12
2.3.3 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization).....	12
2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน.....	12
2.4.1 อุณหภูมิ.....	12
2.4.2 อัตราความร้อน.....	12
2.4.3 ตัวกลางของปฏิกิริยา.....	13
2.4.4 ธรรมชาติของวัตถุดิบ.....	13
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.5.1 การจำแนกตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst).....	14
2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst).....	14
2.5.1.3 เอนไซม์ (Enzyme).....	15
2.5.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.5.2.1 สารเร่งปฏิกิริยา (Active species).....	15
2.5.2.2 ตัวรองรับ (Support).....	15
2.5.2.3 โพรโมเตอร์ (Promoter).....	15
2.5.3 ตัวรองรับ (Support).....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

2.5.3.1	หน้าที่ของตัวรองรับ .....	16
2.5.3.2	การเลือกใช้ตัวรองรับ .....	16
2.5.4	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal supported Catalyst).....	17
2.5.5	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ.....	17
2.5.5.2	การทำให้แห้ง (drying) .....	18
2.5.5.3	การแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (calcination).....	18
2.5.5.4	การรีดักชัน (Reduction) .....	19
2.5.6	ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	19
2.5.6.1	ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.5.6.2	ระดับการกระจายตัวของโลหะ.....	20
2.5.6.3	ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง.....	20
2.5.6.4	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity).....	20
2.5.6.5	สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Selectivity) .....	20
2.5.6.6	ความเสถียร (stability) หรือ อายุการใช้งาน (Lifetime).....	20
2.5.6.7	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ .....	20
2.6	กระบวนการสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตนจากกรดเลวูลินิก .....	22
2.6.1	แกมมาวาเลโรแลคโตน ( $\gamma$ -Valerolactone, GVL).....	22
2.6.2	กรดเลวูลินิก (levulinic acid) .....	23
2.6.3	เลวูลินิกเอสเทอร์ (Levulinic ester) .....	23
2.6.4	กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction).....	24
2.6.4.1	ไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป (Conventional hydrogenation).....	24
2.6.4.2	แคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) ....	24
2.6.5	การเปลี่ยนกรดเลวูลินิกเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนด้วยปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน.....	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
2.7 เทคนิคและเครื่องมือวิเคราะห์ .....	25
2.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray diffraction, XRD) [41] .....	25
2.7.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) [42-43].....	28
2.7.2.1 ประเภทของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	29
2.7.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope, SEM) [44] .....	30
2.7.3.1 หลักการทำงานของ SEM.....	30
2.7.3.2 ส่วนประกอบของ SEM.....	31
2.7.4 เทคนิคบีอีที (Brunauer- Emmett-Teller Method, BET) [45-47] .....	32
2.7.5 เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี – แมสสเปกโทรเมทรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS) .....	34
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	35
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	41
3.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล .....	41
3.1.1 อุปกรณ์.....	41
3.1.2 วัสดุและสารเคมี.....	43
3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีด้วยวิธีการชุบเปียก (Impregnation) .....	44
3.2.1 อุปกรณ์.....	44
3.2.2 วัสดุและสารเคมี.....	48
3.2.2.1. ดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล .....	48
3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	50
3.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษี.....	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) .....	52
3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray Diffraction, XRD).....	53
3.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer–Emmett–Teller (BET).....	54
3.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน.....	55
3.4.1 อุปกรณ์.....	55
3.4.2 วัสดุและสารเคมี.....	59
3.4.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	60
3.5 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ.....	63
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	64
4.1 การศึกษาการใช้คาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ.....	64
4.1.1 โลหะนิกเกิล (Nickel).....	65
4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy .....	65
4.1.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy.....	66
4.1.2 โลหะคอปเปอร์ (Copper) .....	67
4.1.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy.....	67
4.1.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy .....	68
4.2 การศึกษาผลของอัตราส่วนของโลหะต่อตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ.....	70
4.2.1 โลหะนิกเกิล (Nickel).....	70
4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy.....	70
4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy .....	71
4.2.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron spectroscopy.....	72
4.2.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วย N <sub>2</sub> adsorption-desorption .....	73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
4.2.2 โลหะคอปเปอร์ .....	75
4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy.....	75
4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy .....	76
4.2.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron spectroscopy.....	76
4.2.2.4 ผลการวิเคราะห์ด้วย N <sub>2</sub> adsorption-desorption .....	77
4.3 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทิลเลวูลิเนตเป็นแกมม่าวาเลโรแลคโตนของตัวเร่ง ปฏิกิริยาโลหะ .....	78
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ .....	81
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน .....	81
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	82
บรรณานุกรม.....	83
ภาคผนวก	
ประวัติผู้เขียน	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 เจ็อนไซในการวิเคราะห์ด้วย SEM.....	53
3.2 เจ็อนไซในการวิเคราะห์ด้วย XRD .....	53
3.3 เจ็อนไซในการวิเคราะห์ด้วย BET .....	54
3.4 เจ็อนไซในการวิเคราะห์ด้วย GC-MS .....	63
4.1 พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของดอกธูปฤาษีและดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 8 ชั่วโมง.....	64
4.2 พื้นที่ผิวของดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลาแตกต่างกันที่ 180 องศาเซลเซียส.....	64
4.3 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน .....	72
4.4 แสดงขนาดอนุภาคของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนต่างๆ .....	72
4.5 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน .....	74
4.6 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน .....	76
4.7 แสดงขนาดอนุภาคของโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนต่างๆ.....	77
4.8 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน .....	78
4.9 ผลของอัตราส่วนโลหะนิกเกิลในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของการเปลี่ยนเมทิลเลกูลินิกเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน .....	79
4.10 ผลของอัตราส่วนโลหะคอปเปอร์ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของการเปลี่ยนเมทิลเลกูลินิกเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน .....	79
4.11 พื้นที่ผิว ปริมาตรธาตุ และผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและคอปเปอร์ในอัตราส่วนต่างๆ.....	80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส .....	6
2.2 โครงสร้างทางเคมีองค์ประกอบหลักของเฮมิเซลลูโลส.....	6
2.3 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน .....	7
2.4 ลักษณะของดอกธูปฤาษี .....	9
2.5 ดอกธูปฤาษี .....	10
2.6 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.7 บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของสารเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.8 ไอโซเทอมการดูดซับ .....	22
2.9 โครงสร้างทางเคมีของแกมมาวาเลโรแลคโตน .....	23
2.10 กระบวนการสังเคราะห์กรดเลวูลินิกจากน้ำตาลฟรุกโตส (McKenzie,1941).....	23
2.11 โครงสร้างทางเคมีของเลวูลินิกเอสเทอร์.....	24
2.12 กลไกการเปลี่ยนเลวูลินิกเอสเทอร์เป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนด้วยปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เพอร์ไฮโดรจีเนชัน .....	25
2.13 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบเท่ากับd .....	26
2.14 การวัดมุมจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ .....	27
2.15 ส่วนประกอบของเครื่อง XRD .....	28
2.16 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	32
2.17 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยบีอีที .....	33
2.18 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที.....	33
2.19 ส่วนประกอบระบบ GC-MS .....	35
3.1 ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล.....	41
3.2 ภาชนะแก้ว.....	41
3.3 ตู้อบ.....	42
3.4 เครื่องชั่งสาร .....	42
3.5 กระจกบดตวง .....	42
3.6 ซ้อนตักสาร.....	43
3.7 ดอกธูปฤาษี.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.8 น้ำปราศจากประจุ .....	43
3.9 ดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล .....	44
3.10 ปีกเกอร์ .....	45
3.11 แท่งแก้ว .....	45
3.12 บิวเรต.....	45
3.13 เครื่องให้ความร้อน .....	46
3.14 แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร.....	46
3.15 เครื่องอัดเม็ด .....	46
3.16 เตาเผาแบบแนวนอน .....	47
3.17 ภาชนะใส่สารสำหรับเผา .....	47
3.18 ท่อควอซสำหรับเผาสาร.....	47
3.19 ภาชนะเซรามิกสำหรับเผาสาร .....	48
3.20 ดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	48
3.21 น้ำปราศจากประจุ.....	48
3.22 นิกเกิลไนเตรท.....	49
3.23 คอปเปอร์ไนเตรท .....	49
3.24 แก๊สไนโตรเจน .....	49
3.25 การเตรียมสารละลายโลหะไนเตรท .....	50
3.26 การเจือสารละลายโลหะบนตัวรองรับดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการชุบเปียก.....	50
3.27 ลักษณะเม็ดผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขึ้นรูปได้ .....	51
3.28 ลักษณะเม็ดผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหลังจากผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน .....	51
3.29 ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการแคลไซน์ชัน .....	52
3.30 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	53
3.31 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ .....	54
3.32 เครื่องวัดการดูดซับไนโตรเจน .....	54
3.33 ถังปฏิกิริกรณ.....	55
3.34 ภาชนะเซรามิก .....	55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.35 เตาให้ความร้อนแบบหลุม.....	56
3.36 เครื่องให้ความร้อน .....	56
3.37 แม่เหล็กปั่นกวนสาร.....	56
3.38 หลอดฉีดยา .....	57
3.39 ตัวกรองสาร.....	57
3.40 หลอดหยดสาร.....	57
3.41 จุกยาง .....	57
3.42 หลอดเก็บตัวอย่างสำหรับปั่นเหวี่ยง.....	58
3.43 ขวดแก้ว .....	58
3.44 ปีเปตต์อัตโนมัติ.....	58
3.45 เครื่องปั่นเหวี่ยง.....	59
3.46 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน.....	59
3.47 เมทิลเลวูลิเนท.....	59
3.48 ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์.....	60
3.49 เอทิลแอลกอฮอล์.....	60
3.50 การปั่นกวนสารให้เข้ากันก่อนทำปฏิกิริยา.....	61
3.51 การตั้งถังปฏิกรณ์เพื่อทดสอบปฏิกิริยา .....	61
3.52 การหยุดปฏิกิริยาภายในถังปฏิกรณ์.....	62
3.53 การเตรียมตัวอย่างลงขวดแก้วสำหรับวิเคราะห์ผล.....	62
3.54 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ .....	63
4.1 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลไม่มีตัวรองรับและมีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ .....	66
4.2 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่ไม่มีตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ .....	67
4.3 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่ไม่มีตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ.....	68
4.4 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ไม่มีตัวรองรับและมีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ .....	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.5 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา Carbothermal reaction ที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับ .....	70
4.6 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/C ที่การเติมโลหะในอัตราส่วนต่างๆ.....	71
4.7 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนต่างๆ .....	73
4.8 ไอโซเทอมการดูดซับของตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษี.....	74
4.9 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับในอัตราส่วนต่างๆ .....	74
4.10 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/C ที่การเติมโลหะในอัตราส่วนต่างๆ.....	75
4.11 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนต่างๆ .....	77
4.12 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับในอัตราส่วนต่างๆ .....	78

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ย่อและสัญลักษณ์

%	ร้อยละ
wt%	ร้อยละน้ำหนักโดยน้ำหนัก
ml	มิลลิลิตร
h	ชั่วโมง
°	องศา
°C	องศาเซลเซียส
N <sub>2</sub>	ไนโตรเจน
CC/min	ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
m <sup>2</sup> /g	ตารางเมตรต่อกรัม
cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม
µm	ไมโครเมตร
nm	นาโนเมตร
Ni	Nickel
Cu	Copper
ML	Methyl levulinate
GVL	Gamma valarolactone
SEM	Scanning electron microscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CHNO	Carbon Hydrogen Nitrogen Oxygen
XRD	X-ray diffraction spectroscopy
GC-MS	Gas Chromatograph-Mass Spectrometer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงสำคัญส่วนใหญ่กว่า 80% มาจากน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ เป็นเชื้อเพลิงจากแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงานเชื้อเพลิง[1] จึงส่งผลกระทบต่อทั้งด้านอุตสาหกรรม เกษตรกรรมและเศรษฐกิจทั่วโลก รวมถึงประเทศไทย จึงพยายามหาแนวทางในการสร้างพลังงานทดแทนและพลังงานชนิดใหม่ขึ้น ซึ่งภาครัฐสนับสนุนการผลิตและการใช้พลังงานทดแทนโดยเฉพาะการพัฒนาเชื้อเพลิงชีวภาพและชีวมวลเช่น แก๊สโซฮอล ไบโอดีเซล เป็นต้น เพื่อเสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงาน ลดภาวะมลพิษ และเพื่อประโยชน์ของเกษตรกร โดยสนับสนุนให้มีการผลิตและใช้พลังงานหมุนเวียนให้มากขึ้นในทุกกระดับ [2]

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่คุณสมบัติและสามารถใช้งานได้เหมือนน้ำมันดีเซลธรรมดา ซึ่งสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการชีวภาพในธรรมชาติและไม่เป็นพิษ จึงเป็นเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [3] โดยไบโอดีเซลเกิดจากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) จากสารตั้งต้นที่เป็นสารชีวมวล (biomass) เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง ไขมันหมู ไขมันไก่ เป็นต้น ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือเบส ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ สารอัลคิลเอสเทอร์ (Alkyl Ester) [4] กระบวนการดังกล่าวเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ให้มีความใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้ต่อเครื่องยนต์ดีเซล และลดการใช้ไขมันดีเซลจากการกลั่นปิโตรเลียม แต่ด้วยข้อจำกัดหลายอย่างทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีความไม่คุ้มค่าคือการมีคาร์บอนพันธะคู่เป็นองค์ประกอบ มีองค์ประกอบที่มีออกซิเจนสูง และมีปริมาณน้ำปนเปื้อนสูง จึงทำให้มีผลเสียต่อสมบัติของไบโอดีเซลในเชิงคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง ทำให้การนำไบโอดีเซลไปใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลจะได้สัดส่วนที่ค่อนข้างต่ำ ประมาณ 4-10% ไบโอดีเซลต่อ น้ำมันดีเซล

ดังนั้น เทคโนโลยีกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลสังเคราะห์ชนิดใหม่หรือไบโอไฮโดรจีเนตดีเซล (Bio-Hydrogenated Diesel) จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยเป็นวิธีการผลิตที่อาศัยกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ในน้ำมันพืชที่เป็นสารตั้งต้นให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีซัลเฟอร์หรือสารประกอบอัลเคน[5] โดยอาศัยปฏิกิริยาย่อยคือ ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) เป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนลงในสารอินทรีย์ ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่เป็นสารตั้งต้นกับไฮโดรเจน แล้วเกิดการกำจัดออกซิเจนในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปของน้ำ (Dehydration) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถควบคุมจำนวนอะตอมคาร์บอนได้ดี โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรไดออกซิเจนชั้นจะมีความหนืดตามต้องการ มีปริมาณออกซิเจนต่ำหรือไม่มีออกซิเจน และมีความหล่อลื่นที่ดี ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากกระบวนการไปโอไฮโดรจีเนท ดีเซลจึงมีประสิทธิภาพและคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากการกลั่นปิโตรเลียมมากกว่าน้ำมันดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาย่อยที่สำคัญสามารถควบคุมได้หลากหลายปัจจัยเช่น อุณหภูมิ ความดัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น[6]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไดออกซิเจนชั้น ได้ถูกศึกษาไว้หลายกลุ่ม แต่ในกลุ่มที่มีการศึกษาและวิจัยจำนวนมาก ถึงการมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและมีความจำเพาะเจาะจงสูงต่อผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน คือ กลุ่มโลหะทรานซิชัน เช่น โคบอลต์ (Cobalt) นิกเกิล (Nickel) คอปเปอร์ (Copper) โมลิตินัม (Molybdenum) ทังสแตน (Tungsten) โรเดียม (Rhodium) และแพลททินัม (Platinum) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะอยู่ในภาพที่เกาะอยู่บนผิวของตัวรองรับชนิดต่างๆ เช่น ซิลิกา (Silica), อะลูมินา (Alumina) หรือ กราฟีน (Graphene) เมื่อก้าวถึงกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การดูดซับโดยใช้ไฟฟ้าสถิตแรงสูง (strong electrostatic adsorption, SEA), การตกตะกอนเคลือบ (Deposition precipitation, DP) และ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal, HT) เป็นต้น [7,8] อย่างไรก็ตามหลักการของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะใช้กระบวนการสองขั้นตอนคือการเปลี่ยนเกลือของโลหะทรานซิชัน เช่น โลหะซัลเฟต (metal sulfide), โลหะไนเตรต (metal nitrate) หรือ โลหะอะซิเตต (metal acetate) ให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ (metal Oxide) และการเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้อยู่ในรูปโลหะอิสระโดยผ่านกระบวนการ กำจัดออกไซด์ (Oxygen reduction reaction, ORR) [9] โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์และสารประกอบไฮโดรเจนและกำจัดออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำ ( $H_2O$ ) หรือรูปของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ )

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโดยปกติมีขั้นตอนที่ซับซ้อน ทั้งขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับที่เป็นสารจำพวกสารอนินทรีย์จึงมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ที่ยุ่งยาก และไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม รวมถึงขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนการเจือตัวเร่งปฏิกิริยา (Doping) ลงบนตัวรองรับ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะออกมาในรูปของโลหะออกไซด์ [10] ซึ่งการจะสังเคราะห์ให้สมบูรณ์พร้อมสำหรับนำไปใช้งานนั้นต้องผ่านกระบวนการที่ซับซ้อนในการกำจัดออกไซด์เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของโลหะอิสระ ซึ่งมีความยากในการสังเคราะห์และมีสภาวะในการสังเคราะห์ที่รุนแรง อุณหภูมิสูงและเวลาในการสังเคราะห์นาน ใช้พลังงานในการสังเคราะห์สูง เพื่อความปลอดภัยจึงต้องมีการออกแบบระบบการสังเคราะห์ที่เหมาะสมจึงเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ไปอีกด้วย

นอกจากกระบวนการสังเคราะห์จะเป็นสิ่งสำคัญในความสำเร็จของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้แล้วนั้น ตัวรองรับเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยา [11] โดยคุณสมบัติเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่สำคัญของตัวรองรับคือ มีพื้นที่ผิวที่สูง มีความเป็นรูพรุน มีความเสถียรและมีอันตรกิริยาต่อโลหะที่ต่ำเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งตัวซัพพอร์ตที่ได้รับความนิยมในการศึกษาเช่น ซิลิกา และอลูมินา เป็นสารที่มีคุณสมบัติของตัวซัพพอร์ตและอันตรกิริยาต่อโลหะที่ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามการมีอันตรกิริยาต่อโลหะที่ต่ำนั้นส่งผลให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ลดลง และลดจำนวนส่วนที่ทำปฏิกิริยา (Active site) ลง และมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างยุ่งยาก ทั้งนี้นอกจากการนำสารชีวมวล (Biomass) มาทำเป็นสารตั้งต้นในเทคโนโลยีกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลสังเคราะห์ชนิดใหม่แล้ว สารชีวมวลยังได้รับความสนใจในการนำมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ เนื่องจากความเป็นคาร์บอนของสารชีวมวลทำให้มีคุณสมบัติที่ยืดหยุ่นในการทำปฏิกิริยา มีความไม่ชอบน้ำ และง่ายต่อกระบวนการสังเคราะห์

จากข้อจำกัดและปัญหาบางประการของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้กล่าวมาข้างต้น โครงการวิจัยนี้จึงได้พัฒนาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อนำมาใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลสังเคราะห์แบบใหม่ โดยดอกรูปลูกาซีเป็นพืชที่คุณสมบัติเป็นเส้นใยนาโนและมีความไม่ชอบน้ำ เมื่อถูกปรับปรุงคุณสมบัติจึงมีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการเป็นตัวรองรับ และกระบวนการที่ใช้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวซัพพอร์ตมีขั้นตอนที่ไม่ยุ่ง จึงเป็นการลดขั้นตอนที่ใช้ในวิธีการทั่วไป ใช้อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน โดยวิธีการทดลองที่ง่ายนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ได้ผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ลดเวลาและขั้นตอนในการผลิต รวมทั้งสามารถลดต้นทุนการผลิตจากวิธีการโดยทั่วไปได้อีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนผิวของตัวรองรับคาร์บอน
2. เพื่อศึกษาผลการเกิดรีดักชันจากการใช้ตัวรองรับคาร์บอนจากดอกรูปลูกาซีในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ
3. เพื่อศึกษาปัจจัยชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลสังเคราะห์
4. เพื่อศึกษาปัจจัยอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 สมมุติฐานงานวิจัย

ตัวรองรับคาร์บอนจากดอกกุปญาซีที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล การเจือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับด้วยกระบวนการทำให้อิมไปด้วยสารละลาย และการเผาให้เป็นผลึกด้วยกระบวนการคาร์บอนในเซชัน จะเป็นกระบวนการที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับออกมาในรูปของโลหะอิสระ เมื่อชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนกรดเลวูลินิก (Levulinic acid) ไปเป็น แกรมม่าวาเลโรแลคโตน (Gamma Valerolactone) ต่างกัน และเมื่ออัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับมากขึ้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

### 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตของในส่วนการวิจัยพัฒนาการทดลอง เพื่อสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนโดยการปรับปรุงคุณสมบัติของดอกกุปญาซีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล การเจือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับด้วยกระบวนการทำให้อิมไปด้วยสารละลายในอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและตัวรองรับที่ 0.2:1, 0.4:1 และ 0.6:1 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือ นิกเกิลและคอปเปอร์ การเผาให้เกิดผลึกด้วยกระบวนการคาร์บอนในเซชัน เพื่อศึกษาการเกิดคาร์รีดักชันในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนเมทิลเลวูลิเนต (Methyl levulinate) ไปเป็น แกรมม่าวาเลโรแลคโตน (Gamma Valerolactone)

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากดอกกุปญาซีได้
2. สามารถเจือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนได้
3. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับให้ออกมาในรูปของโลหะอิสระได้
4. สร้างองค์ความรู้ใหม่ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ออกมาพร้อมสำหรับใช้งานได้ทันที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

### 2.1 ชีวมวล

ชีวมวล (Biomass) คือสารทุกรูปแบบที่ได้มาจากสิ่งมีชีวิต ซึ่งอาจเป็นป่าไม้ ผลผลิตสินค้าเกษตรและกากเหลือของทางการเกษตรเช่น แกลบ ฟางข้าว ชานอ้อย เป็นต้น หรือของเสียอินทรีย์จากโรงงานอุตสาหกรรมเกษตร รวมทั้งมูลสัตว์เช่น ไก่ หมู วัว เป็นต้น ทรัพยากรที่ควรนำมาพัฒนาเป็นพลังงานในอนาคตก็คือกากเหลือของทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร ซึ่งเป็นทรัพยากรที่หาง่ายและมีราคาถูก ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมาเป็นแป้งและน้ำตาล แล้วก็เก็บไว้ตามส่วนต่างๆของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงจะได้พลังงานออกมาก [12]

ชีวมวลเป็นพลังงานที่มาจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่ไม่มีวันหมดไป เพราะวงจรการผลิตชีวมวลคือวงจรของพืชที่มีระยะสั้น ต่างจากน้ำมันหรือถ่านหินที่ต้องอาศัยการทับถมกันเป็นหลายร้อยล้านปี นอกจากนี้ ชีวมวลสามารถผลิตได้ภายในประเทศ เกษตรกรมีรายได้เพิ่มขึ้นจากการจำหน่ายชีวมวลสู่ผู้ใช้ และยังช่วยลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศได้อีกด้วย นอกจากนี้การใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือไฟฟ้าจะไม่เพิ่มปริมาณสุทธิของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก เนื่องจากพืชต้องหายใจเพื่อเอาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปใช้ในการเจริญเติบโตผ่านทางกระบวนการสังเคราะห์แสง อีกทั้งชีวมวลยังมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลมาก นั่นหมายถึงการใช้ชีวมวลลดโอกาสในการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก ซึ่งตรงข้ามกับการใช้น้ำมันในการขนส่ง หรือโรงไฟฟ้าขนส่ง

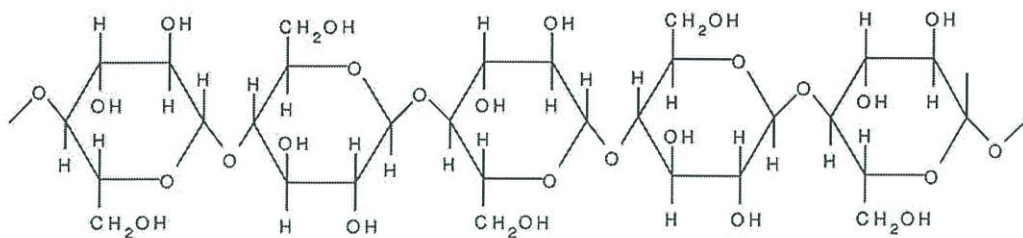
#### 2.1.1 องค์ประกอบทั่วไปของชีวมวล

องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวลคือเซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharide)[13]

##### 2.1.1.1 เซลลูโลส

เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในไม้ ปอ และฟาง คุณสมบัติทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือเป็นตัวที่ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

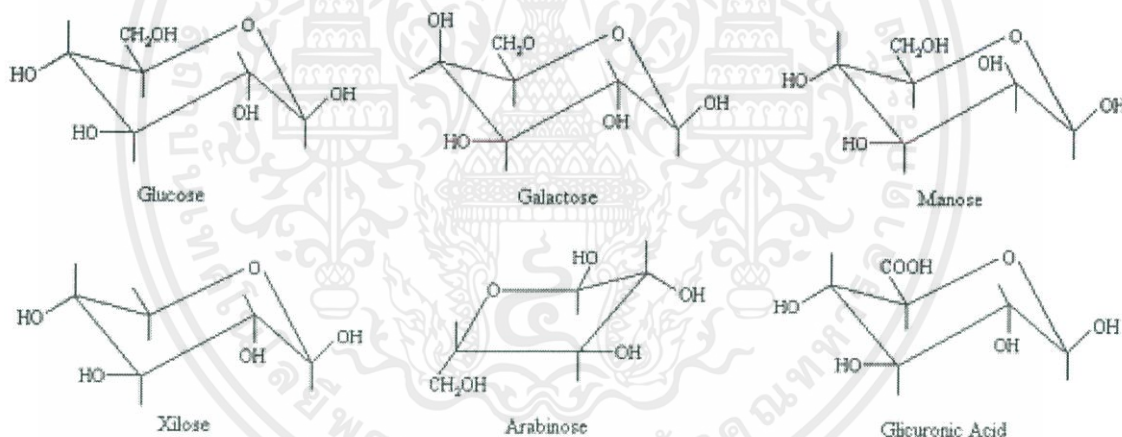


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส

(ที่มา: <http://www.easychem.com.au/production-of-materials/biomass-research/cellulose>)

### 2.1.1.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส แต่จะอยู่ในรูปอสัณฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลส และมีมวลโมเลกุลต่ำกว่า จึงละลายและทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าเซลลูโลส



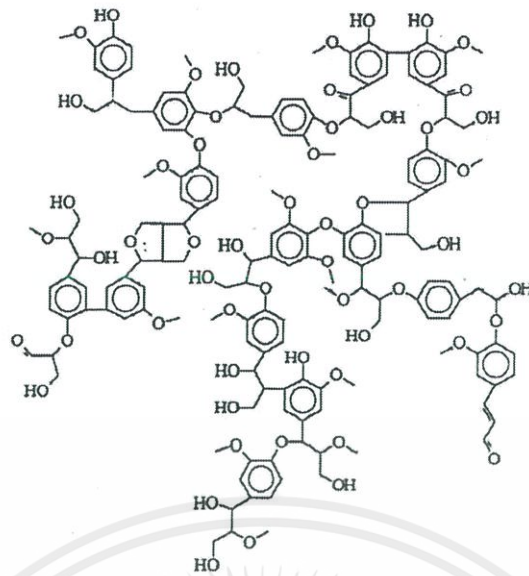
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีองค์ประกอบหลักของเฮมิเซลลูโลส

(ที่มา: <http://chereseach.engin.umich.edu/savage/energy.html>)

### 2.1.1.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างอะโรแมติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง ลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช ลิกนินอยู่ในรูปอสัณฐาน และละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส สามารถแยกออกจากเนื้อไม้ได้โดยใช้ไอน้ำ ลิกนินต้านทานปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และไม่สามารถถูกย่อยโดยแบคทีเรีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน (Adler, 1997)

## 2.1.2 คุณสมบัติของชีวมวล

### 2.1.2.1 ความชื้น (Moisture)

ความชื้น หมายถึง ปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ความชื้นที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงชีวมวลในการทำปฏิกิริยาจะเกิดไฮโดรเจน แต่ถ้ามีมากเกินไปจะทำให้สูญเสียความร้อนภายในเตา เพื่อใช้ในการระเหยของน้ำและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง โดยทั่วไปเชื้อเพลิงที่ใช้ผลิตแก๊สในเตาควรมีความชื้นอยู่ประมาณ 10-15% โดยน้ำหนัก ถ้ามีมากกว่านี้ ควรมีการนำมามากแดดหรือนำมาอบแห้งก่อนนำมาใช้งาน

### 2.1.2.2 ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

ส่วนที่เผาไหม้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (volatiles matter) และคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) สารระเหย คือส่วนที่ลุกเผาไหม้ได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงตัวเป็นของแข็งคาร์บอนที่เหลืออยู่

### 2.1.2.3 ขี้เถ้า (Ash)

ขี้เถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณร้อยละ 1-3 ยกเว้นแกลบและฟางข้าวจะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณร้อยละ 10-20 ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร

## 2.1.3 ประโยชน์ของชีวมวล

ประโยชน์ของชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานตั้งแต่สมัยโบราณแล้ว ต่อมาโลกได้มีการพัฒนาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เจริญมากขึ้น ใช้พลังงานเพิ่มขึ้น จึงได้นำเชื้อเพลิงจากฟอสซิล เช่นน้ำมันดิบ ถ่านหินและก๊าซธรรมชาติมาทดแทน ทำให้พลังงานจากชีวมวลมีบทบาทน้อยลงมาก แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันได้คำนึงเห็นปัญหาด้านพลังงานใช้แล้วหมดไป จึงมีการหิบบกเรื่องของพลังงานทดแทนจากชีวมวลมาใช้อย่างแพร่หลายมากขึ้น การนำชีวมวลมาเป็นเชื้อเพลิงมีข้อดีหลายประการมีดังนี้ [14]

