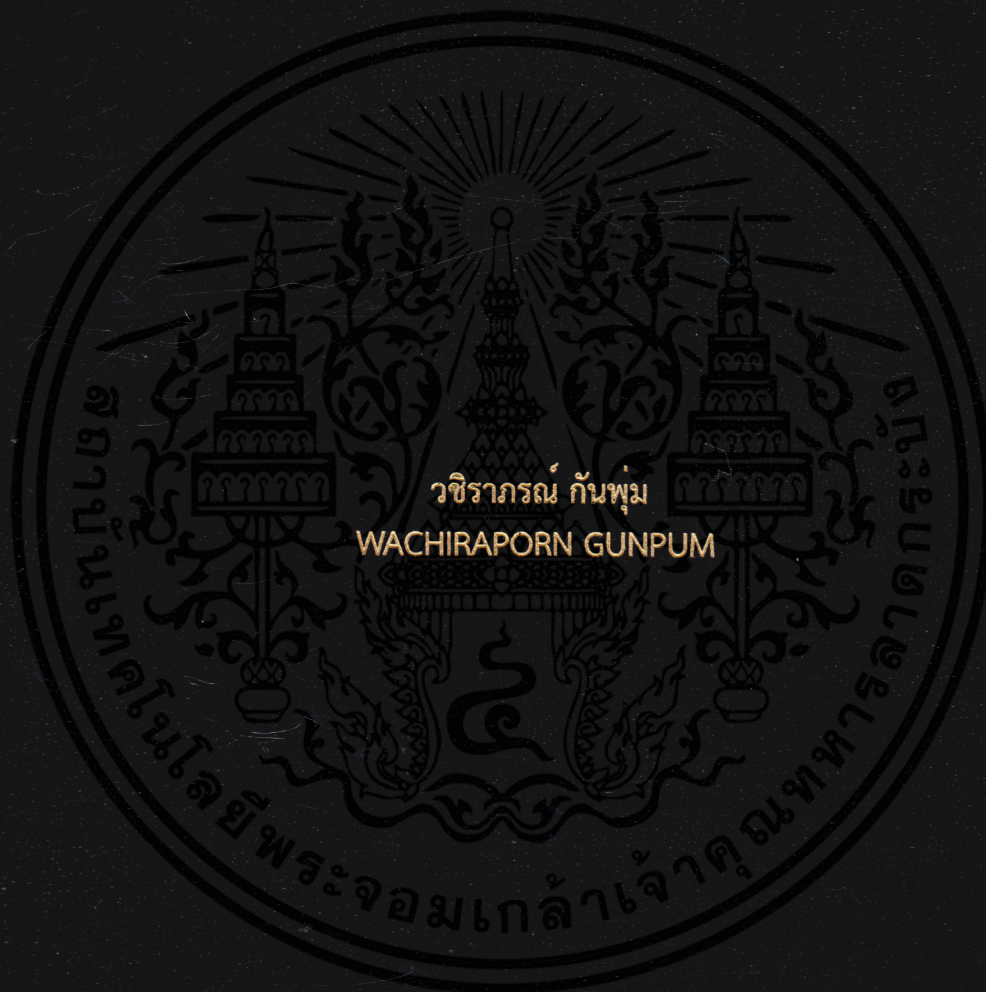


การเคลือบโลหะทรานซิชันระดับนาโนเมตรโดยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าลงบนคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

NANO DEPOSITION OF TRANSITION METALS ON HYDROTHERMALLY-SYNTHESIZED CONDUCTIVE CARBON BY ELECTROPLATING TECHNIQUES AND ITS CATALYSIS APPLICATION



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

KMITL-2016-NT-M-001-001

การเคลือบโลหะทรานซิชันระดับนาโนเมตรโดยกระบวนการชุบโลหะด้วย
ไฟฟ้าลงบนคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งถูกสังเคราะห์
ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

NANO DEPOSITION OF TRANSITION METALS ON HYDROTHERMALLY-
SYNTHESIZED CONDUCTIVE CARBON BY ELECTROPLATING
TECHNIQUES AND ITS CATALYSIS APPLICATION



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
พ.ศ. 2559
KMITL-2016-NT-M-001-001

NANO DEPOSITION OF TRANSITION METALS ON
HYDROTHERMALLY-SYNTHESIZED CONDUCTIVE CARBON BY
ELECTROPLATING TECHNIQUES AND ITS CATALYSIS APPLICATION



WACHIRAPORN GUNPUM

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
2016

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงหรือเผยแพร่เอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
KMUTL-2016-NT-M-001-001



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

COPYRIGHT 2015

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเคลือบโลหะทรานซิชันระดับนาโนเมตรโดย
กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าลงบนคาร์บอนที่มี
ความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี
ไฮโดรเทอร์มัลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นักศึกษา

นางสาวชิราภรณ์ กันพุ่ม

รหัสประจำตัว

58607015

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2559

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร.อภิรักษ์ ญีเย็ดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.ชจรศักดิ์ เพ็ญนวกิจ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเป็นตัวรองรับแบบใหม่ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization) และการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิง โดยการทดลองจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้ ขั้นที่ 1 เป็นการปรับปรุงคุณสมบัติของดอกธูปถุาซีให้มีพื้นที่ผิวสูงและนำไฟฟ้าได้ดีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นเม็ดและทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นที่ 2 เป็นการเคลือบโลหะลงบนฐานรองรับที่เป็นเม็ดคาร์บอนด้วยการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ ชนิดของโลหะ (นิกเกิล (Ni), คอปเปอร์ (Cu) และ โคบอลต์ (Co)), อุณหภูมิของสารละลาย (40-60 องศาเซลเซียส) และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (3.0-5.0 โวลต์) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมาวิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction (XRD) ศึกษาการกระจายตัวของโลหะในภาคตัดขวางของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยเครื่อง Focused ion beam (FIB) Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) ศึกษาปริมาณของธาตุโลหะด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบ (Energy dispersive spectroscopy, EDS) และศึกษาพื้นที่ผิวด้วยวิธีการหาพื้นที่ผิวด้วยการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเงื่อนไขที่ทำการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิของสารละลายระหว่าง 40 และ 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 4 โวลต์ เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะเป็นโลหะที่อยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ ทำให้ไม่ต้องผ่านกระบวนการรีดิวซ์เหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป

เอกสารนี้เป็นของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน, กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน, การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า, ตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า

Thesis Title	Nano Deposition of Transition Metals on Hydrothermally-Synthesized Conductive Carbon by Electroplating Techniques and Its Catalysis Application
Student	Miss Wachiraporn Gunpum
Student ID	58607015
Degree	Master of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2016
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr.Apiluck Eiad-ua
Thesis Coadvisor	Dr.Kajornsak Faungnawakij

ABSTRACT

The novel synthesis of carbon-supported metal catalysts has been developed by adapting hydrothermal carbonization (HTC) and electroplating technique. The two-stage synthesis has been started with HTC of Cattail Flower (CF) to active-surface carbon which produced high surface area and good conductivity. With these unique products, the carbon pellet can be used as substrate for metal deposition via electroplating technique. In the first stage, CF has been transformed in the HTC process with optimized condition at 180°C for 8h. Then the resulting samples have been compressed into the 5 mm-pellet and calcined under nitrogen atmosphere at 900°C for 2 h. In the second stage, the electroplating process has been employed to obtain the carbon-supported metal catalysts. Due to the good electrical conductivity of the developed carbon, the metal can be effectively deposited on the carbon surface. Various parameters such as type of metals (Ni, Cu, and Co), temperature of solution (40-60°C), and voltage (3.0-5.0V) have been studied. The catalyst product has been characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Focused ion beam (FIB) Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and Nitrogen sorption to investigate the morphology, the elemental composition, the distribution of the metal in cross section, crystalline phase, and specific surface area, respectively. The results indicated that the electroplating process of solution temperature between 40 and 50°C under applied voltages at 4.0V were the optimal conditions produced to metallic phase.

Keyword: carbon-supported metal catalysts, hydrothermal carbonization process, electroplating process, conductive carbon pellet

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาและเรียบเรียงวิทยานิพนธ์การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับแบบใหม่ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าจากดอกธูปฤาษีนี้ สำเร็จลุล่วงได้ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ดร. ขจรศักดิ์ เพ็ญนวกิจ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ดร.นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่คอยดูแลให้คำปรึกษาตลอดการทำโครงการวิจัย ขอขอบพระคุณนายสวัสดิ์ ไกรทอง ดร.สัณชัย คุบุรณ์ และดร.วรรณุช อธิธิเบญจพงศ์ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่คอยแนะนำและให้คำปรึกษาตลอดการทำงานวิจัย ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ทศยาภรณ์ ทิววงศ์ ที่มาเป็นประธานในการสอบ ผศ.ดร.สุธี ชูดีไพจิตร และ อ.ดร.กนกทิพย์ บุญยรัตกลิน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่มาเป็นคณะกรรมการในการสอบ ขอขอบคุณโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST) สำหรับสนับสนุนทุนการศึกษาในการทำวิจัย และวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ สำหรับการเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ต่างๆและสถานที่ในการทำวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณความรัก ความเข้าใจ และกำลังใจอันอบอุ่นเสมอมาจากมารดา บิดา และครอบครัว ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญในการผลักดันให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จไปได้ด้วยดี และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเนื้อหาความรู้จากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะประโยชน์แก่ท่านผู้อ่านไม่มากก็น้อย สำหรับคุณงามความดีที่เกิดขึ้นจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ข้าพเจ้าขอใช้บูชาคุณแก่มารดา บิดา ครูบาอาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน

วชิราภรณ์ กันพุ่ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญรูป.....	XIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	3
1.3 สมมติฐานงานวิจัย.....	4
1.4 ขอบเขตการดำเนินการ.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 ฐูปถาศี.....	5
2.1.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของฐูปถาศี.....	6
2.1.2 การขยายพันธุ์ของฐูปถาศี.....	6
2.1.3 ประโยชน์ของฐูปถาศี.....	6
2.2 ชีวมวล.....	7
2.2.1 องค์ประกอบของชีวมวล.....	7
2.2.2 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล.....	8
2.2.2.1 เซลลูโลส.....	8
2.2.2.2 เฮมิเซลลูโลส.....	8
2.2.2.3 ลิกนิน.....	8
2.2.2.4 แป้ง.....	8
2.2.2.5 โปรตีน.....	8
2.2.2.6 สารอื่นๆ (อินทรีย์และอนินทรีย์).....	9
2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal-carbonization).....	9
2.3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis).....	9
2.3.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration).....	9
2.3.3 ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation).....	10
2.3.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization).....	10
2.3.5 ปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization).....	10
2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization).....	11
2.4.1 อุณหภูมิ.....	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามนำผลไปสงวนเพื่อใช้และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำใบใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.4.2 อัตราความร้อน.....	11
2.4.3 ตัวกลางของปฏิกิริยา.....	11
2.4.4. ธรรมชาติของวัสดุคืบ.....	11
2.5 กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating).....	12
2.5.1 หลักการของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า.....	12
2.5.2 การเกิดและการโตของอนุภาคของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า.....	12
2.5.2.1 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	13
2.5.2.2 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	13
2.5.3 โลหะที่ใช้สำหรับกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า.....	13
2.5.3.1 นิกเกิล (Nickel).....	13
2.5.3.2 ทองแดงหรือคอปเปอร์ (Copper).....	14
2.5.3.3 โคบอลต์ (Cobalt).....	15
2.6 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support).....	15
2.6.1 คาร์บอน (Carbon).....	15
2.6.2 อลูมินา (Alumina).....	16
2.6.3 ซิลิกา (Silica).....	16
2.6.3.1 คุณสมบัติทั่วไปของซิลิกา.....	17
2.6.3.2 รูปแบบของซิลิกา.....	17
2.6.3.3 การสังเคราะห์ซิลิกา.....	17
2.6.3.4 ประโยชน์ของซิลิกา.....	18
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.7.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst).....	19
2.7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst).....	19
2.7.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ไม่มีตัวรองรับ (Unsupport catalysts).....	19
2.7.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (Support catalysts).....	20
1. ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียวและแบบ สองชนิด.....	20
2. กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ.....	20
2.7.3 เอนไซม์ (Enzyme).....	21
2.8 กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction).....	22
2.8.1 ประเภทของกระบวนการไฮโดรจีเนชัน.....	22
2.8.1.1 ไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป (Conventional hydrogenation).....	22
2.8.1.2 แคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation).....	22
2.8.2 สารตั้งต้นในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน.....	23

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.8.3 แอลกอฮอล์สำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชัน.....	23
2.8.3.1 แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohol).....	23
2.8.3.2 แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol).....	23
2.8.3.3 แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (Tertiary alcohol).....	23
2.8.4 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน.....	24
2.9 ไบโอดีเซล (Biodiesel).....	26
2.9.1 การใช้โดยตรงและการผสม.....	27
2.9.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion).....	27
2.9.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis).....	27
2.9.4 การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสถานะเหนือวิกฤต.....	28
2.9.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification).....	28
2.9.5.1 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	28
2.9.5.2 แอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	29
2.9.5.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	30
2.9.5.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	30
2.10 เทคนิคและเครื่องมือวัด.....	32
2.10.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	32
2.10.2 การศึกษาอณูฐาน (Morphology) บนพื้นผิวตัวอย่างด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	34
2.10.2.1 หลักการทำงานของ SEM.....	34
2.10.2.2 ส่วนประกอบของ SEM.....	35
2.10.3 การศึกษาการกระจายตัวของโลหะในภาพตัดขวาง (Cross section และภาพด้านบน (Top view) ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM).....	37
2.10.3.1 สมบัติของ FESEM.....	37
2.10.3.2 สัญญาณภาพที่ได้จาก FESEM.....	38
2.10.4 การศึกษาปริมาณธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectrometry, EDS).....	39
2.10.4.1 หลักการทำงานของ EDS.....	39
2.10.4.2 การวิเคราะห์ธาตุ.....	40
2.10.5 การศึกษาพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีไนโตรเจนดูดซับ-ดีซอร์พชัน (Nitrogen adsorption-desorption).....	40