2.1.3.1 การเผาไหม้สารทุกชนิดจะเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งล่องลอยไปในอากาศและทอหุ้มโลกไว้ เมื่อแสงอาทิตย์ส่องลงมายังโลก รังสีบางส่วนไม่สามารถสะท้อนกลับออกไปได้ทำให้โลกร้อนขึ้น จึงเรียกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ว่าเป็นก๊าซเรือนกระจก แต่ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาชีวมวลจะถูกหมุนเวียนกลับไปใช้โดยพืชเพื่อสังเคราะห์แสง ดังนั้นการเผาชีวมวลไม่ถือว่่าก่อให้เกิดก๊าซเรือนกระจก

2.1.3.2 การไม่นำชีวมวลมาใช้ โดยปล่อยให้ย่อยสลายตามธรรมชาติ เช่นมูลสัตว์ จะเกิดก๊าซมีเทนซึ่งถือว่าเป็นก๊าซเรือนกระจกชนิดหนึ่ง และมีอันตรายกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 21 เท่า

2.1.3.3 ชีวมวลจะมีกำมะถัน หรือซัลเฟอร์ไม่เกินร้อยละ 0.2 ดังนั้นการนำชีวมวลมาเผาไหม้จะไม่สร้างปัญหาเรื่องฝนกรด (น้ำมันเตามีปริมาณกำมะถันประมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ ส่วนถ่านหินมีปริมาณกำมะถันประมาณ 0.3-3.8 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของถ่านหิน)

2.1.3.4 ขี้เถ้าของชีวมวลมีสภาพเป็นต่าง ดังนั้นเหมาะสมที่จะนำไปเพาะปลูกหรือปรับสภาพดินที่เป็นกรดแต่ขี้เถ้าจากการเผาถ่านหินจะมีสภาพเป็นต่าง ดังนั้นเหมาะสมที่จะนำไปเพาะปลูกหรือปรับสภาพดินที่เป็นกรดแต่ขี้เถ้าจากการเผาถ่านหินจะมีสารโลหะหนักปะปนอยู่ ดังนั้นต้องนำไปฝังกลบอย่างถูกวิธีเช่นมีฝ้ายรองรับด้านล่าง

2.1.3.5 ช่วยลดภาระในการกำจัดเช่น นำไปฝังกลบ และเผาทิ้ง เป็นต้น

2.1.3.6 ก่อให้เกิดการสร้างงานในท้องถิ่น ชุมชนมีรายได้เพิ่มขึ้น มีการประเมินว่าการนำชีวมวลในท้องถิ่นมาใช้ ทำให้เงินหมุนเวียนในระบบเพิ่มขึ้นถึง 7 เท่า และรายได้ประชาชาติสูงขึ้น กล่าวคือเมื่อชาวไร่ชาวนามี 10 รายได้เพิ่มขึ้นจากชีวมวล จะนำเงินส่วนนี้ใช้จ่ายหมุนเวียนในท้องถิ่น เช่นจ้างคนเก็บและรวบรวมชีวมวล คนเหล่านั้นจะนำเงินส่วนนี้ใช้จ่ายอีกทอดหนึ่ง เป็นอย่างนี้เรื่อยๆ ไป

2.1.3.7 ประหยัดเงินตราต่างประเทศเพราะไม่ต้องนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศเช่น น้ำมันเตา และถ่านหิน เป็นต้นนอกจากนี้ชีวมวลยังมีประโยชน์ในรูปอื่นๆ เช่น ใช้เป็นวัตถุดิบผลิตสินค้า ปุ๋ย และกิจกรรมทางการเกษตรยก

2.1.3.8 แปรรูปเป็นปุ๋ย โดยการนาเศษไม้ ใบหญ้าและฟางข้าวเป็นต้นมาหมัก 2-3 เดือนหรือปล่อยให้ย่อยสลายในสวน ในไร่ตามธรรมชาติก็ได้เช่นกัน

2.1.3.9 เป็นวัตถุดิบเช่น การนาเศษไม้ยางพาราจากโรงเลื่อยมาอัดเป็นแผ่นปาร์ติเคิลบอร์ดจากการนาไปแปรรูปเป็นเฟอร์นิเจอร์ต่างๆ

2.1.3.10 เพาะเห็ดจากขี้เถ้า และทะเลสาบปาล์มเปล่า

2.1.3.11 ใช้ในกิจกรรมปศุสัตว์เช่น โรยเกลบใต้โรงเลี้ยงไก่เพื่อรองรับมูลไก่ เป็นต้นความเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องการใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในอนาคตเช่นกัน เนื่องจากชีวมวลมีราคาไม่แพง เมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงสมัยใหม่ ในปริมาณความร้อนที่เท่ากัน และจากปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งทำให้เกิดการสะสม ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศที่นำไปสู่การเกิดปฏิกิริยาเรือนกระจก และทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น ในขณะที่การนำชีวมวล มาใช้เป็นพลังงานทดแทนการใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ จะช่วยบรรเทาปัญหาการเพิ่มปริมาณให้กับบรรยากาศ แต่เนื่องจากชีวมวลบางชนิดมีการผลิตตามฤดูกาลหรือมีเฉพาะบางภูมิภาค ดังนั้นการนำชีวมวลมาใช้ผลิตพลังงาน ในแต่ละโรงงาน ต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่น ประกอบ ได้แก่ แหล่งชีวมวล ปริมาณรวมของชีวมวล และเทคโนโลยีการผลิตพลังงานชีวมวล

## 2.2 รูปถ่าย



ภาพที่ 2.4 ลักษณะของดอกธูปฤาษี

(ที่มา: <http://www.pfaf.org/user/plant.aspx?LatinName=Typha+angustifolia>)

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Typhaangustifolia* หรือกกช้าง ชื่ออื่นๆ คือ กกธูป หล้าสลาบลวง เพ็ญ ปรี้อ

ชื่อสามัญ : Bulrush, Cattail, Cat-tail, Elephant grass, Flag, Narrow-leaved Cat-tail,

Narrowleaf cattail, Lesser reedmace, Reedmace tule [15]

การจำแนกชั้นทางวิทยาศาสตร์ ต้นธูปฤาษี

หมวด : พืชดอก

ชั้น : พืชใบเลี้ยงเดี่ยว

อันดับ : Typhales

วงศ์ : Typhaceae

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

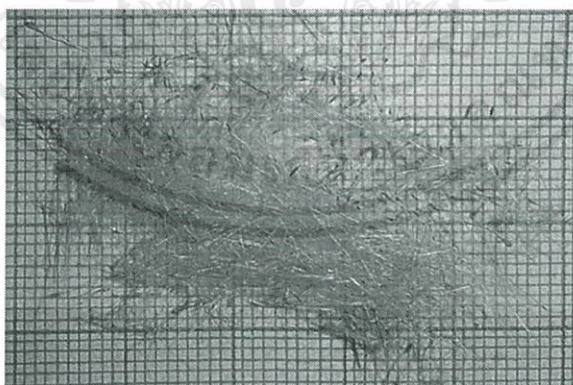
สกุล : Typha

ชนิด : Typhaangustifolia

ชื่อทวินาม : Typhaangustifolia L.

### 2.2.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของธูปฤาษี

เป็นไม้ล้มลุกอายุหลายปี ตั้งตรง สูง 1.5-3 เมตร .เหง้ากลม แทงหน่อขึ้นเป็นระยะสั้นๆ ใบเดี่ยว เรียงสลับระนาบเดียว ใบเป็นรูปแถบแบน กว้าง 1-2 เซนติเมตร ยาว 2 เมตร ใบแตกสลับกันเป็นสอง แถวด้านข้าง มีกาบใบ แผ่นใบด้านบนโค้งเล็กน้อย ส่วนด้านล่างแบน ข้อดอกเป็นสีน้ำตาล ข้อดอกรูป ทรงกระบอก แยกเพศบนก้านเดียวกัน ก้านข้อดอกกลม แข็ง ช่วงดอกเพศผู้อยู่ที่ปลายข้อ ยาว 8-40 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตร มีใบประดับ 1-3 ใบ แต่จะหลุดร่วงไป ช่วงดอก เพศเมียอยู่ด้านล่าง ยาว 5-30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร มักแยกออกจาก ส่วนดอกเพศผู้ด้วยส่วนก้านข้อดอกที่เป็นหมันที่ยาว 2.5-7 เซนติเมตร ดอกมีขนาดเล็ก ไม่มีกลีบดอก และกลีบเลี้ยง เกสรเพศผู้ส่วนมากมี 3 อัน มีขนล้อมรอบ ก้านเกสรเพศผู้สั้น อับเรณูยาว 1.5-2 มิลลิเมตร ดอกเพศเมียมีใบประดับย่อยรูปเส้นด้าย รังไข่รูปกระสวย ก้านรังไข่เรียว ยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร มีขนยาวสีขาว ก้านเกสรเพศเมียยาว 1-1.5 มิลลิเมตร มีขนแต่สั้นกว่าบนก้านรังไข่ ยอด เกสรรูปใบหอก ผลมีขนาดเล็ก รูปรี เส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5-3 ซม ข้อดอกแบบข้อเชิงลด ดอกมีจำนวน มาก ติดกันแน่น สีน้ำตาล ลักษณะคล้ายธูปดอกใหญ่ ก้านข้อดอกกลม แข็ง ดอกแยกเพศ แบ่งเป็น ตอนเห็นได้ชัด กลุ่มดอกเพศผู้อยู่ปลายก้าน รูปทรงกระบอก กลุ่มดอกเพศเมียรูปทรงกระบอกเช่นกัน แต่ใหญ่กว่ากลุ่มดอกเพศผู้ ดอกแก่จะแตกเห็นเป็นขนขาวฟู ผลเล็กมาก เมื่อแก่แตกตามยาว[15-17]



ภาพที่ 2.1 ดอกธูปฤาษี

(ที่มา: <http://frynn.com/ธูปฤาษี>)

### 2.2.2 การขยายพันธุ์ของธูปฤาษี

โดยการที่เมล็ดปลิวไปตามลม เมล็ดมีขนอ่อนนุ่ม มีเขตการกระจายพันธุ์อยู่ทั่วโลกในเขตร้อน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเขตอบอุ่น สำหรับประเทศไทยพบในทุกภูมิภาค ขึ้นตามพื้นที่ชุ่มน้ำ พบได้ทั่วไปมี ถิ่นกำเนิดในทวีปยุโรปและอเมริกา

### 2.2.3 ประโยชน์ของธูปฤาษี

ใบยาวและเหนียวนิยมใช้ทำเครื่องจักสาน เช่น เสื่อ ตะกร้า ไซ้หมุงหลังคา และทำเชือก ดอกแก่จัดมีขนปุยนุ่มมีลักษณะคล้ายปุยขนุนจึงนิยมใช้แทนขนุน ยอดอ่อนกินได้ทั้งสดและทำให้สุก ช่อดอกบึงกินได้ แป้งที่ได้จากลำต้นใต้ดินและรากใช้บริโภคได้เช่นกัน ในอินเดียเคยใช้ก้านช่อดอกทำปากกา และเชื่อว่าลำต้นใต้ดินและรากใช้เป็นยาบำบัดโรคบางชนิด เช่น ขับปัสสาวะ เยื่อ (pulp) ของต้นธูปฤาษีนำมาใช้ทำใยเทียม (rayon) และกระดาษได้ มีเส้นใย (fiber) ถึงร้อยละ 40 เส้นใยนี้มีความชื้นร้อยละ 8.9 เซลลูโลส (cellulose) ร้อยละ 63 เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ร้อยละ 8.7 ลิกนิน (lignin) ร้อยละ 9.6 ไข (wax) ร้อยละ 1.4 และเถ้า (ash) ร้อยละ 2 เส้นใยมีสีขาวหรือน้ำตาลอ่อนนำมาทอเป็นผ้าใช้แทนฝ้ายหรือขนสัตว์ สามารถนำมาใช้เป็นพืชคลุมดิน เพื่อลดการพังทลายของหน้าดิน เนื่องจากมีระบบรากที่ดีธูปฤาษีมีปริมาณโปรตีน และคาร์โบไฮเดรตค่อนข้างสูง กากที่เหลือจากการสกัดเอาโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตออกแล้วใช้แบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic bacteria) ย่อย จะให้แก๊สมีเทน (methane) ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ ผลของธูปฤาษีมี long chain hydrocarbon 2 ชนิด คือ pentacosane 1-triacontanol สารพวก phytosterol 2 ชนิด คือ B – sitosterol และ B-sitosteryl-3-0-B-D-glucopyranoside ธูปฤาษีสามารถกำจัดไนโตรเจนจากน้ำเสียในที่ลุ่มต่อไร่ได้ถึง 400 กก. ต่อปี และสามารถดูดเก็บโพแทสเซียมต่อไร่ได้ถึง 690 กก. ต่อปี จึงเป็นพืชอีกชนิดหนึ่งที่จะมีบทบาทเป็นพืชเศรษฐกิจในอนาคต [18-20]

## 2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เป็นกระบวนการสลายสารคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrates) ในรูปของน้ำ (มีน้ำเป็นตัวทำปฏิกิริยา) โดยอาศัยความร้อนและความดันในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 140-220 องศาเซลเซียสในถังปฏิกรณ์ (ระบบปิด) และจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นๆ ไปจนถึงหลายชั่วโมงและความดันประมาณ 10 บาร์ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยดังนี้ [21,22]

### 2.3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

ไฮโดรไลซิสโดยทั่วไปหมายถึงปฏิกิริยาของสารกับน้ำ เป็นการให้โมเลกุลของน้ำ (H<sub>2</sub>O) ไปทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเช่น ซิวมวล เป็นต้น โดยโมเลกุลของน้ำจะเข้าไปทำลายพันธะ (Break bond) ของลิกนิน, เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบในซิ่วมวล จากพันธะที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาว (โมเลกุลขนาดใหญ่) ก็จะเกิดการแยกเป็นสายโซ่สั้นหรือโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2 ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration)

เป็นการกำจัดโมเลกุลของน้ำ ( $H_2O$ ) ออก ส่งผลให้มีปริมาณคาร์บอน (Carbon content, %C) มากขึ้น หรืออีกในแง่หนึ่งคือเป็นการกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ

### 2.3.3 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization)

เป็นการรวมตัวกันของโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆ (ซึ่งยังไม่เสถียร) เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีความเสถียรมากขึ้น

## 2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

คาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางไพโรไลซิส (Pyrolysis) ทำโดยการเผาวัตถุดิบในที่อับอากาศในที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สามประเภท ได้แก่ ถ่านที่มีลักษณะสีดำเรียกว่า ชาร์ (Char) ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่าทาร์ (Tar) และส่วนที่เป็นแก๊ส ขั้นตอนการทำปฏิกริยาคาร์บอนไนเซชันจัดว่าเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญมากที่สุด เนื่องจากในการทำปฏิกริยาคาร์บอนไนเซชันจะมีการเริ่มสร้างของโครงสร้างรูพรุน โดยในระหว่างการทำปฏิกริยา ธาตุและองค์ประกอบต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอนรวมถึงสารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำ จะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในรูปของแก๊สและน้ำมันทาร์ จากนั้นจะได้ชาร์ (คุณสมบัติใกล้เคียงกับคาร์บอน) ที่มีการจัดตัวของโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะมีช่องว่างรูพรุนระหว่างผลึก โดยมีตัวแปรในการทำปฏิกริยาคาร์บอนไนเซชัน [23-26] ได้แก่

#### 2.4.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิจะมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณการเกิดชาร์จะลดลง ส่วนน้ำมันทาร์และแก๊สที่ได้เพิ่มมากขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันทาร์จะมีกลุ่มโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปด้วย เพราะการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของวัตถุดิบนั้น

#### 2.4.2 อัตราความร้อน

อัตราความร้อนจะมีผลต่อคุณสมบัติและปริมาณของน้ำมันทาร์และสารระเหย การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลทำให้ปริมาณสารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็วทำให้คาร์บอนที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ความว่องไวในการทำปฏิกริยาสูงกว่าคาร์บอนที่ได้จากการให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำกว่า เพราะคาร์บอนที่ได้จากการทำปฏิกริยาคาร์บอนไนเซชันด้วยอัตราการเพิ่ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิสูง คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า ทำให้เกิดช่องว่างเป็นรูพรุนขนาดใหญ่เมื่อทำการกระตุ้น สารกระตุ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย

### 2.4.3 ตัวกลางของปฏิกิริยา

ตัวกลางของปฏิกิริยา (Medium of reaction) จะมีผลกระทบต่อปฏิกิริยา ถ้าแก๊สและไอที่เกิดระหว่างการโฟโวลซิซดุกพออกไปอย่างรวดเร็ว โดยแก๊สที่เป็นตัวกลางเช่น แก๊สไนโตรเจน (เฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของคาร์บอน) และแก๊สจากการเผาไหม้ ถ้าตัวกลางเป็นแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ ปริมาณคาร์บอนที่ได้จะน้อยกว่าตัวกลางที่เป็นแก๊สไนโตรเจน แต่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวกระตุ้นสูงกว่า

### 2.4.4 ธรรมชาติของวัตถุดิบ

วัตถุดิบแต่ละชนิดจะมีภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน โดยวัตถุดิบที่แตกต่างกันอาจมีวิธีการกระตุ้นที่ต่างกัน เพื่อให้ได้คาร์บอนที่มีคุณภาพดีที่สุด ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้งานในระบบที่เหมาะสมต่อไป

#### โครงสร้างทางเคมีของพื้นผิวหลังทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน

จากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน อะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะถูกกำจัดออกในรูปของแก๊ส อะตอมคาร์บอนที่เหมือนจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบไปด้วยวงหกเหลี่ยม (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์ และสารอื่นที่ได้จากการเผาสลาย ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และสารต่างๆที่ได้จากการเผาสลายออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเป็นผลสืบเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

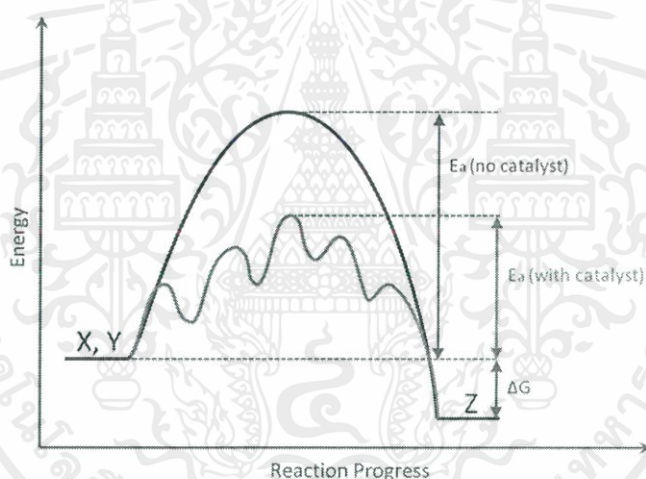
ความสามารถในการดูดซับเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งอยู่ในสภาพที่ไม่เสถียร คือ วาเลนซ์ไม่อิ่มตัว (Unsaturated valencies) จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมต่างๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรง มักจะเกิดกับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ที่ขอบของวงหกเหลี่ยม สามารถดูดซับแบบเคมี (Chemisorption) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และกลายเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่ายังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ซึ่งจะไม่หลุดออกมาแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส และสามารถดึงอะตอมไนโตรเจนออกจากโมเลกุลแอมโมเนีย และซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจน (Halogen) ออกจากโมเลกุล ฮาโลเจน ทั้งที่อยู่ใน

สภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวของตัวอย่าง แต่ที่สำคัญคือผิวที่เกิดเอกสารนี้เป็นเอกสารทสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากอะตอมของคาร์บอนและออกซิเจน หรือที่เรียกว่า ฝิวออกไซด์

## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แต่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนไป ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นคือ ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นต่ำ ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ง่ายและเร็ว แต่ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นสูง ปฏิกิริยาเกิดได้ยากและช้า เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบทำให้ระดับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ [27] แสดงดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

(ที่มา: [http://www.hielscher.com/sonocatalysis\\_catalysis.htm](http://www.hielscher.com/sonocatalysis_catalysis.htm))

### 2.5.1 การจำแนกตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น [28]

#### 2.5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระบบจะมีลักษณะที่เหมือนกัน ดังนั้นรูปแบบการเร่งปฏิกิริยาจึงเหมือนกัน

#### 2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่คนละวิภาคกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น การเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้น ปฏิกิริยาที่ผิวจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับเท่านั้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นแบ่งออกเป็นประเภทย่อยๆ 2 ประเภท คือ กลุ่มซีโอไลต์ และกลุ่มที่ไม่ใช่พวกซีโอไลต์ซึ่งรวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ของโลหะ

### 2.5.1.3 เอนไซม์ (Enzyme)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็น Specific catalyst นั่นคือจะเร่งได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น

## 2.5.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่องค์ประกอบที่สำคัญ มีดังนี้

### 2.5.2.1 สารเร่งปฏิกิริยา (Active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบไปด้วยสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสารเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

### 2.5.2.2 ตัวรองรับ (Support)

มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับคือการเพิ่มพื้นที่ผิวแก่สารเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยากันระหว่างตัวรองรับและสารเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ ตัวรองรับอาจอยู่ในรูปของเม็ด หรือผง โดยที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ  $Al_2O_3$  (Alumina),  $SiO_2$  (Silica) และ carbon[

### 2.5.2.3 โพรโมเตอร์ (Promoter)

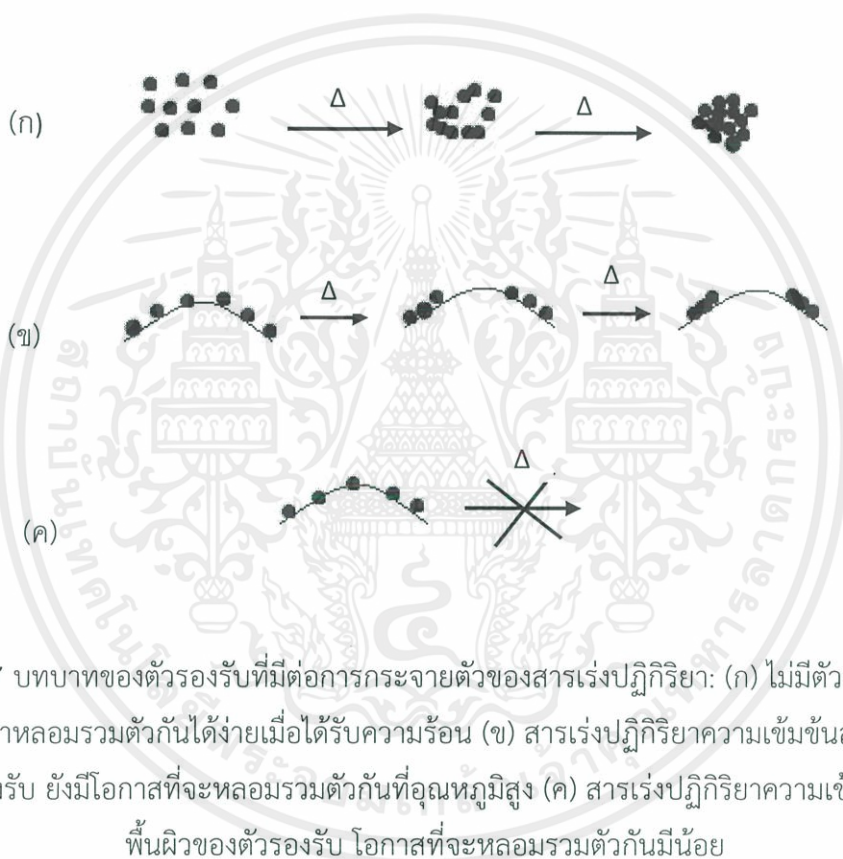
เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง จะเติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้สารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น

## 2.5.3 ตัวรองรับ (Support)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้นจะเกิดขึ้นกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้าร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สารเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที่นิยมทำกันคือนำเอาสารเร่งปฏิกิริยาไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ซึ่งนอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสารเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยาด้วยและลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของสารเร่งปฏิกิริยา [29]



### 2.5.3.1 หน้าที่ของตัวรองรับ

1. ทำให้เกิดการกระจายตัวของสารเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal dispersion)
2. เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
3. เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยา (Active site)
4. เพิ่มความสามารถในการต้านทานภาวะการหลอมรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน (Agglomeration)

### 2.5.3.2 การเลือกใช้ตัวรองรับ

1. เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. คุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็งแรง ความทนทานต่อการ
3. กระแทก ความทนต่อแรงอัดกัด ตัวอย่างเช่นถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ฯลฯ ที่เกิดขึ้นในเบตได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบตหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างของเบตจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบตและความดันลุดที่เกิดขึ้นได้
4. เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการ regenerate ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิที่สูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
5. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
6. ราคาไม่ควรแพงเกินไป

#### 2.5.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal supported Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) พร้อมกันกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมีได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน[30]

ในทางอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
2. สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่นๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพุง เป็นต้น

#### 2.5.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ โดยทั่วไป สามารถแบ่งขั้นตอนการเตรียมได้ 4 ขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Bond, 1987)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. การเตรียมสารเตรียมการ (precursor) ของสารเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่นิยมเตรียมให้อยู่ในภาพที่มีสารละลายเป็นตัวกลาง
2. การทำให้แห้ง (drying)
3. การแคลซิเนชัน (calcination) ซึ่งอาจจะไม่จำเป็น
4. การรีดักชัน (reduction)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ สามารถเตรียมได้หลายวิธีโดยในแต่ละวิธีจะให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันทั้งในเรื่องประสิทธิภาพ ร้อยละโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ และความยากง่ายของการเตรียม เป็นต้น วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ได้แก่ วิธีการตกตะกอน (precipitation) วิธีคลุกเคล้า (Kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) วิธีการพอกพูนโดยใช้ไฟฟ้า (Electro deposition) วิธีการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) ซึ่งแต่ละวิธีนั้นมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันไป ดังนั้นจึงควรเลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับระบบที่ต้องการใช้งาน

#### 2.5.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับด้วยวิธีการเคลือบฝัง

##### (Impregnation)

เทคนิคการเคลือบฝังเป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์ คือ ต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียม คือ เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสูญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะ ตามต้องการ [31]

#### 2.5.5.2 การทำให้แห้ง (drying)

เป็นกระบวนการเพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับ หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้โลหะเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากของรูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวไม่สม่ำเสมอ ดังนั้น ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ จะต้องไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนทำให้แห้ง [32]

#### 2.5.5.3 การแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (calcination)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำแคลซิเนชัน เป็นการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ ซึ่งมีเหตุผลหลายประการ คือ เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และสาเหตุที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์หรือโลหะอิสระ โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิที่ใช้เผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (reactor)

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีผลต่อความเป็นรูพรุนและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ มีรูพรุนต่ำและอาจทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้ ดังนั้น จึงควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่อุณหภูมิที่ใช้ก็ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวที่ว่องไวในเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง [32]

#### 2.5.5.4 การรีดักชัน (Reduction)

เป็นการทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง เพื่อทำการกำจัดออกซิเจนออกจากสารเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ โดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการรีดักชันออกซิเจนออกมาในรูปของสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซีคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากการลดของโลหะคลอไรด์ เพื่อทำให้โลหะออกไซด์เปลี่ยนรูปอยู่ในสภาพของโลหะอิสระสมบูรณ์

#### 2.5.6 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เพื่อให้ปฏิกิริยาที่ต้องการมีประสิทธิภาพที่ดี การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดี และมีความเหมาะสมเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก โดยคำนึงถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ [33-35]

##### 2.5.6.1 ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยพื้นฐานที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาสูง นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีขนาดอนุภาคเล็กเพียงพอที่สามารถเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี โดยพื้นที่ผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก เรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งสามารถหาได้จาก วิธีการดูดซับ (adsorption method) หรือ BET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Brunauer Emmett Teller method)

### 2.5.6.2 ระดับการกระจายตัวของโลหะ

การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ติดบนตัวรองรับนั้นทำให้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น เนื่องจากการกระจายตัวที่ดี ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการรวมกันเป็นก้อน ทำให้ไม่บดบังพื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.6.3 ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง

ปริมาตรช่องว่าง หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาตรรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

### 2.5.6.4 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการวัดเชิงปริมาณที่บอกลถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ โดยความว่องไวขึ้นกับธรรมชาติของสารเคมีนั้นๆ พื้นที่ผิว (Surface area) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและการผสมตัวปรับแต่ง (Modifier) ตัวส่งเสริม (Promoter) หรือตัวยับยั้ง (Inhibitors) ซึ่งสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยตัวปรับแต่งเหล่านี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

### 2.5.6.5 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Selectivity)

ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบทำให้เกิดปฏิกิริยาในเส้นทางหนึ่ง (Reaction pathway) มากกว่าเส้นทางอื่นๆทั้งหมด โดยเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการและทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) น้อยที่สุด การที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเป็นสิ่งจำเป็นอย่างมากสำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.6.6 ความเสถียร (stability) หรือ อายุการใช้งาน (Lifetime)

ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือเวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนเสื่อมสภาพเนื่องจากสูญเสียความว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยไม่เสื่อมสภาพ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคควรคำนึงถึงความเสถียรด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก

### 2.5.6.7 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ

นอกจากปริมาตรรูพรุนแล้ว รัศมีของรูพรุนก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน โดยส่วนใหญ่ช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและมีการเชื่อมต่อกันของรูพรุน ทำให้ยากต่อการหาการกระจายตัวของขนาดรูพรุน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำมาใช้เป็นเชิงพาณิชย์ กรุณาติดต่อฝ่ายบริการลูกค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พรุน แต่สามารถวัดการกระจายตัวของขนาดรูพรุนได้ด้วยวิธีการดูดซับคายซับไนโตรเจน (Nitrogen Adsorption-desorption) โดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ จะแสดงออกมาเป็นเส้นกราฟที่เรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับ ดังภาพที่ 2.7 ซึ่งเป็นการจำแนกไอโซเทอมการดูดซับแก่สตามระบบ IUPAC โดยไอโซเทอม 5 ชนิดแรก (Type I ถึง Type V) ได้ถูกจำแนกไว้ตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1940 โดยนักวิทยาศาสตร์ 4 ท่าน ได้แก่ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Diming and E. Teller หรืออาจเรียกการจำแนกไอโซเทอม 5 ชนิดแรกว่าเป็นการจำแนกตามแบบของ BDDT [36]

Type I เป็นไอโซเทอมสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงเมียร์ (Langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุด เป็นปรากฏการณ์การดูดซับของสารที่ไม่มี ความพรุน หรือมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์ หรือซีโอไลต์ พบทั้งในการดูดซับ ทางเคมี และการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (Relative pressure) ต่ำๆ และที่ความดันสัมพัทธ์สูง เข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

Type II ไอโซเทอมรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมี ความพรุนขนาดใหญ่ (Macro-porous) ที่จุดเปลี่ยนกราฟ (Inflection point or knee of isotherm) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้ การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้นดังนั้นการดูดซับแบบนี้จึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption)

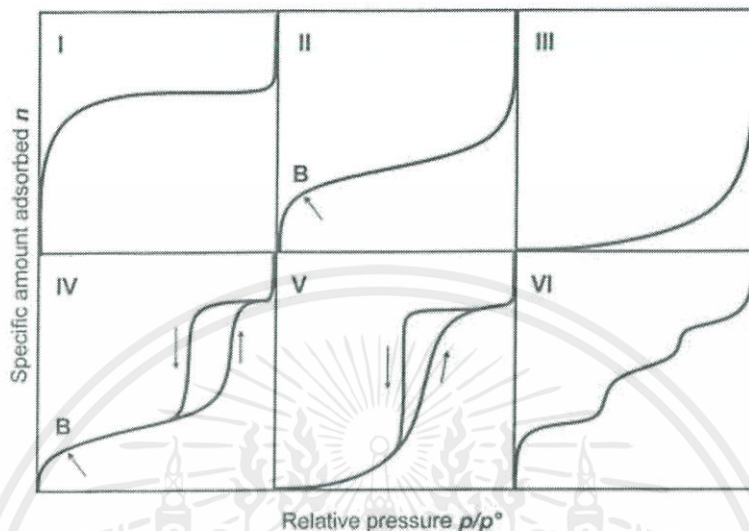
Type III เป็นไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเงา ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ ค่อยพบมากนักจะเกิดกับการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มี รูพรุน (Nonporous solid) และของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูดระหว่าง ตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับที่ไม่แข็งแรงทำให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดัน สัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเองทำให้ ดูดซับได้มากขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง

Type IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุน ระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซ เทอมชนิดที่ 2 จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นเนื่องจากเกิดการ ควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง Desorption ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลลารีสามารถนำมาคำนวณหาการกระจาย ขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลลารี ทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

Type V เหมือนไอโซเทอมชนิด Type IV ต่างกันเพียงเกิดการควบแน่นในรูพรุน (มี Hysteresis loop) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Type VI เป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก โดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นบนพื้นที่ผิวที่ค่อนข้างคล้ายกัน (Uniform) โดยรูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นอยู่กับระบบ และอุณหภูมิในการดูดซับ



ภาพที่ 2.2 ไอโซเทอมการดูดซับ

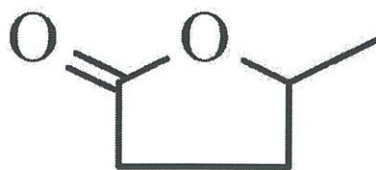
(ที่มา: <http://saf.chem.ox.ac.uk/operating-principles-3.aspx>)

## 2.6 กระบวนการสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตนจากกรดเลวูลินิก

### 2.6.1 แกมมาวาเลโรแลคโตน ( $\gamma$ -Valerolactone, GVL)

แกมมาวาเลโรแลคโตน หรือ จีวีแอล เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบวงแหวน ออกเทน ที่มีสูตรทางเคมีคือ  $C_5H_8O_2$  เป็นผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากกรดเลวูลินิก (levulinic acid) ผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation reaction) ซึ่งโดยส่วนมากจีวีแอลจะถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและพลังงาน โดยมีการใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มเลขออกเทนและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ให้กับเชื้อเพลิง นอกจากนี้ยังมีการนำจีวีแอลมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ และถูกนำไปใช้เป็นตัวทำละลายสีเขียว โดยจะมีการใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ ซึ่งผลิตภัณฑ์จะได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ข้อดีของจีวีแอลคือ เป็นพลังงานทดแทนที่มีประสิทธิภาพ มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และไม่มีพิษ [37-38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

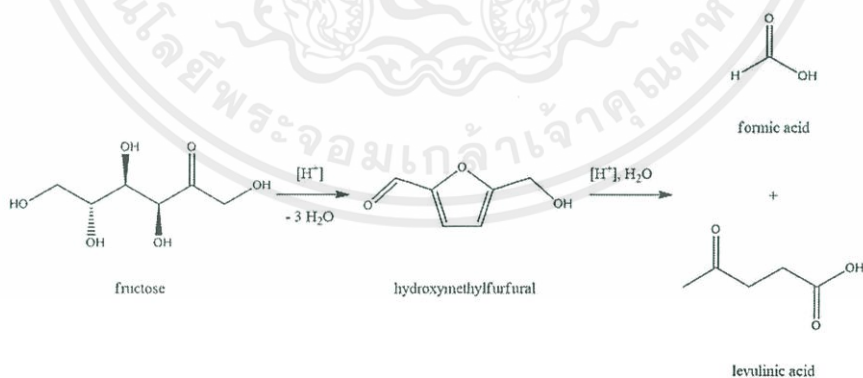


ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของแกมมาวาเลโรแลคโตน

(ที่มา: [http://www.coleparmer.com/Product/gamma\\_Valerolactone](http://www.coleparmer.com/Product/gamma_Valerolactone))

### 2.6.2 กรดเลวูลินิก (levulinic acid)

กรดเลวูลินิก เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างทางเคมีคือ  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  ซึ่งจัดอยู่ในประเภทกรดคีโต (keto acid) ซึ่งประกอบไปด้วยหมู่คาร์บอกซิลิก (carboxylic group) และหมู่คีโตน (ketone group) กรดเลวูลินิกเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์น้ำตาลจากสารชีวมวล โดยเป็นการย่อยด้วยกรดของน้ำตาลเฮกโซส (hexose) ในสารชีวมวลเกิดเป็น hydroxymethylfurfural และน้ำตาลชนิดอื่นๆ และนำไปผ่านกระบวนการดีไฮเดชัน (dehydration) จึงได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นกรดฟอร์มิก (formic acid) และกรดเลวูลินิก นั่นเอง โดยตัวกรดเลวูลินิกสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายอย่าง ส่วนมากจะนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในทางเภสัชศาสตร์ ในทางอุตสาหกรรมพลาสติก และที่สำคัญคือใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และเชื้อเพลิงที่สามารถใช้ผลิต แกมมาวาเลโรแลคโตน เอทิลเลวูลิเนท เป็นต้น [37-38]

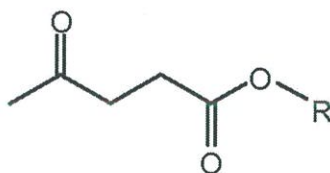


ภาพที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์กรดเลวูลินิกจากน้ำตาลฟรุกโตส (McKenzie, 1941)

### 2.6.3 เลวูลินิกเอสเทอร์ (Levulinic ester)

เลวูลินิกเอสเทอร์ เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันแอลคอกซีคาร์บอนิล (alkoxy carbonyl group) และหมู่แอลกอฮอล์ (OH group) ซึ่งเลวูลินิกเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) ของกรดเลวูลินิกและแอลกอฮอล์ ซึ่งเลวูลินิกเอสเทอร์นี้จะถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนนั่นเอง



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของเลวูลินิกเอสเทอร์

(ที่มา: <http://www.google.com/patents/WO2003085071A1?cl=en>)

#### 2.6.4 กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction)

กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นกระบวนการที่มีการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลที่ไม่มีอิมตัวของสารอินทรีย์ โดยไฮโดรเจนจะเข้าไปแทนที่พันธะคู่ของโมเลกุล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตนจากเลวูลินิกเอสเทอร์ โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ [39]

##### 2.6.4.1 ไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป (Conventional hydrogenation)

กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปนี้จะให้การอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในกระบวนการโดยตรง ทำให้เกิดการคายความร้อนและความดันสูงในปฏิกิริยา

##### 2.6.4.2 แคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation)

กระบวนการแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เป็นกระบวนการไฮโดรจีเนชันรูปแบบหนึ่ง โดยกระบวนการนี้จะมีการใช้สารตัวทำละลายเป็นตัวจ่ายโปรตอนและไฮโดรเจนอะตอมเข้าสู่ปฏิกิริยาแทนการอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าสู่กระบวนการโดยตรง โดยจะมีข้อดีคือ มีการคายความร้อนและความดันที่ต่ำกว่าไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป

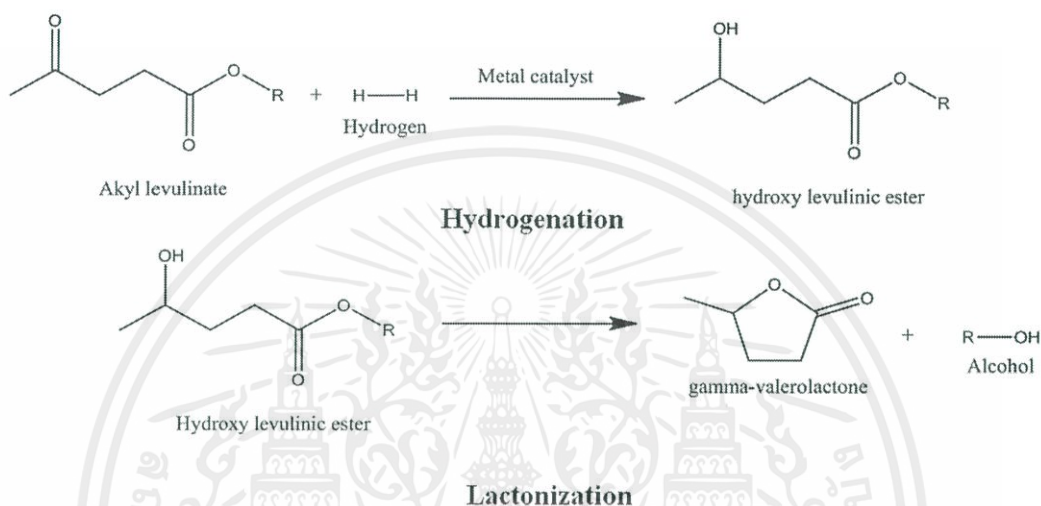
#### 2.6.5 การเปลี่ยนกรดเลวูลินิกเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนด้วยปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน

ปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เป็นปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวให้อะตอมไฮโดรเจนแทนการอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าระบบโดยตรงซึ่งอาจทำให้เกิดความดันสูงได้ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจากเลวูลินิกเอสเทอร์เป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน [39-40] คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนที่ 1. กระบวนการไฮโดรจีเนชัน กระบวนการนี้อะตอมไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์จะเข้าไปแทนที่พันธะคู่ในโมเลกุลของเลวูลินิกเอสเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี และได้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็น ไฮดรอกซีเลวูลินิกเอสเทอร์ (Hydroxy levulinic ester)

ขั้นตอนที่ 2. กระบวนการแลคโตไนเซชัน ในกระบวนการนี้โมเลกุลของไฮดรอกซีเลวูลินิกเอสเทอร์จะทำการม้วนปิดวงพันธะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนและแอลกอฮอล์



ภาพที่ 2.6 กลไกการเปลี่ยนเลวูลินิกเอสเทอร์เป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนด้วยปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน

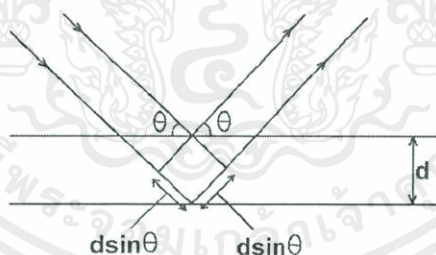
## 2.7 เทคนิคและเครื่องมือวิเคราะห์

### 2.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray diffraction, XRD) [41]

ในปี ค.ศ.1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ (x-ray) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1 – 100 Å หรือ 0.01 – 10 nm รังสีเอกซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลายอย่างดังที่มีผู้ได้รับรางวัลโนเบลไปแล้วหลายท่าน ซึ่งล้วนแล้วแต่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิด การเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของ แต่ละสารที่เราสามารถนำมาวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆใน (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูล เกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
3. ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) ในการศึกษาครั้งนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เป็นวิธีที่รวดเร็วและตรวจสอบได้ง่าย ใช้สารปริมาณน้อย สะดวกและรวดเร็ว เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์ลงไปยัง สารตัวอย่างโดยมีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอน โดยกำหนดมุมที่รังสีตกกระทบกับสารตัวอย่าง พบว่ามุมที่รังสีสะท้อนออกมาจะเกิดการแทรกสอดเกิดขึ้นที่มุมสะท้อนค่าหนึ่ง ซึ่งสามารถวัดออกมาโดยใช้ฟิล์มถ่ายรูปหรือต่อกับเครื่อง diffractometer นำมาเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาและมุมที่เลี้ยวเบนจากแนวเดิม ซึ่งจะได้สเปกตรัมของสารตัวอย่าง มาจากค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมา ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ และค่ามุมที่เลี้ยวเบน นำมาคำนวณหาค่าความหนาของชั้นผลึกของสารที่รังสีเอ็กซ์ไปตกกระทบแล้ว สะท้อนกลับหรือค่า d-spacing ได้ Bragg ได้แสดงการเกิดดิฟแฟรกชันอันเนื่องจากการสะท้อนด้วยระนาบ (hkl) ซึ่งมีระยะห่างของระนาบเท่ากับ d ดังแสดงในภาพที่ 2.12



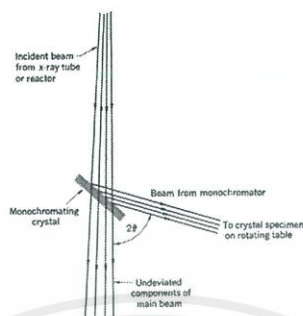
ภาพที่ 2.7 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบเท่ากับ d (ที่มา: <http://www.cfnns.nau.edu/geology/naml/Meteorite/Book-GlossaryB.html>)

จากภาพที่ 2.12 ถ้าให้มุมตกกระทบและมุมดิฟแฟรกชันเท่ากับ  $\theta$  รังสีดิฟแฟรกชันจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมสร้างได้ในกรณีที่ความแตกต่างของระยะทางการเดินทางของรังสีทั้ง 2 เส้น (เส้น 1 และ 2) มีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น นั่นคือ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการนี้เรียกว่า เงื่อนไขการดิฟแฟรคชันของ Bragg โดยที่สมการนี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ  $\lambda \leq 2d$  ซึ่งในการทดลองจะวัดมุมที่กระเจิงออกจากแนวรังสีเดิม ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ  $2\theta$  แสดงดังภาพที่ 2.13



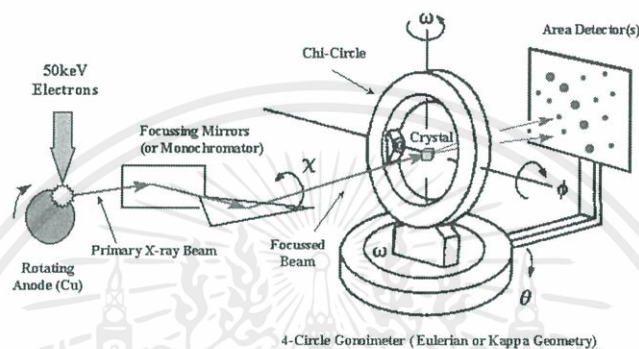
ภาพที่ 2.8 การวัดมุมจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

ในการทดลองจะได้กราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ กับค่ามุม  $2\theta$  ซึ่งกราฟที่ได้จากวิเคราะห์จะระบุระนาบซึ่งเป็นเลขดัชนี miller (hkl) ไว้ จากกราฟสามารถคำนวณหาค่า  $d$  แล้วนำไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ตัวอย่างเช่น ในโครงสร้างที่เป็น เฮกซโกนอล (hexagonal phase) สามารถคำนวณหาค่า  $d$  ได้จากสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอนโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอนโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสมสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ดี) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอนโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยตัวไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1 % ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น  $K\alpha$  และ  $K\beta$  จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาฟิคของ  $K\beta$  ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม  $2\theta$  โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) ดังแสดงดังรูป



ภาพที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่อง XRD  
(ที่มา: <https://anic.kaust.edu.sa/Pages/Facilities.aspx>)

### 2.7.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) [42-43]

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุลอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (Wave number) อยู่ในช่วงประมาณ 12,800 ถึง 10  $\text{cm}^{-1}$  หรือช่วงความยาวคลื่นจาก 0.78-1000  $\mu\text{m}$  ช่วงของอินฟราเรดแบ่งได้เป็น 3 ช่วงคือ

ช่วงใกล้อินฟราเรด (Near IR region) เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พบว่าแถบการดูดกลืน (Absorption band) ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compounds)

ช่วงกลางอินฟราเรด (Middle IR region) ช่วงนี้แบ่งออกเป็น Group frequency region อยู่ระหว่าง 4000-1300  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวกหมู่ฟังก์ชัน (Functional groups) แต่ไม่ให้โครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์และ Finger print region อยู่ระหว่าง 1300-200  $\text{cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่วงไกลอินฟราเรด (Far IR region) ช่วงนี้ไม่ค่อยได้ใช้ ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมช่วงนี้มักเกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล ช่วงนี้อยู่ระหว่าง 200-10  $\text{cm}^{-1}$  สำหรับช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นช่วงกลางอินฟราเรดเป็นส่วนใหญ่ คือ 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด โมเลกุลของสารจะดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ต้องมีลักษณะ และสภาวะที่เหมาะสม คือ

1. รังสีหรือแสงนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี ที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน
2. ต้องเกิดการคู่ควบ (Coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสารนั้น เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแล้วจะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไปดังนั้นเมื่อแสงอินฟราเรดผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารใดก็ตาม แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างข้างบนนี้เรียกรวมกันว่า IR active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แสดงว่าสารนั้นเป็น IR inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่มากจะได้พีคแถบดูดกลืนสูง ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยจะได้พีคแถบดูดกลืนต่ำ

### 2.7.2.1 ประเภทของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ

- 1) เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ใช้ระบบกระจายแสง (Dispersive infrared spectrophotometer) ซึ่งมีทั้งลำแสงเดี่ยว (Single beam) และชนิดลำแสงคู่ (Double beam) แต่ลำแสงคู่เป็นเครื่องที่ได้รับความนิยมมากกว่า และพบเห็นโดยทั่วไปเพราะแบลคกราวนด์ (Background) ที่เกิดจากแก๊สในบรรยากาศเช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ จะหมดปัญหาไป
- 2) เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโคปี นั้นมักใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัม การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจ เป็นตัวกำหนด เช่น ในช่วงของอินฟราเรดตั้งที่กล่าวมาแล้ว จากการบันทึกผลของค่าความเข้มข้นของแสงต่อความถี่ หรือความยาวคลื่นซึ่งได้ออกมาเป็นสเปกตรัมเรียกว่า Frequency-domain spectrum ดังที่เป็กันอยู่ แต่ถ้าใช้วิธีการวัดต่างไปโดยวัดความเข้มข้นของแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆกันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลาเรียกว่า Time-domain spectroscopy หรือโดยทั่วไปเรียก Fourier Transform Spectroscopy ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆพร้อมกันหมด ดังนั้นจึงสามารถช่วยให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น การแยก (Resolution) ก็ดีขึ้น หรือเป็นการทำให้ Signal-to-noise ratio ดีขึ้นกว่าวิธีธรรมดา

ข้อดีของการใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม ที่เห็นได้ชัดๆก็คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ ส่วน FT-IR วัดที่ความถี่ต่างๆอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังสามารถช่วยให้การวิเคราะห์ง่ายขึ้นและสะดวกขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำงาน ส่วนข้อเสีย คือ FT-IR เป็นเครื่องมือที่มีราคาแพง และต้องเสียค่าบำรุงรักษาสูง

### 2.7.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope, SEM) [44]

เป็นเทคนิคที่เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม ที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพที่ปรากฏบนจอรับภาพต่อไป เทคนิคนี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในหลายสาขา เช่น วัสดุศาสตร์ ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ธรณีวิทยา ชีววิทยา และการแพทย์ ซึ่งมีจุดเด่นที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่ (1) สามารถให้ภาพที่มีความชัดลึกสูง (High Depth of Field) (2) สามารถให้กำลังแยกแยะเชิงสูง (High Spatial Resolution) (3) สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) เพื่อเป็นข้อมูลเชิงเคมี โดยเครื่องมือที่ใช้ เรียกว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

#### 2.7.3.1 หลักการทำงานของ SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆ ออกมา

สัญญาณที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำประมาณ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่ผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวอิเล็กตรอนต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่เสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงจรรอบมา ทำให้อิเล็กตรอนต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

### 2.7.3.2 ส่วนประกอบของ SEM

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 2.13 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

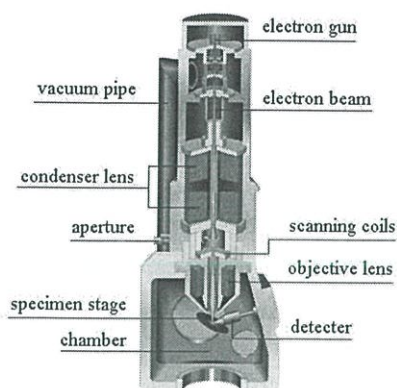
1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

2) เลนส์รวมแรง (Condenser Lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาด และความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3) ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

4) เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

5) ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ



ภาพที่ 2.10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(ที่มา: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html>)

#### 2.7.4 เทคนิคบีอีที (Brunauer- Emmett-Teller Method, BET) [45-47]

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสาร เป็นสมบัติทางภาพภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N<sub>2</sub> ดังรูป จะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นที่ผิวแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

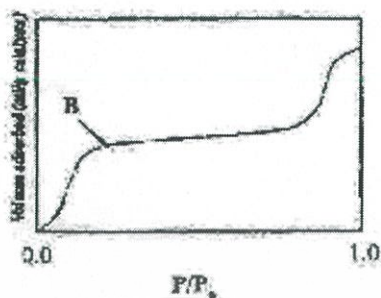
สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการเป็นการดูดซับชั้นเดียว คือ สมการของบีอีที แสดงในสมการ

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.3)$$

- เมื่อ
- P คือ ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน
  - P<sub>0</sub> คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา
  - V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

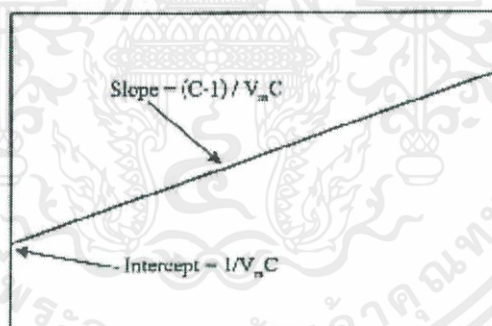
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- $V_m$  คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการปกคลุมชั้นเดียว  
 $C$  คือ ค่าคงที่



ภาพที่ 2.11 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยป้อนีที

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง  $Y = a + bx$  เมื่อให้  $X$  เป็น  $P/P_0$ ,  $Y$  เป็น  $P/V(P_0 - P)$ ,  $a$  คือจุดตัดแกน  $Y$  เป็น  $1/V_m C$  และเทอม  $b$  ความชัน เป็น  $(C-1) / V_m C$  จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการป้อนีที ดังรูป 2.17



ภาพที่ 2.12 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการป้อนีที

จากสมการของป้อนีที สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า  $V_m$  ที่ได้สมการ 1.11 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0 / W \quad (2.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่

- $S_{sp}$  คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม)  
 $N_A$  คือ เลขอาวอกาโดร ( $6.02 \times 10^{23}$ ) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อกรัมโมล)  
 $a_{max}$  คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล (เท่ากับ  $V_m/22414$ )  
 $S_o$  คือ พื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $1.62 \times 10^{-20}$ ) (หน่วยเป็นตารางเมตร)  
 $W$  คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (หน่วยเป็นกรัม)

### 2.7.5 เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี – แมสสเปกโทรเมตรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS)

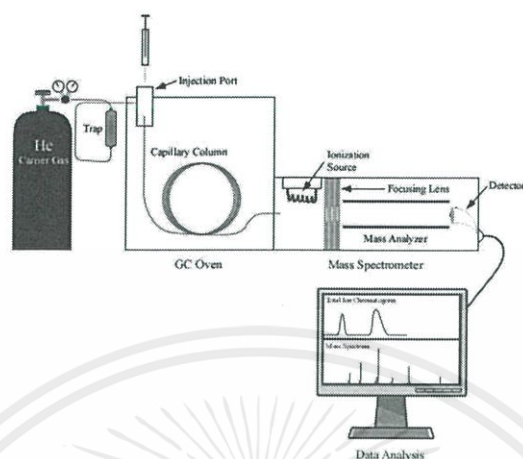
เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GCMS) ถือเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงมากในการวิเคราะห์หาสารประกอบอินทรีย์ประเภทต่างๆ เนื่องจากเป็นเครื่องมือที่ใช้เพื่อการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่ต้องการความแม่นยำสูง สามารถเปรียบเทียบผลวิเคราะห์กับฐานข้อมูล (Library) เพื่อความถูกต้องได้โดยไม่จำเป็นต้องใช้สารมาตรฐาน ซึ่งถือเป็นข้อดีของเทคนิคของเครื่องมือทั้ง 2 ประเภท คือ เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) และเครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Mass Spectrometer)

ในเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรีสารที่ต้องการวิเคราะห์จะต้องถูกทำให้อยู่ในสถานะแก๊ส เคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ของเครื่องโครมาโตกราฟีเข้าสู่แมสสเปกโทรมิเตอร์ ในการเชื่อมต่อกันระหว่างเครื่องทั้งสองจะต้องมีระบบเชื่อมต่อ (interface) ที่เหมาะสมโดยมีอุณหภูมิสูง เพื่อให้สารคงอยู่ในสถานะแก๊สและมีการปรับลดความดันบรรยากาศจากปลายคอลัมน์ของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีลงให้เป็นสุญญากาศก่อนจะเข้าสู่ระบบแมสสเปกโทรมิเตอร์ หลังจากนั้น โมเลกุลของสารจะถูกทำให้เกิดเป็นไอออนในแหล่งกำเนิดไอออน (ion source) กลายเป็นอนุภาคที่มีประจุ เรียกว่า “Molecular ion,  $M^+$  หรือ  $M^{+}$ ” แล้วถูกผลักหรือดึงดูดเข้าสู่ส่วนแยกมวล (mass analysis) ซึ่งจะแยกไอออนโดยอัตราส่วนของมวลต่อประจุ ( $m/z$ ) โดยอิทธิพลของสนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า ภายหลังจากการแยกไอออน เฉพาะที่กำหนดหรือเลือกไว้จะผ่านเข้าสู่หน่วยตรวจวัด (detector) ซึ่งปกติเป็นไดโอดต่อเนื่องของ อิเล็กตรอนมัลติพลีเออร์ (electron multiplier) จะทำหน้าที่นับไอออนและให้สเปกตรัม (spectrum) ออกมาโดยแมสสเปกตรัมที่ได้จะเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของไอออน (ion abundance) กับค่ามวลต่อประจุภายใต้สภาวะที่ควบคุมอัตราส่วนปริมาณของไอออนกับค่ามวลต่อประจุที่จำเพาะจะแสดงลักษณะเฉพาะของแต่ละสารประกอบ แมสสเปกตรัมจึงเป็นผลที่สามารถ นำไปใช้ในการหามวลโมเลกุลและโครงสร้างทางเคมีของแต่ละสารที่ผ่านการแยกโดยเทคนิค GC ได้ ในการทำงานของแต่ละส่วนจะควบคุมจากระบบของคอมพิวเตอร์ซึ่ง

จะควบคุมการทำงานของระบบ รายงานสภาวะของเครื่องแต่ละส่วน และประมวลผลการวิเคราะห์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบบ GC-MS อาจแยก ส่วนประกอบเป็น 3 ส่วน คือ GC หรือระบบนำสารเข้าของแมสสเปกโตรมิเตอร์ แมสสเปกโตรมิเตอร์ และระบบควบคุมและประมวลผล ดังภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.13 ส่วนประกอบระบบ GC-MS

(ที่มา: [http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C\\_MS\\_Ebook/CH2/2\\_3.html](http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH2/2_3.html))

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Akshay และคณะ [49] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ Activated carbon จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของสารชีวมวลซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น hydrochar และมีการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนไปเป็น Activated carbon โดยจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับและตัวดูดซับ นอกจากนี้ Activated carbon ที่ผลิตได้จาก hydrochar ยังถูกนิยมนำมาใช้ในการผลิตพลังงานและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี การผลิต Activated carbon จาก hydrochar ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องมาจาก การให้ผลิตภัณฑ์ที่มี oxygenated functional groups (OFGs) ที่มากและมีการปนเปื้อนน้อย โดยในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและคาร์บอนไนเซชันของสารชีวมวล โดยจะศึกษาผลของการเปลี่ยนสารชีวมวลเป็น hydrochar และกลไกการผลิต Activated carbon รวมถึงศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อโครงสร้างที่เปลี่ยนไปของชีวมวลและผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยในการทดลองจะนำสารชีวมวลชนิดต่างๆ เช่น เปลือกส้ม ใบต้นไธม์ หัวสัปะรด เปลือกแข็งของถั่ว เป็นต้น มาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไฮโดรเทอร์มัล ได้ผลิตภัณฑ์มาเป็น hydrochar และการนำ hydrochar จากสารชีวมวลต่างๆผลิตออกมาเป็น Activated carbon และทำการวิเคราะห์ผลการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์ผลความเป็นรูพรุนเพื่อให้เหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับและตัวดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Kantana และคณะ [50] ได้ทำการศึกษาผลของกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา โดยในการทดลองจะทำการสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล และ electrospinning technique เพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จากนั้นทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา เพื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยา Fischer-Tropsch synthesis โดยทำการศึกษาผลของการใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่ต่างกัน ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ที่ทำการศึกษาได้แก่ impregnation (IM), strong electrostatic adsorption (SEA), deposition precipitation (DP) และ hydrothermal synthesis (HT) และทำการวิเคราะห์ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption, SEM, TEM, XRD, EDX, H<sub>2</sub>-TPR และ H<sub>2</sub>-chemisorption ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยกระบวนการ SEA มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา FTS สูงสุด โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้แก่ SEA > DP > IM=HT โดยในการวิเคราะห์ผลด้วย XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการแสดงเฟสของอนุภาค Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ซึ่งเป็นเฟสของโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยกระบวนการ SEA มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด (9 นาโนเมตร) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เตรียมด้วยกระบวนการ IM มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด (30 นาโนเมตร) ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยกระบวนการที่ต่างกันจะได้ขนาดอนุภาคของโลหะที่ต่างกัน ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