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.10.5.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น.....	41
2.10.5.2 ไอโซเทอมการดูดซับ.....	44
2.10.6 การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ (Multimeters).....	45
2.10.7 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากกระบวนการแคตตาไลติกทรานส์ เฟอร์ไฮโดรจีเนชันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC).....	45
2.10.7.1 เทคนิคในการวิเคราะห์.....	46
2.10.7.2 ส่วนประกอบสำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	46
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	48
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	86
3.1 การเตรียมดอกธูปฤาษี.....	88
3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์.....	88
3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมดอกธูปฤาษี.....	88
3.2 การสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้า จากดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization process).....	88
3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์.....	88
3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอน.....	89
3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีด้วย กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating process).....	90
3.3.1 วัสดุและอุปกรณ์.....	90
3.3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน.....	92
3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีด้วยวิธีการ ชุบเปียก (Impregnation process).....	94
3.4.1 วัสดุและอุปกรณ์.....	94
3.4.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวล.....	95
3.5 การทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะบนตัวรองรับชีวมวล.....	96
3.5.1 วัสดุและอุปกรณ์.....	96
3.5.2 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน.....	97
3.6 การวิเคราะห์ (Characterization) ของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ บนตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษี.....	98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และห้ามทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมายและจะดำเนินการตามกฎหมายต่อไป

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

3.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	98
3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM).....	98
3.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Focus ion beam Field emission scanning electron microscope (FIB-FESEM) และเทคนิค Energy dispersive spectroscopy (EDS).....	99
3.6.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N ₂ adsorption-desorption.....	99
3.6.5 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ (Multimeter).....	100
3.6.6 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC).....	100
3.6.6.1 การคิดผลิตภัณฑ์แก๊สมาวาล์วแลคโตนที่ได้เป็นกรัม.....	101
3.6.6.2 การคิด % conversion และ % yield.....	102
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	103
4.1 เงื่อนไขของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่นำมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน.....	104
4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน.....	104
4.2 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียว (Monometallic catalysts).....	107
4.2.1 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล.....	107
4.2.1.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	107
4.2.1.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	110
4.2.1.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด.....	112
4.2.2 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นคอปเปอร์.....	113
4.2.2.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	113
4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	116
4.2.2.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด.....	118
4.2.3 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นโคบอลต์.....	119
4.2.3.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	119
4.2.3.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	122
4.2.3.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด.....	124
4.3 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด (Bimetallic catalysts).....	125
4.3.1 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล-คอปเปอร์.....	125
4.3.1.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	125
4.3.1.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	129
4.3.1.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด.....	132

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.3.2 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล-โคบอลต์.....	133
4.3.2.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	133
4.3.2.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	136
4.3.2.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด.....	138
4.3.3 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นคอปเปอร์-โคบอลต์.....	139
4.3.3.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	139
4.3.3.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	142
4.3.3.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด.....	144
4.4 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสามชนิด (Trimetallic catalysts).....	146
4.4.1 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์.....	146
4.4.1.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	146
4.4.1.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย.....	148
4.4.1.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด.....	151
4.5 กรณีศึกษาผลของเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาซูปโลหะด้วยไฟฟ้าที่ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิว (Surface area), ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity).....	152
4.6 ผลการเร่งปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) เพื่อการผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ.....	158
4.6.1 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและที่ใส่แค่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว.....	158
4.6.2 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน.....	160
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา.....	163
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	163
5.2 แนวทางการพัฒนา.....	165
เอกสารอ้างอิง.....	166

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำมันดีเซล ASTM D975 และน้ำมันดีเซลชีวภาพ ASTM D6751 หรือไบโอดีเซล	26
2.2 การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และเอนไซม์	32
2.3 ค่าพื้นที่ผิวของ Carbon sphere และ Carbon sphere ที่ได้จากการกระตุ้น	49
2.4 %C, H, O, N, และ Ash รวมทั้งค่า HHV และ อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), ออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C), และไนโตรเจนต่อคาร์บอน (N/C) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน	50
2.5 ค่าอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), ออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C), อัตราส่วน เชื้อเพลิง (Fuel ratio) และค่า HHVs	51
2.6 สมบัติทางเคมีของ Sewage sludge และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการที่ไฮโดรเทอร์มัล คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ	51
2.7 ค่าพื้นที่ผิวของ Activated carbon จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน	52
2.8 ค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนในเงื่อนไขต่างๆ	53
2.9 %conversion, ผลิตภัณฑ์ที่ได้, อัตราส่วน HYO/DDO และอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิซิ เนชัน	54
2.10 จำนวนของการทับถมคาร์บอน และค่าพื้นที่ผิว, ปริมาตรและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ รูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	57
2.11 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยารีดักชัน	59
2.12 ปริมาณที่แตกต่างกันของโมลิบดีนัม (Mo) ในชั้นพื้นผิวที่อยู่ใกล้กันของตัวเร่งปฏิกิริยา Mo/Al ₂ O ₃ , Ni-Cu /Al ₂ O ₃ , และ Ni-Cu-Mo/Al ₂ O ₃ ผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 520 องศาเซลเซียส ภายใต้การปล่อย (Flow) ด้วยแก๊สไฮโดรเจน	59
2.13 การเปลี่ยนแปลง และการเลือกของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิซิเนชันของ ส่วนผสมระหว่าง Ethyl caprate และ Methyl palmitate ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส, P _{H₂} = 0.25 เมกกะปาสกาล (MPa) และ LHSV = 3 ต่อชั่วโมง (h ⁻¹)	60
2.14 Lattice parameters ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 520 องศาเซลเซียส และกระตุ้น (Treated) ด้วยเอทานอล	60
2.15 สมบัติทั่วไป ความเป็นกรดของพื้นผิว และการดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจนของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ	61
2.16 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเตรียมที่แตกต่างกัน	65
2.17 ปฏิกิริยา FTS ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเตรียมที่แตกต่างกัน	66
2.18 Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา	66
2.19 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-xCeO ₂ -SiO ₂ ที่มีปริมาณของ CeO ₂ แตกต่างกัน	67

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
2.20 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วย ICP-OES, BET surface area TPR และ XRD	72
2.21 ค่าพื้นที่ผิว, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้	74
2.22 ผลของปริมาณน้ำระหว่างปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้นของกรดเลโนอิก	74
2.23 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิกบนตัวรองรับ HAP ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแตกต่างกัน (M = Pt, Pd, Ru, Cu และ Ni), GHSV = 2.616 มิลลิลิตรต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาและวินาที ($\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 275 องศาเซลเซียส	79
2.24 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิกใน CH_3OH และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 2wt.% Ru/HAP ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาแตกต่างกันและค่า GHSV = 2.616 มิลลิลิตรต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาและวินาที ($\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	79
2.25 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแตกต่างกัน (M = Pt, Pd, Ru, Cu และ Ni) บนตัวรองรับ HAP	80
2.26 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา 2wt.% Ru/HAP และค่า GHSV = 3.89 มิลลิลิตรต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาและวินาที ($\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	80
3.1 ส่วนผสมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า	92
3.2 อุณหภูมิของสารละลาย, ความต่างศักย์ไฟฟ้า และเวลาในการเคลือบของแต่ละเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า	93
3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	98
3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM	98
3.5 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FIB-FESEM	99
3.6 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS	99
3.7 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption	99
3.8 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC (Gas Chromatography)	100
4.1 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (3.0-5.0 โวลต์) และอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส	128
4.2 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิของสารละลายแตกต่างกัน (40-60 องศาเซลเซียส) ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์	132

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อการเรียนการสอน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.3 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40-50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ เปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน.....	154
4.4 ค่าความต้านทาน (Electrical resistance) และสภาพความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40-50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ เปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน.....	157



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ลักษณะของดอกธูปฤาษี.....	5
2.2 โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบหลักของสารชีวมวล.....	9
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน.....	10
2.4 กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating).....	12
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ไม่มีตัวรองรับ (Unsupported catalysts).....	19
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (Supported catalysts).....	20
2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาจากกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน.....	22
2.8 โครงสร้างของเลวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinate ester).....	23
2.9 โครงสร้างของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	24
2.10 อันตรกิริยาของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (1° alcohol) และแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (2° alcohol) กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.11 โครงสร้างแกมมาวาเลโรแลคโตน (GVL).....	25
2.12 กลไกการเปลี่ยนแปลงแกมมาวาเลโรแลคโตนไปเป็นเชื้อเพลิง (Fuels), สารเติมแต่งเชื้อเพลิง (Fuel additives) และสารเคมีต่างๆ (Chemicals).....	25
2.13 กระบวนการแตกสลายทางความร้อน.....	28
2.14 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	28
2.15 ปฏิกิริยาเคมีในการเตรียมสารอัลคอกซี.....	29
2.16 กลไกการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์.....	30
2.17 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification).....	30
2.18 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.....	31
2.19 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	33
2.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	34
2.21 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง.....	35
2.22 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	36
2.23 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM).....	37
2.24 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน.....	39
2.25 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ.....	41
2.26 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ.....	41
2.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความสัมพันธ์.....	42
2.28 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน.....	43
2.29 ไอโซเทอมการดูดซับ.....	45
2.30 มัลติมิเตอร์แบบตัวเลข.....	45
2.31 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี.....	46

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.32 กราฟ FT-IR ของ Sewage sludge และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน.....	52
2.33 กลไกในการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติ้งของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS ₂	54
2.34 % conversion และ H ₂ selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ bimetallic เปรียบเทียบกับตัวรองรับ.....	56
2.35 ความเสถียรทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-Al ₂ O ₃	57
2.36 Yield ของแอลเคน (a) และขั้นการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีนเนชัน (b) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Mo/Al ₂ O ₃ , Ni-Cu /Al ₂ O ₃ , และNi-Cu-Mo/Al ₂ O ₃ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส, P _{H₂} = 0.25 เมกกะปาสคาล (MPa) และ LHSV = 3 ต่อชั่วโมง (h ⁻¹).....	59
2.37 การเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของ anisole บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co).....	61
2.38 (A) การเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของ anisole ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีนเนชัน (HDO) ปฏิกิริยาไฮโดรดีอะโรมาไตเซชัน (HAD) และ (B) HDO เปรียบเทียบกับ HAD ของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาที่ใช้ทดลอง.....	62
2.39 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนรูปของ anisole (1) dealkylation and demethylation, (2) direct deoxygenation, (3) hydrogenation, (4) Isomerization, (5) dehydration, (6) alkylation, (7) แอลเคน.....	62
2.40 การกระจายของผลิตภัณฑ์ที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co).....	63
2.41 XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่แตกต่างกัน.....	65
2.42 ผล LHSV ที่ส่งผลต่อ performance ของตัวเร่งปฏิกิริยา เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน (250 องศาเซลเซียส), ความดัน 3 เมกกะปาสคาล (MPa), H ₂ /methyl acetate เป็น 15 โมลต่อโมล (mol/mol).....	67
2.43 Catalytic performance ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นฟังก์ชันของเวลา เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน (250 องศาเซลเซียส), ความดัน 3 เมกกะปาสคาล (MPa), H ₂ /methyl acetate เป็น 15 โมลต่อโมล (mol/mol), ค่า LHSV 2 ต่อชั่วโมง (h ⁻¹).....	68
2.44 ผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผา (Calcined) (A) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์ (Reduced) (B).....	68
2.45 การเปลี่ยนแปลง La และ yield ของ GVL โดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านกระบวนการ incipient wetness impregnation (IWI) ที่ความดัน H ₂ 10 บาร์, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง, n _{Ni} :n _{LA} เป็น 0.3 และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.1 กรัม.....	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.46 การปรับเปลี่ยนความดัน H ₂ โดยใช้ propanol เป็นตัวทำละลาย ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านกระบวนการ incipient wetness impregnation (IWI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง, n _{Ni} :n _{LA} เป็น 0.3 และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.1 กรัม.....	70
2.47 การปรับเปลี่ยนความดัน H ₂ โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง, n _{Ni} :n _{LA} เป็น 0.3 และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.1 กรัม.....	70
2.48 การปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 4 ชั่วโมง, n _{Ni} :n _{LA} เป็น 0.3, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัม และความดัน H ₂ 50 บาร์.....	71
2.49 การปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ความดัน H ₂ 50 บาร์ และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 10 กรัม.....	71
2.50 การปรับเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส, n _{Ni} :n _{LA} เป็น 0.03, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัม และความดัน H ₂ 50 บาร์.....	71
2.51 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง, n _{Ni} :n _{LA} เป็น 0.03, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัม และความดัน H ₂ 50 บาร์.....	72
2.52 ผล XRD ของ (a) Ni/γ-Al ₂ O ₃ หลังจากผ่านการรีดิวซ์, (b) Ni/γ-Al ₂ O ₃ ก่อนการรีดิวซ์ และตัวรองรับ γ-Al ₂ O ₃	74
2.53 ผลของปริมาณน้ำระหว่างการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นของไขมันไก่ (ปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส, ความดัน H ₂ 50 บาร์ และอัตราส่วน H ₂ ต่อไขมันเป็น 1000 ไม่มีหน่วย (cm ³ cm ⁻³)).....	75
2.54 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระระหว่างการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นของไขมันไก่ (ปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส, ความดัน H ₂ 50 บาร์ และอัตราส่วน H ₂ ต่อไขมันเป็น 1000 ไม่มีหน่วย (cm ³ cm ⁻³)).....	76
2.55 ผลของ LHSV ระหว่างปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นของไขมันไก่ (ปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส, ความดัน H ₂ 50 บาร์ และอัตราส่วน H ₂ ต่อไขมันเป็น 1000 ไม่มีหน่วย (cm ³ cm ⁻³)).....	77
2.56 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงกรดลิโวลินิกไปเป็นแกมมา-วาเลโรแลคโตน.....	79