Balla และคณะ [51] ศึกษาผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน โดยในการทดลองจะทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา ด้วยกระบวนการชุบเปียก (wet impregnation) โดยจะทำการทดลองในเงื่อนไขเปอร์เซ็นต์การเติมโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับที่ 0%, 2%, 5%, 10%, 15% และ 20% ทำการไล่ความชื้นให้กับตัวอย่างที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และจึงเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วจะทำการวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องมือ XRD, AAS, TPR, TPD-NH<sub>3</sub>, SEM, TEM, surface area and pore size distribution measurements และวัดการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ด้วยหลักการ N<sub>2</sub>O decomposition โดยผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าวัสดุจะแสดงผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และมีการกระจายตัวที่ดีเมื่อมีการเติมโลหะตั้งแต่ 5% ขึ้นไป เมื่อมีการเติมโลหะในเปอร์เซ็นต์ที่มากขึ้นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะมีแนวโน้มที่ลดลง และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินามาเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนพบว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับโครงสร้างและการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา โดยที่เงื่อนไขการเติมโลหะคอปเปอร์ 5% บนตัวรองรับเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการ

เร่งปฏิกิริยาซึ่งพบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว ได้ผลิตภัณฑ์คือแกมมาวาเลโรแลคโตนถึง 87% และมีการ  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนแปลงของกรดเลวูลินิกถึง 98%

Iker และคณะ [52] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา เพื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกรดเลวูลินิกเปลี่ยนเป็น 2-methyltetrahydrofuran และได้ผลิตภัณฑ์เป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน ซึ่งถือเป็นสารตั้งต้นในด้านอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเชื้อเพลิง ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้กระบวนการชุบเปียก และกระบวนการโซล-เจล โดยจะศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบที่เป็นโลหะตัวเดียว และโลหะผสมของนิกเกิลและคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งพบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยกระบวนการโซล-เจลจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบเปียก และเมื่อทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินไอของโลหะผสมนิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย TGA ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีอันตรกิริยาต่อตัวทดสอบมากที่สุด

Pravin และคณะ [53] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันในการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน ซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยในการทดลองได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ ทั้ง รูทีเรียม แพลตินัม พาเลเดียม และมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน 5% โดยน้ำหนัก และทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วย continuous down flow fixed-bed reactor system ซึ่งจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในเงินไอ 5%wt Ru/C เป็นเงินไอที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่ามีผลิตภัณฑ์คือแกมมาวาเลโรแลคโตนเกิดขึ้นถึง 98.6% และเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นทั้งหมด 100% และตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรโดยสามารถทำปฏิกิริยาได้ยาวนานถึง 240 ชั่วโมงหรือ 10 วันโดยไม่มีการสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากในเงินไอตัวเร่งปฏิกิริยา 5%wt Ru/C มีการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับโลหะแพลตินัมและรูทีเรียม ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุสำคัญให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเงินไอนี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด

Daniela และคณะ [54] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ แพลลาเดียม-แพลตินัม บนตัวรองรับรูพรุนระดับกลางได้แก่อะลูมินาและซิลิกา โดยจะทำการศึกษาผลของปริมาณการเจือโลหะบนตัวรองรับตั้งแต่ 0.1-1.5 wt% ตัวรองรับที่ใช้จะเป็นซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งมีการศึกษาปัจจัยของปริมาณอะลูมินาที่ใส่ตั้งแต่ 2-13 wt% และทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับในปฏิกิริยาการเปลี่ยน 4,6-dimethyldibenzothiophene ในระบบที่มีการไหลต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 5 MPa โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วย nitrogen adsorption, hydrogen chemisorption, EPMA, TEM/EDS จากการทดลองพบว่าเมื่อสัดส่วนการเติมอะลูมินามากขึ้นจะทำให้มีผลิตภัณฑ์ของ 4,6-DMDBT มากขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากเฟสของอะลูมินาเป็นตัวควบคุมความเป็นกรดและการกระจายตัวของโลหะพาลาเดียม-แพลตินัม ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพาลาเดียม-แพลตินัม มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ที่ใช้ทั่วไป นอกจากนี้ถึงแม้ว่าอัตราส่วนการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่น้อยที่สุดคือ 0.1 wt% ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาได้มากถึง 5-7 ครั้ง ซึ่งมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลมาจากความเป็นรูพรุนระดับกลางของตัวรองรับที่ช่วยเสริมประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะให้ดีขึ้น

JeChan และคณะ [55] ได้ทำการศึกษากิจกรรมสังเคราะห์ผลของการทำกระบวนการแคลซิเนชันและรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ผ่านกระบวนการแคลซิเนชันและรีดักชันแล้ว จะเกิดอนุภาคโคบอลต์ขนาด 17-20 นาโนเมตร บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาประมาณ 2.8-4 นาโนเมตร ซึ่งเรียกว่า strong metal-support interaction (SMSI) ซึ่งกระบวนการเหล่านี้เป็นการปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทำให้มีความเสถียรและคาดว่าจะมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยในการทดลองจะศึกษาผลของการทำแคลซิเนชันและรีดักชันที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ วิเคราะห์ผลการทดลองด้วย TEM, XRD, TPR, Raman, hydrogen chemisorption จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ไม่ได้ทำการเคลือบบนตัวรองรับเกิดการสูญเสียของสารตั้งต้นที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยาถึง 44% ในทางตรงกันข้ามกัน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์กลับไม่มีการสูญเสียน้ำหนักของสารตั้งต้น และสามารถทำปฏิกิริยาได้ยาวนานถึง 105 ชั่วโมง และเมื่อความหนาของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ 1,5-pentanediol จาก furfuryl alcohol มากยิ่งขึ้น และนอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเสถียรของอนุภาคมากยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา aqueous-phase hydrogenation ของการเปลี่ยน xylose เป็น xylitol สูงถึง 99% รวมทั้งการเปลี่ยน furfural เป็น furfuryl alcohol ถึง 95% จากผลการทดลองแสดงผลของ SMSI ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างจากการสะสมของชั้นอะตอมของโลหะและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการ aqueous-phase biomass conversion reactions และนอกจากนี้ SMSI ยังช่วยปรับปรุงและส่งเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและเป็นต้นแบบในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Ermete และคณะ [56] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลตินัมบนตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งโดยทั่วไปจะถูกใช้เป็นตัวเร่งขั้วแอโนดและแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงความร้อนต่ำ จึงมีการนิยามที่จะศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีส่วนในการปรับปรุงลักษณะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดค่าใช้จ่ายและเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทั้งความว่องไว ความเสถียรรวมทั้งอายุการใช้งาน โดยในการทดลองจะเป็นการศึกษาผลของ ขนาดอนุภาคโลหะ, ระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะ, ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ ที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลตินัมบนตัวรองรับคาร์บอน จากการทดลองพบว่า ทั้งขนาดอนุภาค, ระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะและปริมาณโลหะบนตัวรองรับต่างเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยในปฏิกิริยา oxygen reduction และ methanol oxidation พบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคมากขึ้นประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจะมากขึ้นด้วย ในขณะที่เดียวกันถ้าระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะน้อยลง โลหะจะมีลักษณะคล้ายฟิล์มบางซึ่งมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลงทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วยเช่นกัน และในปัจจัยของปริมาณโลหะบนตัวกล่าวคือ จำนวนอนุภาคโลหะที่ปรากฏบนผิวของตัวรองรับ ถ้ามีปริมาณโลหะมากจะทำให้ความหนาของเซลล์เชื้อเพลิงมากขึ้นและเพิ่มค่าใช้จ่ายมากขึ้นด้วยเช่นกัน โดยขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนที่ใช้เจือตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

Haifeng และคณะ [57] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคของ Niobic acid ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่อยู่ในรูปของของแข็ง บนตัวรองรับคาร์บอนได้แก่ คาร์บอนแบล็กและคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยเป็นการศึกษาผลของการใช้กระบวนการเตรียมที่ต่างกัน ซึ่งจะศึกษาผลการทดลองโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในสภาวะของเหลวที่ความดัน 15 บาร์ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าการเตรียมด้วยวิธีการชุบเปียก (impregnation) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคของ Niobic ขนาดใหญ่และมีความเป็นผลึกที่ชัดเจน แต่เมื่อเตรียมด้วยกระบวนการเคลือบฝัง (deposition precipitation) จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีอนุภาคขนาดใหญ่ของ Niobic เลย โดยเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในปฏิกิริยา dehydration ของ 2-butanol ที่ความดัน 52 bar อุณหภูมิ 240°C ปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Nb/CB-I ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังคือ Nb/CB-DP มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยาสูงถึง 40 ชั่วโมง จึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา niobia/carbon ที่เตรียมด้วยกระบวนการเคลือบฝังจะมีความเสถียรในการทำปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งอยู่ยู่ขนาดของอนุภาค niobia และอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง niobia และ carbon

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Yamazaki และคณะ [58] ศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลให้มีเสถียรภาพสูงเพื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ ภายใต้สภาวะอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนต่ำ โดยได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดคือ Ni-Mo-O และ Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีจำหน่ายทั่วไป ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo-O จะใช้กระบวนการตกตะกอนร่วมในการเตรียม ทำให้มีปริมาณนิกเกิลที่น้อยมากและเมื่อผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงคือมากกว่า 1073 เคลวินพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวและมีเสถียรภาพสูงต่อการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo-O ที่ผ่านการรีดิวซ์ มีความว่องไวแลเสถียรภาพสูงกว่า Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO โดยสามารถใช้งานได้นานกว่า 60 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 1123 K เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนเกาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ในขณะที่ Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO สามารถใช้งานได้เพียง 20 ชั่วโมง เพราะมีคาร์บอนจำนวนมากเกิดขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยสามารถสรุปได้ว่าการที่ Ni-Mo-O สามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนได้ เนื่องจากขนาดอนุภาคนิกเกิลที่เล็ก และมีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



### บทที่ 3

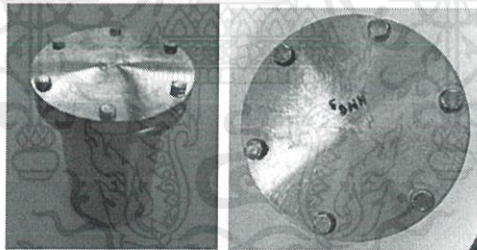
## วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษี ด้วยการสังเคราะห์ตัวรองรับจากดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากนั้นจึงทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับด้วยวิธีการชุบเปียกและทำการเผาผลิติดัชนีด้วยกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน โดยจะศึกษาผลของการใช้สารชีวมวลเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดเลวูลินิก (*levulinic acid*) ไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน ( $\gamma$ -Valerolactone) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีชนิดและอัตราส่วนที่ต่างกัน

### 3.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

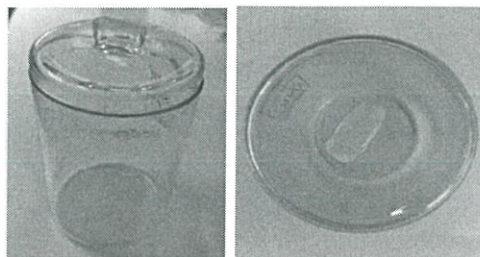
#### 3.1.1 อุปกรณ์

##### 3.1.1.1. ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Autoclave)



ภาพที่ 3.1 ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล

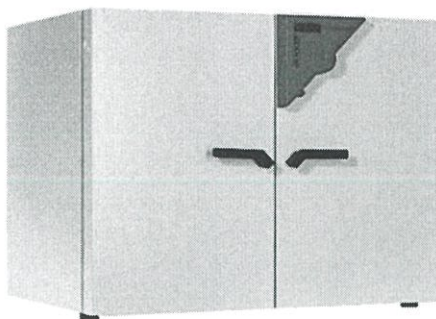
##### 3.1.1.2. ภาชนะแก้วสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Glass)



ภาพที่ 3.2 ภาชนะแก้ว

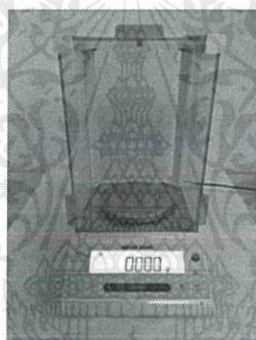
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.1.3. ตู้อบ (Oven)



ภาพที่ 3.3 ตู้อบ

### 3.1.1.4. เครื่องชั่งสาร (Balances)



ภาพที่ 3.4 เครื่องชั่งสาร

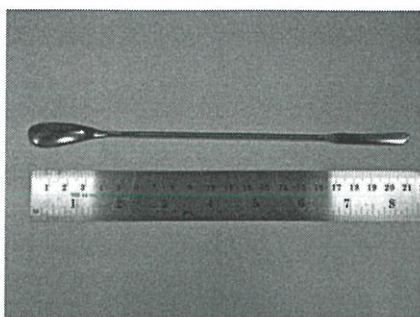
### 3.1.1.5. กระบอกตวง (Cylinder)



ภาพที่ 3.5 กระบอกตวง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

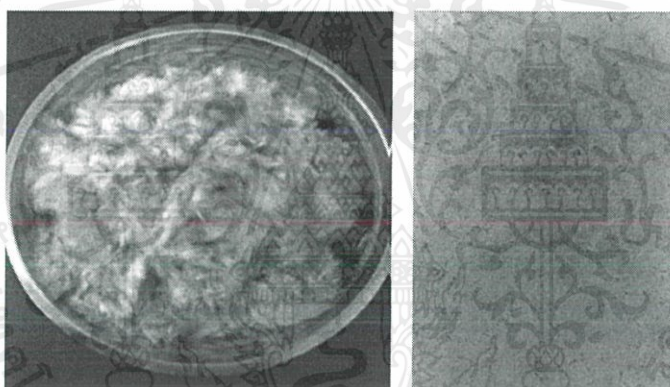
### 3.1.1.6. ซ้อนตักสาร (Spatula)



ภาพที่ 3.6 ซ้อนตักสาร

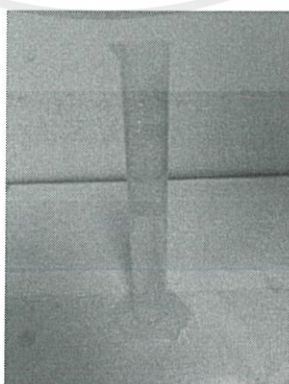
### 3.1.2 วัสดุและสารเคมี

#### 3.1.2.1. ดอกธูปฤาษี (Cattail flower)



ภาพที่ 3.7 ดอกธูปฤาษี

#### 3.1.2.2. น้ำปราศจากประจุ (De-ionized water)



ภาพที่ 3.8 น้ำปราศจากประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.1.3.1. ตัดดอกธูปฤๅษีออกจากก้านโดยเลือกดอกที่มีสีน้ำตาล

3.1.3.2. นำดอกธูปฤๅษีที่ตัดออกจากก้านแล้วไปตากแดดให้แห้งแล้วนำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงหรือจนกว่าดอกธูปจะปราศจากความชื้น

3.1.3.3. นำช่อดอกธูปฤๅษีที่แห้งแล้ว ทำการแกะออกจากช่อให้เป็นเส้นใยเล็กๆ แล้วจึงนำเส้นใยดอกธูปฤๅษีใส่ภาชนะ เข้าตู้อบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.1.3.4. ชั่งเส้นใยดอกธูปฤๅษีที่ทำการอบไล่ความชื้นแล้วจำนวน 30 กรัม ภายในภาชนะแก้วขนาด 500 มิลลิลิตรสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล

3.1.3.5. ทำการคลุกผสมดอกธูปฤๅษีที่ชั่งน้ำหนักแล้ว 30 กรัมกับน้ำปราศจากประจุ ปริมาตร 60 มิลลิลิตร

3.1.3.6. จากนั้นนำภาชนะที่เป็นแก้วใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล แล้วจึงนำถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลเข้าตู้อบ ทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

3.1.3.7. นำดอกธูปฤๅษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแล้วใส่ภาชนะ จากนั้นนำเข้าตู้อบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงหรือจนกว่าความชื้นจะหมด หลังจากอบจนแห้งสนิทแล้วทำการชั่งน้ำหนักตัวอย่าง แล้วจึงเก็บตัวอย่างใส่ในภาชนะปิด



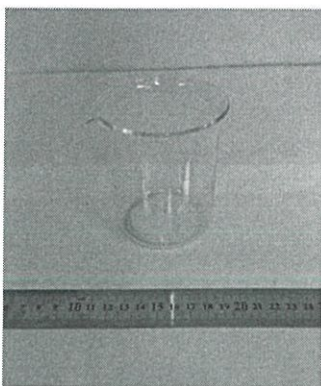
ภาพที่ 3.9 ดอกธูปฤๅษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

## 3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤๅษีด้วยวิธีการชุบเปียก (Impregnation)

### 3.2.1 อุปกรณ์

3.2.1.1. บีกเกอร์แก้ว (Beaker) ปริมาตร 50 และ 250 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.10 ปีกเกอร์

### 3.2.1.2. แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)



ภาพที่ 3.11 แท่งแก้ว

### 3.2.1.3. บิวเรต (Buret) ขนาด 25 มิลลิลิตร



ภาพที่ 3.12 บิวเรต

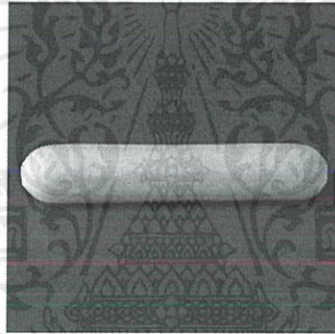
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 3.2.1.4. เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (Hot plate stirrer)



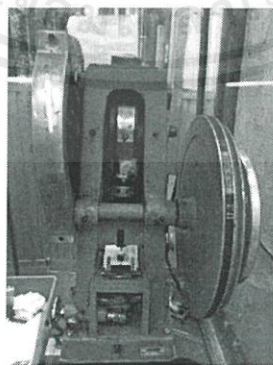
ภาพที่ 3.13 เครื่องให้ความร้อน

#### 3.2.1.5. แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร (Magnetic stirrer)



ภาพที่ 3.14 แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร

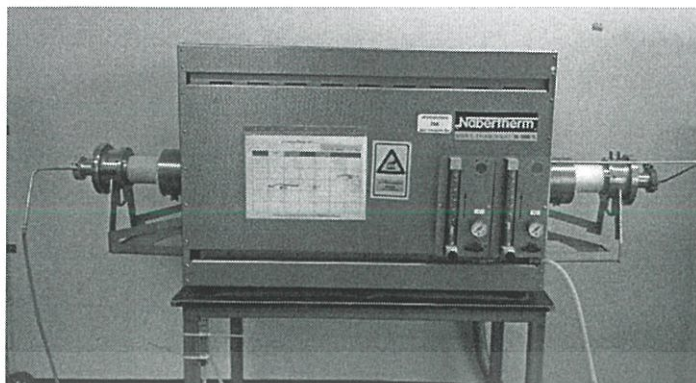
#### 3.2.1.6. เครื่องอัดเม็ด (Pellet machine)



ภาพที่ 3.15 เครื่องอัดเม็ด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.1.7. เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)



ภาพที่ 3.16 เตาเผาแบบแนวนอน

### 3.2.1.8. ภาชนะใส่สารสำหรับกระบวนการคาร์บอนไอเซชัน (Boat)



ภาพที่ 3.17 ภาชนะใส่สารสำหรับเผา

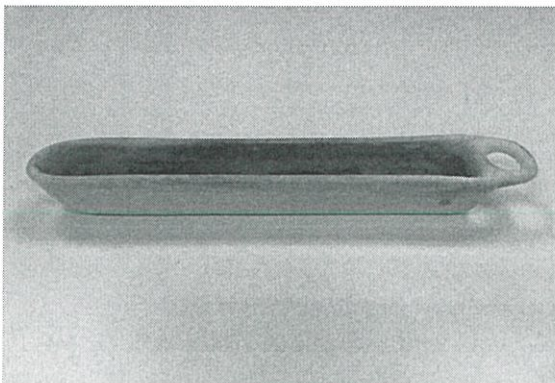
### 3.2.1.9. ท่อควอตซ์สำหรับเผาสาร (Quartz tube)



ภาพที่ 3.18 ท่อควอตซ์สำหรับเผาสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.1.10. ภาชนะเซรามิกสำหรับใส่สารในกระบวนการแคลไซน์ชัน (Ceramic boat)



ภาพที่ 3.19 ภาชนะเซรามิกสำหรับใส่สาร

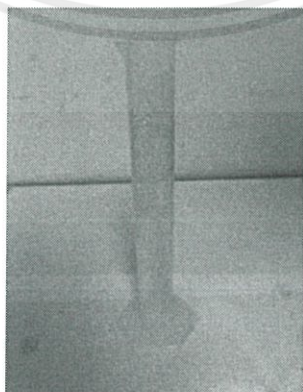
## 3.2.2 วัสดุและสารเคมี

### 3.2.2.1. ดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล



ภาพที่ 3.20 ดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

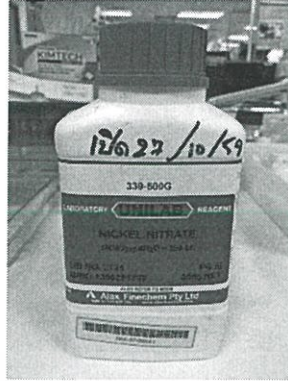
### 3.2.2.2. น้ำปราศจากประจุ (De-ionized water)



ภาพที่ 3.21 น้ำปราศจากประจุ

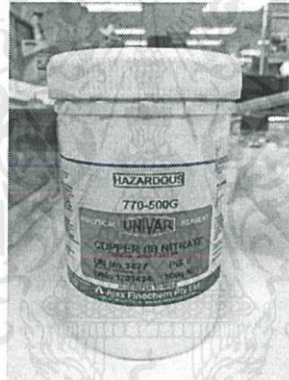
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2.2.3. นิกเกิลไนเตรท

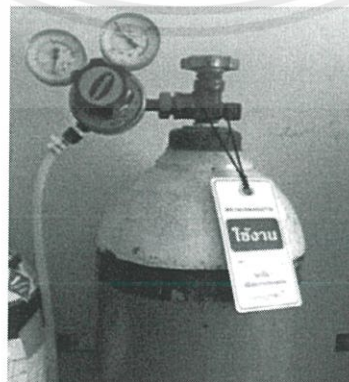


ภาพที่ 3.22 นิกเกิลไนเตรท

## 3.2.2.4. คอปเปอร์ไนเตรท



ภาพที่ 3.23 คอปเปอร์ไนเตรท

3.2.2.5. ถังแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$  gas)

ภาพที่ 3.24 แก๊สไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

#### 3.2.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีตัวรองรับ

1. เตรียมดอกธูปฤๅษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแล้ว ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิตรจำนวน 15 กรัม
2. เตรียมสารละลายโลหะไนเตรทโดยการชั่งโลหะไนเตรทที่ต้องการนำมาสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการคำนวณให้ได้อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤๅษีที่ 0.2:1, 0.4:1 และ 0.6:1 ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิตร
3. ผสมโลหะไนเตรทกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 20 มิลลิตร จากนั้นทำการปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็กกวนสารปั่นกวนบนเครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที



ภาพที่ 3.25 การเตรียมสารละลายโลหะไนเตรท

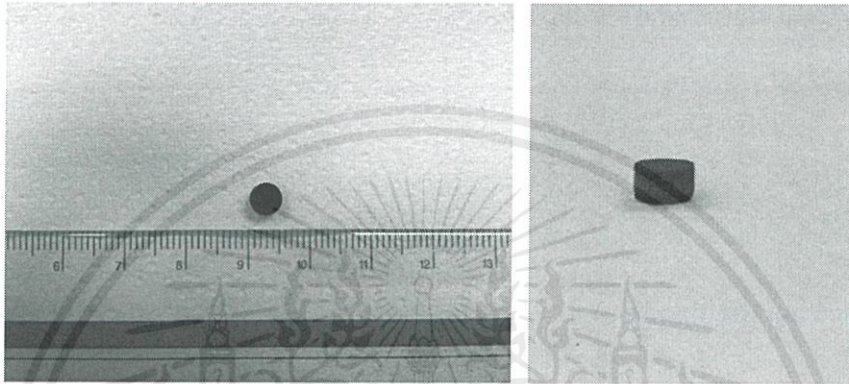
4. เมื่อปั่นกวนจนสารละลายแล้ว ทำการบรรจุสารละลายลงในบิวเรตปริมาตร 25 มิลลิตรและติดตั้งบิวเรตด้วยขาตั้งบนเครื่องปั่นกวนสาร
5. นำดอกธูปฤๅษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เตรียมไว้แล้วตั้งบนเครื่องปั่นกวนสารพร้อมให้ความร้อน โดยมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสขณะทำการทดลอง



ภาพที่ 3.26 การเจือสารละลายโลหะบนตัวรองรับดอกธูปฤๅษีด้วยกระบวนการชุบเปียก

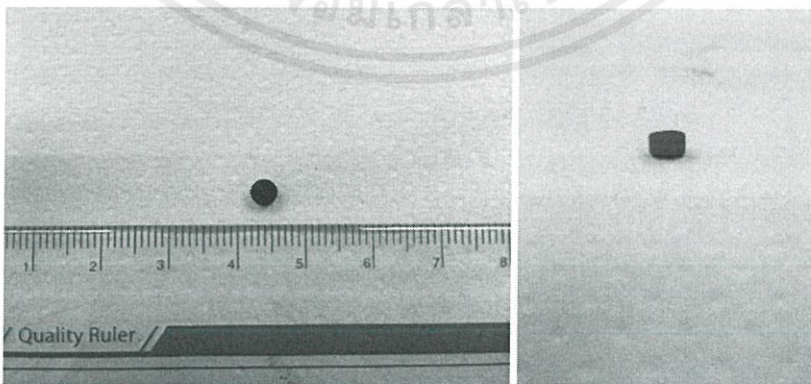
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ทำการปล่อยสารละลายลงบนในบีกเกอร์ที่บรรจุดอกธูปฤาษีอย่างช้าๆ พร้อมใช้แท่งแก้วคนสารช่วยคลุกผสม เพื่อให้สารละลายกระจายตัวทั่วผิวตัวรองรับดอกธูปฤาษี
7. นำผลิตภัณฑ์ที่ทำการสังเคราะห์แล้วเข้าตู้อบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. แบ่งผลิตภัณฑ์บางส่วนไปทำการขึ้นรูปโดยการอัดให้เป็นเม็ดลักษณะกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร เพื่อให้ง่ายต่อการตรวจวัดวิเคราะห์ผล



ภาพที่ 3.27 ลักษณะเม็ดผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขึ้นรูปได้

9. ทำการเผาผลิตภัณฑ์ทั้งในลักษณะเม็ดและลักษณะผงโดยการผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน ( $N_2$  Atmosphere) เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ( $^{\circ}C/min$ ) และความเร็วแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ( $CC/min$ ) โดยใช้เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) และใช้ท่อในการทำคาร์บอนไนเซชันเป็นท่อควอตซ์ (Quartz Tube)



ภาพที่ 3.28 ลักษณะเม็ดผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหลังจากผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโดยไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งโลหะไนเตรทที่ต้องการจำนวน 9 กรัม ผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 20 มิลลิลิตร
2. ทำการปั่นกวนสารโดยใช้แท่งแม่เหล็กกวนสารปั่นกวนบนเครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที
3. นำสารละลายเข้าสู่อบเพื่อทำการอบไล่น้ำออกที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ความชื้นแล้วบรรจุในภาชนะเซรามิกสำหรับเผา และทำการเผาโดยผ่านกระบวนการแคลไซน์ชั้นที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน (N<sub>2</sub> Atmosphere) เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที (°C/min) และความเร็วแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (CC/min) โดยใช้เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) และใช้ท่อในการทำคาร์บอนโนเซชันเป็นท่อควอตซ์ (Quartz Tube)
5. เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ผ่านการเผาแล้ว จึงทำการบดให้เป็นผงเพื่อสะดวกต่อการใช้งาน และจัดเก็บภายในภาชนะปิดเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชัน



ภาพที่ 3.29 ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการแคลไซน์ชั้น

## 3.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษี

### 3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยตัวอย่างจะทำการเคลือบด้วยทองด้วยวิธี Sputtering ก่อนที่จะทำการวัด เพื่อให้พื้นผิวของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าเมื่อทำการวัดจะทำให้พื้นผิวมีความคมชัดในการตรวจวัด ซึ่งเงื่อนไขที่ทำการวัดแสดงใน ตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM

Scanning electron microscope	Hitachi, s3400N
Magnification	100X, 500X, 1000X, 5000X และ 10000X



ภาพที่ 3.30 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

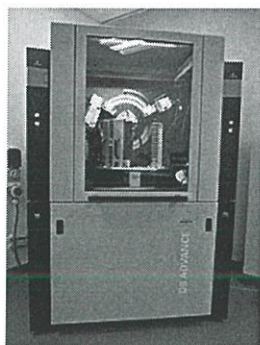
### 3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray Diffraction, XRD)

การศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ของประกอบธาตุและสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนชีวมวลจากดอกธูปฤาษี โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงใน ตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย XRD

X-ray Diffractometer	Bruler model AXS, d8 Advance
$2\theta$	5 – 85 degree
Power	40 kV, 40 mA
Increment (Step size)	0.02 degree
Scanspeed (Step time)	0.5 s

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.31 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์

### 3.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

การศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนชีวมวล ด้วยการวัดการดูดซับ คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง โดยในการวิเคราะห์จะใช้ตัวอย่างที่เป็นผง บรรจุลงในเซลล์แก้วที่มีลักษณะเป็นกระเปาะ แล้วทำการไล่ความชื้น (Degas) เพื่อกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์ ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย BET

เครื่อง Brunauer-Emmett-Teller	Quantachrome NOVA 2000e
Sample weight	0.1000 g
Degas status	100°C , 3 hr
Analysis Point	Adsorption 40 point, Desorption 34 point และ BET 11 point
Carrier gas	N <sub>2</sub>



ภาพที่ 3.32 เครื่องวัดการดูดซับไนโตรเจน

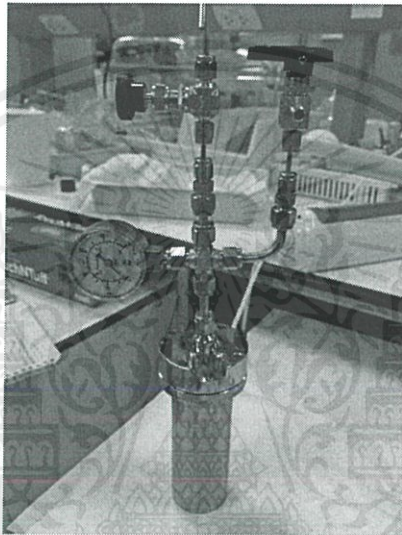
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน

ทำการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ทำการสังเคราะห์ โดยทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของการเปลี่ยนกรดเลวูลินิก (levulinic acid) เป็น แกมมาวาเลโรแลคโตน (gamma-valerolactone)

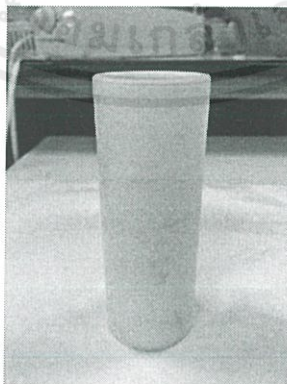
#### 3.4.1 อุปกรณ์

##### 3.4.1.1. ถังปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (autoclave)



ภาพที่ 3.33 ถังปฏิกรณ์

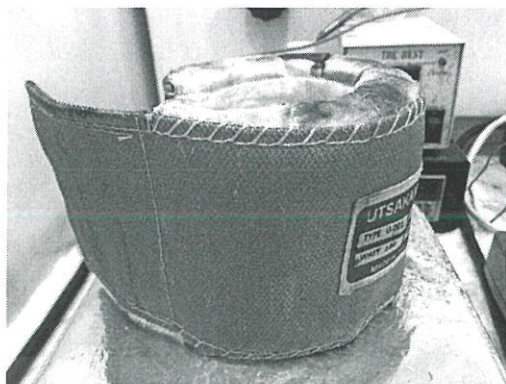
##### 3.4.1.2. ภาชนะเซรามิกสำหรับใส่ด้านในถังปฏิกรณ์ (liner)



ภาพที่ 3.34 ภาชนะเซรามิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.1.3. เตาให้ความร้อนแบบหลุม (heating mental)



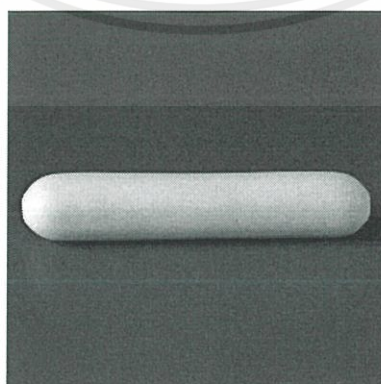
ภาพที่ 3.35 เตาให้ความร้อนแบบหลุม

### 3.4.1.4. เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (Hot plate stirrer)



ภาพที่ 3.36 เครื่องให้ความร้อน

### 3.4.1.5. แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร (Magnetic stirrer)



ภาพที่ 3.37 แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.4.1.6. หลอดฉีดยา (syringe)



ภาพที่ 3.38 หลอดฉีดยา

## 3.4.1.7. ตัวกรองสารสำหรับหลอดฉีดยา (syringe filter)



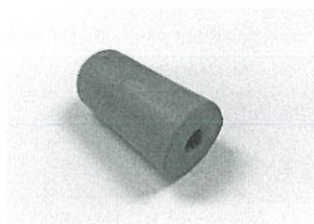
ภาพที่ 3.39 ตัวกรองสาร

## 3.4.1.8. หลอดหยดสาร (doper)



ภาพที่ 3.40 หลอดหยดสาร

## 3.4.1.9. จุกยาง



ภาพที่ 3.41 จุกยาง

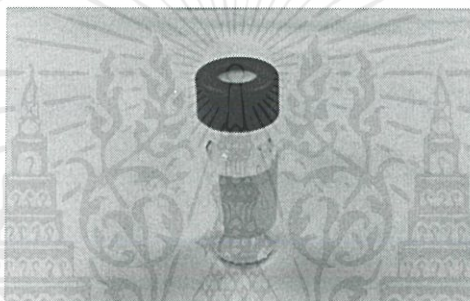
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.4.1.10. หลอดเก็บตัวอย่างสำหรับปั่นเหวี่ยง (micro tube)



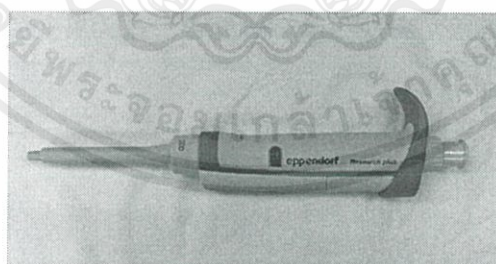
ภาพที่ 3.42 หลอดเก็บตัวอย่างสำหรับปั่นเหวี่ยง

## 3.4.1.11. ขวดแก้วสำหรับเก็บตัวอย่างสาร



ภาพที่ 3.43 ขวดแก้ว

## 3.4.1.12. ปิเปตต์อัตโนมัติ (Automatic pipette)



ภาพที่ 3.44 ปิเปตต์อัตโนมัติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

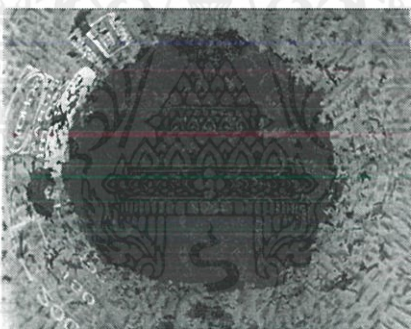
### 3.4.1.13. เครื่องปั่นเหวี่ยงสาร



ภาพที่ 3.45 เครื่องปั่นเหวี่ยง

### 3.4.2 วัสดุและสารเคมี

#### 3.4.2.1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นข้างต้น



ภาพที่ 3.46 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน

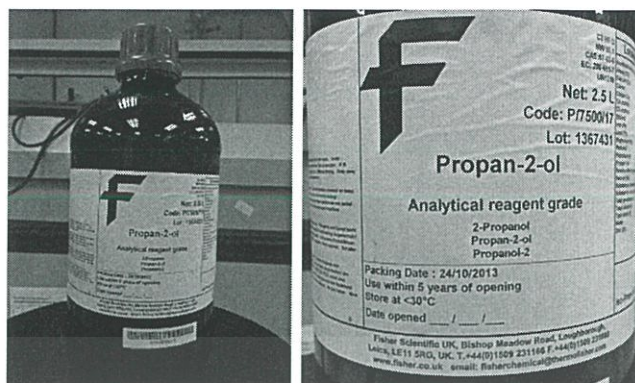
#### 3.4.2.2. เมทิลเลวูลิเนท (Methyl levulinate)



ภาพที่ 3.47 เมทิลเลวูลิเนท

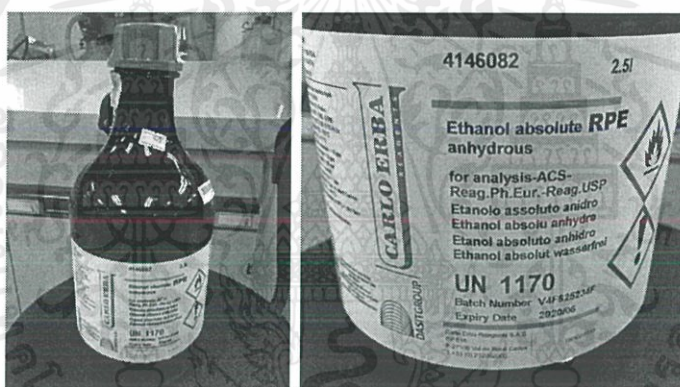
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.2.3. ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (isopropyl alcohol, Propan-2-ol)



ภาพที่ 3.48 ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์

### 3.4.2.4. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol)



ภาพที่ 3.49 เอทิลแอลกอฮอล์

## 3.4.3 ขั้นตอนการทดลอง

### 3.4.3.1 การทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเมทิลเลกูลินิกเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน

1. ตวงไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ปริมาตร 24 มิลลิลิตรลงในภาชนะเซรามิก พร้อมชั่งน้ำหนักและจดบันทึก
2. ชั่งตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่ต้องการจำนวน 1 กรัมด้วยกระดาษชั่งสาร แล้วจึงใส่ลงในภาชนะเซรามิกที่บรรจุไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์อยู่
3. ใช้ปิเปตต์อัตโนมัติดูดเมทิลเลกูลินิกปริมาตร 580 ไมโครลิตร ใส่ลงในภาชนะเซรามิกที่บรรจุไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอยู่ พร้อมจดน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ใส่แท่งแม่เหล็กปั่นกวนสารลงในภาชนะเซรามิก แล้วทำการปั่นกวนสารให้เข้ากันบนเครื่องเครื่องกวนสารละลาย



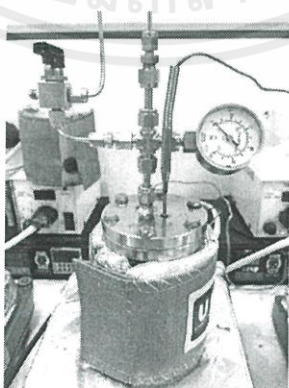
ภาพที่ 3.50 การปั่นกวนสารให้เข้ากันก่อนทำปฏิกิริยา

5. ทำการเก็บตัวอย่างสารผสมลงในหลอดเก็บตัวอย่างสำหรับปั่นเหวี่ยงปริมาตร 0.2 มิลลิลิตร โดยใช้หลอดฉีดยาพร้อมตัวกรองสารฉีดลงในหลอดเก็บสารเพื่อเก็บตัวอย่างตั้งต้นของปฏิกิริยา

6. นำภาชนะเซรามิกใส่ลงในถังปฏิกรณ์ พร้อมเช็ควาล์วบนถังปฏิกรณ์ให้ปิดสนิท

7. ใส่เตาให้ความร้อนแบบหลุมให้กับถังปฏิกรณ์เพื่อเป็นตัวให้ความร้อน และนำถังปฏิกรณ์ตั้งลงบนเครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน

8. ตั้งอุณหภูมิที่เตาให้ความร้อนแบบหลุมและเครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน 200 องศาเซลเซียส พร้อมจดบันทึกอุณหภูมิและความดันเริ่มต้นของปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.51 การตั้งถังปฏิกรณ์เพื่อทดสอบปฏิกิริยา

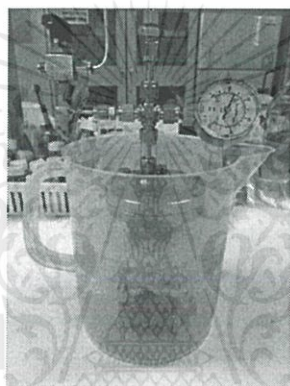
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถึง 180 องศาเซลเซียส ทำการเก็บตัวอย่างสารภายในถึงปฏิกิริยาปริมาตร 0.2 มิลลิลิตรลงในหลอดเก็บตัวอย่างสำหรับปั่นเหวี่ยง โดยใช้หลอดฉีดยาและตัวกรองในการฉีดสารลงในหลอดเก็บสาร พร้อมทั้งจดบันทึกอุณหภูมิและความดันขณะเก็บตัวอย่าง

10. เมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาถึง 200 องศาเซลเซียส ทำการเก็บตัวอย่างครั้งที่ 2 โดยต้องทำการไล่สารค้างในท่อออกปริมาตร 0.2 มิลลิลิตร และทำการเก็บตัวอย่างสารเช่นเดียวกับข้อ 9.

11. ทำการเก็บตัวอย่างที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสทุกๆ 1 ชั่วโมง จำนวน 3 ครั้ง พร้อมทั้งจดบันทึกอุณหภูมิและความดันขณะเก็บตัวอย่าง

12. เมื่อเก็บตัวอย่างครบตามเงื่อนไขแล้ว ทำการหยุดปฏิกิริยาโดยการนำถังปฏิกิริยาแช่ในถังที่บรรจุน้ำแข็งและน้ำอยู่



ภาพที่ 3.52 การหยุดปฏิกิริยาภายในถังปฏิกิริยา

#### 3.4.3.2 เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา

1. นำหลอดเก็บตัวอย่างสำหรับปั่นเหวี่ยงที่มีตัวอย่าง ปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 10000 รอบเป็นเวลา 5 นาทีที่อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส

2. ใช้ปิเปตต์อัตโนมัติดูดตัวอย่างหลังจากปั่นเหวี่ยงปริมาตร 100 ไมโครลิตร ผสมกับเอทิลแอลกอฮอล์ 900 ไมโครลิตร ลงในขวดแก้วสำหรับเก็บตัวอย่างสาร



ภาพที่ 3.53 การเตรียมตัวอย่างลงขวดแก้วสำหรับวิเคราะห์ผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

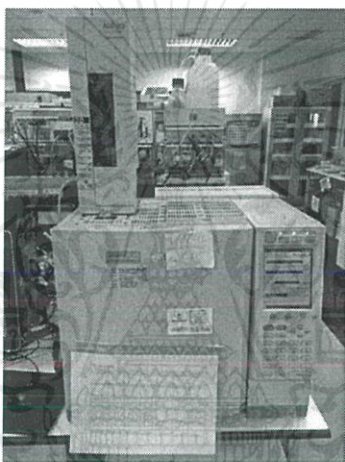
ใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกสเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GCMS) ในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ทำการเก็บมาได้ โดยผลการวิเคราะห์จะได้เป็นพีคที่แสดงถึงชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง โดยเทียบข้อมูลกับฐานข้อมูลที่ทำกรวิเคราะห์ไว้แล้ว ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการวัดแสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย GC-MS

---

Gas Chromatograph-Mass Spectrometer SHIMAZU, GC-2010 Plus

---



ภาพที่ 3.54 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกสเปคโตรมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

#### 4.1 การศึกษาการใช้คาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

จากกปริณญาณิพนธ์ของนางสาวชिरาภรณ์ กันพุ่ม ซึ่งได้ทำการศึกษการปรับปรุงพื้นผิว (Pretreatment) ของดอกธูปฤๅษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน เงื่อนไขที่ทำการศึกษาคืออุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน ซึ่งอุณหภูมิกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ทำการศึกษได้แก่ 140,160,180,200 และ 220 องศาเซลเซียส และเวลา 2,4,8,12 และ 24 ชั่วโมง โดยผลการศึกษาความเป็นรูพรุนของดอกธูปฤๅษีที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของดอกธูปฤๅษีและดอกธูปฤๅษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 8 ชั่วโมง

Condition	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	Pore Volume( $cm^3 g^{-1}$ )	Pore diameter (nm)
Pure	0	0.00046	90.15
Pure car 900°C	2.29	0.012	3.679
140°C 8 h 900°C	537	0.077	3.697
160°C 8 h 900°C	582	0.089	3.667
180°C 8 h 900°C	586	0.099	3.653
200°C 8 h 900°C	354	0.088	3.627
220°C 8 h 900°C	336	0.073	3.649

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของดอกธูปฤๅษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลาแตกต่างกันที่ 180 องศาเซลเซียส

Condition	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	Pore Volume( $cm^3 g^{-1}$ )	Pore diameter (nm)
180°C 2 h 900°C	366	0.048	3.641
180°C 4 h 900°C	456	0.072	3.651
180°C 8 h 900°C	586	0.099	3.653
180°C 12 h 900°C	356	0.053	3.639
180°C 24 h 900°C	407	0.010	3.694

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.1 และ 4.2 แสดงให้เห็นว่าดอกธูปฤๅษีที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการใดๆจะมีพื้นที่ผิว  $0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  เนื่องจากพื้นผิวไม่สามารถเกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนได้ แต่เมื่อนำดอกธูปฤๅษีมาทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน (โดยไม่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล) จะมีพื้นที่ผิว  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  เปรียบเทียบกับดอกธูปฤๅษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลก่อนที่จะทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันพบว่าค่าพื้นที่ผิวจะมากขึ้น อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่าค่าพื้นที่ผิวจะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของน้ำสามารถแพร่เข้าไปทำลายพันธะในตัวของธูปฤๅษีได้ โมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆจะถูกเอาออกจากผลิตภัณฑ์เมื่อผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน แต่ถ้าอุณหภูมิและเวลามากกว่า  $180^\circ\text{C}$  และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่าค่าพื้นที่ผิวจะลดลง เนื่องจากโมเลกุลของน้ำจำนวนมากสามารถแพร่เข้าไปทำลายพันธะในตัวของธูปฤๅษีได้ง่าย เมื่อผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆจะถูกเอาออกจาก ผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวลดลง จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะช่วยปรับปรุงสมบัติของดอกธูปฤๅษีให้มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับน้ำมันจึงมาก

จากผลการศึกษาข้างต้นจะเห็นว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของดอกธูปฤๅษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคือเงื่อนไขการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง และการคาร์บอนไนเซชันที่  $900^\circ\text{C}$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นเงื่อนไขที่ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของดอกธูปฤๅษีได้มากที่สุดและไม่เป็นการทำลายโครงสร้างของดอกธูปฤๅษีมากเกินไป จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเงื่อนไขในการสังเคราะห์ตัวรองรับเพราะคุณสมบัติหนึ่งที่สำคัญของตัวรองรับก็คือการมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการยึดเกาะของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มพื้นที่การทำปฏิกิริยานั่นเอง

ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาผลการใช้คาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและคอปเปอร์เปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโดยไม่ใช้ตัวรองรับตั้งที่อธิบายไปแล้วในบทก่อนหน้านี้ โดยผลการทดลองพบว่าการใช้คาร์บอนเป็นตัวรองรับช่วยให้เกิดการรีดักชันประจุของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาได้

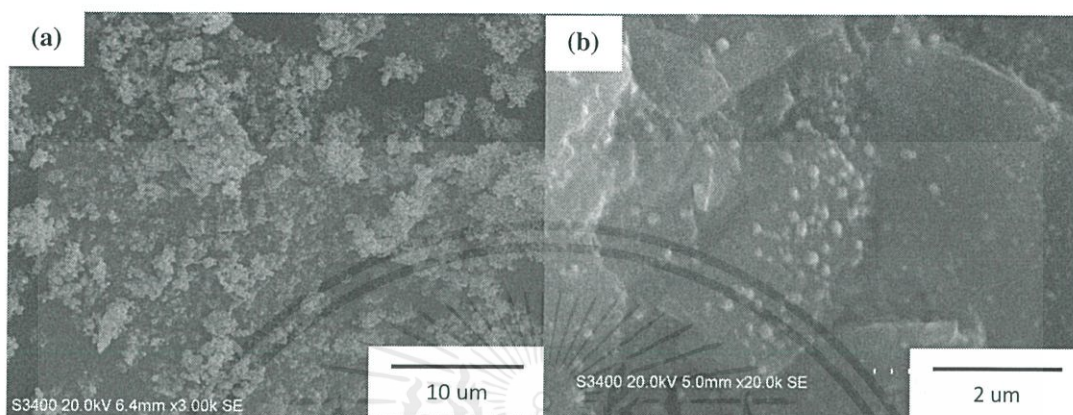
#### 4.1.1 โลหะนิกเกิล (Nickel)

##### 4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy

จากภาพที่ 4.1 ซึ่งแสดงภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่ไม่มีตัวรองรับและมีคาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีเป็นตัวรองรับ ในภาพที่ 4.1 (a) คือโลหะนิกเกิลที่ไม่มีตัวรองรับ จะเห็นได้ว่าโลหะนิกเกิลมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็ก มีการกระจายตัวค่อนข้างน้อยและมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของ NiO ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาค NiO ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กจึงเกิดการรวมตัวกันเพื่อลดพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ในตัวเอง แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนจะพบว่าโลหะนิกเกิลที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายตัวที่ดี และมีการรวมตัวกันค่อนข้างน้อย อนุภาคของโลหะนิกเกิลในรูปของนิกเกิลอิสระมีลักษณะเป็นทรงกลมกระจายตัวเป็นอนุภาคเดี่ยวๆอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนจากดอกรูปถ่ายซึ่งแสดงในภาพที่ 4.1 (b)

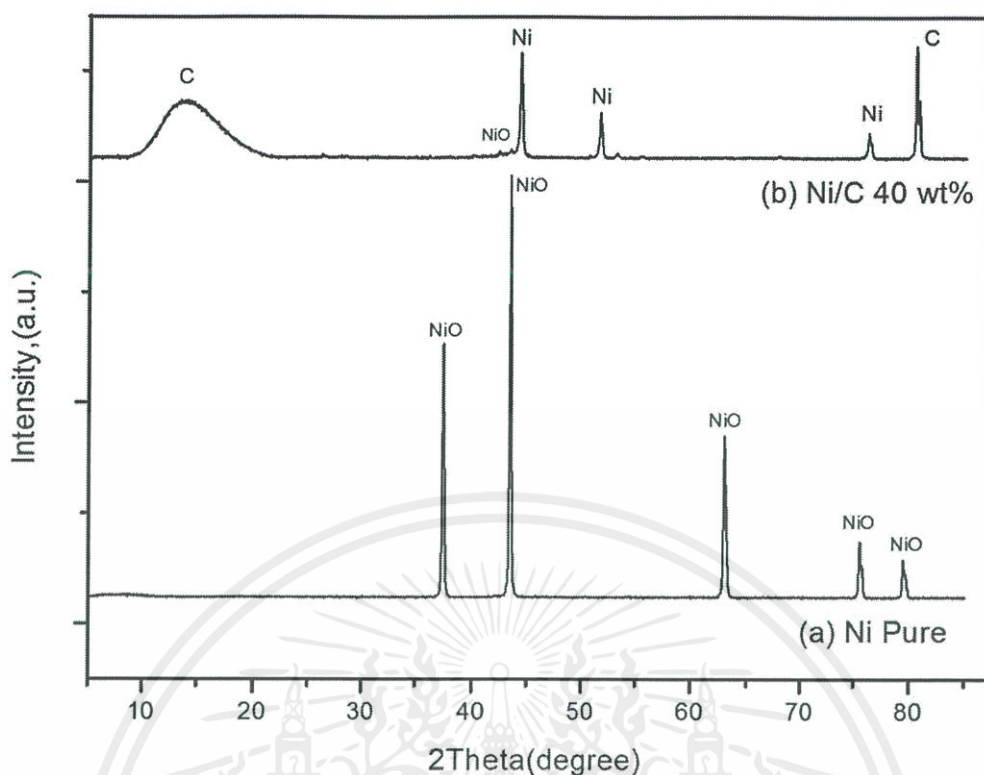


ภาพที่ 4.1 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (a) ไม่มีตัวรองรับ และ (b) มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ

#### 4.1.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy

จากภาพที่ 4.2 ซึ่งแสดงถึงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของโลหะนิกเกิลเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนจากดอกรูปถ่ายเป็นตัวรองรับพบว่าโลหะนิกเกิลที่ทำการสังเคราะห์โดยไม่ใช้ตัวรองรับคาร์บอน (a. Ni Pure) มีพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่  $2\theta = 37.4^\circ, 43.4^\circ, 63.0^\circ, 75.5^\circ$  และ  $79.3^\circ$  ซึ่งเป็นการเลี้ยวเบนของเฟส (phase) ของ NiO ซึ่งแสดงได้ว่าโลหะนิกเกิลที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปนิกเกิลไอออน หรือ  $Ni^{2+}$  และทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจนแสดงเฟสออกในรูปของ NiO แต่ในภาพที่ 4.1 (b. Ni/C 40 wt%) ซึ่งแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับในอัตราส่วน 40% ของตัวรองรับ พบว่ากราฟมีการแสดงถึงเฟสของคาร์บอนซึ่งเป็นของตัวรองรับ และเฟสของโลหะนิกเกิล จากกราฟจะเห็นได้ว่าโลหะนิกเกิลที่ปรากฏบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากอยู่ในรูปของนิกเกิลอิสระ หรือ  $Ni^0$  และมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่ปรากฏในรูปของ NiO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



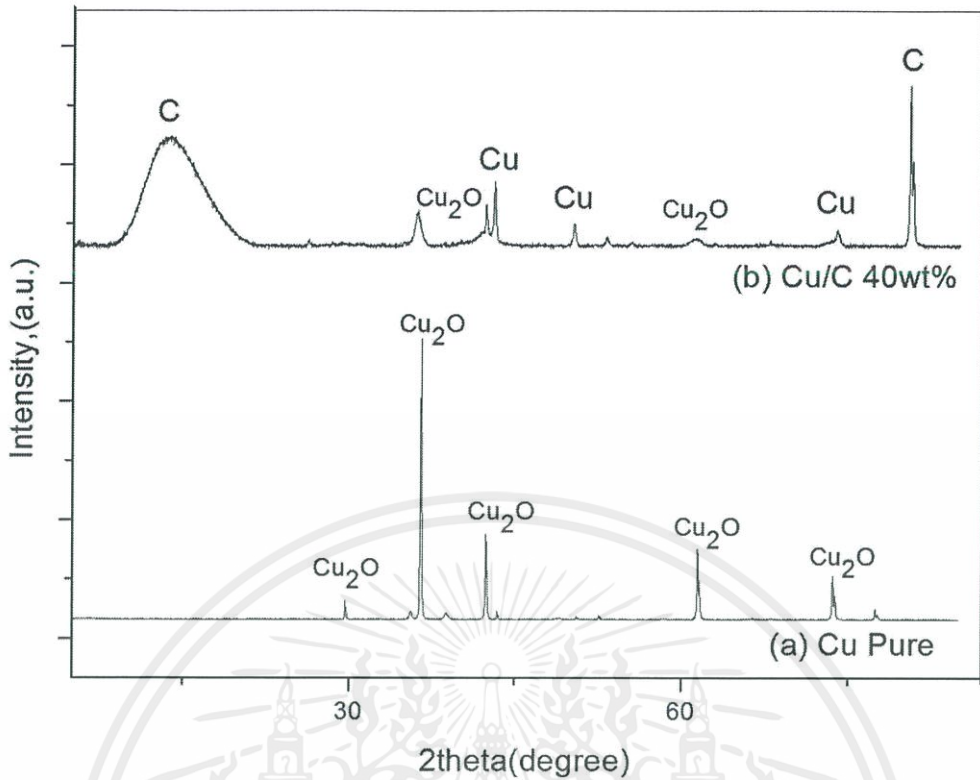
ภาพที่ 4.2 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่ไม่มีตัวรองรับ และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ

#### 4.1.2 โลหะคอปเปอร์ (Copper)

##### 4.1.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy

จากภาพที่ 4.2 ซึ่งแสดงถึงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของโลหะคอปเปอร์เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับ จะพบว่าโลหะคอปเปอร์ที่ทำการสังเคราะห์โดยไม่ใช้ตัวรองรับ (a. Cu pure) แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จำนวน 5 พีค ได้แก่  $2\theta = 29.7^\circ, 36.5^\circ, 42.2^\circ, 61.4^\circ$  และ  $73.6^\circ$  ซึ่งเป็นการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงเฟส (phase) ของโลหะคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  โดยโลหะคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในรูปของคอปเปอร์ไอออน หรือ  $\text{Cu}^+$  และทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจนแสดงเฟสออกมาในรูปของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับพบว่าคอปเปอร์ไอออนเกิดการรีดิวซ์ขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.2 (b. Cu/C 40 wt%) จะเห็นได้ว่าโลหะคอปเปอร์ที่ปรากฏในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/C ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของคอปเปอร์อิสระหรือ  $\text{Cu}^0$  และมีบางส่วนที่ยังอยู่ในรูปของ  $\text{Cu}_2\text{O}$

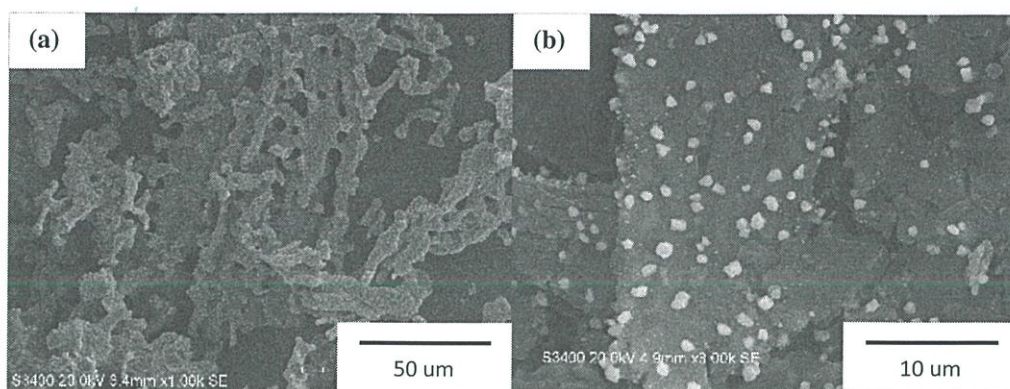
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.3 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่ไม่มีตัวรองรับ และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ

#### 4.1.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy

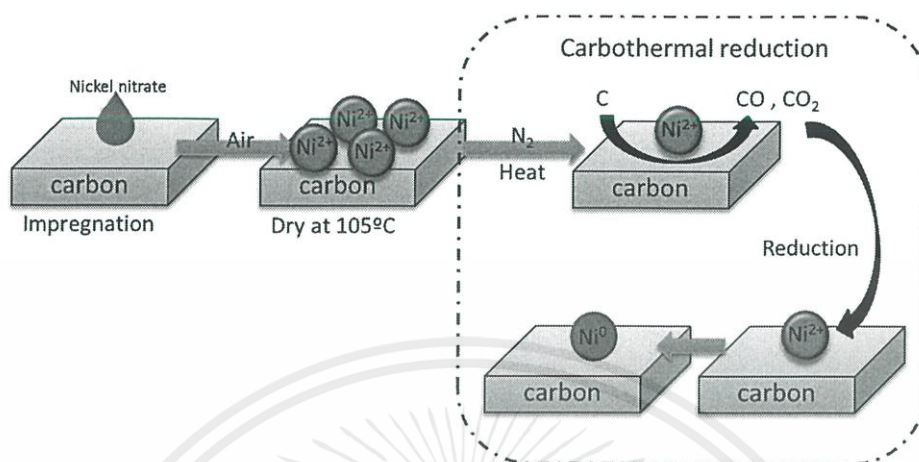
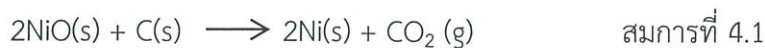
จากภาพที่ 4.4 ซึ่งแสดงภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่สังเคราะห์โดยไม่มีตัวรองรับและมีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับ ในภาพที่ 4.2 (a) แสดงภาพโลหะคอปเปอร์แบบไม่มีตัวรองรับจะเห็นได้ว่าโลหะคอปเปอร์มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของ CuO โดยมีลักษณะผลึกที่เป็นรูปร่างหยาบๆต่อกันมีรูพรุนขนาดเล็กแทรกอยู่ในรูปร่าง แต่ในภาพที่ 4.4 (b) แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับ จะเห็นได้ว่าโลหะที่สังเคราะห์ได้เป็นอนุภาคเดี่ยวมีรูปร่างผลึกค่อนข้างเหลี่ยมแต่ไม่มีรูปร่างที่แน่นอน โดยอนุภาคโลหะคอปเปอร์ที่มีเฟสเป็นคอปเปอร์อิสระกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน ไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน