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.57 ภาพ SEM ของลักษณะพื้นผิวของนิกเกิลที่เคลือบโดย (a) กรณีที่ไม่ได้เติมน้ำตาลเทียมที่ความหนาแน่นกระแส 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2), (b) กรณีที่เติมน้ำตาลเทียมปริมาณ 5 กรัมต่อลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) และ (c) กรณีที่เติมน้ำตาลเทียมปริมาณ 5 กรัมต่อลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2).....	82
2.58 ขนาดของเกรนที่แตกต่างกันด้วยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลาย (a), (b) ความหนาแน่นกระแส และ (c) ปริมาณของน้ำตาลเทียม.....	82
2.59 XRD pattern ของนิกเกิลภายใต้เงื่อนไขที่ดีที่สุด (a) และ (b) กรณีเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	83
2.60 XRD pattern ของนิกเกิลที่เคลือบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันดังนี้ 0.127, 0.382 และ 1.145 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (A/cm^2).....	84
2.61 ภาพ SEM ที่แสดงผลของความหนาแน่นกระแสต่อขนาดของเกรนดังนี้ (a) 0.3 แอมแปร์, (b) 0.9 แอมแปร์, (c) 1.1 แอมแปร์ และ (d) 1.5 แอมแปร์ ที่กำลังขยาย 4000X.....	84
2.62 ภาพ SEM ของภาพตัดขวางนิกเกิลบนฐานรองรับไททาเนียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน ดังนี้ (a) 0.1 แอมแปร์, (b) 0.3 แอมแปร์ และ (c) 0.5 แอมแปร์.....	85
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย.....	87
3.2 ลักษณะของดอกธูปฤาษี.....	88
3.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (A) และกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (B).....	89
3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอน.....	90
3.5 การจัดวางวัสดุและอุปกรณ์ในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า.....	91
3.6 การต่อวงจรในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า.....	93
3.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ.....	94
3.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ (a) คอปเปอร์ (Cu), (b) นิกเกิล (Ni), และ (c) โคบอลต์ (Co).....	94
3.9 การเจือสารละลายโลหะไนเตรทลงบนตัวรองรับดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการชุบเปียก.....	96
3.10 (A) ถังปฏิกรณ์ (Reactor) และ (B) อุปกรณ์หลักในการทำปฏิกิริยา.....	97
4.1 ค่าพื้นที่ผิวของดอกธูปฤาษีและตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (A) (140, 160, 180, 200 และ 220 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และที่เวลาแตกต่างกัน (B) (2, 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส.....	105
4.2 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000X) ของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกันดังนี้ (A) 140 องศาเซลเซียส, (B) 160 องศาเซลเซียส, (C) 180 องศาเซลเซียส, (D) 200 องศาเซลเซียส และ (E) 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง.....	106

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	108
4.4 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	109
4.5 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	111
4.6 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	112
4.7 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิลทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าโดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์.....	113
4.8 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส).....	114
4.9 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส).....	115

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 35 องศาเซลเซียส, (c) 40 องศาเซลเซียส, (d) 45 องศาเซลเซียส, (e) 50 องศาเซลเซียส, (f) 55 องศาเซลเซียส และ (g) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	117
4.11 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 35 องศาเซลเซียส, (B) 40 องศาเซลเซียส, (C) 50 องศาเซลเซียส และ (D) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	118
4.12 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะคอปเปอร์ ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์.....	119
4.13 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	120
4.14 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	121
4.15 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	123
4.16 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ (4.0 โวลต์).....	124

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์.....	125
4.18 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	126
4.19 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	127
4.20 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	130
4.21 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	131
4.22 ภาพ FE-SEM และตารางแสดงปริมาณของโลหะนิกเกิล-คอปเปอร์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์.....	133
4.23 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	134

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.24 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	135
4.25 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	137
4.26 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	138
4.27 ภาพ FE-SEM และตารางแสดงปริมาณของโลหะนิกเกิล-โคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์.....	139
4.28 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	140
4.29 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	141
4.30 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	143

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.31 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	144
4.32 ภาพ FE-SEM และตารางแสดงปริมาณของโลหะคอปเปอร์และโคบอลต์ ทั้งแบบวิเคราะห์จากด้านบน (Top view) และภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์.....	145
4.33 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	147
4.34 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส).....	148
4.35 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	149
4.36 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าโดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์).....	150
4.37 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จากด้านบน (Top view) และภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์.....	152

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.38 ไอโซเทอม (Isotherm) การดูดซับของตัวรองรับคาร์บอน (a), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (b), ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ (c), ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (d), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ (e), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ (f), ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์-โคบอลต์ (g) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ (h) ที่ผ่านกระบวนการชุบด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายระหว่าง 40-50 องศาเซลเซียสภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4 โวลต์.....	155
4.39 จำนวนสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนตที่ใช้ (Methyl levulinate, ML) และผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกัน เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและกรณีที่ไม่ใส่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส.....	159
4.40 % conversion ของสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนต (Methyl levulinate, ML) และ % yield ของผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกัน เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและกรณีที่ไม่ใส่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส.....	160
4.41 จำนวนสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนตที่ใช้ (Methyl levulinate, ML) และผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกันดังนี้ กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) เปรียบเทียบกับกระบวนการอิมเพรเกนชัน (Impregnation) โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส.....	161
4.42 % conversion ของสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนต (Methyl levulinate, ML) และ % yield ของผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกันดังนี้ กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) เปรียบเทียบกับกระบวนการชุบเปียก (Impregnation) โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส.....	162

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานของประเทศไทยมีแนวโน้มที่สูงขึ้น เนื่องจากการพัฒนาทางด้านเศรษฐกิจและสังคม ซึ่งตรงกันข้ามกับปริมาณเชื้อเพลิงสำรองของโลกที่มีแนวโน้มลดลง ทำให้ประเทศไทยต้องนำเข้าเชื้อเพลิงและพลังงานที่มีราคาสูงจากต่างประเทศ อีกทั้งการใช้พลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ (Fossil fuel) ยังก่อให้เกิดมลภาวะกับสิ่งแวดล้อม ทำให้ทั้งภาครัฐและภาคเอกชนพยายามที่จะพัฒนาพลังงานเชื้อเพลิงจากชีวมวลมาทดแทนเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ เพื่อเพิ่มความมั่นคงด้านพลังงานและความยั่งยืนในด้านสิ่งแวดล้อม

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้แทนน้ำมันดีเซล ที่เป็นหนึ่งในเชื้อเพลิงที่มีปริมาณการใช้งานสูงที่สุด และมีการใช้อย่างแพร่หลายในภาคอุตสาหกรรมและการขนส่ง (Logistics) โดยไบโอดีเซลจัดเป็นสารประเภทเอสเทอร์ (Ester) ที่ผลิตได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Trans-esterification process) ของน้ำมันพืช หรือปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification process) ของกรดไขมัน ซึ่งในปัจจุบันได้เริ่มมีการใช้ในภาคอุตสาหกรรมเพื่อลดปริมาณการใช้น้ำมันดีเซลกลับจากปิโตรเลียม แต่ไบโอดีเซลยังมีข้อจำกัดอีกหลายประการเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล ดังเช่น ความเป็นกรดสูง ความไม่อึดตัว (การมีคาร์บอนพันธะคู่เป็นองค์ประกอบ) และการมีออกซิเจนในองค์ประกอบสูง ทำให้มีผลเสียต่อสมบัติของไบโอดีเซลในเชิงคุณภาพของเชื้อเพลิง เช่น ความเสถียรต่ำลง ค่าพลังงานความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซล เป็นต้น [1,2] จึงจำเป็นต้องมีสารเติมแต่งที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กับเชื้อเพลิง (Fuel additives)

แกมมาวาเลโรแลคโตน (Gamma (γ) - valerolactone; GVL) เป็นสารประกอบอินทรีย์ชนิดหนึ่งซึ่งถูกใช้ในอุตสาหกรรมด้านพลังงาน โดยเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิง (Fuel additives) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ [3] นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิง [4] เช่น เชื้อเพลิงที่ใช้ในเครื่องบินไอพ่น (Jet fuel) อีกทั้งยังเป็นสารละลายสีเขียวและสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย [5] โดยแกมมาวาเลโรแลคโตนสามารถผลิตได้จากเลวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinic ester) ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำหอม และเป็นสารแต่งกลิ่นในอาหารสังเคราะห์ได้จากกรดเลวูลินิก (Levulinic acid; LA) โดยผ่านกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน [6,7] ซึ่งกรดเลวูลินิกนั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากพืช (Lignocellulosic biomass) [8] การสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตนสามารถทำได้โดยผ่านปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) [9-11] โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวให้อะตอมไฮโดรเจน และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนสามารถทำได้ดียิ่งขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพื่อช่วยให้ได้ผลผลิตเร็วและสมบูรณ์ขึ้นได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะทรานซิชันเช่น โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) คอปเปอร์ (Cu) และโมลิบดีนัม (Mo) เป็นต้น [12] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถแบ่งได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (Support catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (Unsupport catalysts) แต่ด้วยข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ

ไม่มีตัวรองรับนั้นคือ เกิดการรวมตัว (Agglomeration) ของอนุภาคโลหะหรือตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ในการทำปฏิกิริยาน้อย และราคาค่อนข้างสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับจึงได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับจะค่อนข้างสม่ำเสมอ ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสูง และราคาถูก

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Supports) นั้นได้ถูกศึกษาไว้หลายกลุ่มเช่นกัน เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3), ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2), ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2), กราฟีน (Graphene), ซีโอไลต์ (Zeolite), ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นต้น [13] ซึ่งตัวรองรับข้างต้นนั้นต้องเสียค่าใช้จ่ายในการซื้อสารตั้งต้นมาสังเคราะห์หรือซื้อแบบสำเร็จรูป และเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่ก็มีตัวรองรับอีกแบบหนึ่งที่ไม่จำเป็นต้องเสียค่าใช้จ่ายในการซื้อ และไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมนั่นก็คือ ตัวรองรับที่ผลิตได้จากชีวมวล (Biomass) เช่น กากชานอ้อย ซึ่งข้าวโพด และจุกสับปะรด เป็นต้น ทางผู้วิจัยจึงคิดว่าดอกธูปฤาษีก็นำมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับได้เช่นกัน เนื่องด้วยสมบัติที่มีค่าพื้นที่ผิวสูง เป็นวัชพืชที่เกิดขึ้นเองและเจริญเติบโตได้ดี สามารถหาได้ง่าย มีปริมาณมาก ไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการซื้อ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีสมบัติเป็นเส้นใยนาโนและมีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งนอกจากจะทำเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น เซนเซอร์ (Sensor) ตัวดูดซับ (Absorbent) เป็นต้น กระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับนั้นมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น อิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning process) [14], โซลเจล (Sol-gel synthesis), กระบวนการเคลือบโดยไอเชิงเคมี (Chemical vapor deposition process; CVD) [15], การเผา (Calcination process), โซลโวเทอร์มัล (Solvothermal method), และการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) เป็นต้น จากกระบวนการที่กล่าวมาข้างต้นจะใช้เวลาในการผลิตค่อนข้างนาน อาจจะมีการใช้สองถึงสามกระบวนการร่วมกัน ซึ่งขั้นตอนค่อนข้างจะซับซ้อนมากขึ้น และที่สำคัญคือได้ตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวน้อย

งานวิจัยนี้จะใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization) ในการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเม็ดคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและนำไฟฟ้าได้ดี ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ใช้อุณหภูมิไม่สูง ต้นทุนต่ำ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเกิดอย่างสม่ำเสมอ และสามารถขยายขนาดไปทำในระดับอุตสาหกรรมได้ ที่สำคัญคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีพื้นที่ผิวสูงและนำไฟฟ้าได้ดี ซึ่งการที่ตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูงจะช่วยให้โลหะสามารถเกาะติดกับตัวรองรับได้มากขึ้น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับสารตั้งต้นได้มากขึ้น เกิดการเร่งต่อการกระจายของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น อีกทั้งยังช่วยลดขั้นตอนและเวลาในการผลิตตัวรองรับเมื่อเปรียบเทียบกับบางกระบวนการ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายเช่นกัน กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะเป็นการให้น้ำ (H_2O) และความร้อน เข้าไปทำลายพันธะ (Break bond) ของลิกนิน, เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสซึ่งเป็นส่วนประกอบในดอกธูปฤาษี และในขณะเดียวกันโครงสร้างน้ำจะเข้าไปเปิดรูพรุน (Pore) ในดอกธูปฤาษี ส่งผลให้พื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) มากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาดีขึ้น ซึ่งดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลก่อนนำไปเผาเพื่อทำเป็นตัวรองรับจะทำการอัดเป็นเม็ด เพราะสามารถใช้งานได้ง่าย และถ้านำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่ต้องปล่อยสารตั้งต้นให้ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อปฏิกรณ์ที่แคบเช่น Continuous-flow fixed-bed reactor เป็นต้น ก็จะช่วยลดความดัน (Pressure drop) ในการไหล (Flow) ของสารตั้งต้นผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

กระบวนการที่ใช้ในการเคลือบโลหะลงบนตัวรองรับนั้นมีหลายวิธีด้วยกันเช่น ชุบเปียก (Impregnation) [16-18], โซล-เจล (Sol-gel) [19], การตกตะกอน (Deposition precipitation) [20-21], (Electroless deposition) [22-23] และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal process) [24] เป็นต้น ข้อจำกัดของวิธีที่กล่าวมาข้างต้นคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะเป็นโลหะออกไซด์ (Metal oxide) [14] ถ้าต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเฟสโลหะ (Metallic phase) ต้องไปทำการรีดิวซ์ ซึ่งทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาน และขั้นตอนในการผลิตก็ค่อนข้างซับซ้อน บางกระบวนการต้นทุนในการผลิตสูง

ด้วยข้อจำกัดและปัญหาบางประการดังที่กล่าวข้างต้นจึงได้พัฒนากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเป็นตัวรองรับแบบใหม่ โดยกระบวนการที่ใช้ในการทำให้โลหะติดกับคาร์บอนที่นำไฟฟ้าคือ การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ราคาถูก อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการสามารถหาได้ง่าย และที่สำคัญคือสามารถควบคุมรูปแบบ (Form) ของโลหะที่ต้องการได้ สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบางส่วนอยู่ในเฟสโลหะโดยไม่ต้องผ่านการรีดิวซ์ ซึ่งช่วยลดขั้นตอนและเวลาในการผลิต และสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบไบเมทัลลิก (Bimetallic) ได้โดยการเคลือบโลหะ 2 ตัวได้ในเวลาเดียวกัน โดยการควบคุมความเข้มข้นของสารละลาย ช่วยลดขั้นตอนและระยะเวลาในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา การชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยครึ่งปฏิกิริยาสองส่วนด้วยกันคือปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและรีดักชันขั้วแคโทดที่ใช้ในการรับและสูญเสียอิเล็กตรอนด้วยการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ไอออนของสารละลายที่แตกตัวเข้าทำปฏิกิริยากับฐานรองรับเพื่อสร้างชั้นฟิล์ม โดยกระแสที่จ่ายให้กับขั้วแอโนด (+) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะวิ่งไปเกาะที่ขั้วแคโทด (-) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน โลหะเกาะที่ขั้วแคโทด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวและค่าความต้านทานไฟฟ้าของตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้เคลือบโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้
2. เพื่อศึกษาชนิดของโลหะทรานซิชันที่ใช้ในการเคลือบลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิว ค่าความต้านทานไฟฟ้า และทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่อยู่ในเฟสของโลหะ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่
3. เพื่อศึกษาปัจจัยของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และอุณหภูมิของสารละลายในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่อยู่ในเฟสของโลหะ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่
4. เพื่อศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) เปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน (ที่ไม่ได้เคลือบโลหะ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 สมมติฐานงานวิจัย