ภาพที่ 4.4 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ (a) ไม่มีตัวรองรับ และ (b) มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ

จากการศึกษาผลของการใช้คาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีเป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (Ni/C) และ คอปเปอร์ (Cu/C) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ไม่ใช้ตัวรองรับจะออกมาในรูปของโลหะออกไซด์ที่ไม่พร้อมใช้งาน และมีการกระจายตัวที่ไม่ดี เกิดการรวมตัวของอนุภาคโลหะออกไซด์เป็นกลุ่มก้อนทั้งในเงื่อนไขโลหะนิกเกิลและโลหะคอปเปอร์ แต่เมื่อใช้คาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีเป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์พบว่าอนุภาคโลหะมีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน มีการรวมตัวค่อนข้างต่ำ โดยอนุภาคของโลหะนิกเกิลจะมีรูปร่างเป็นก้อนกลมและอนุภาคคอปเปอร์จะมีลักษณะเป็นผลึกแต่มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์โดยมีคาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีนั้น อนุภาคโลหะจะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metal free form) คือ  $Ni^0$  และ  $Cu^0$  ซึ่งเป็นเฟสที่พร้อมใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยน LA เป็น GVL นั้นเอง ทั้งนี้ในกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้คาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีเป็นตัวรองรับแล้ว คาร์บอนยังทำหน้าที่เป็นตัว Reducing agent ให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอีกด้วย โดยขณะที่ทำกระบวนการ Calcination ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส สารชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนและเกลือไนเตรทที่เกาะบนพื้นผิวของชีวมวลจะเปลี่ยนรูปเป็นผลึกโลหะออกไซด์ ความร้อนในขณะทำปฏิกิริยาส่งผลให้คาร์บอนทำหน้าที่เป็นตัวช่วยรีดิวซ์ (Reducing agent) ช่วยดูดซับประจุโลหะจนโลหะอยู่ในรูปของโลหะอิสระเกาะบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน และเมื่อโลหะไม่มีประจุจึงทำให้ไม่เกิดการรวมตัวกับออกซิเจนในรูปของโลหะออกไซด์นั่นเอง ปฏิกิริยาที่เกิดเรียกว่า Carbothermal reduction ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่โลหะออกไซด์อาศัยคาร์บอนเป็นตัวช่วยรีดิวซ์โดยการดูดซับประจุของโลหะไว้ทำให้โลหะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ และคาร์บอนเกิดออกซิเดชันกับออกซิเจนอยู่ในรูปของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide) หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide) กลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 4.1 และ 4.2 และภาพที่ 4.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.5 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา Carbothermal reaction ที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับ

## 4.2 การศึกษาผลของอัตราส่วนของโลหะต่อตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ

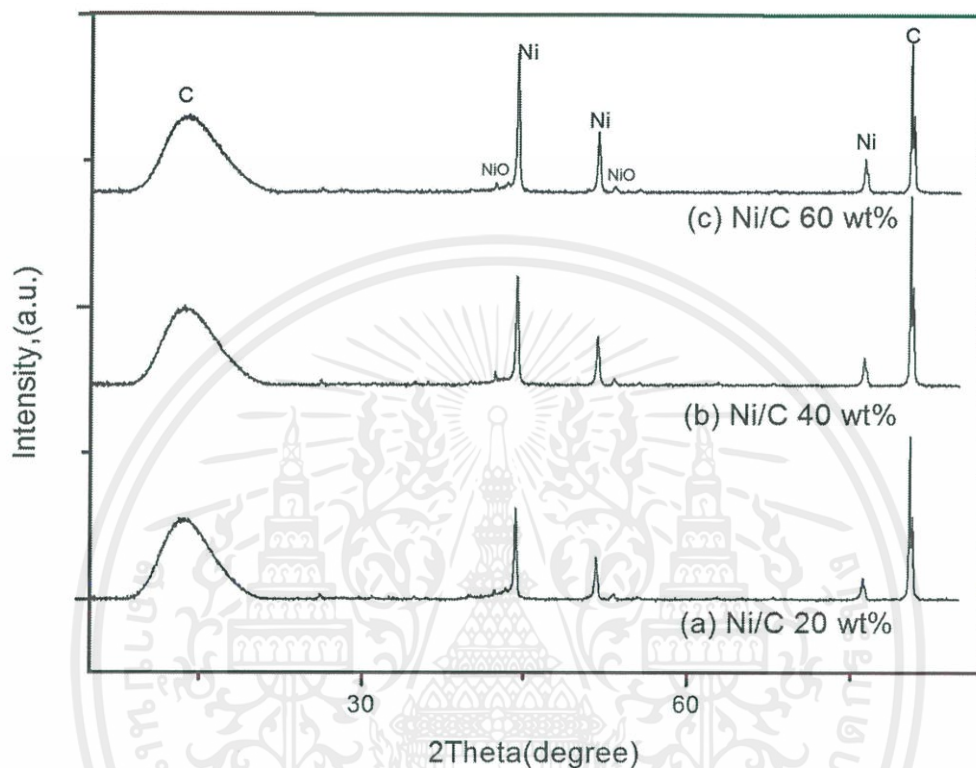
ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาอัตราส่วนในการเติมโลหะ (Metal loading) บนตัวรองรับ เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมและให้ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี โดยอัตราส่วนที่ใช้คือ 20%, 40% และ 60% โดยน้ำหนัก ซึ่งจะทำให้การเติมเกลือไนเตรทของนิกเกิลและคอปเปอร์ลงบนตัวรองรับจากดอกธูปฤาษีด้วยวิธีการชุบเปียก (Impregnation) และทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD, SEM, EDX และ BET ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้

### 4.2.1 โลหะนิกเกิล (Nickel)

#### 4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy

จากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เรย์ของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีการเติมโลหะ (metal loading) พบว่าทุกเงื่อนไขแสดงพีคหลักของคาร์บอน 2 พีคคือที่มีความกว้างมาก (broad peak) ในช่วง  $10^\circ - 20^\circ$  และพีคแหลมที่ตำแหน่งประมาณ  $80^\circ$  ซึ่งแสดงได้ว่าคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสที่มีความเป็นผลึกสูงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal และมีคาร์บอนที่อาจจะยังไม่เกิดการเปลี่ยนรูปเป็นโครงสร้างผลึกอยู่ และจากกราฟจะเห็นว่าทุกเงื่อนไขจะแสดงพีคหลักของโลหะ 3 พีคที่ตำแหน่งประมาณ  $44^\circ$ ,  $51^\circ$  และ  $76^\circ$  ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงเฟสของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลหะนิกเกิลที่สังเคราะห์ โดยพืคโลหะนิกเกิลที่ตำแหน่งดังกล่าวแสดงว่าโลหะนิกเกิลอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (metal free form) มีประจุโลหะเท่ากับศูนย์คืออยู่ในรูปของ  $Ni^0$  นั่นเอง แต่จะเห็นว่า มีเพียงพืคเล็กๆที่แสดงว่ายังมีโลหะที่เกิดการรีดิวซ์ได้หมดอยู่ในรูปของ NiO ปรากฏอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.6 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/C ที่การเติมโลหะในอัตราส่วน (a) 20% โดยน้ำหนัก (b) 40% โดยน้ำหนัก และ (c) 60% โดยน้ำหนัก

จากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เรย์ที่แสดงในภาพที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มการเติมโลหะลงไปบนตัวรองรับในปริมาณที่มากขึ้น พืคของโลหะ  $Ni^0$  ทั้ง 3 พืคจะมีค่าความเข้มที่มากขึ้น เนื่องจากเมื่อทำการให้ metal loading ที่มากขึ้นทำให้มีจำนวนสปีชีส์ที่สามารถเกิดการรีดิวซ์เป็นโลหะ Ni มากขึ้นนั่นเอง

#### 4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy

เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนในแต่ละเงื่อนไขการเติมโลหะด้วยเทคนิค EDX แล้วได้ผลการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 4.3 โดยในตารางจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยธาตุหลัก 3 ธาตุได้แก่ นิกเกิล คาร์บอน และออกซิเจน ซึ่งเมื่อทำการเพิ่ม Metal loading ที่มากขึ้นทำให้เปอร์เซ็นต์ของธาตุนิกเกิลมากขึ้นเช่นกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยเปอร์เซ็นต์ของธาตุนิเกิลมีค่าใกล้เคียงกับเงื่อนไขอัตราส่วนการเติมที่กำหนด นอกจากนี้จะเห็นว่าธาตุของออกซิเจนปรากฏอยู่แต่ในเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำ ซึ่งน่าจะเป็นออกซิเจนที่อยู่ในรูปของ NiO สอดคล้องกับผล XRD ในภาพที่ 4.5 ที่ปรากฏพีคเล็กๆของ NiO ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน

Composition (wt%)	Nickel	Carbon	Oxygen
20 wt% Ni/C	28	67	5
40 wt% Ni/C	45	51	4
60 wt% Ni/C	62	32	6

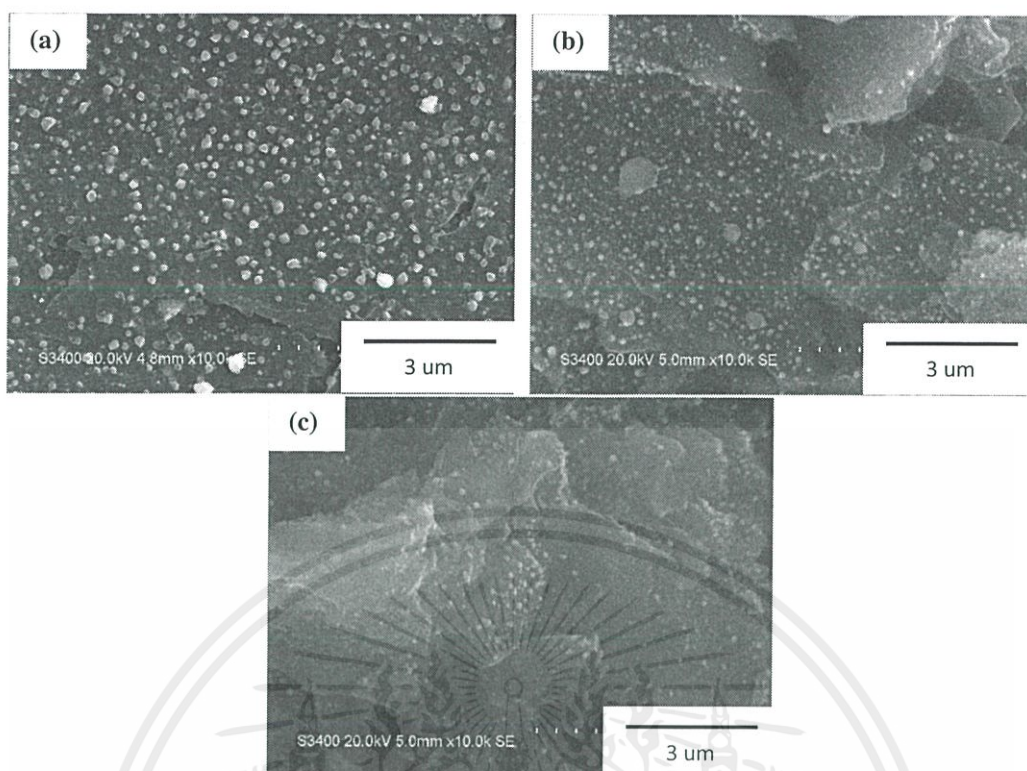
#### 4.2.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron spectroscopy

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าจุดสีขาวซึ่งแสดงถึงอนุภาคโลหะนิเกิลมีการกระจายตัวที่ติดบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในภาพที่ 4.7 โดยจะเห็นว่าเมื่อมีการเติมโลหะในอัตราส่วนที่มากขึ้นทำให้มีจำนวนอนุภาคที่มากขึ้น แต่อนุภาคจะมีขนาดเล็กกลงดังแสดงในตารางที่ 4.4 จากภาพที่ 4.7(a) แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิลในเงื่อนไขการเติมโลหะที่อัตราส่วนน้อยที่สุดคือ 20 wt% จะเห็นว่าอนุภาคโลหะมีการกระจายตัวที่ติดบนพื้นผิวของคาร์บอน อนุภาคมีรูปร่างค่อนข้างกลมและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอนุภาคค่อนข้างต่ำ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของโลหะเป็น 40 wt% (ภาพที่ 4.7 b) พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลงแต่ยังมีการกระจายตัวที่ดี เกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่เพียงไม่กี่บริเวณ และเมื่อให้เติมโลหะที่อัตราส่วนมากที่สุดคือ 60 wt% (ภาพที่ 4.7 c) จะเห็นว่ามีขนาดใกล้เคียงกับเงื่อนไขอัตราส่วน 40 wt% แต่ขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอัตราส่วน 20 wt% อนุภาคโลหะเกิดการรวมตัวกันมาก บางบริเวณมีการรวมตัวกันค่อนข้างมาก มีการกระจายตัวที่ไม่ดี

ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดอนุภาคของโลหะนิเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนต่างกัน

Condition	Particle size (nm)
20 wt% Ni/C	19
40 wt% Ni/C	14.7
60 wt% Ni/C	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (a) 20% (b) 40% และ (c) 60% โดยน้ำหนัก

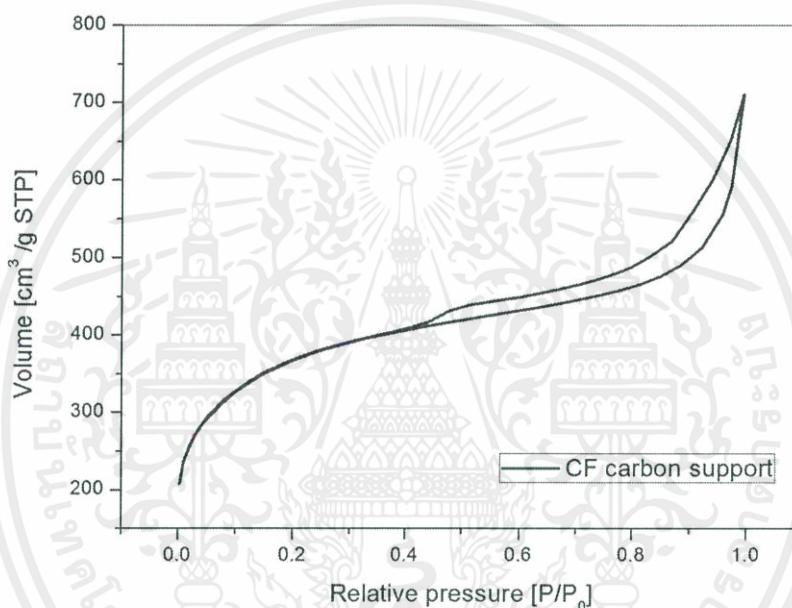
#### 4.2.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วย $N_2$ adsorption-desorption

จากตารางที่ 4.5 แสดงพื้นที่ผิวปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีการเติมโลหะในอัตราส่วนที่ต่างกัน พบว่าตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีที่ยังไม่ผ่านการเติมโลหะ (CF carbon support) มีพื้นที่ผิวสูงถึง  $1213.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  มีปริมาตรรูพรุนขนาด  $0.578 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  โดยไอโซเทอมการดูดซับแสดงในประเภทที่ 4 (Type IV) ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับของวัสดุรูพรุนขนาดกลางดังแสดงในภาพที่ 4.8 เมื่อทำการเจือโลหะลงไปบนบนตัวรองรับส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนถูกบดบังผิวด้วยอนุภาคโลหะนิกเกิลที่เกาะบนพื้นผิวนั่นเอง โดยเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะนิกเกิลมากขึ้น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ลดลงตามลำดับเช่นกัน ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลอยู่ในประเภทที่ 4 (type IV) ดังแสดงในภาพที่ 4.9 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลมีความเป็นรูพรุนในระดับกลางคือ mesopore นั่นเอง

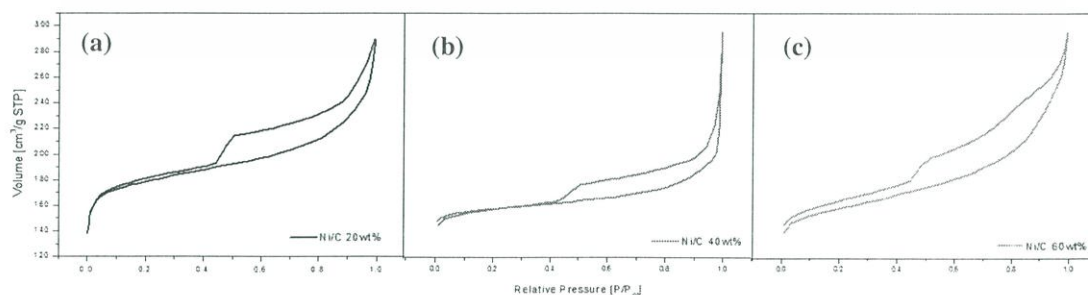
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน

Condition	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Pore diameter (nm)
CF carbon support	1213.8	0.578	3.685
20 wt% Ni/C	657	0.328	3.688
40 wt% Ni/C	566	0.5	3.723
60 wt% Ni/C	418	0.54	3.686



ภาพที่ 4.8 ไอโซเทอมการดูดซับของตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษี

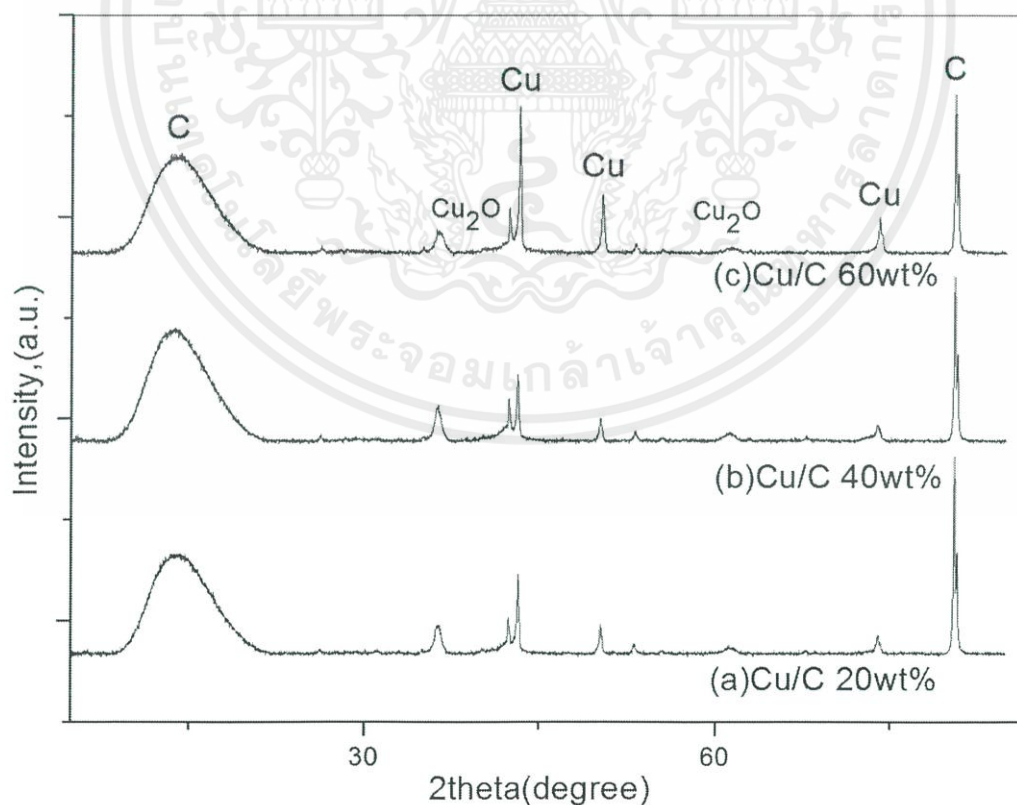


ภาพที่ 4.9 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับในอัตราส่วน (a) Ni/C 20wt% , (b) Ni/C 40 wt% และ (c) Ni/C 60 wt% เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2.2 โลหะคอปเปอร์

### 4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy

จากภาพที่ 4.10 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เรย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนพบว่าทุกเงื่อนไขแสดงพีคหลักของคาร์บอน 2 พีค ได้แก่พีคที่มีความกว้างมาก (Broad peak) ในช่วงต้นของกราฟคือ  $10^\circ - 20^\circ$  และพีคแหลมที่ตำแหน่งประมาณ  $80^\circ$  ซึ่งแสดงได้ว่าคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสที่มีความเป็นผลึกสูง และมีคาร์บอนที่อาจจะยังไม่เกิดการเปลี่ยนรูปเป็นโครงสร้างผลึกอยู่ และจากกราฟพบว่าโลหะคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 เงื่อนไขประกอบไปด้วย 2 เฟส (Phase) โดยโลหะคอปเปอร์ส่วนใหญ่จะอยู่ในเฟสของโลหะอิสระหรือ  $\text{Cu}^0$  ซึ่งมีพีคหลักที่มีความเข้มสูงจำนวน 3 พีคที่ตำแหน่งประมาณ  $43^\circ$ ,  $50^\circ$  และ  $73^\circ$  นอกจากนี้ยังปรากฏเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ซึ่งเป็นโลหะคอปเปอร์ส่วนน้อยที่ถูกรีดิวซ์ได้ไม่หมดนั่นเอง โดยจากกราฟจะเห็นว่าเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะคอปเปอร์ที่ใส่จน 40 wt% พบว่าความเข้มพีคหลักของ  $\text{Cu}^0$  มีค่าลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโลหะถึง 60 wt% ความเข้มพีคมีค่ามากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่พีคของเฟส  $\text{Cu}_2\text{O}$  มีค่าใกล้เคียงกันทั้ง 3 เงื่อนไขอัตราส่วน แสดงว่าโลหะคอปเปอร์ส่วนมากสามารถเกิดการรีดิวซ์ด้วยคาร์บอนได้ดีถึงแม้จะทำการเติมโลหะเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้น



ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/C ที่การเติม

โลหะในอัตราส่วน (a) 20% โดยน้ำหนัก (b) 40% โดยน้ำหนัก และ (c) 60% โดยน้ำหนัก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy

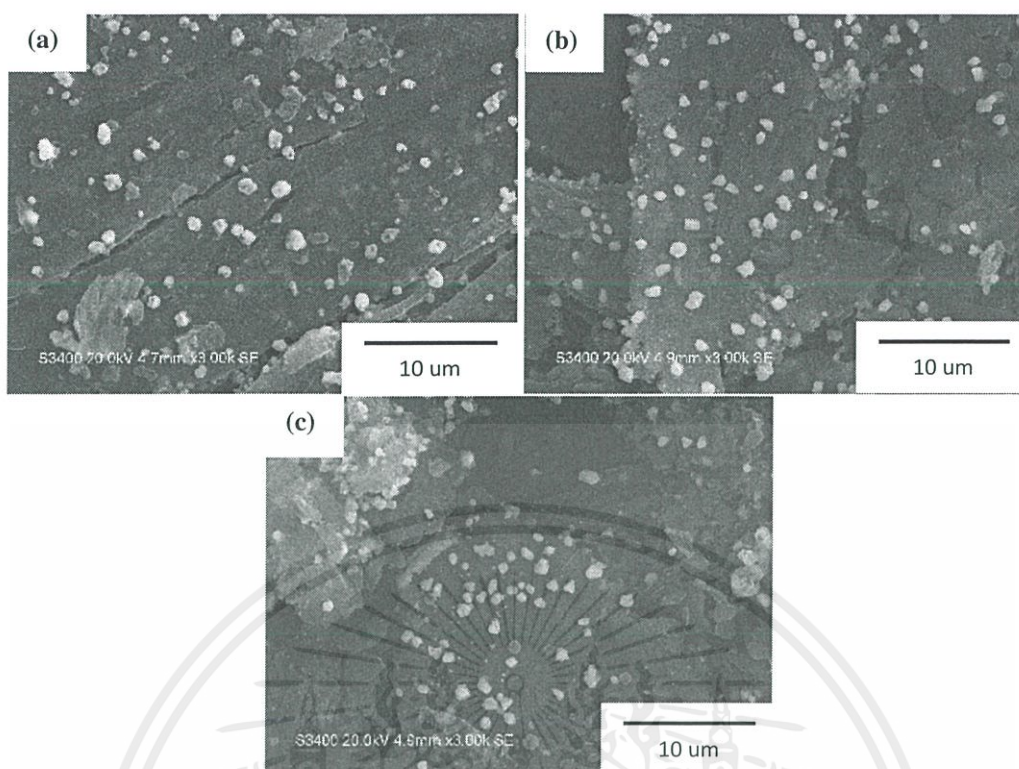
เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนในแต่ละเงื่อนไขการเติมโลหะด้วยเทคนิค EDX แล้วได้ผลการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 4.6 โดยในตารางจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยธาตุหลัก 3 ธาตุได้แก่ คอปเปอร์ คาร์บอน และออกซิเจน ซึ่งเมื่อทำการเพิ่ม metal loading ที่มากขึ้นทำให้เปอร์เซ็นต์ของธาตุคอปเปอร์มากขึ้นเช่นกัน โดยเปอร์เซ็นต์ของธาตุคอปเปอร์มีค่าใกล้เคียงกับเงื่อนไขอัตราส่วนการเติมที่กำหนด นอกจากนี้จะเห็นว่ามีการปรากฏของออกซิเจนปรากฏอยู่แต่ในเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำ ซึ่งน่าจะเป็นออกซิเจนที่อยู่ในรูปของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  สอดคล้องกับผล XRD ในภาพที่ 4.10 ที่ปรากฏพีกเล็กของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ตารางที่ 4.6 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน

Composition (wt%)	Copper	Carbon	Oxygen
20 wt% Cu/C	23	71	6
40 wt% Cu/C	44	50	6
60 wt% Cu/C	61	36	3

#### 4.2.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron spectroscopy

เมื่อทำการวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับด้วยเทคนิค SEM พบว่าจุดสีขาวซึ่งแสดงถึงอนุภาคโลหะคอปเปอร์มีการกระจายตัวที่ดี แยกเป็นอนุภาคเดี่ยวๆบนตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในภาพที่ 4.11 เมื่อมีการเติมโลหะในอัตราส่วนที่มากขึ้นส่งผลให้มีจำนวนอนุภาคมากขึ้นและอนุภาคมีขนาดเล็กดังแสดงในตารางที่ 4.7 ซึ่งจากภาพที่ 4.11 (a) แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เงื่อนไขอัตราส่วนต่ำสุดคือ 20 wt% จะเห็นว่าอนุภาคมีทรงเหลี่ยม แต่ไม่มีรูปร่างที่แน่นอน มีการกระจายตัวที่ดีไม่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคบนพื้นผิวของตัวรองรับ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของการเติมโลหะเป็น 40 wt% (ภาพที่ 4.11 b) พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลง แต่ยังมีมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างดี อาจมีการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่เพียงเล็กน้อย และเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนเป็น 60 wt% (ภาพที่ 4.11 c) พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเงื่อนไข 40 wt% แต่เห็นได้ชัดว่าอนุภาคโลหะคอปเปอร์เกิดการรวมตัวขึ้นเป็น Bulk ขนาดใหญ่ เกาะรวมกลุ่มก้อนกันอยู่ ทำให้เกิดการกระจายตัวที่ไม่ดี มีโลหะที่กระจายเป็นอนุภาคเดี่ยวแค่บางพื้นที่



ภาพที่ 4.11 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (a) 20% (b) 40% และ (c) 60% โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.7 แสดงขนาดอนุภาคของโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วนต่างกัน

Condition	Particle size (nm)
20 wt% Cu/C	126
40 wt% Cu/C	100
60 wt% Cu/C	92

#### 4.2.2.4 ผลการวิเคราะห์ด้วย $N_2$ adsorption-desorption

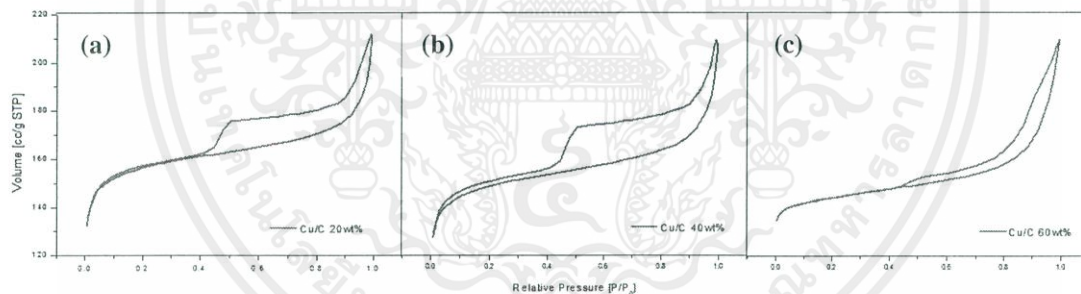
จากตารางที่ 4.8 แสดงพื้นที่ผิวปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีการเติมโลหะในอัตราส่วนที่ต่างกัน โดยตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษี (CF carbon support) ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวสูงถึง  $1213.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  มีปริมาตรรูพรุนขนาด  $0.578 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  โดยไอโซเทอมการดูดซับแสดงในประเภทที่ 4 (Type IV) ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับของวัสดุรูพรุนขนาดกลางดังแสดงในภาพที่ 4.8 เมื่อทำการเจือโลหะลงไปบนตัวรองรับส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง ที่เงื่อนไขการเติมโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอปเปอร์ 20 wt% มีค่าพื้นที่เท่ากับ  $480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ทั้งนี้เนื่องมาจากรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนถูกบดบังพื้นที่ผิวด้วยอนุภาคโลหะคอปเปอร์ที่เกาะบนพื้นผิวและอาจมีอนุภาคเข้าไปเกาะภายในรูพรุนของตัวรองรับนั่นเอง โดยเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะคอปเปอร์มากขึ้นเป็น 40 wt% และ 60 wt% พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ลดลงคือ  $412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  และ  $370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ตามลำดับเช่นกัน ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลอยู่ในประเภทที่ 4 (type IV) ดังแสดงในภาพที่ 4.9 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลมีความเป็นรูพรุนในระดับกลางคือ mesopore นั่นเอง