ถ้าชนิดของโลหะทรานซิชันที่ใช้ในการเคลือบ ความต่างศักย์ไฟฟ้าและอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้ในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเหมาะสม จะส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะเป็นโลหะที่อยู่ในเฟสของโลหะ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ ทำให้ไม่ต้องผ่านกระบวนการรีดิวซ์เหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป และสามารถเลือกให้อยู่ในฟอร์มที่ต้องการได้ โดยการควบคุมความต่างศักย์ไฟฟ้าและอุณหภูมิของสารละลาย และยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในน้ำมันเชื้อเพลิง หรือใช้ผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.4 ขอบเขตการดำเนินการ

งานวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตของงานในส่วนการวิจัยพัฒนาการทดลอง เพื่องานวิจัยนี้มีขอบเขตของงานในการเปลี่ยนชีวมวลที่เป็นวัชพืชนั้นก็คือดอกธูปฤาษี ให้กลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้า (Carbon-supported metal catalysts) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตสารเติมแต่งสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพในน้ำมันเชื้อเพลิง และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง โดยจะทำการปรับปรุงคุณสมบัติของดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนไนเซชัน ซึ่งสามารถพัฒนาพื้นที่ผิว ความเป็นรูพรุน และการนำไฟฟ้าของดอกธูปฤาษีที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และอุณหภูมิของสารละลายในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่อยู่ในเฟสของโลหะ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ ทำให้ไม่ต้องผ่านกระบวนการรีดิวซ์เหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป และสามารถเลือกให้อยู่ในฟอร์มที่ต้องการได้ เพื่อให้ได้ น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีคุณภาพ และมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลคือเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีซัลเฟอร์ (สารประกอบอัลเคน)

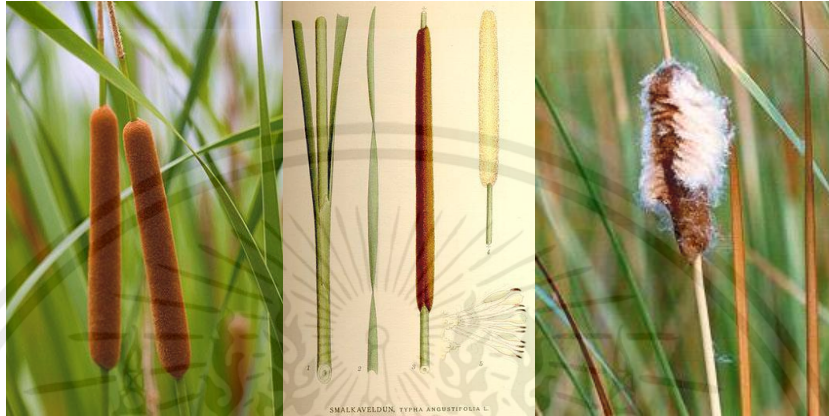
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะเป็นโลหะที่อยู่ในเฟสของโลหะ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ ทำให้ไม่ต้องผ่านกระบวนการรีดิวซ์เหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ด นำไฟฟ้าได้ ใช้งานได้ง่าย ราคาถูก ช่วยลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้
3. ช่วยลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการผลิตสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในน้ำมันเชื้อเพลิง และการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง
4. สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

2.1 รูปถ่าย



รูปที่ 2.1 ลักษณะของดอกรูปถ่าย [25]

ชื่อวิทยาศาสตร์ : *Typha angustifolia* หรือกกข้าง ชื่ออื่นๆ คือ กกรูป หล้าสลาบลวง เพ้อ ปรีอ เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยวที่เป็นไม้ล้มลุกชนิดหนึ่ง อายุหลายปี มีถิ่นกำเนิดในทวีปยุโรปและอเมริกา
ชื่อสามัญ : Bulrush, Cattail, Cat-tail, Elephant grass, Flag, Narrow-leaved Cat-tail, Narrowleaf cattail, Lesser reedmace, Reedmace tule

การจำแนกชั้นทางวิทยาศาสตร์ ต้นรูปถ่าย

หมวด : พืชดอก

ชั้น : พืชใบเลี้ยงเดี่ยว

อันดับ : Typhales

วงศ์ : Typhaceae

สกุล : Typha

ชนิด : *Typha angustifolia*

ชื่อทวินาม : *Typha angustifolia* L.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของรูปฤาษี

เป็นไม้ล้มลุกอายุหลายปี ตั้งตรง สูง 1.5-3 เมตร เหง้ากลม แตงหน่อขึ้นเป็นระยะสั้นๆ ใบเดี่ยวเรียงสลับระนาบเดียว ใบเป็นรูปแถบแบน กว้าง 1-2 เซนติเมตร ยาว 2 เมตร ใบแตกสลับกันเป็นสองแถวด้านข้าง มีกาบใบ แผ่นใบด้านบนโค้งเล็กน้อย ส่วนด้านล่างแบน ช่อดอกเป็นสีน้ำตาล ช่อดอกรูปทรงกระบอก แยกเพศบนก้านเดียวกัน ก้านช่อดอกกลม แข็ง ช่วงดอกเพศผู้อยู่ปลายช่อ ยาว 8-40 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตร มีใบประดับ 1-3 ใบ แต่จะหลุดร่วงไปช่วงดอกเพศเมียอยู่ด้านล่าง ยาว 5-30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร มักแยกออกจากส่วนดอกเพศผู้ด้วยส่วนก้านช่อดอกที่เป็นหมันที่ยาว 2.5-7 เซนติเมตร ดอกมีขนาดเล็ก ไม่มีกลีบดอกและกลีบเลี้ยง เกสรเพศผู้ส่วนมากมี 3 อัน มีขนล้อมรอบ ก้านเกสรเพศผู้สั้น อับเรณูยาว 1.5-2 มิลลิเมตร ดอกเพศเมียมีใบประดับย่อยรูปเส้นด้าย รังไข่รูปกระสวย ก้านรังไข่เรียว ยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร มีขนยาวสีขาว ก้านเกสรเพศเมียยาว 1-1.5 มิลลิเมตร มีขนแต่สั้นกว่าบนก้านรังไข่ ยอดเกสรรูปใบหอก ผลมีขนาดเล็ก รูปรี เส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5-3 เซนติเมตร ช่อดอกแบบช่อเชิงลด ดอกมีจำนวนมาก ติดกันแน่น สีน้ำตาล ลักษณะคล้ายรูปดอกใหญ่ ก้านช่อดอกกลม แข็ง ดอกแยกเพศ แบ่งเป็นตอนเห็นได้ชัด กลุ่มดอกเพศผู้อยู่ปลายก้าน รูปทรงกระบอก กลุ่มดอกเพศเมียรูปทรงกระบอกเช่นกันแต่ใหญ่กว่ากลุ่มดอกเพศผู้ ดอกแก่จะแตกเห็นเป็นขนขาวฟู ผลเล็กมาก เมื่อแก่แตกตามยาว [25]

2.1.2 การขยายพันธุ์ของรูปฤาษี

โดยการที่เมล็ดปลิวไปตามลม เมล็ดมีขนอ่อนนุ่ม มีเขตการกระจายพันธุ์อยู่ทั่วโลกในเขตร้อนและเขตอบอุ่น สำหรับประเทศไทยพบในทุกภูมิภาค ขึ้นตามพื้นที่ชุ่มน้ำ พบได้ทั่วไป [25]

2.1.3 ประโยชน์ของรูปฤาษี

1. ยอดอ่อนใช้รับประทานได้ทั้งสดและทำให้สุก [28]
2. แบ่งที่ได้จากลำต้นใต้ดินและรากสามารถใช้บริโภคได้เช่นกัน [28]
3. ต้นรูปฤาษีที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ อาจนำมาใช้เป็นอาหารสำหรับสัตว์เลี้ยง หรือสัตว์เคี้ยวเอื้องได้ [30]
4. ใบรูปฤาษีมีความยาวและเหนียวจึงนิยมนำมาใช้มุงหลังคา และสามารถนำมาใช้สานตะกร้า ทำเสื่อ ทำเชือกได้อีกด้วย [26-28]
5. ช่อดอกแห้งสามารถนำมาใช้เป็นไม้ประดับ ส่วนในประเทศอินเดียจะใช้ก้านของช่อดอกมาทำปากกา [26,28]
6. เยื่อของต้นรูปฤาษี สามารถนำมาใช้ทำกระดาษและทำใยเทียมได้ โดยมีเส้นใยมากถึงร้อยละ 40 มีความชื้นของเส้นใย 8.9 เปอร์เซ็นต์, ลิกนิน 9.6 เปอร์เซ็นต์, ไซ 1.4 เปอร์เซ็นต์, เถ้า 2 เปอร์เซ็นต์, เซลลูโลส 63 เปอร์เซ็นต์, และมีเฮมิเซลลูโลส 8.7 เปอร์เซ็นต์
7. โดยเส้นใยที่ได้จะมีสีขาวหรือสีน้ำตาลอ่อน สามารถนำมาใช้ทอเป็นผ้าเพื่อใช้สำหรับแทนผ้าฝ้ายหรือขนสัตว์ได้ [27,28] และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
8. ดอกของต้นรูปฤาษีสามารถใช้กำจัดคราบไขมันได้เป็นอย่างดี โดยน้ำหนักของดอกต้นรูปฤาษี 100 กรัม สามารถช่วยกำจัดคราบไขมันได้มากกว่า 1 ลิตร [29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สแกนโดยอัตโนมัติ อาจมีข้อผิดพลาดในการถอดอักษรหรือการเว้นวรรคได้ กรุณาตรวจสอบข้อความที่ปรากฏในเอกสารต้นฉบับอีกครั้ง

9. ต้นธูปฤๅษีสามารถช่วยบำบัดน้ำเสียตามแหล่งต่างๆ และสามารถเจริญเติบโตได้ดี แม้จะอาศัยอยู่ในแหล่งน้ำเสียตามชุมชนหรือตามแหล่งน้ำจากโรงงานต่างๆ และยังทำให้น้ำเสียในบริเวณนั้นมีคุณภาพดีขึ้น มีศักยภาพในการลดค่าความเป็นกรดต่างของน้ำ ช่วยปรับเปลี่ยนสีของน้ำที่ไม่พึงประสงค์ให้ต่างลง และช่วยลดความเป็นพิษในน้ำได้ [30]
10. ต้นธูปฤๅษีมีระบบรากที่ดี จึงช่วยป้องกันการพังทลายของดินตามชายน้ำได้ [27,28]
11. ซากของธูปฤๅษีสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุคลุมดินสำหรับไม้ยืนต้นตามสวนผลไม้ต่างๆ เพื่อช่วยลดการสูญเสียน้ำความชื้นออกจากผิวดิน และช่วยลดการชะล้างหน้าดินจากน้ำฝนได้ [27,28]
12. ต้นธูปฤๅษีสามารถช่วยกำจัดไนโตรเจนจากน้ำเสียในทีละมตรต่อไร่ได้สูงถึง 400 กิโลกรัมต่อปี และยังช่วยดูดเก็บกักธาตุโพแทสเซียมต่อไร่ได้สูงถึง 690 กิโลกรัมต่อปี จึงจัดเป็นพืชอีกชนิดหนึ่งที่อาจมีบทบาทเป็นพืชเศรษฐกิจได้ในอนาคต [27,28]
13. ธูปฤๅษีอาจช่วยทำให้วัฏจักรของแร่ธาตุอาหารในดินสมบูรณ์ขึ้น เพราะมีแร่ธาตุอาหารหลายชนิดต่างๆ เมื่อต้นธูปฤๅษีตายลงหรือถูกกำจัด ก็จะเกิดการย่อยสลายทำให้แร่ธาตุอาหารกลับสู่ดิน ทำให้ดินมีความสมบูรณ์ สามารถทำการเพาะปลูกได้ [28]
14. ธูปฤๅษีสามารถช่วยเพิ่มอินทรีย์วัตถุในดินได้ เพราะมีแร่ธาตุอาหารหลากหลายชนิด การไถกลบเศษซากของต้นธูปฤๅษีก็เท่ากับเป็นการเพิ่มอินทรีย์วัตถุลงในดิน และจะเป็นประโยชน์แก่พืชที่ปลูกโดยตรง จึงเหมือนกับการทำปุ๋ยพืชสดโดยการไถกลบดิน [28]
15. ใช้เป็นปุ๋ยพืชหรือใช้ทำปุ๋ยหมักบำรุงดินได้ [28]
16. ใช้สำหรับเป็นเชื้อเพลิง โดยต้นธูปฤๅษีมีปริมาณของโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตค่อนข้างสูง กากที่เหลือจากการสกัดเอาโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตออกแล้วใช้แบบที่เรียกที่ไม่ใช้ออกซิเจนย่อย จะให้แก๊สมีเทนซึ่งใช้สำหรับเป็นเชื้อเพลิงได้ [28]

2.2 ชีวมวล

ประเทศไทยนับเป็นประเทศเกษตรกรรมที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลกประชาชนมากกว่าร้อยละ 50 ประกอบอาชีพเกษตรกรรม ผลพลอยได้ที่สำคัญนอกเหนือจากผลผลิตการเกษตรก็คือ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว แกลบ กากอ้อย กาก ใบ และกะลาปาล์ม เป็นต้น [31]

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ โดยที่ชีวมวลนั้นประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน รวมทั้งมีปริมาณของไนโตรเจนและธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อย ชีวมวลนั้นมีอยู่มากมายทั้งที่ได้จากสิ่งมีชีวิต ยกเว้นที่ได้กลายเป็นเชื้อเพลิงประเภทฟอสซิลเช่น ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติไปแล้ว และยังรวมไปถึงสิ่งต่างๆ ที่มีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลัก

2.2.1 องค์ประกอบของชีวมวล (Biomass Compositions)

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ

- ความชื้น (Moisture) หมายถึงปริมาณน้ำที่สะสมอยู่ในชีวมวล
- ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance) ส่วนที่เผาไหม้ได้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ สารระเหย (Volatiles Matter) และคาร์บอนคงที่ (Fixed Carbon)
- ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้หรือขี้เถ้า (Ash)

เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์แล้ว จะมีเนื้อสารบางส่วนที่ไม่สามารถเผาไหม้ได้ ซึ่งคือ ซี้เก้โดยชีวมวลแต่ละประเภทจะมีสัดส่วนของปริมาณซี้เก้ในชีวมวลแตกต่างกัน [32]

2.2.2 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล

สารชีวมวลนั้นมีหลากหลายชนิดซึ่งมีองค์ประกอบต่างกัน องค์ประกอบขั้นต้นได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน แป้ง และโปรตีน ต้นไม้มีองค์ประกอบหลักได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน รวมถึงพืชสมุนไพรเพียงแต่ปริมาณขององค์ประกอบที่จะแตกต่างกัน ซึ่งองค์ประกอบของสารชีวมวลมีดังนี้ [32]

2.2.2.1 เซลลูโลส

เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เป็นโพลีแซคคาไรด์ที่ดีประกอบด้วยกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้ากลูโคซิดิกซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_6H_{12}O_6)_n$ n คือดีกรีของโพลิเมอร์ไรเซชันซึ่งมีความกว้างตั้งแต่หลายพันจนถึงหลายหมื่น จำนวนผลลัพธ์ของการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสคือ ดีกลูโคส (โมโนแซคคาไรด์) แต่บางส่วนให้ผลลัพธ์เป็นไดแซคคาไรด์ และโพลีแซคคาไรด์ ซึ่งมีลำดับ $n = 3$ ถึง 10 เซลลูโลสมีโครงสร้างเป็นผลึกและต้านทานต่อกรดและด่าง

2.2.2.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส ซึ่งมีจำนวนยูนิตคาร์บอนเท่ากับ 5 สูตรโมเลกุลโดยเฉลี่ยคือ $(C_5H_8O_4)_n$ แต่จะอยู่ในรูปอสัณฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลส และมีมวลโมเลกุลต่ำกว่า จึงละลายและทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสจำนวนมากสามารถละลายได้ในสารละลายเบส

2.2.2.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างอะโรแมติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง ลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช ลิกนินอยู่ในรูปอสัณฐานและละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส สามารถแยกออกจากเนื้อไม้ได้โดยใช้ไอน้ำ ลิกนินต้านทานปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และไม่สามารถถูกย่อยโดยแบคทีเรีย

2.2.2.4 แป้ง

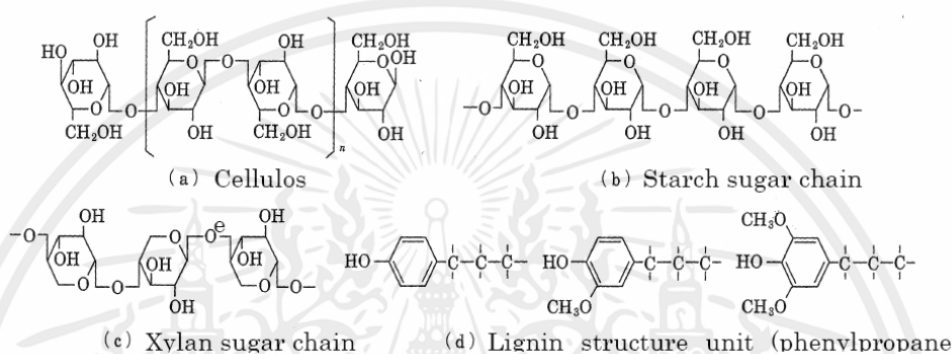
คล้ายเซลลูโลส แป้งเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่ประกอบด้วยยูนิตของดีกลูโคส แต่ถูกเชื่อมกันโดยพันธะแอลฟาไกลูโคซิดิก เนื่องจากความต่างของโครงสร้างพันธะเซลลูโลสละลายน้ำ แต่บางส่วนของแป้งจะละลายในน้ำร้อน เช่นอะไมโลสที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 10,000 จนถึง 50,000 ประมาณ 10-20 เปอร์เซ็นต์ของแป้ง และบางส่วนที่ไม่ละลาย เช่นอะไมโลเพกซิน ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000 ถึง 100,000 ประมาณ 80-90 เปอร์เซ็นต์ของแป้ง แป้งถูกพบในเมล็ด ราก และลำต้น ซึ่งถือเป็นอาหาร

2.2.2.5 โปรตีน

เป็นสารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่ซึ่งกรดอะมิโนหลายตัวถูกโพลิเมอร์ไรซ์เข้าด้วยกัน คุณสมบัติต่างกันขึ้นกับชนิดของกรดอะมิโนและอัตราส่วนขององค์ประกอบของกรดอะมิโนและลำดับของโพลิเมอร์ไรเซชัน

2.2.2.6 สารอื่นๆ (อินทรีย์และอนินทรีย์)

ปริมาณของสารประกอบอินทรีย์อื่นๆมีได้หลากหลายขึ้นกับชนิดสารอินทรีย์ที่มีจำนวนมาก ได้แก่ กลีเซอรอล ตัวอย่างเช่น น้ำมันผักกาดก้านขาว น้ำมันปาล์ม และน้ำมันจากพืชชนิดต่างๆ และ ซูโครสในอ้อยและต้นบีท ตัวอย่างอื่นๆเช่น อัลคาลอยด์ รงควัตถุ เทอร์ปีน และซีผึ้ง ถึงแม้ว่าจะพบ สารเหล่านี้ได้น้อยแต่คุณค่ามากเนื่องจากใช้เป็นส่วนผสมของยาสารชีวมวลนั้นประกอบไปด้วย สารประกอบอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่ แต่ยังประกอบด้วยสารอนินทรีย์เช่น ซีลีเนียมในจำนวนน้อย ธาตุ โลหะพื้นฐานได้แก่ แคลเซียม โพแทสเซียม ฟอสฟอรัส แมกนีเซียม ซิลิกอน อลูมิเนียม เหล็กและ โซเดียม สารและปริมาณขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบตั้งต้น



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบหลักของสารชีวมวล [32]

2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal-carbonization)

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน เป็นกระบวนการสลายสารคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrates) ในรูปของน้ำ ซึ่งมีน้ำเป็นตัวทำปฏิกิริยา โดยอาศัยความร้อนและความดันในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้อ้อยู่ระหว่าง 140-220 องศาเซลเซียสในถังปฏิกรณ์ (ระบบปิด) โดยจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นๆไปจนถึงหลายชั่วโมง [33] และความดันประมาณ 10 บาร์ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยดังนี้ โดยจะแสดงเป็นขั้นตอนต่างๆในรูปที่ 2.3 [34]

2.3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

ไฮโดรไลซิสโดยทั่วไปหมายถึงปฏิกิริยาของสารกับน้ำ เป็นการให้โมเลกุลของน้ำ (H_2O) ไปทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเช่น ชีวมวล เป็นต้น โดยโมเลกุลของน้ำจะเข้าไปทำลายพันธะ (Break bond) ของลิกนิน, เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบในชีวมวล จากพันธะที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาวหรือโมเลกุลขนาดใหญ่ ก็จะเกิดการแยกเป็นสายโซ่สั้นหรือโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง

2.3.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration)

เป็นการกำจัดโมเลกุลของน้ำ (H_2O) ออก ส่งผลให้มีปริมาณคาร์บอน (Carbon content) มากขึ้น หรืออีกในแง่หนึ่งคือเป็นการกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถนำออกจำหน่ายหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต

2.3.3 ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation)

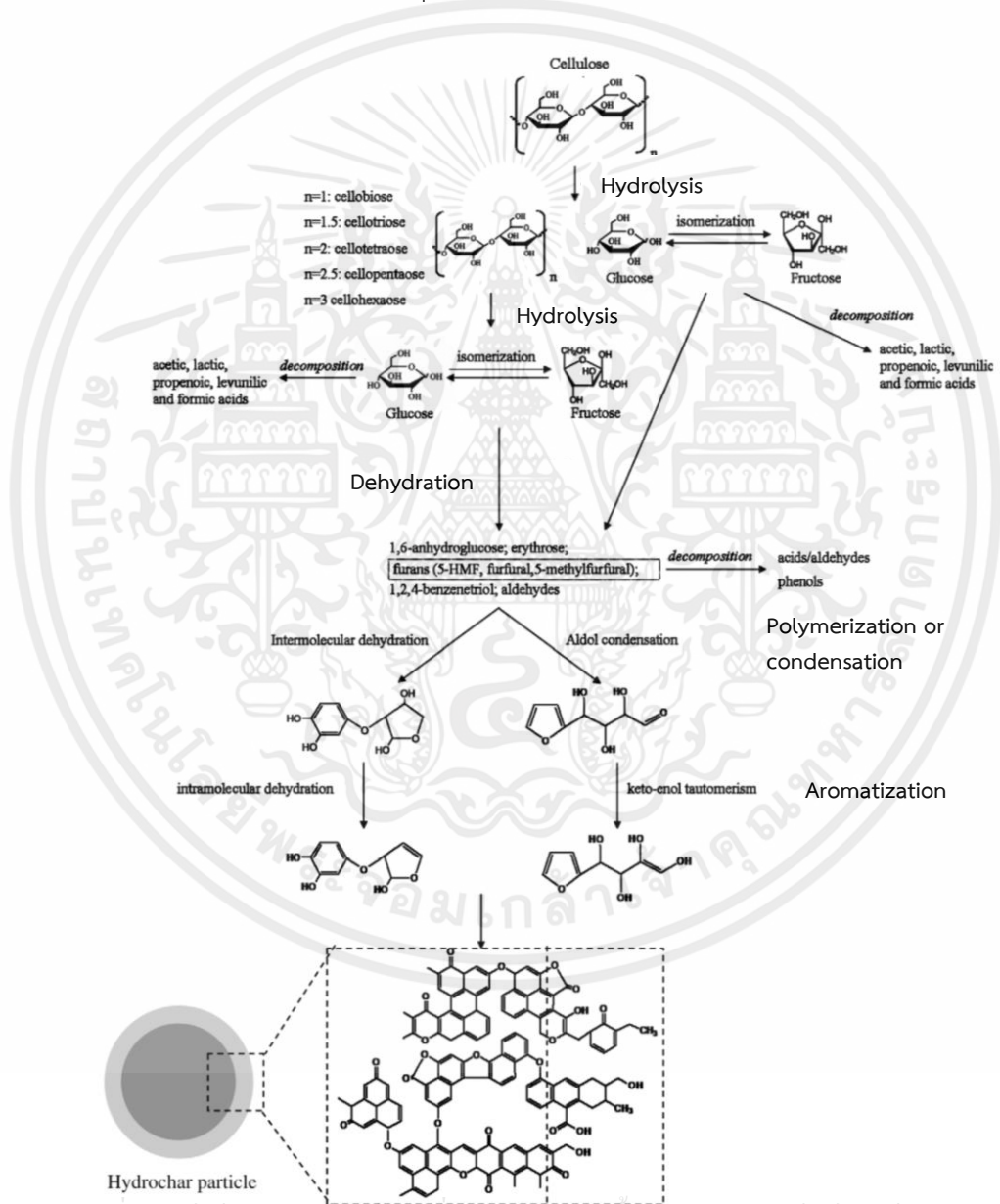
เป็นการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ออก ส่งผลให้มีปริมาณคาร์บอน (Carbon content) มากขึ้น หรืออีกในแง่หนึ่งคือเป็นการกำจัดออกซิเจนในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์

2.3.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization)

เป็นการรวมตัวกันของโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆ ซึ่งยังไม่เสถียร เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีความเสถียร

2.3.5 ปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization)

พันธะยาวหรือโมเลกุลใหญ่ๆที่เกิดจากการรวมตัวกันของพันธะสั้นๆหรือโมเลกุลเล็ก จะมันวอนเป็นวงอะโรมาติกหรือรวมตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้มีความเสถียรมากขึ้น [35]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ hydrophobic core | hydrophilic shell กรุณาอย่าให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน [35]

2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

คาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางไพโรไลซิส (Pyrolysis) ทำโดยการเผาวัตถุดิบในที่ที่ไม่มีอากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สามประเภท ได้แก่ ถ่านที่มีลักษณะสีดำเรียกว่า ชาร์ (Char) ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่าทาร์ (Tar) และส่วนที่เป็นแก๊ส ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันจัดว่าเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญมากที่สุด เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันจะมีการเริ่มสร้างของโครงสร้างรูพรุน โดยในระหว่างการทำปฏิกิริยา ธาตุและองค์ประกอบต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอนรวมถึงสารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำ จะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในรูปของแก๊สและน้ำมันทาร์ จากนั้นจะได้ชาร์ ซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับคาร์บอน ที่มีการจัดตัวของโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะมีช่องว่างรูพรุนระหว่างผลึก โดยมีตัวแปรในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน [36-39] ได้แก่

2.4.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิจะมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณการเกิดชาร์จะลดลง เพราะการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของวัตถุดิบนั้น

2.4.2 อัตราความร้อน

อัตราความร้อนจะมีผลต่อคุณสมบัติและปริมาณของน้ำมันทาร์และสารระเหย การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลทำให้ปริมาณสารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็วทำให้คาร์บอนที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าคาร์บอนที่ได้จากการให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำกว่า เพราะคาร์บอนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิสูง คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า ทำให้เกิดช่องว่างเป็นรูพรุนขนาดใหญ่เมื่อทำการกระตุ้น สารกระตุ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย

2.4.3 ตัวกลางของปฏิกิริยา

ตัวกลางของปฏิกิริยา (Medium of reaction) จะมีผลกระทบต่อปฏิกิริยา ถ้าแก๊สและไอที่เกิดระหว่างการคาร์บอนไนเซชันถูกพาออกไปอย่างรวดเร็ว โดยแก๊สที่เป็นตัวกลางเช่น แก๊สไนโตรเจน ซึ่งเฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของคาร์บอน และแก๊สจากการเผาไหม้ ถ้าตัวกลางเป็นแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ปริมาณคาร์บอนที่ได้จะน้อยกว่าตัวกลางที่เป็นแก๊สไนโตรเจน แต่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวกระตุ้นสูงกว่า