ตารางที่ 4.8 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน

Condition	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	Pore Volume( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	Pore diameter (nm)
CF carbon support	1213.8	0.578	3.685
20 wt% Cu/C	480	0.105	3.716
40 wt% Cu/C	412	0.099	3.711
60 wt% Cu/C	370	0.317	3.684



ภาพที่ 4.12 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่มีคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีเป็นตัวรองรับในอัตราส่วน (a) Cu/C 20 wt%, (b) Cu/C 40 wt% และ (c) Cu/C 60 wt%

### 4.3 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทิลเลวูลิเนตเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีที่สังเคราะห์ได้ด้วยการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของการเปลี่ยนเมทิลเลวูลิเนต (Methyl levulinate) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของกรดเลวูลินิก (Levulinic acid) ไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน (Gamma Valerolactone) ในระบบของเหลวโดยใช้ 2-propanol เป็นตัวทำละลาย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และตัวให้ประจุบวก (Photon donor) แก่ปฏิกิริยา ซึ่งได้จากผลการทดลองพบว่าเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะทั้งนิกเกิลและคอปเปอร์การเกิดผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.9 และ 4.10

ตารางที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนโลหะนิกเกิลในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของการเปลี่ยนเมทิลเลวูลินิกเป็นแกมม่าวาเลโรแลคโตน

Ni loading(wt%)	Conversion of ML(%)	Selectivity of GVL(%)
20 wt% Ni/C	23.42	2.89
40 wt% Ni/C	32.24	2.12
60 wt% Ni/C	12.47	1.61

จากตารางที่ 4.9 เป็นผลการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีการเติมโลหะในอัตราส่วนที่ต่างกัน พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่อัตราส่วน 20 wt% มีการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (ML) 28% และมีการเกิดผลิตภัณฑ์ (GVL) 2.89% ซึ่งเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนไปที่ 40 wt% การเปลี่ยนแปลงของ ML มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 32% แต่การเกิด GVL มีค่าลดลงเล็กน้อยเป็น 2.12% แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไขอัตราส่วนสูงสุดคือ 60 wt% การเปลี่ยนแปลง ML มีค่าลดลงเหลือเพียง 12.47% และเกิด GVL เพียง 1.61%

และจากตารางที่ 4.10 เป็นผลการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีการเติมโลหะในอัตราส่วนที่ต่างกัน โดยจะพบว่าเมื่อมีการทดลองสอดคล้องกับในเงื่อนไขของโลหะนิกเกิลคือ เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะจาก 20 wt% เป็น 40 wt% การเปลี่ยนแปลงของ ML มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 28.21% เป็น 32.43% แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนการเติมโลหะ 60 wt% การเปลี่ยนแปลงของ ML กลับลดลงเหลือเพียง 14.15% นอกจากนี้เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของการเติมโลหะมากขึ้นทำให้การเกิด GVL ลดลงตามลำดับ

ตารางที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนโลหะคอปเปอร์ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของการเปลี่ยนเมทิลเลวูลินิกเป็นแกมม่าวาเลโรแลคโตน

Cu loading(wt%)	Conversion of ML(%)	Selectivity of GVL(%)
20 wt% Cu/C	28.21	3.28
40 wt% Cu/C	32.43	1.28
60 wt% Cu /C	14.15	1.92

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนการเติมโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 40 wt% มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง ML สูงสุดทั้งในโลหะนิกเกิลและโลหะคอปเปอร์เนื่องจากเฟสของโลหะที่เหมาะสมในการใช้เปลี่ยนแปลง ML คือเฟสของโลหะออกไซด์ ซึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีเฟสของโลหะออกไซด์อยู่เล็กน้อยจึงสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงของ ML ได้ โดยสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ที่ว่าในเงื่อนไขอัตราส่วนการเติมโลหะ 40 wt% มีความเข้มผลึกของโลหะออกไซด์ทั้ง NiO และ Cu<sub>2</sub>O มากที่สุดดังแสดงในตารางที่ 4.9 และ 4.10 นอกจากนี้เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนการเติมโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เกิด GVL มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ดังแสดงในตารางที่ 4.11 คือเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีอัตราส่วนการเติมโลหะที่มากขึ้นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง อนุภาคโลหะเกิดการรวมตัว (agglomeration) เป็นก้อนขนาดใหญ่ ทำให้พื้นที่ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (active site) ลดลงเช่นกัน ดังนั้นกระบวนการไฮโดรจีเนชันซึ่งเป็นกระบวนการที่อาศัยพื้นที่ผิวของโลหะในการเกิดปฏิกิริยาจึงมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้เกิด GVL ลดลงนั่นเอง

ตารางที่ 4.11 พื้นที่ผิว ปริมาตรธาตุ และผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและคอปเปอร์ในอัตราส่วนต่างๆ

Metal loading (wt%)	Total metal (%)	Particle size (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Conversion of ML (%)	Selectivity of GVL (%)
20 wt% Ni/C	28	19	657	23.42	2.89
40 wt% Ni/C	45	14.7	566	32.24	2.12
60 wt% Ni/C	62	14	418	12.47	1.61
20 wt% Cu/C	23	126	480	28.21	3.28
40 wt% Cu/C	44	100	412	32.43	1.28
60 wt% Cu /C	61	92	370	14.15	1.92

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

คาร์บอนจากดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนไนเซชันที่ทำการสังเคราะห์ได้เป็นน้ำหนักคาร์บอนระดับกลางมีพื้นที่ผิวสูงถึง  $1213.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  โดยทำการสังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมคือการใช้ไฮโดรเทอร์มัลที่ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง และคาร์บอนไนเซชันที่ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เมื่อนำดอกธูปฤาษีผ่านกระบวนการชุบเปียกด้วยสารละลายเกลือของโลหะนิกเกิลและโลหะคอปเปอร์แล้วทำการแคลซิเนชันพบว่า สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับได้ในขั้นตอนเดียว คือในกระบวนการแคลซิเนชันเกิดการเปลี่ยนสารชีวมวลเป็นคาร์บอนและเกิดผลึกของโลหะขึ้นในเวลาเดียว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในรูปของอนุภาคโลหะขนาดเล็กมีการกระจายตัวดี เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน อนุภาคโลหะจะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metal free form) ได้แก่  $\text{Ni}^0$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน (Ni/C) และ  $\text{Cu}^0$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน (Cu/C) เนื่องจากในขณะทำการกระบวนการแคลซิเนชันที่มีการอุณหภูมิที่  $900^\circ\text{C}$  ตัวรองรับคาร์บอนจะทำหน้าที่เป็นตัวช่วยรีดิวซ์ (Reducing agent) เพื่อดูดซับประจุของโลหะที่เกาะบนพื้นผิวของตนเอง เมื่อโลหะถูกดูดซับประจุจึงอยู่ในรูปของโลหะอิสระและไม่เกิดการรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศจนเกิดเป็นเฟสโลหะออกไซด์นั่นเอง นอกจากนี้ตัวรองรับคาร์บอนยังช่วยให้อนุภาคโลหะที่ถูกดูดซับประจุแล้วเกิดการกระจายตัวที่ติดบนพื้นผิวคาร์บอน เกิดการรวมตัวเป็นก้อนค่อนข้างต่ำ

โดยเมื่อทำการศึกษาผลของอัตราส่วนการเติมโลหะ (Metal loading) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการเติมโลหะมากขึ้นส่งผลให้ปริมาณธาตุโลหะเพิ่มมากขึ้นและความเป็นผลึกของโลหะอิสระเพิ่มมากขึ้นด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ได้จะปรากฏเฟสของโลหะออกไซด์เพียงเล็กน้อยและไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนการเติมโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอัตราส่วนการเติมโลหะส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงตามลำดับ อนุภาคโลหะเกิดการรวมตัวกันบางบริเวณ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนมีค่าลดลงเนื่องจากการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะเมื่อมีอัตราส่วนมากขึ้นและการมีจำนวนอนุภาคโลหะบนพื้นผิวดังกล่าวมากขึ้นทำให้อนุภาคโลหะไปบดบังรูพรุนของตัวรองรับหรืออาจมีบางอนุภาคที่เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนทำให้มีพื้นที่ผิวลดลงนั่นเอง

เมื่อทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันในการเปลี่ยน ML เป็น GVL ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นพบว่าเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนการเติมโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 40 wt% มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง ML สูงสุด เนื่องจากเฟสของโลหะที่เหมาะสมในการใช้เปลี่ยนแปลง ML คือเฟสของโลหะออกไซด์ สอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ที่ว่าในเงื่อนไขอัตราส่วนการเติมโลหะ 40 wt% มีความเข้มข้นผลึกมากที่สุด นอกจากนี้เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนการเติมโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เกิด GVL มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีอัตราส่วนการเติมโลหะที่มากขึ้นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ดังนั้นกระบวนการไฮโดรจีเนชันซึ่งเป็นกระบวนการที่อาศัยพื้นที่ผิวของโลหะในการเกิดปฏิกิริยาจึงมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้เกิด GVL ลดลงนั่นเอง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีด้วยโลหะเพียงสองชนิดคือนิกเกิลและคอปเปอร์ โดยชนิดของโลหะส่งผลต่อคุณสมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทางผู้วิจัยมีแนวทางเสนอแนะที่จะศึกษาโลหะชนิดอื่นเช่น โคบอลต์ โมลิบดีนัม เหล็ก หรือเป็นโลหะประเภท noble metal ต่างๆ เช่น แพลตินัม พาลาเดียม ทังสแตน เป็นต้น หรือการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะผสมสองชนิด (Bimetallic) หรือ โลหะผสมสามชนิด (Trimetallic) ก็เป็นอีกตัวเลือกที่มีความน่าสนใจ นอกจากนี้ยังมีอีกหนึ่งแนวทางการพัฒนาคือ การศึกษาการนำสารชีวมวลชนิดอื่นมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน เช่น ฟางข้าว แกลบ กาบมะพร้าว กากขานอ่อน หรือซีลี้อย เป็นต้น เนื่องจากสารชีวมวลต่างชนิดกันย่อมมีองค์ประกอบภายในที่ต่างกัน จึงน่าจะส่งผลต่อคุณสมบัติการเป็นตัวรองรับและการรีดิวซ์โลหะที่ต่างกัน

## บรรณานุกรม

- [1] สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ กองนโยบายและแผนพลังงาน. "ทางเลือกการใช้เชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า" [Online]. เข้าถึงได้จาก : [www.eppo.go.th/doc/doc-AlterFuel](http://www.eppo.go.th/doc/doc-AlterFuel). 2558.
- [2] มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม. "เส้นทางสู่พลังงานสีเขียว" [Online]. เข้าถึงได้จาก : [www.leonics.co.th/html/th/aboutpower/greenway05.php](http://www.leonics.co.th/html/th/aboutpower/greenway05.php). 2558
- [3] สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันพืช. "ไบโอดีเซลคืออะไร" [Online]. เข้าถึงได้จาก : [www.biodiesel.eng.psu.ac.th/whatis.php](http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/whatis.php). 2558.
- [4] Mohamad Y. Firdaus, "Development of kinetic model for biodiesel production using liquid lipase as a biocatalyst, esterification step", *Biochemical Engineering Journal*, vol. 105, pp. 52-61, 2014.
- [5] วัฒนฉัตร บุญหลง. "น้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (Bio-Hydrogenated Diesel,BHD) เทคโนโลยีใหม่สำหรับรถยนต์ดีเซล" [Online]. เข้าถึงได้จาก : [bta.excise.go.th/admin/upload\\_km/3020.pdf](http://bta.excise.go.th/admin/upload_km/3020.pdf). 2558.
- [6] Nawin Viriya-empiku, "Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS<sub>2</sub>/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Bioresource Technology*, vol. 158, pp. 81-90, 2014.
- [7] Feg-Wen Chang, "Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation", *Applied Catalysis A*, vol. 246, pp. 253-264, 2003.
- [8] A. Jos van Dillen, "Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes", *Journal of Catalysis*, vol.216, pp. 257-264, 2003.
- [9] A.A. Ansari, "Effect of processing parameters on size, density and oxygen reduction reaction (ORR) activity of Pd nanoparticles grown by spin coating" *Surface and Coatings Technology*, vol. 281, pp. 68-75, 2014.
- [10] Faiza Bentaleb, "Influence of organic additives on the properties of impregnation solutions and on nickel oxide particle size for Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>catalyst", *Catalysis Today*, vol. 235, pp. 250-255, 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] Dharmendra Pandey, “Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO<sub>2</sub> methanation reaction”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.
- [12] M. Asifa, T. Muneer, “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, *Energy supply, its demand and security issue for developed and emerging economics*, vol. 11, pp. 1388-1413, 2007.
- [13] T. Ogi. Biomass Handbook. (2002) Japan Institute of Ed. Ohm-sha. pp. 12-15.
- [14] ศูนย์ส่งเสริมพลังงาน มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม, “ประโยชน์ของชีวมวล” [Online]. เข้าถึงได้จาก : [www.espthailand.com/article/benefits-of-biomass.html](http://www.espthailand.com/article/benefits-of-biomass.html). 2558.
- [15] สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. “ดอกตันรูปถั่วเขียวกำจัดคราบน้ำมัน”. [Online] เข้าถึงได้จาก: <http://teen.mthai.com>. 2556.
- [16] สำนักงานหอพรรณไม้ สำนักวิจัยการอนุรักษ์ป่าไม้และพันธุ์พืช กรมอุทยานแห่งชาติ สัตว์ป่า และพันธุ์พืช. “รูปถั่วเขียว”. [Online]. เข้าถึงได้จาก: [web3.dnp.go.th](http://web3.dnp.go.th). 2014.
- [17] ฝ่ายปฏิบัติการวิจัยและเรือนปลูกพืชทดลอง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. “รูปถั่วเขียว”. (นพพล เกตุประสาท หน่วยอนุรักษ์และใช้ประโยชน์พืชพรรณ). [Online]. เข้าถึงได้จาก: [clgc.rdi.ku.ac.th](http://clgc.rdi.ku.ac.th). [6 ส.ค. 2014].
- [18] ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ. “การผลิตกระดาษจากรูปถั่วเขียวและผักตบชวา”. (นพพล เกตุประสาท หน่วยอนุรักษ์และใช้ประโยชน์พืชพรรณ). [Online]. เข้าถึงได้จาก: [www.nectec.or.th](http://www.nectec.or.th). 2014.
- [19] วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. “ดอกตันรูปถั่วเขียวกำจัดคราบน้ำมัน”. (ศาสตราจารย์จิติ หนูแก้ว). [Online]. เข้าถึงได้จาก: [www.nano.kmitl.ac.th](http://www.nano.kmitl.ac.th). 2014.
- [20] ระบบฐานข้อมูลองค์ความรู้ด้านวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี ดาราศาสตร์และสิ่งแวดล้อม ศูนย์วิทยาศาสตร์เพื่อการศึกษา. “ต้นรูปถั่วเขียว”. [Online]. เข้าถึงได้จาก: [www.nano.kmitl.ac.th](http://www.nano.kmitl.ac.th). 2014.
- [21] T.P. Fellingner. Hydrothermal and Ionothermal Carbon Structures: From carbon negative materials to energy applications. (2011) Institutional Repository of the University of Potsdam.
- [22] R. Demir-Cakan, N. Baccile, M. Antonietti, and M.M.Titirici, “Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid”, *Chem. Mater*, vol. 21, pp. 484-490, 2009.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [23] A. V. Bridgwater, S. A. Bridge, “Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization”, *Elsevier Applied Science*, pp. 2, 1991.
- [24] J. Lede, “Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization. Application to the fast pyrolysis of biomass”, *Biomass Bioenergy*, vol. 7, pp. 49-60, 1994.
- [25] S. S. Sofer, O. R. Zaborsky, “Biomass Conversion processes for Energy and Fuels”, pp. 201-211, 1981.
- [26] T. Suzuki, M. Miyamoto, W.M. Luo, T. Yamada, T. Yoshida, “Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion”, vol. 2, pp. 1580-1591, 2006.
- [27] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป, 2546
- [28] ชนนิกันต์ เล็กขาว. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลตินัมสำหรับออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- [29] ธราธร มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [30] Litster S. and Mclean G, “PEM fuel cell electrode”, *Journal of power Sources*, Vol. 130, pp. 61-76, 2004.
- [31] Eloy del Rio, Diana Gaona, “Speciation-controlled incipient wetness impregnation: A rational synthetic approach to prepare sub- nanosized and highly active ceria–zirconia supported gold catalysts”, *Journal of Catalysis*, vol. 318, pp.119-127, 2014.
- [32] วีนิตย์ บุญเทียร. ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [33] ศรราวลี ชนศิลป์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมแพลเลเดียม/คาร์บอนเคลือบบนเมมเบรนสำหรับการรีดิวซ์ออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [34] วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. คัดตะไลซิสแบบเฮทเทอโรจีเนียส-หลักทฤษฎีและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- [35] สุภชิตา เกริกไกว้ล. แก๊สสังเคราะห์จากแก๊สฟิวเคชันด้วยไอน้ำของทะเลสาบปาล์มน้ำมัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [36] Hoa Andy. “Adsorption Isotherm.” [Online]. Available from Internet: <http://particlessciences.blogspot.com>. 2013.
- [37] Shuo Cao, John R, “Rational nanoparticle synthesis to determine the effects of size, support, and K dopant on Ru activity for levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone”, *Journal of Catalysis*, vol. 326, pp. 69-81, 2015.
- [38] Pravin P. Upare, “Ru nanoparticles supported graphene oxide catalyst for hydrogenation of bio-based levulinic acid to cyclic ethers”, *Catalysis Today*, 2015.
- [39] Hui Gao, “Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone catalyzed by PNP-Ir pincer complexes: A computational study”, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 797, pp. 165-170, 2015.
- [40] M. Sudhakar, “Vapor phase hydrogenation of aqueous levulinic acid over hydroxyapatite supported metal (M = Pd, Pt, Ru, Cu, Ni) catalysts.” , *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 113–120, 2015.
- [41] “หลักการเครื่องวิเคราะห์ทดสอบทางรังสีเอกซ์”. (ออนไลน์). แหล่งที่มา: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/>, 2558.
- [42] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. 2543. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการดำเนินงานเบื้องต้น. กรุงเทพมหานคร. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย. หน้า 221-228.
- [43] แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. 2539. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. ชวน พิมพ์. หน้า 108-192.
- [44] หัสวิภา หมายมั่น. “Scanning Electron Microscope: SEM.” [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.mfu.ac.th>
- [45] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจากเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. สำนักพิมพ์วารสาร กรมวิทยาศาสตร์บริการ.
- [46] Gas sorption-principles of operation. 2544. [Online] [cite dated April 2014] Available from Internet: <http://www.quantachrome.com/GasSorption/index.htm>.
- [47] Lowel, S.L and Shields, Joan E, Powder surface area and porosity. 3 rd. ed, London: Chapman & Hall, pp. 1-40, 1991.
- [48] คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. “Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GCMS)” [Online]. เข้าถึงได้จาก : [www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatograph-mass-spectrometer-gcms](http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatograph-mass-spectrometer-gcms). 2558.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [49] Akshay Jain, “Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 789–805, 2015.
- [50] Kanthana Klaigaew, “Effect of preparation methods on activation of cobalt catalyst supported on silica fiber for Fischer–Tropsch synthesis”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 278, pp. 166–173, 2015.
- [51] Balla Putrakumar, “Hydrogenation of levulinic acid to gamma -valerolactone over copper catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 209–217, 2015.
- [52] Iker Obregón, “Levulinic acid hydrogenolysis on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Ni-Cu bimetallic catalysts”, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 656–662, 2015.
- [53] Pravin P. Upare, “Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 17, pp. 287–292, 2011.
- [54] Daniela Gulkova, “Pd–Pt catalysts on mesoporous SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with superior activity for HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of metal loading and support composition”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 179, pp. 44–53, 2015.
- [55] Jechan Lee, “Stabilizing cobalt catalysts for aqueous-phase reactions by strong metal-support interaction”, *Journal of Catalysis*, vol. 330, pp. 19–27, 2015.
- [56] Ermete Antolini, “Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, pp. 298–313, 2015.
- [57] Haifeng Xiong, “Comparison of impregnation and deposition precipitation for the synthesis of hydrothermally stable niobia/carbon”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 471, pp. 165–174, 2014.
- [58] Yamasaki O, “Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 136, pp. 49–56, 199.

The seal of Rajabhat Buriram University is a circular emblem. It features a central sunburst with rays emanating from a central point. Below the sunburst are three tiered stupas or pagodas, each flanked by decorative floral and scrollwork patterns. The entire emblem is enclosed within a circular border containing Thai text. The text at the top of the border reads 'มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์' (Mahavithayalai Rajabhat Buriram) and the text at the bottom reads 'พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง' (Phra Chomklao Chao Khan Thara Ladkrabang).

# ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Fantastic carbon material for nickel/carbon support catalyst reducing via calcination enhanced with hydrothermal carbonization

Buntita Jomhataikool<sup>1,a</sup>, Wachiraporn Gunpum<sup>1,b</sup>, Wasawat Kraithong<sup>2,c</sup>, Nawin Viriya-empikul<sup>3,d</sup> and Apiluck Eiad-ua<sup>1,e</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMIL),

Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Thailand

<sup>3</sup>The Thailand Research Fund (TRF), Phaholyothin Road, Samsan Nai, Phyathai, Bangkok 10400, Thailand

<sup>a</sup>buntitagee@hotmail.com, <sup>b</sup>ying\_gunpoom@hotmail.com, <sup>c</sup>wasawat@nanotec.or.th, <sup>d</sup>v.nawin@gmail.com, <sup>e</sup>apiluck.ei@kmitl.ac.th

**Keywords:** Carbon Supported, Metal Catalyst, Nickel, Cattail Flower, Hydrothermal, Carbonization, Impregnation.

**Abstract.** In generally, the metal catalyst which synthesis by conventional techniques is usually in metal oxide form or easily oxidize in the air thus the metal catalyst must reduce to metallic form before using. It was complex process and dangerous. In the research, Carbon material from cattail flower (CF) were used as supporter of Nickel/Carbon supported metal catalyst (Ni/C). This research were studied effect of used carbon material from CF as supporter of Ni/C and varying nickel loading. The Ni/C catalyst were prepared by hydrothermal, impregnation and calcination process. Firstly, Dried CF has been pretreat via hydrothermal process with optimized condition at 180°C for 8h. Then, the nickel solution was added to support via impregnation method by varying Ni loading from 20 to 60 wt% of supported. Finally, the sample has been pelleted into 0.5mm-Ni/C pellet and calcined at 900°C for 2h under nitrogen atmosphere. Ni/C were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray (EDX), surface area and pore size distribution was determined by N<sub>2</sub> adsorption. The result indicate that nickel particle on Ni/C were in the free metal form without reduction and well dispersed on supported surface. Particle size and surface area of Ni/C were decreases at the increase metal loading. Nickel/Carbon supported metal catalyst were ready to use and could be controlled particle size, surface area and crystallinity by metal loading.

## Introduction

$\gamma$ -Valerolactone (GVL) is a versatile lactone which can be directly used as fragrance, green solvent, monomer for biomass derived plastics or gasoline blender. Furthermore, GVL is utilized to produce various bio-based products like aromatics (fuel additives), short chain alkenes (jet fuel) or long chain alkanes (diesel fuel) [1]. GVL has been generally prepared by the hydrogenation of levulinic acid (LA) in liquid phase in a batch reactor system [2].

There are many transition metal catalysts were studied for hydrogenation of GVL conversion such as Co, Ni, Cu, Pt and Mo. Generally, the metal particles were support on supported surface for example Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and grapheme oxide [3].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The processes to synthesize metal/supported catalyst has 2 step. In first step, Conversion of transition metal salt such as metal sulfate, metal nitrate, metal acetate and metal chloride into metal oxide particle. Then, the metal particle were converts from metal oxide into metal free phase by Oxygen reduction reaction (ORR) to remove Oxygen in  $H_2O$  and  $H_2O_2$  [4].

The method to synthesize carbon-supported metal catalysts such as strong electrostatic adsorption (SEA), Deposition precipitation (DP) and Hydrothermal (HT) and sol-gel [5]. It was complex process that start with synthesis of chemical supported, doping metal on supported surface and the product were metal oxide so the processes that used for ready to use product is high energy, dangerous, high cost and no eco-friendly process[6].

In addition to, the properties of supported is another important factor for active metal/supported catalyst. Ordinarily, there are various notably characteristics of supporters in a metal catalytic reaction, for example, high surface area per volume ratio, high porosity and low stability for reacting to metals which causes an achievement of reaction easily [7]. Silica and Alumina, both are well-known supporters in diverse studies due to its significant properties, especially low stability for reacting to metals. In contrast, because they are able to react to metal comfortably, narrow distribution of catalysts, low active site density and a difficult synthesis process occur as obstacles in this reaction. Instead of both substances above, biomass has been introduced to be not only one of the precursors in diesel oil production, but also a brilliant and effective supporter's which overcomes all complications owing to carbon structure which provides better properties, a high elasticity during the performance and hydrophobic. Moreover, biomass preparation method is totally simple [8].

With limitation mentioned, This present work is study to synthesize carbon supported form Cattail flower (CF) via Hydrothermal Carbonization process and the process to support the metal catalyst on supported surface via impregnation under the effect of nickel loading. The objective of work is to produce ready to use nickel/carbon supported catalyst by easy, safety and low cost process

## **Materials and methods**

### **Cattail Flower pretreatment**

Cattail Flower (CF) from Kaengkhoi district, Saraburi province, Thailand was dried at  $80^\circ C$  for 12h to remove water and moisture. In hydrothermal process, 30 g of dried CF and 60 ml of de-ionized water were mix in 500 ml glass container and put them into stainless steel reactor. The reaction was heated with optimize temperature at  $180^\circ C$  for 8 h [9]. After reaction, Autoclave reactor was quenched in ice bath to stop the reaction for 30 minute. The product was dried in vacuum oven at  $80^\circ C$  for 12 h. Then, the support was produced.

### **Synthesis metal/carbon catalyst via impregnation and calcination process**

In the reaction, 10 g of supported from CF in 250 ml beaker was placed on hot plate and heated at  $100^\circ C$ . The metal solution were prepared by 2, 4 and 6 g of the analytical grade nickel nitrate ( $Ni(NO_3)_2$ ) and 20 ml of de-ionized water were placed in beaker and stirred for 15 minute. The metal solution was slowly added to heating supported and mix together. The pores of supported were impregnated with nickel solution. The impregnated products were dried in vacuum oven at  $105^\circ C$  for 12h. Dried sample were compressed into the 5mm Ni/C pellet. In calcination process, Ni/C pellet was placed in quartz boat and put the boat into quartz tube in horizontal tube furnace reactor under nitrogen ( $N_2$ ) atmosphere. The calcination temperature was

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสงวนไวสำหรับกรใชงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใชประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

900°C at heating rate 5°C min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> flow rate was 100 mL min<sup>-1</sup> and maintained at this temperature for 2h. Finally, after reaction the tube furnace reactor was naturally cooled to room temperature.

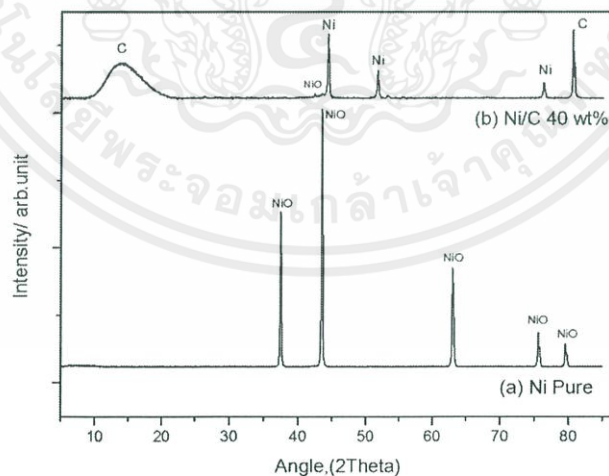
### Characterization of carbon-supported metal catalyst

The carbon supported from CF and metal/carbon supported catalyst were characterized phase, morphology, elemental composition, surface area and porosity by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray (EDX) and N<sub>2</sub> adsorption (BET), respectively.

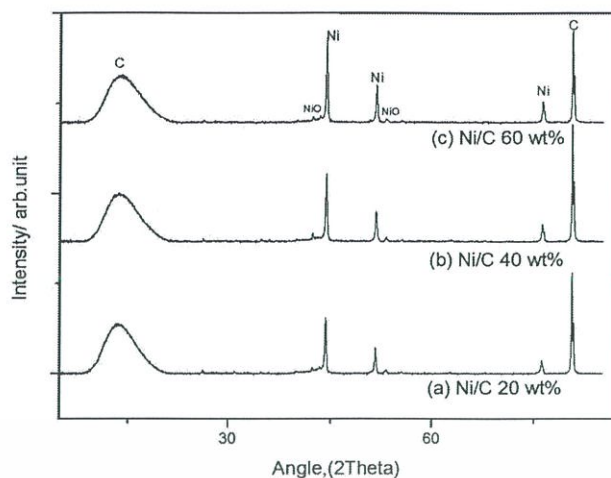
### Result and Discussion

The X-ray diffraction (XRD) pattern of Ni/C and Ni catalyst are shown in Fig. 1. It shows pattern of (a) the pure Ni catalyst was calcined at same condition of Ni/C compared with (b) the nickel supported on carbon supported surface in 40 wt% metal loading. The XRD result of catalyst with no CF carbon support is observed five reflections at  $2\theta = 37.4^\circ, 43.4^\circ, 63.0^\circ, 75.5^\circ$  and  $79.3^\circ$  which are the NiO phase but in Fig. 1b are shown carbon phase of CF carbon supported and nickel phase so the nickel is in nickel metallic free form (Ni<sup>0</sup>). The XRD results are clearly seen that carbon supported made the reduction of metal catalyst. Used CF carbon supported can reduce the Ni ion into Ni<sup>0</sup> so the XRD pattern of Ni/C (Fig. 1b) is mainly shown Ni phase in Ni<sup>0</sup> and found only small intensity of NiO phase. The metal free form is higher catalytic than metal oxide therefore used CF carbon supported properly for synthesis catalyst for hydrogenation reaction.