2.4.4 ธรรมชาติของวัตถุดิบ

วัตถุดิบแต่ละชนิดจะมีภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน โดยวัตถุดิบที่แตกต่างกันอาจมีวิธีการกระตุ้นที่แตกต่างกัน เพื่อให้ได้คาร์บอนที่มีคุณภาพดีที่สุด ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้งานในระบบที่เหมาะสมต่อไป

โครงสร้างทางเคมีของพื้นผิวหลังทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน

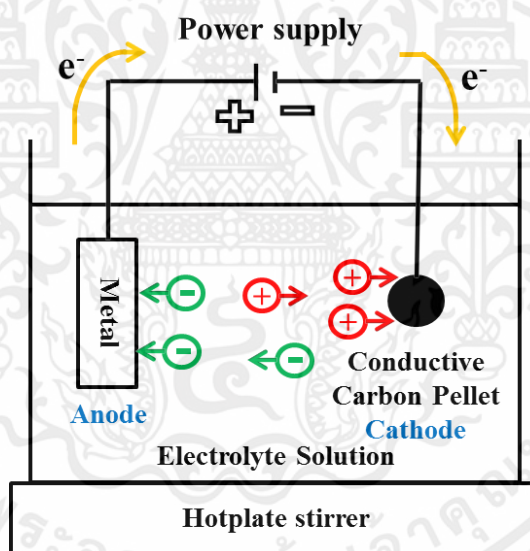
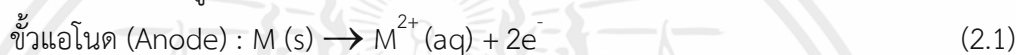
จากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน อะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอนเช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะถูกกำจัดออกในรูปของแก๊ส อะตอมคาร์บอนที่เหมือนจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบไปด้วยวงแหวนหกเหลี่ยม (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์ และสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุน

ที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และสารต่างๆที่ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเป็นผลสืบเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

2.5 กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating)

2.5.1 หลักการของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

การชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยครึ่งปฏิกิริยาสองส่วนด้วยกันคือปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและรีดักชันขั้วแคโทดที่ใช้ในการรับและสูญเสียอิเล็กตรอนด้วยการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ไอออนของสารละลายที่แตกตัวเข้าทำปฏิกิริยากับฐานรองเพื่อสร้างชั้นฟิล์ม โดยกระแสที่จ่ายให้กับขั้วแอโนด (+) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังสมการที่ 2.1 ไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะวิ่งไปเกาะที่ขั้วแคโทด (-) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังสมการที่ 2.2 โลหะเกาะที่ขั้วแคโทด ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating)

ข้อดีของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า คือ เป็นกระบวนการที่ง่าย ราคาถูก อุปกรณ์ที่ใช้สามารถหาได้ง่าย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสุดท้ายคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (M^0)

2.5.2 การเกิดและการโตของอนุภาคของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

ตำแหน่งที่ฟิล์ม (อนุภาค) พบกับพื้นผิวฐานรองรับเรียกว่า อินเตอร์เฟซ (Interface) การก่อตัวของฟิล์มและอินเตอร์เฟซเริ่มบนพื้นผิวฐานรองรับ ฟิล์มที่ก่อตัว (Form) เรียกว่า นิวเคลียส

(Nucleus) และกระบวนการที่นิวเคลียส (Nuclei) ของเฟสใหม่ก่อตัวเรียกว่า นิวเคลียส (Nucleation) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นใน 2 ชั้น ดังนี้

ชั้นที่ 1 การก่อตัวของอนุภาคขนาดเล็กที่เสถียร เรียกว่า นิวเคลียส (Nucleation)

ชั้นที่ 2 การเพิ่มขนาดของอนุภาคที่เสถียร เรียกว่า การโต (Growth)

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดและการโตผลึก (Nucleation and Growth) ของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) [40-43] เช่น

2.5.2.1 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

การเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะสัมพันธ์กับการลดลงของค่า cathode overpotential ซึ่งจะเพิ่มพลังงานในการก่อตัวของนิวเคลียสหรืออนุภาค ทำให้อัตราในการก่อตัวของนิวเคลียสลดลง ส่งผลให้ความหนาแน่นของนิวเคลียสหรือจำนวนนิวเคลียสต่อพื้นที่ลดลง เกิดการโต (Growth) ของผลึกหรืออนุภาคมากขึ้น

2.5.2.2 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

การเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า จะส่งผลต่อการก่อตัวและการโตของอนุภาคนั้นเกิดเร็วขึ้น เนื่องจาก deposition voltage สูง ทำให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของอนุภาคมากขึ้น และที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าหรือความหนาแน่นกระแส (Current density) มากเกินไป จะทำให้เกิดการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิวตัวรองรับหรือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) มาก และการดูดซับของไฮโดรเจนจะเกิดในพื้นที่ผิวโลหะเป็นไฮโดรเจนอะตอม แต่อาจจะรวบรวมเป็นฟองของไฮโดรเจน (Molecule bubble) ในช่องว่าง (Void หรือ vacancies) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิด hydrogen embrittlement ซึ่งอาจจะทำให้ความเป็นผลึกลดลง

2.5.3 โลหะที่ใช้สำหรับกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

2.5.3.1 นิกเกิล (Nickel)

นิกเกิล (Nickel) คือธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 28 และสัญลักษณ์คือ Ni อยู่ในตารางธาตุหมู่ 28 จัดเป็นโลหะและโลหะทรานซิชัน นิกเกิลเป็นโลหะที่มีความมันวาวสีขาวยิ่งยู่กลุ่มเดียวกับเหล็ก มีความแข็งแรงดีเป็นแผ่นได้ [44]

1. ประโยชน์

- สแตนเลสสตีล และอัลลอยด์กันสนิมชนิดต่างๆ กว่า 65 เปอร์เซ็นต์ของการใช้นิกเกิลในโลก ตะวันตกนั้นเป็นการใช้ทำสแตนเลสสตีล, 13 เปอร์เซ็นต์ ใช้ในการทำซูเปอร์อัลลอยด์ และอีก 24 เปอร์เซ็นต์ เป็นการใช้ทำโลหะอัลลอยด์ และใช้ประโยชน์อื่น

- ทำเกราะ และ burglar-proof vaults

- เป็นส่วนผสมของโลหะ Alnico เพื่อใช้ในการทำแม่เหล็ก

- Monel metal ซึ่งเป็นส่วนผสมระหว่างทองแดงและนิกเกิล มีคุณสมบัติป้องกันการผุกร่อนได้ดีเยี่ยม นำไปใช้ในการผลิตใบพัดเรือ, เครื่องจักร และท่อในอุตสาหกรรมเคมี

- ผลิต shape memory alloys ซึ่งใช้ในการหุ่นยนต์บางชนิด

- ถ่านชาร์จ เช่น ถ่านนิกเกิลเมทัลไฮดรไรด์ (Nickel metal hydride) และ ถ่านแบบนิกเกิลแคดเมียม (Nickel cadmium)

- ทำเหรียญกษาปณ์ โดยในประเทศอเมริกาและแคนาดา ใช้นิกเกิลเป็นส่วนผสมในการผลิตเหรียญ 5 เซ็นต์

- เคลือบโลหะ (Electroplating) เพื่อป้องกันสนิม

- การใช้ประโยชน์อื่นๆของนิกเกิล เช่น ใช้ชุบโลหะ ใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาบางประเภท (ตัวเร่งเรียกว่า Raney nickel) เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของน้ำมันพืช แบตเตอรี่สะสมแบบอัลคาไลน์ (Alkaline storage battery) อิเล็กโทรเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell electrodes) และอุตสาหกรรมเซรามิกส์

2. ความเป็นพิษ

ถึงแม้นิกเกิลจะอยู่คาบเดียวกันกับ Fe และ Co (ตามหลัง Fe และ Co) ซึ่งอาจคาดว่ามีความ activity ต่อร่างกาย แต่กลับปรากฏว่า Ni ไม่มีผลทางสรีระต่อทั้งสัตว์และพืช นิกเกิลและสารประกอบของนิกเกิลทั่วไปเป็นพิษต่อร่างกายในเกณฑ์ต่ำหรือจัดว่าไม่เป็นพิษก็ได้ อย่างไรก็ตาม นิกเกิลในรูปของผงหรือฝุ่นติดไฟง่ายและเป็นพิษ ระดับการทนได้ของผง Ni ในอากาศ คือ 1 มิลลิกรัม

3. ข้อมูลพื้นฐานของธาตุ

เลขอะตอม 28 เป็นธาตุที่ 3 คาบที่ 4 ของหมู่ VIII ในตารางธาตุ จัดเป็นโลหะและโลหะทรานซิชัน น้ำหนักอะตอม 58.71 amu จุดหลอมเหลว 1453 องศาเซลเซียส จุดเดือดโดยประมาณ 2730 องศาเซลเซียส เลขออกซิเดชันสามัญ +2, +3

2.5.3.2 ทองแดงหรือคอปเปอร์ (Copper)

ทองแดงเป็นโลหะที่มีประโยชน์มากที่สุดและใช้มากที่สุดโลหะหนึ่ง ซึ่งรองจากเหล็ก เพราะมีสมบัติเยี่ยมหลายประการ เช่น สมบัติการนำไฟฟ้าและความร้อนดีเยี่ยม ทนต่อการผุกร่อน แข็งแรง ดึงเป็นเส้นและตีเป็นแผ่นต่างๆได้ [45]

1. ประโยชน์

- ใช้ทำเส้นลวดไฟฟ้า วงจรไฟฟ้าและเครื่องมือไฟฟ้าต่างๆ
- ใช้ในอุตสาหกรรมก่อสร้าง
- ใช้ในการผลิตหม้อต้มน้ำ กาน้ำ ถังน้ำ ท่อน้ำ ขดลวด และกาต้มน้ำร้อน เป็นต้น
- ใช้เคลือบผิวของโลหะ
- ใช้ทำโลหะเจือ ทองเหลือง (Brass) คือโลหะเจือของทองแดง (70 เปอร์เซ็นต์) และสังกะสี (30 เปอร์เซ็นต์) ทองสัมฤทธิ์ (Bronze) เป็นโลหะเจือของทองแดง

2. ความเป็นพิษ

ทองแดงเป็นโลหะที่ร่างกายเราต้องการในปริมาณเล็กน้อย (Trace element) เช่น จำเป็นสำหรับกระบวนการเผาผลาญอาหาร (Metabolism) ผู้ใหญ่ต้องการทองแดง 2 มิลลิกรัม/วัน และร่างกายของคนเรามีทองแดงอยู่ 100-150 มิลลิกรัม ซึ่งทองแดงจำนวนนี้มีความเข้มข้นสูงสุดที่ตับและกระดูก โลหิตของเราก็มีทองแดงอยู่ด้วย เป็นที่ทราบกันว่าการสร้างฮีโมโกลบินต้องอาศัยทองแดง ถึงแม้ฮีโมโกลบินจะไม่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้การสังเคราะห์เอนไซม์หลายชนิดต้องอาศัยทองแดงด้วย ดังนั้นจะเห็นได้ว่าทองแดงในปริมาณเล็กน้อยไม่เพียงแต่ไม่เป็นพิษ ยังเป็นสิ่งที่ร่างกายเราต้องการ แต่ถ้ามีในปริมาณสูงก็จะให้โทษและเป็นพิษได้ ทองแดงเป็นธาตุจำเป็นสำหรับพืชด้วย เช่น จำเป็นสำหรับการสังเคราะห์คลอโรฟิลล์ และเอนไซม์ของพืช

3. ข้อมูลพื้นฐานของธาตุ

เลขอะตอม 29 เป็นธาตุแรกของหมู่ IB จัดเป็นโลหะและโลหะทรานซิชัน น้ำหนักอะตอม 63.54 amu จุดหลอมเหลว 1083 องศาเซลเซียส จุดเดือดโดยประมาณ 2582 องศาเซลเซียส เลขออกซิเดชันสามัญ +1, +2

2.5.3.3 โคบอลต์ (Cobalt)

1. ประโยชน์

- ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ของโคบอลต์ทั้งหมดใช้ในการผลิตโลหะเจือ และที่สำคัญได้แก่การผลิต แม่เหล็กถาวรและแม่เหล็กอ่อน

- โคบอลต์ที่เหลือใช้ในรูปของสารประกอบ เช่น เป็นตัวช่วยทำให้สีแห้งเร็วขึ้น ใช้เป็นตัวให้สีของสีทาบ้านและเวนิซ

- เนื่องจากโคบอลต์เป็นธาตุที่พืชต้องการในปริมาณเล็กน้อย (Trace element) สารประกอบของโคบอลต์จึงใช้ผสมในปุ๋ยเคมี

- ^{60}Co ซึ่งเป็นไอโซโทปกัมมันตรังสีสังเคราะห์ใช้รักษามะเร็งและใช้ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกัมมันตรังสี

2. ความเป็นพิษ

ปกติ (ในปริมาณเล็กน้อย) ไม่เป็นพิษต่อทั้งคนและสัตว์ แต่โคบอลต์ในรูปผงติดไฟได้ ระดับความหนาแน่นของโคบอลต์ในอากาศเท่ากับ 0.1 มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เมตรของอากาศ

3. ข้อมูลพื้นฐานของธาตุ

เลขอะตอม 27 เป็นธาตุในหมู่ VIII คาบที่ 4 ในตารางธาตุ จัดเป็นโลหะทรานซิชัน น้ำหนักอะตอม 58.9332 amu จุดหลอมเหลว 1493 องศาเซลเซียส จุดเดือดโดยประมาณ 3100 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 8.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เลขออกซิเดชันสามัญ +2, +3 [46]

2.6 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support)