Fig. 2 shows the XRD pattern of Ni/C supported catalyst with different nickel loading. XRD results show that mostly nickel phase in all various nickel loadings are Ni<sup>0</sup> and small intensity of NiO. Increase in the nickel loading resulted in increase of the XRD peak intensity suggesting the formation of crystalline Ni<sup>0</sup>.



**Fig. 1** XRD pattern of Nickel/Carbon supported catalyst that (a) Nickel precursor calcined at 900°C and (b) Ni/C 40 wt% catalyst



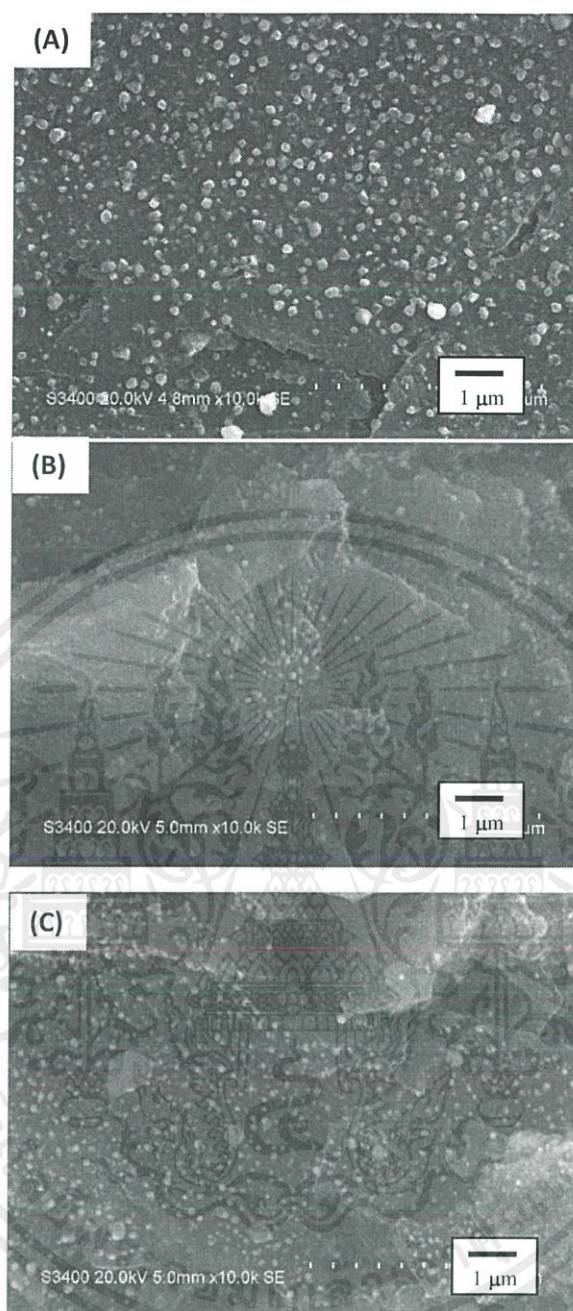
**Fig. 2** XRD pattern of Nickel/Carbon supported catalyst at various metal loading (a) 20 wt%, (b) 40 wt% and (c) 60 wt%

The chemical composition of various Ni/C catalyst are show in Table.1. The result show that in Ni/C catalyst composition have a few percentage of oxygen accord with XRD result that show the Ni/C catalyst have little NiO peak. In addition to, increases the nickel loading related the weight% of nickel is increase too.

**Table 1** EDX analysis the composition of the Ni/C catalyst

Composition (wt%)	Nickel	Carbon	Oxygen
20 wt% Ni/C	28	67	5
40 wt% Ni/C	45	51	4
60 wt% Ni/C	62	32	6

The morphology and particle size of the Ni/C catalysts were characterized by SEM. As displayed in Fig. 3, the nickel particles showed the well dispersed on the surface of CF carbon support in average particle size about 5-30 nm. From SEM result indicate that the nickel particles size decreases when metal loading is increased. In Fig. 3a show the lowest metal loading (20 wt%) observe well-disperse and non-agglomerate nickel particle. However, in Fig. 3c that show the higher metal loading (60 wt%) are seen the agglomeration of small nickel particle.



**Fig. 3** SEM images (10000x) of Nickel/Carbon supported catalyst at various metal loading (a) 20 wt%, (b) 40 wt% and (c) 60 wt%

Surface area, total pore volume and average pore diameter of CF carbon supported and Ni/C catalyst were characterized by  $N_2$  adsorption (BET) are summarize in Table 2. The surface area of CF carbon supported was  $1213.84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  with total pore volume of  $0.578 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . The surface area and pore volume typically decreased after metal loading. The decrease in the surface area and pore volume at higher metal loading is due to the metal converging on the CF carbon support and the blockage of pores by metal species. The  $N_2$  adsorption–desorption isotherms (not shown) of CF carbon supported and the Ni/C catalysts exhibited type-IV isotherms, indicating the typical characteristics of a mesoporous structure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารของงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 2** Surface area, pore volume and pore diameter of Ni/C catalyst

Condition	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Pore diameter (nm)
CF carbon support	1213.8	0.578	3.685
20 wt% Ni/C	657	0.328	3.688
40 wt% Ni/C	566	0.5	3.723
60 wt% Ni/C	418	0.54	3.686

### Summary

High surface area CF carbon supported were synthesized by hydrothermal impregnation and calcination that can be used for produce metal/carbon supported catalyst. Used CF carbon supported can reduce the Ni ion into Ni<sup>0</sup> in Ni/C catalysts so their mostly relate metal free form. The nickel particles shown well-disperse and non-agglomeration on CF carbon supported surface. Increase of metal loading make the nickel particle size decrease. Surface area, total pore volume and pore diameter were decrease at higher loading due to the pore was filled by nickel particle. Thus, the particle size and surface area could be controlled by metal loading. The metal/carbon supported catalyst were the metal free form without reduction and on simple process that suitable for catalytic hydrogenation reaction of GVL.

### Acknowledgments

The authors acknowledge use of facilities and instrumentation supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. The authors are also thankful for their supporting.

### Reference

- [1] Maria Luisa Testa, Louis Corbel-Demailly, Valeria La Parola, Anna Maria Venezia, Catherine Pinel: *Catalysis Today* Vol. 257(2015), p. 291-296
- [2] Balla Putrakumar, Nekkala Nagaraju, Vanama Pavan Kumar, Komandur V.R. Chary: *Catalysis Today* Vol. 250 (2015), p. 209–217
- [3] Feg-Wen Chang: *Applied Catalysis A* Vol. 246 (2003), p. 253-264.
- [4] A.A. Ansari: *Surface and Coatings Technology* vol. 281(2014), p. 68-75.
- [5] Kanthana Klaigaew: *Chemical Engineering Journal* vol. 278 (2015), p. 166–173.
- [6] Faiza Bentaleb: *Catalysis Today* vol. 235(2014), p. 250-255.
- [7] M. Sevilla, J.A. Maciá-Agulló and AB. Fuertes: chemical and structural properties of the carbonized products: *Biomass and Bioenergy* Vol. 35(2011), p. 3152-3159
- [8] Dharmendra Pandey: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015
- [9] Akshay Jain: *Chemical Engineering Journal* vol. 283(2015), p. 789–805.
- [10] K. Faungnawakij and K. Suriye, in: Suib, S.L. (Ed.), *New and Future Developments in Catalysis, Current catalytic processes with hybrid materials and*

composites for heterogeneous catalysis, Chapter, 4, Elsevier, Amsterdam (2013) p. 79-104.

[11] A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong, S. Assabumrungrat: Chemical Engineering Journal vol.278 (2015), p. 249–258.

[12] F. Chang, W. Kuo, K. Lee: Applied Catalysis A: General vol. 246 (2003), p. 253–264.

[13] J. Lee, S.P. Burt, C.A. Carrero, A.C. Alba-Rubio, I. Ro, B J. O’Neill, H. Kim, D.H.K. Jackson, T.F. Kuech, I. Hermans, J.A. Dumesic, G.W. Huber: Journal of Catalysis vol.330 (2015), p.19–27.

[14] H. Xiong, M. Nolan, B.H. Shanks, A.K. Datye: Applied Catalysis A: General vol.471 (2014), p. 165– 174.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Synthesis of copper/carbon support catalyst from Cattail flower by calcination with hydrothermal carbonization

Apiluck Eiad-ua<sup>1,\*</sup>, Buntita Jomhataikool<sup>1</sup>, Wachiraporn Gunpum<sup>1</sup>, Nawin Viriya-empikul<sup>2</sup>, and Kajornsak Faungnawakij<sup>3</sup>

<sup>1</sup> College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology

Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

<sup>2</sup> The Thailand Research Fund (TRF), Phaholyothin Road, Samsan Nai, Phayathai, Bangkok 10400, Thailand

<sup>3</sup> National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Thailand Science Park, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand

\* E-mail : apiluck.ei@kmitl.ac.th

**Abstract**— The copper/carbon supported metal catalysts (Cu/C) were synthesized using Cattail flower as a supported catalyst by the hydrothermal, impregnation and calcination processes. The effect of the Cu loading (20-60 wt. %) in impregnation method was investigated over a Cu/C catalyst. The Cattail flower was pretreated by hydrothermal at 180 °C for 8 h with highest specific surface area to produced supported catalyst. The copper particle on supported catalyst was prepared with impregnation method. The samples were compressed into pellet (diameter of 5 mm) and then calcined at 900 °C for 2h under nitrogen atmosphere to obtain the copper/carbon supported metal catalysts. The resulting samples were studied the elemental composition, morphology, and  $S_{BET}$  by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with Energy dispersive X-ray (EDX), and Nitrogen sorption, respectively. The copper particles on the Cu/C catalyst were a metallic phase and high dispersion on the supported surface. The Cu loading at 20 wt. % was the optimal condition because of the highest  $S_{BET}$ . The increasing of Cu loading resulted in the  $S_{BET}$  and particle size were decreased.

**Keywords**— Copper/carbon supported metal catalysts, Carbon supported, Cattail Flower, Hydrothermal-carbonization, and Impregnation.

### 1. INTRODUCTION

GVL is a five carbon cyclic ester which has applications in the production of various chemicals and fuels, such as polymers, fuel additives, jet fuel, and as a solvent as well as a precursor for other green solvents [1]. GVL can be produced from levulinic acid by hydrogenation of levulinic acid (or its ester) to gamma-hydroxyvaleric acid (or ester) which by an intramolecular esterification produces GVL. [2]. levulinic acid produce from lignocellulosic biomass consists of three main components: cellulose, hemicellulose and lignin.

Many metal catalysts have been used for LA hydrogenation to GVL using noble metal based and transition metal based catalysts. The main disadvantage of noble metal based catalysts concerns their high costs and therefore the development of non-noble metal based catalysts is important. In the last few years non-noble metals like Ni or Cu were studied as hydrogenation catalysts for the GVL synthesis [3,4] and various supports for synthesis of GVL such as  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  and graphene.

Generally, the metal/supported catalysts have been synthesized by 2 states; conversion of transition metal salt (metal sulfate, metal nitrate, metal acetate and metal chloride) into metal oxide particle. Then, the metal oxide particles are converted to metal phase by remove oxygen under flowing hydrogen [5]. The processes to synthesize metal/supported catalysts such as sol-gel method, hydrothermal process, deposition precipitation method, electroless deposition and so on. It is a complex process, hard to control the form of metal and the product is a metal oxide.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

With limitations, the development synthesis of metal/supported catalysts is interesting by mixed the method of hydrothermal-calcined and impregnation using Cattail flower as a raw material for fabricate support. The metal/supported catalysts are a metal phase without a reduction and large specific surface area which promote the active sites to maximum dispersion in catalysis [6]. The objective of this work is to synthesize the metal/supported (Cu/C) catalysts under the effect of metal loading on the characteristics of metal/supported catalysts.

## 2. MATERIAL AND METHOD

### Synthesis of support

Cattail Flower (CF) was dried in vacuum oven at 80°C for 6h to remove water and consecutively weighed until no further weight loss. For HTC experiment, 30 g of dried Cattail Flower (CF) and 60 ml of de-ionized water were placed in the glass liner (500 mL) and then put into the stainless steel reactor (600 mL). The hydrothermal reaction was heated at the reaction temperature of 180°C for 8 h. After the reaction, the autoclave reactor was quenched in an ice bath to stop the reaction. The product was placed into a vacuum oven at 80°C for 3-6 h to completely remove moisture.

### Catalyst preparation

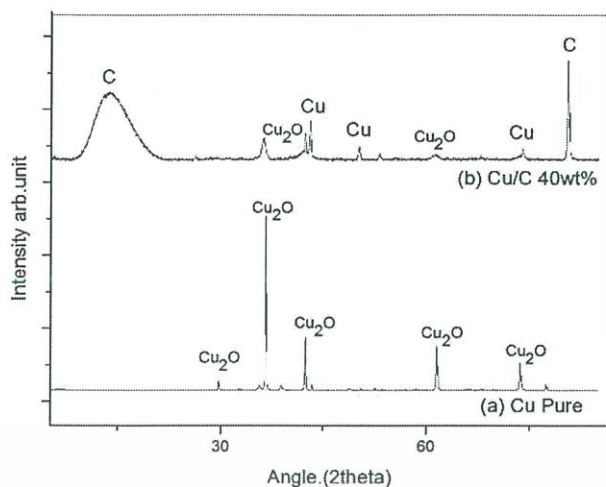
Cu/C catalysts were prepared using impregnation process. Copper (II) nitrate (Ajax, analytical grade) was used as precursor, Cattail flower support from hydrothermal process as support for impregnation. For impregnated process, the copper (II) nitrate (20, 40, and 60 wt. % of Cattail flower support) and 20 ml of de-ionized water were mixed in beaker and stirred for 15 minute and then using the pipette sucked the metal solution. A 10 g of Cattail flower support was placed on hotplate with heated at 100°C. The metal solution in pipette was slowly dropped on the heating Cattail flower support and mixed it. The impregnated samples were dried in vacuum oven at 105°C for 12h. Then the dried samples of impregnated were compressed as Cu/C pellet diameter of 5 mm. Finally, the impregnated of Cu/C calcined in a horizontal tube furnace reactor at temperatures of 900°C for 2 h using heating rate 5°C min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> flow rate was 100 mL min<sup>-1</sup> to obtained Cu/C catalysts.

### Characterization of Cu/C catalyst

The Cu/C catalysts obtained from hydrothermal and impregnation with calcination was brought to characterize for the morphology, metal phase, the elemental composition, and specific surface area by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), and N<sub>2</sub> sorption, respectively.

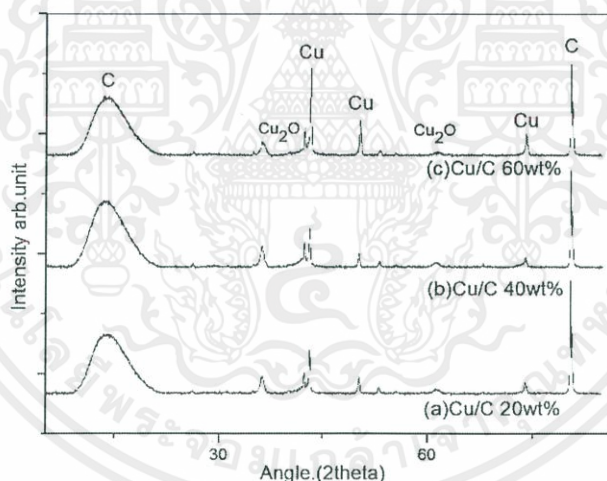
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD pattern of Copper catalyst with carbon support (denote as Cu/C) and Copper catalyst without support are show in Fig.1. The copper catalyst without support (denote as Cu pure) was calcined at same condition of Cu/C. In Fig.1, it show pattern of (a) the pure Cu catalyst compare with (b) the copper was supported on carbon supported surface in 40 wt% metal loading. The XRD result of catalyst with no CF carbon support in Fig.1(a) is observed five reflections at  $2\theta = 29.7^\circ, 36.5^\circ, 42.2^\circ, 61.4^\circ$  and  $73.6^\circ$  which are Cu<sub>2</sub>O phase but in Fig.1(b) are show carbon phase of supporter and Cu catalyst phase so the copper are in two phase as mainly Cu metallic and small intensity Cu<sub>2</sub>O. The XRD results are clearly seen that carbon supporter made the reduction of metal catalyst. Used CF carbon supported can reduce the Cu ion in Cu<sub>2</sub>O form into Cu<sup>0</sup> so the XRD pattern of Cu/C (Fig. 1b) is mainly show Cu phase in Cu<sup>0</sup> and found only small intensity of Cu<sub>2</sub>O phase. The metal catalyst in metallic form is higher catalytic than metal oxide form therefore used CF carbon supported is properly for synthesis active metal catalyst for hydrogenation of LA to GVL.



**Fig.1** XRD pattern of Nickel/Carbon supported catalyst that (a) Copper precursor calcined at 900°C and (b) Cu/C 40 wt% catalyst

Fig. 2 is show the XRD pattern of copper catalyst with CF carbon supported in three different copper loading. XRD result show that mostly copper phase in all various copper loading are  $Cu^0$  and small intensity of  $Cu_2O$ . Increase the copper loading to 40wt%, the  $Cu^0$  phase was small decrease but increase to 60wt% metal loading resulted in increase of the XRD peak intensity suggesting the formation of Cu species to crystalline  $Cu^0$ . XRD result show the  $Cu_2O$  phase does not change when increase metal loading cause the  $Cu_2O$  species are not agglomerate and Cu ion species are form to  $Cu^0$  phase.



**Fig. 2** XRD pattern of Copper/Carbon supported catalyst at various metal loading (a) 20 wt%, (b) 40 wt% and (c) 60 wt%

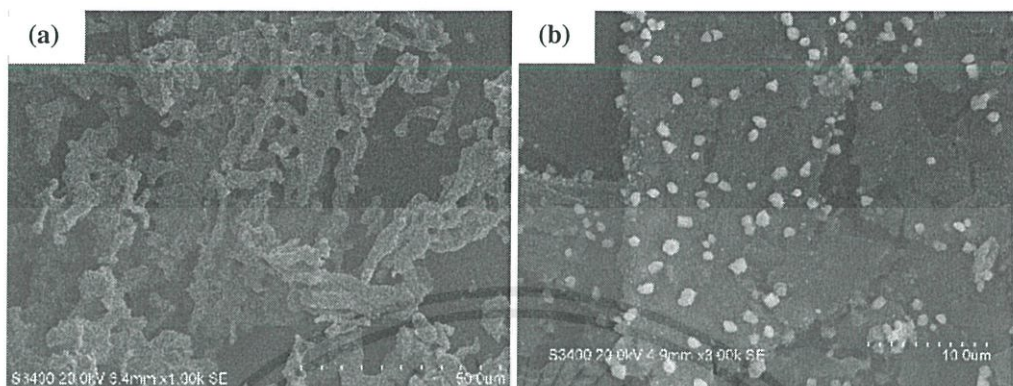
**Table 1** EDX analysis the composition of the Cu/C catalyst

Composition (wt%)	Copper	Carbon	Oxygen
20 wt% Cu/C	23	71	6
40 wt% Cu/C	44	50	6
60 wt% Cu/C	61	36	3

The chemical compositions of copper catalyst with different metal loading are show in Table.1. The result are show the copper catalyst with CF carbon supported had three compositions that is copper of metal catalyst phase, carbon of supporter phase and few percentage of oxygen accord with XRD result that show the Cu/C catalyst have little  $Cu_2O$  peak. Furthermore, the increases in nickel loading related to the weight% of nickel increase.

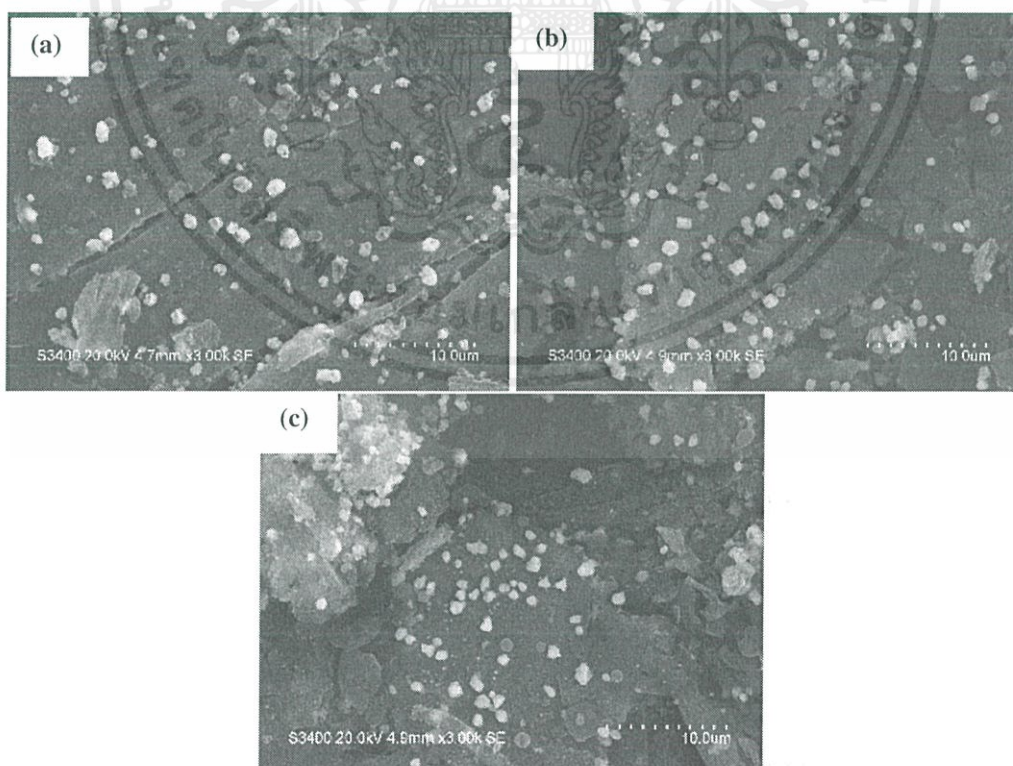
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was conducted to study the morphology and particle size of metal catalyst. SEM image of copper catalyst without carbon supporter compare with Cu/C catalyst are show in Fig. 2. From Fig.2(a), it can be seen that the crystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  particle without carbon support are agglomerate to large bulk  $\text{Cu}_2\text{O}$ . In contrast, Fig.2(b) are show SEM image of Copper catalyst with CF carbon support in 40wt% metal loading that copper particles are well dispersed on the surface of the support.



**Fig.2** SEM images (3000x) of (a) copper catalyst without carbon support was calcined at 900°C and (b) 40wt% Copper/Carbon supported catalyst

As displayed in Fig. 3, the copper particles in various metal loading showed the well dispersed on the surface of CF carbon support in average particle size about 50-120 nm. From SEM result indicated that the Cu particles size were decreased when the metal loading was increased. In addition to, increasing metal loading lead to increase copper species on support surface.



**Fig.3** SEM images (3000x) of Copper/Carbon supported catalyst at various metal loading (a) 20 wt%, (b) 40 wt% and (c) 60 wt%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

In Fig.3(a) show morphology of lower metal loading (20wt%) indicate that well-disperse and non-agglomerate copper particle, then the metal loading was increase the metal species are increase too. From Fig.3(c) that show the higher metal loading (60 wt%) are seen increase of copper particle on support surface and the agglomeration of small copper particle.

**Table 2** Surface area, pore volume and pore diameter of Cu/C catalyst

Condition	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
CF carbon support	1213.8
20 wt% Cu/C	480.1
40 wt% Cu/C	411.7
60 wt% Cu/C	405.2
Cu Pure	45.3

Surface area of CF carbon supported, copper catalyst with support and copper catalyst without support were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption (BET) are show in Table 2. The surface area of CF carbon supported was  $1213.84 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  with total pore volume of  $0.578 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ . When copper was impregnated onto the surface of support, a slight decrease in the surface area was noticed. Table 2 shows the surface area of the copper catalysts decreased with increasing copper loading. The decrease in the surface area and pore volume at higher metal loading is due to the metal converging on the CF carbon support and the blockage of pores by metal species. From Table 2, the surface area of copper catalyst without support (Cu pure) is less than copper catalyst with carbon support which may be due to the agglomeration of bulk  $\text{Cu}_2\text{O}$  that decrease surface area of copper catalyst. The  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (not shown) of CF carbon supported and the Cu/C catalysts exhibited type-IV isotherms, indicating the typical characteristics of a mesoporous structure.

## CONCLUSION

The CF carbon supports were synthesized via hydrothermal impregnation and carbonization that can be used as high surface area support material for produce copper/carbon supported catalyst. The copper particles shown well-disperse and non-agglomeration on CF carbon supported surface. Used CF carbon supported can reduce the Cu ion into  $\text{Cu}^0$  in Cu/C catalysts so their mostly relate metal free form. Increase of copper loading lead to increase metal species on support surface and slightly decrease metal particles size. When copper was impregnated on CF carbon supported indicated that slightly decrease in surface area which may be due to the filling of the pores with copper particles. The copper catalyst with CF carbon supported shows well-dispersion and non-agglomerated more than the copper catalyst without CF carbon support that was the cause of surface area of Cu pure was less. In summary, the surface area, particle size and metal species are cloud be control by metal loading. In addition, used CF carbon as support can be reduce and make well-dispersion of the copper catalyst. The metal/carbon supported catalyst were the metal free form without reduction and on simple process that suitable for catalytic hydrogenation reaction of GVL.

## Acknowledgment

The authors are grateful to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST. The authors are also thankful to the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## References

- [1] David, M.A.; Stephanie, G.W.; and James, A.D. 2013. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*. 15: 584-595.
- [2] Maria, J.C.; Avelino, C.; and Sara, I. 2014. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*. 16: 516-547.
- [3] Konstantin, H.; Martin, S.; Hudson, W.P.C.; Changbo, L.; Wolfgang K.; Jan-Dierk, G. 2015. Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General* 502: 18-26.
- [4] Balla, P.; Nekkala, N.; Vanama, P.K.; Komandur, V.R.C. 2015. Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over copper catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Today*. 250: 209-217.
- [5] Lee, J.; Burt, S.P.; Carrero, C.A.; Alba-Rubio, A.C.; Ro, I.; O'Neill, B.J.; Kim, H.; Jackson, D.H.K.; Kuech, T.F.; Hermans, I.; Dumesic, J.A.; Huber, G.W. 2015. Stabilizing cobalt catalysts for aqueous-phase reactions by strong metal-support interaction. *Journal of Catalysis*. 330: 19-27.
- [6] Weiyan, W.; Kun, Z.; Yunquan, Y.; Huan, L.; Zhiqiang, Q.; Hean, Luo. 2014. Synthesis of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 193: 47-53.
- [7] Dharmendra Pandey: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015
- [8] Akshay, J.; Rajasekhar, B.; Srinivasan, M.P. 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity. *Chemical Engineering Journal*. 283: 789-805.
- [9] K. Faungnawakij and K. Suriye, in: Suib, S.L. (Ed.), *New and Future Developments in Catalysis, Current catalytic processes with hybrid materials and composites for heterogeneous catalysis*, Chapter, 4, Elsevier, Amsterdam (2013) p. 79-104.
- [10] Atthapon, S.; Kajornsak, F.; Vorranch, I.; Suttichai, A. 2015. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*. 278: 249-258.
- [11] Chang, F.; Kuo, W.; Lee, K. 2003. Dehydrogenation of ethanol over copper catalyst on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation. *Applied Catalysis A: General*. 246: 253-264.
- [12] Lee, J.; Burt, S.P.; Carrero, C.A.; Alba-Rubio, A.C.; Ro, I.; O'Neill, B.J.; Kim, H.; Jackson, D.H.K.; Kuech, T.F.; Hermans, I.; Dumesic, J.A.; Huber, G.W. 2015. Stabilizing cobalt catalysts for aqueous-phase reactions by strong metal-support interaction. *Journal of Catalysis*. 330: 19-27.
- [13] Xiong, H.; Nolan, M.; Shanks, B.H.; Dwyer, A.K. 2014. Comparison of impregnation and deposition precipitation for the synthesis of hydrothermally stable niobia/carbon. *Applied Catalysis A: General*. 471: 165-174.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ - นามสกุล

บัณฑิตา จอมหทัยกุล

วัน เดือน ปีเกิด

14 กันยายน 2536

ที่อยู่

207/5 หมู่ 9 ตำบลทับกวาง

อำเภอแก่งคอย จังหวัด สระบุรี 18260

E-mail address

buntitagee@gmail.com

ประวัติการศึกษา

ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสระบุรีวิทยาคม จังหวัดสระบุรี

ประวัติการฝึกงาน

ห้องปฏิบัติการวัสดุนาโนเพื่อพลังงานและการเร่งปฏิกิริยา

ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนา

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)



### ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

[1] Buntita Jomhataikool, Wachiraporn Gunpum, Wasawat Kraithong, Nawin Viriyaempikul and Apiluck Eiad-ua, Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst reducing via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization process, Proceeding of 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016).

[2] Apiluck Eiad-ua, Buntita Jomhataikool, Wachiraporn Gunpum, and Nawin Viriyaempikul, Synthesis of metal carbon supported catalyst via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization, Proceeding of International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016).

### ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

[1] พงศกร เทียนดี, บัณฑิตา จอมหทัยกุล, วชิราภรณ์ กันพุ่ม, พัศตราภรณ์ แฉ่งสุวรรณ, นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล และอภิสิทธิ์ชัย เอียดเอื้อ, มหัศจรรย์เส้นใยนาโนคาร์บอนดูดซับคราบน้ำมัน การประกวดนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีระดับประเทศครั้งที่ 5 ระดับอุดมศึกษาและบุคคลทั่วไป 1-2 กันยายน 2557, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพฯ.

[2] Buntita Jomhataikool, Wachiraporn Gunpum, Wasawat Kraithong, Nawin Viriyaempikul and Apiluck Eiad-ua, Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst reducing via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization process, 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[3] Apiluck Eiad-ua, Buntita Jomhataikool, Wachiraporn Gunpum, and Nawin Viriya-empikul, Synthesis of metal carbon supported catalyst via calcination process enhanced with hydrothermal carbonization, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้