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) เป็นวัสดุที่ส่วนใหญ่จะเป็นของแข็ง มีค่าพื้นที่ผิวสูง (High surface area) ติดกับตัวเร่งปฏิกิริยา กิจกรรม (Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Heterogeneous และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฐานรองรับเป็นวัสดุนาโน (Nanomaterial-based catalysts) จะเกิดที่พื้นผิวอะตอม ดังนั้นถ้าตัวเร่งปฏิกิริยากระจายทั่วพื้นผิวของตัวรองรับจะส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูง ซึ่งตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเป็นวัสดุเฉื่อยหรือมีส่วนร่วมในการทำปฏิกิริยา หน้าที่ของตัวรองรับส่วนใหญ่มีดังนี้ ทำให้เกิดการกระจายตัวของสารเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal dispersion) เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) เพิ่มความสามารถในการต้านทานการหลอมรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน โดยทั่วไปตัวรองรับประกอบไปด้วยหลายชนิดดังนี้ คาร์บอน, อลูมินา และซิลิกา เป็นต้น [47]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

2.6.1 คาร์บอน (Carbon)

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น

คาร์บอน (Carbon) เป็นธาตุในตารางธาตุที่มีสัญลักษณ์ C และเลขอะตอม 6 เป็นธาตุอโลหะที่มีอยู่มาก มีวาเลนซ์ 4 และมีหลายอัญรูป [48] ดังนี้

- เพชรเป็นแร่ธาตุที่แข็งที่สุด โครงสร้างยึดเหนี่ยวเป็นแบบ 4 อิเล็กตรอนใน sp^3 -orbital แบบ 3 มิติ
- แกรไฟต์เป็นหนึ่งในสารที่อ่อนที่สุด โครงสร้างยึดเหนี่ยวเป็นแบบ 3 อิเล็กตรอนใน sp^2 -orbital 2 มิติ และ 1 อิเล็กตรอนใน p-orbital ซึ่งในงานวิจัยนี้คาร์บอนที่ได้จากชีวมวลมีโครงสร้างเป็นแกรไฟต์
- ฟูลเลอไรต์หรือฟูลเลอร์รีน คือโมเลกุลขนาดนาโนเมตร ในรูปแบบที่เรียบง่าย คาร์บอน 60 อะตอมจะเรียงตัวคล้ายกับชั้นแกรไฟต์ ซึ่งงอตัวจนเป็นโครงสร้างสามมิติที่คล้ายกับลูกฟุตบอล

2.6.2 อลูมินา (Alumina)

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminum oxide) เป็นสารประกอบเคมีของอะลูมิเนียมและออกซิเจนมีสูตรเคมีดังนี้ Al_2O_3 ในทางเซรามิก วัสดุศาสตร์และเหมืองเรียกว่าอะลูมินา (alumina) อะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นส่วนประกอบหลักของแร่บอกไซต์ (Bauxite) หรือแร่อะลูมิเนียม ในอุตสาหกรรมแร่อะลูมิเนียมถูกทำให้บริสุทธิ์เป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยกระบวนการไบเออร์ (Bayer process) และเปลี่ยนเป็นโลหะอะลูมิเนียมโดยกระบวนการฮอลล์-ฮีรูลต์ (Hall-Heroult process) แร่อะลูมิเนียมที่ไม่บริสุทธิ์จะประกอบด้วย $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2$ โดยกระบวนการไบเออร์เป็นดังสมการที่ 2.3 [49]



ซึ่ง Fe_2O_3 ไม่ละลายในด่าง ส่วน SiO_2 ละลายเป็นซิลิเกต (Silicate) โดยการกรอง Fe_2O_3 จะถูกกำจัดออก เมื่อเติมกรดลงไป $Al(OH)_3$ จะตกตะกอน ซิลิเกต (Silicate) จะเหลืออยู่ในสารละลาย ดังสมการที่ 2.4



โดย Al_2O_3 คืออะลูมินา (alumina)

สมบัติทั่วไปของอะลูมิเนียมออกไซด์

ชื่ออื่น : อะลูมินา (Alumina)

สูตรโมเลกุล : Al_2O_3

มวลโมเลกุล : 101.96 กรัม/โมล

ความหนาแน่นและเฟส : 3.97 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร, ของแข็ง

การละลายในน้ำ : ไม่ละลาย

จุดหลอมเหลว : 2054 องศาเซลเซียส

จุดเดือด : ~3000 องศาเซลเซียส

Coordination geometry : octahedral

โครงสร้างผลึก : ถ้าแสงสามารถส่องทะลุผ่านแผ่นบางของอะลูมิเนียมออกไซด์ได้บางส่วนเรียกว่าพหุผลึกเนื้อแน่นไม่มีช่องว่างภายใน แต่ถ้าแสงไม่สามารถส่องทะลุผ่านแผ่นบางของอะลูมิเนียมออกไซด์เรียกว่าพหุผลึกที่มีช่องว่างภายใน แล้วถ้าแสงสามารถทะลุผ่านได้ทั้งหมดเรียกว่าผลึกเดี่ยว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น 2.6.3 ซิลิกา (Silica) ลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซิลิกา หรือ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นสารประกอบของธาตุซิลิกอน (Si) และธาตุออกซิเจน (O) มีการจัดเรียงตัวแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) แบบตาข่าย 3 มิติแบบไม่รู้จบ โดย

มีซิลิกอนเป็นอะตอมกลาง และล้อมรอบด้วย 4 อะตอมของออกซิเจนมีลักษณะเป็นผลึก ไม่มีสีหรือเป็นผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่นและรส พบมากในดินและหิน และเป็นธาตุที่มีมากเป็นอันดับ 2 บนเปลือกโลกรองจากออกซิเจน และถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหลายด้าน อาทิ เป็นสารดูดซับความชื้น เป็นสารเพิ่มความเงา เป็นส่วนผสมของวัสดุก่อสร้าง และใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ [50] เป็นต้น

2.6.3.1 คุณสมบัติทั่วไปของซิลิกา

ชื่อทั่วไป : Silica, Quartz, Free crystalline silica, Silica flour

สูตรโมเลกุล : SiO_2

น้ำหนักโมเลกุล : 60.1

สถานะ : ของแข็งสีขาว ไม่มีกลิ่น

ความถ่วงจำเพาะ : 2.2-2.6

จุดเดือด : มากกว่า 2200 องศาเซลเซียส

จุดหลอมเหลว : 1713 องศาเซลเซียส

การละลาย : - ไม่ละลายน้ำหรือละลายได้น้อย

- ไม่ละลายในกรดทุกชนิด ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก

- ละลายได้โดยการหลอมกับด่าง

การติดไฟ : ไม่ลุกติดไฟ

2.6.3.2 รูปแบบของซิลิกา

1. ซิลิกาผลึก (Crystalline Silica)

เป็นซิลิกาที่พบในรูปแบบสินแร่ มีการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างอย่างมีระเบียบและต่อเนื่อง มีรูปร่างเป็นระบบผลึกที่แน่นอนภายใต้ความดันปกติ มี 3 รูปแบบดังนี้

- ควอตซ์ (Quartz) เป็นรูปที่พบมากที่สุด อุณหภูมิเสถียรน้อยกว่า 870 องศาเซลเซียส

- ไทรดิมายท์ (Tridymite) อุณหภูมิเสถียรที่ 870-1470 องศาเซลเซียส

- คริสโตบาไลต์ (Cristobalite) อุณหภูมิเสถียรที่ 1470 องศาเซลเซียส และหลอมเหลวที่

อุณหภูมิ 1713 องศาเซลเซียส

ผลึกทั้งสามรูปนี้ สามารถจะเปลี่ยนไปมาระหว่างกันได้โดยการให้ความร้อนหรือลดอุณหภูมิ ซึ่งการเปลี่ยนแปลง (Inversion) นี้มี 2 รูปแบบ คือ แบบที่หนึ่งจะมีการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างใหม่ ส่วนแบบที่สองเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบรวดเร็ว พันธะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่สามารถกลับคืนสภาพเดิมได้เร็ว

2. ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous silica)

เป็นซิลิกาที่เกิดจากสิ่งมีชีวิต (Biogenic silica) และสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ มีลักษณะเป็นของแข็ง มีรูปแบบไม่แน่นอน ไม่เป็นผลึก มีการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างไม่เป็นระเบียบ อาจอยู่ในรูปของไฮเดรต (Hydrate) หรือ แอนไฮเดรต (Anhydrate) มีพันธะหลายรูปแบบ เช่น siloxane (-Si-O-Si-), silanol (-Si-O-H-), silane (-Si-H), Organic silicon (-Si-O-R หรือ -Si-C-R)

2.6.3.3 การสังเคราะห์ซิลิกา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
การสังเคราะห์จะสามารถสังเคราะห์ได้จากการให้ความร้อนจนมีสถานะเป็นไอ และการตกตะกอนสารละลายแบ่งเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ได้แก่

1. วิเทรียสซิลิกา (Vitreous silica) หรือ ซิลิกาแก้ว (Silica glass) เป็นของแข็ง ไม่มีรูพรุน ผลิตได้จากการหลอมเหลวผลึกซิลิกาอสัณฐานแล้วปล่อยให้เย็นตัว

2. ซิลิกาเจล (Silica gel) มีลักษณะแข็ง มีรูพรุนสูง มีโครงสร้างรูพรุนแบบเปิด และมีพื้นที่ผิวสูง แบ่งออกเป็น 4 ชนิดคือ

- อะควาเจล (Aquagel) มีลักษณะเป็นเจลเหลว ภายในมีน้ำมาก เตรียมได้จากสารละลาย
- อัลโคเจล (Alcogel) มีลักษณะเป็นเจล เตรียมได้จากอัลคอกซี-ไซเลน
- ซีโรเจล (Xerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้ง จากการกำจัดน้ำออกด้วยการระเหย มีโครงสร้าง

ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

- แอร์โรเจล (Aerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้ง น้ำหรือตัวทำละลายถูกกำจัดด้วยวิธีสกัดแบบซูเปอร์คริติคอลเตรียมได้จากกระบวนการทำแห้ง ณ อุณหภูมิเหนือจุดวิกฤต

3. ซิลิกาผง (Power silica) เป็นซิลิกาที่เตรียมได้จากสภาวะกลายเป็นไอ และการตกตะกอนของสารละลายที่มีลักษณะการฟุ้งกระจายของอนุภาคสูง เมื่อตกตะกอนจะได้ซิลิกาที่มีขนาดเล็กมาก และมีพื้นที่ผิวสูง

- อะควาจีนิค (Aquagenic) เตรียมได้จากการตกตะกอนในสารละลายหรือจากอะควาเจล

- ไพโรจีนิค (Pyrogenic) เตรียมได้จากการระเหยของซิลิกาโดยใช้เปลวไฟหรือการอาร์ค (Arc) ในสภาวะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจน และเกิดการรวมตัวกันทางกายภาพหรือเกิดจากการรวมตัวกันทางเคมีของไอสารประกอบซิลิคอนจากเปลวไฟของไฮโดรเจนกับออกซิเจน

- ไบโอบีนิค (Biogenic) เป็นประเภทของอะควาจีนิคชนิดพิเศษประเภทหนึ่งที่พบในพืช และไดอะตอม

2.6.3.4 ประโยชน์ของซิลิกา

1. ซิลิกา

- ซิลิกาเป็นวัตถุดิบสำหรับเป็นส่วนผสมในวัสดุก่อสร้าง

2. ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous silica)

- ใช้เป็นองค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา

- ใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งแรง และความหนาแน่นในผลิตภัณฑ์ยาง พลาสติก และพอลิเมอร์ เป็นต้น

- ใช้เป็นสารเพิ่มแรงยึดติดในผลิตภัณฑ์กาว

- ใช้เป็นสารลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างของแข็งที่แขวนลอยในของเหลว

- ใช้เป็นสารเพิ่มความหนืดในผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น จารบี หมึกพิมพ์ สี ยา และเครื่องสำอาง เป็นต้น

- ใช้เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ทำให้สารที่ไม่ละลายกันผสมเข้ากันได้ดี เช่น น้ำกับน้ำมัน

- ใช้เป็นสารป้องกันการเกิดโฟม

- ใช้เป็นสารปรับสภาพพื้นผิวให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ

- ใช้เป็นสารเพิ่มความเงา

- ใช้เป็นสารดูดความชื้น

- ใช้เป็นสารเติมแต่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แต่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนไป ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นคือ ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นต่ำ ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ง่ายและเร็ว แต่ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นสูง ปฏิกิริยาเกิดได้ยากและช้า เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบทำให้ระดับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลง ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ [51] ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น [52]

2.7.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระบบจะมีลักษณะที่เหมือนกัน ดังนั้นรูปแบบการเร่งปฏิกิริยาจึงเหมือนกัน

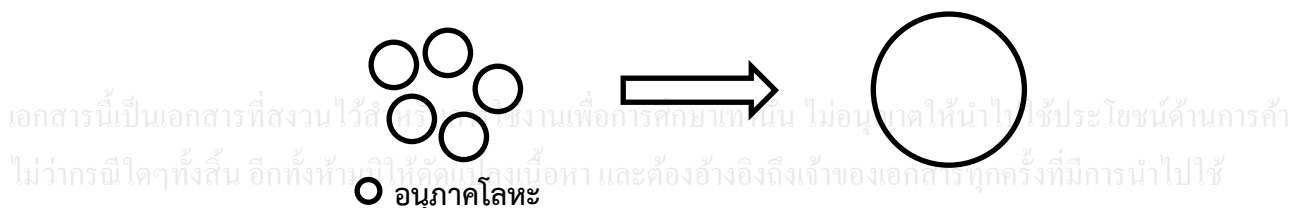
2.7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่คนละวัฏภาคกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของผิว จึงเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิวจึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่ผิวจึงเป็นปฏิกิริยาการดูดซับเท่านั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์หลักๆนั้นจะแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือแบบกรณีที่ไม่มีการรองรับ (Unsupport catalysts) และแบบกรณีที่มีการรองรับ (Support catalysts) ซึ่งจะมีรายละเอียดดังนี้

2.7.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ไม่มีการรองรับ (Unsupport catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ไม่มีการรองรับนั้นจะเริ่มจากการก่อตัวของอนุภาคโลหะที่มีลักษณะเป็นทรงกลม (Spheres) จากนั้นอนุภาคโลหะก็จะเกาะกันมากขึ้นเป็นทรงกลมขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ทำให้การกระจายตัวของโลหะนั้นค่อนข้างต่ำอีกทั้งยังเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ส่งผลให้พื้นที่ผิว (Surface area) ในการทำปฏิกิริยาน้อย และถ้าเปรียบเทียบในเชิงการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา ก็จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก ทำให้ราคาค่อนข้างสูง



รูปที่ 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ไม่มีการรองรับ (Unsupport catalysts)

2.7.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (Support catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่มีตัวรองรับนั้นอนุภาคของโลหะจะเกาะอยู่บนตัวรองรับโดยไม่เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนดังแสดงในรูปที่ 2.6 ทำให้การกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับนั้นค่อนข้างสูง ส่งผลให้พื้นที่ผิว (Surface area) ในการทำปฏิกิริยามาก และจะใช้ปริมาณโลหะในจำนวนที่น้อยกว่า ราคาจึงค่อนข้างต่ำกว่าแบบกรณีที่ไม่มีตัวรองรับ



รูปที่ 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (Support catalysts)

1. ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียวและแบบสองชนิด

- ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียว (Monometallic catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียวนั้นโลหะจะทำหน้าที่ได้อย่างเดียวคืออาจจะเป็น acid site ทำหน้าที่ในการให้โปรตอนหรือรับอิเล็กตรอน (e^-) หรือ base site ทำหน้าที่ในการรับโปรตอนหรือให้อิเล็กตรอน (e^-) ซึ่งในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานเฟอร์ไฮโดรเจนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) นั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีการให้และรับโปรตอนจากตัวที่ให้อะตอมไฮโดรเจนแล้วส่งต่อไปยังสารตั้งต้นเพื่อเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งโลหะส่วนใหญ่จะทำหน้าที่แค่ให้หรือรับโปรตอนอย่างเดียว แต่ก็มีโลหะบางชนิดจะทำหน้าที่ได้ทั้งให้และรับโปรตอน โดยโลหะที่อยู่ในฟอร์มอิสระ (Metallic phase) อาจจะทำหน้าที่ในการให้โปรตอน และออกไซด์ของตัวมันเองอาจจะทำหน้าที่ในการรับโปรตอน ซึ่งแบ่งหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยากัน ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี

- ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด (Bimetallic catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด จะช่วยในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียว เนื่องจากอนุภาคโลหะแต่ละชนิดจะแบ่งหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา โดยตัวหนึ่งจะทำหน้าที่เป็น acid site ซึ่งทำหน้าที่ในการให้โปรตอนหรือรับอิเล็กตรอน (e^-) และโลหะอีกตัวหนึ่งก็จะทำหน้าที่เป็น base site ซึ่งจะทำหน้าที่ในการรับโปรตอนหรือให้อิเล็กตรอน (e^-)

2. กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

กระบวนการในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ ส่วนใหญ่ประกอบด้วยสองกระบวนการหลัก [47] ดังนี้

- กระบวนการชุบเปียก (Impregnation method)

เทคนิคการเคลือบฝังหรือชุบเปียก เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์คือ ต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดีเรียกว่าค่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมนั้นเริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา หรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้

ก่อนการเตรียมจากปริมาตรรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามต้องการ [53]

- กระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปแบบที่เป็นเม็ด โดยจะเตรียมจากสารละลายที่เป็นแบบ Homogeneous ยกตัวอย่างเช่น สารละลายที่มีความเป็นกรดของเกลืออลูมิเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกพรีตด้วยเบส แล้วตกตะกอนเป็นส่วนผสมของไฮดรอกไซด์ จากนั้นก็จะนำไปเผา (Calcined)

- การทำให้แห้ง (Drying)

เป็นกระบวนการเพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับ หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้โลหะเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากของรูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นถ้าต้องการให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับจะต้องไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนทำให้แห้ง [54]

- กระบวนการแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcination)

การทำแคลซิเนชัน เป็นการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ ซึ่งมีเหตุผลหลายประการ คือ เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และสาเหตุที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์หรือโลหะอิสระ โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิที่ใช้เผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีผลต่อความเป็นรูพรุนและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ มีรูพรุนต่ำและอาจทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้ ดังนั้นจึงควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่อุณหภูมิที่ใช้ก็ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวที่ว่องไวในเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง [54]

- การรีดักชัน (Reduction)

การทำปฏิกิริยารีดักชันเป็นการกำจัดออกซิเจนออกจากสารเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ โดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดการรีดักชันออกซิเจนออกมาในรูปของสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซิคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากการลดของโลหะคลอไรด์ เพื่อให้โลหะออกไซด์เปลี่ยนรูปอยู่ในสภาพของโลหะอิสระสมบูรณ์

2.7.3 เอนไซม์ (Enzyme)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็น Specific catalyst นั่นคือจะเร่งได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น

2.8 กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction)

2.8.1 ประเภทของกระบวนการไฮโดรจีเนชัน

กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นกระบวนการที่มีการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลที่ไม่มีอิมตัวของสารอินทรีย์ โดยไฮโดรเจนจะเข้าไปแทนที่พันธะคู่ของโมเลกุล ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชัน แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

2.8.1.1 ไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป (Conventional hydrogenation)

กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปนี้ จะให้การอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในกระบวนการโดยตรง ทำให้เกิดการคายความร้อนและความดันสูงในปฏิกริยา

2.8.1.2 แคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation)

กระบวนการทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เป็นกระบวนการไฮโดรจีเนชันรูปแบบหนึ่ง โดยกระบวนการนี้จะมีการใช้สารตัวทำละลายเป็นตัวจ่ายโปรตอนและไฮโดรเจนอะตอมเข้าทำปฏิกริยาแทนการอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าสู่กระบวนการโดยตรง โดยจะมีข้อดีคือ มีการคายความร้อนและความดันที่ต่ำกว่าไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป [9-11]

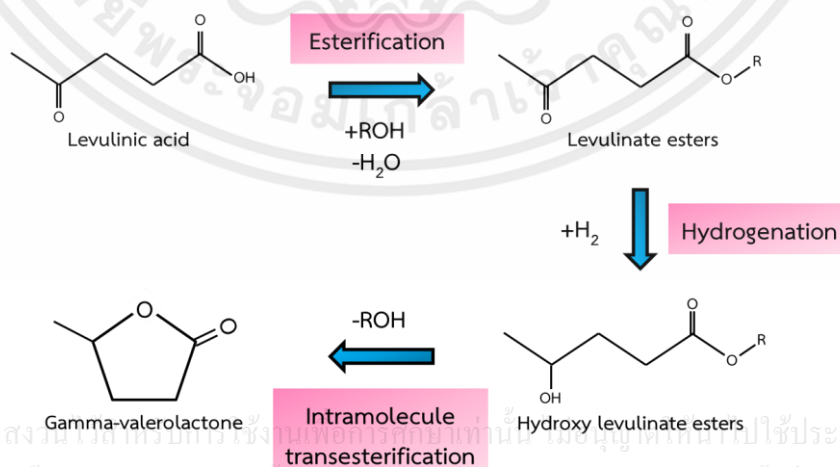
กลไกการเกิดปฏิกริยาจากกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนมี 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ดังนี้คือ

ขั้นตอนที่ 1 กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) กระบวนการนี้เป็นการให้หมู่แอลกอฮอล์เข้าไปทำปฏิกริยากับกรดเลวูลินิกจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเลวูลิเนสเอสเทอร์กับน้ำ

ขั้นตอนที่ 2 กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) กระบวนการนี้เป็นการให้อะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปแทนที่พันธะคู่ในโมเลกุลของลิวูลิเนสเอสเทอร์ เกิดเป็นไฮดรอกซีลิวูลิเนสเอสเทอร์

ขั้นตอนที่ 3 กระบวนการอินตราโมเลกุลทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Intramolecule transesterification) กระบวนการนี้ไฮดรอกซีลิวูลิเนสเอสเทอร์จะทำการหมุนปิดวงพันธะเกิดเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนและแอลกอฮอล์

โดยในงานวิจัยนี้จะเกิดแค่ขั้นตอนที่ 2 และ 3 เนื่องจากใช้เลวูลิเนสเอสเทอร์เป็นสารตั้งต้น

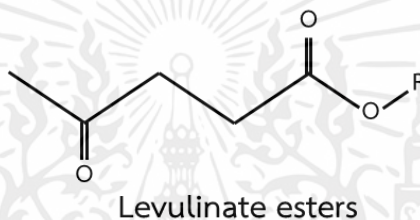


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกริยาจากกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน [9]

2.8.2 สารตั้งต้นในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน

สารตั้งต้นที่ใช้สำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันคือ เลวูลิเนตเอสเทอร์ เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันแอลคอกซีคาร์บอนิลและหมู่แอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 เลวูลิเนตเอสเทอร์นั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากกรดเลวูลินิก ซึ่งกรดเลวูลินิกสังเคราะห์ได้จากน้ำตาลในสารชีวมวล (Lignocellulosic biomass) [8] โดยกรดเลวูลินิกจะทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) [6,7] กับหมู่แอลกอฮอล์ได้เป็นเลวูลิเนตเอสเทอร์ ซึ่งจะใช้เป็นสารแต่งกลิ่นในอุตสาหกรรมอาหารและน้ำหอม ใช้เป็นตัวทำละลายพลาสติกสำหรับพลาสติกเซลลูโลส เพิ่มค่าเลขออกเทนและค่าออกซิจีเนตในเชื้อเพลิง สารเติมแต่งเพื่อลดความหนืดของไบโอดีเซลเมื่ออยู่ในอุณหภูมิต่ำ และปรับปรุงคุณสมบัติของเชื้อเพลิงในน้ำมันดีเซลเช่น ทำให้เชื้อเพลิงเผาไหม้สะอาด มีความหล่อลื่น มีความเสถียรที่จุดวาบไฟ ลดปริมาณกำมะถัน และปรับความหนืดของเชื้อเพลิง นอกจากนี้เลวูลิเนตเอสเทอร์ยังสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับกังหันก๊าซได้โดยตรงอีกด้วย



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของเลวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinate esters)

2.8.3 แอลกอฮอล์สำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชัน

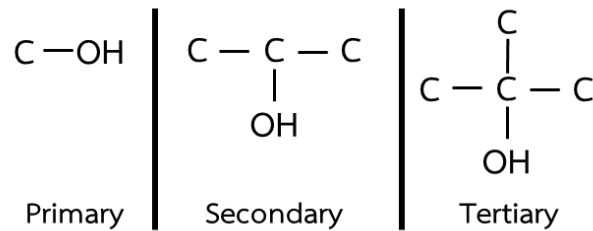
กระบวนการแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เป็นกระบวนการไฮโดรจีเนชันที่ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวให้อะตอมไฮโดรเจนแทนการอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าสู่กระบวนการโดยตรง ซึ่งชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้นั้นต่างมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา แอลกอฮอล์เป็นสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหมู่ฟังก์ชันโดยมีโครงสร้างทั่วไปคือ R-OH ซึ่ง R คือหมู่แอลคิลซึ่งอาจมีส่วนประกอบเป็นวงแหวนเบนซีนได้ แต่หมู่ -OH หรือหมู่ไฮดรอกซิลจะต้องไม่ต่อกับวงแหวนเบนซีนโดยตรง โดยทั่วไปแอลกอฮอล์มีอยู่ 3 ชนิด [56] ดังแสดงในรูปที่ 2.9 คือ

2.8.3.1 แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohol) มีลักษณะคือ หมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนปฐมภูมิ (Primary carbon atom)

2.8.3.2 แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol) มีลักษณะคือ หมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนทุติยภูมิ (Secondary carbon atom)

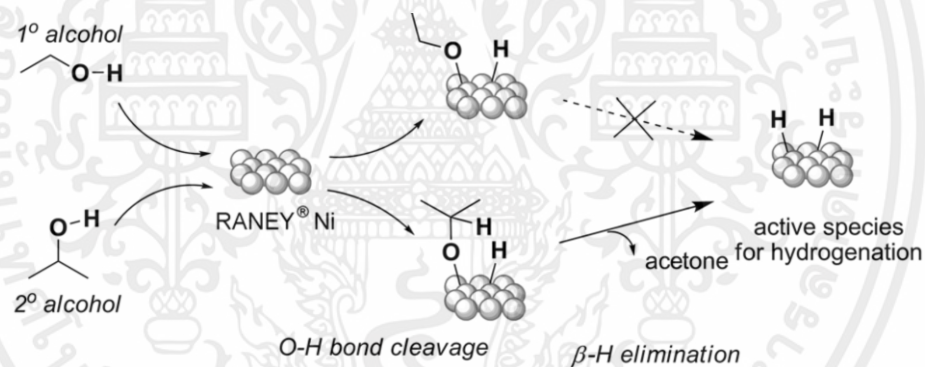
2.8.3.3 แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (Tertiary alcohol) มีลักษณะคือ หมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนตติยภูมิ (Tertiary carbon atom)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ [56]

โดยแอลกอฮอล์ที่มีความเหมาะสมกับการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันคือแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ เนื่องจากแอลกอฮอล์ตติยภูมิมีความเสถียรทางโครงสร้างสูงจึงแตกตัวให้อะตอมไฮโดรเจนได้ยาก ส่วนแอลกอฮอล์ปฐมภูมิจะถูกดูดซับอย่างถาวรบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและจะเกิดพันธะแอลคอกไซด์ซึ่งจะกีดกันส่วนที่ไวต่อการเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะไปยับยั้งพันธะ β -H (C_{α} -H) และ O-H ไม่ให้เกิดการปลดปล่อยอะซีโตน (รูปที่ 2.12) ในขณะที่แอลกอฮอล์ทุติยภูมิจะไม่เกิดพันธะแอลคอกไซด์ กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่แข็งแรงมากนัก ทำให้สามารถปลดปล่อยอะซีโตนออกมาเพื่อให้อะตอมไฮโดรเจนในการผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนได้ง่าย



รูปที่ 2.10 อันตรกิริยาของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (1° alcohol) และแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (2° alcohol) กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [56]

2.8.4 ผลผลิตที่ได้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน

ผลผลิตที่ได้สำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันคือ แกมมาวาเลโรแลคโตน (Gamma-valerolactone, GVL) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบวงแหวนออกเทน โดยมีสูตรทางเคมีคือ $C_5H_8O_2$ แสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งถูกใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและพลังงาน ได้แก่ การใช้จีวีแอลเป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มเลขออกเทนและประสิทธิภาพการเผาไหม้ให้กับเชื้อเพลิง [3] การใช้เป็นตัวทำละลายสีเขียว และยังมีการใช้จีวีแอลในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ โดยจะใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย [5] ข้อดีของจีวีแอลคือ เป็นพลังงานทดแทนที่มีประสิทธิภาพ มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และไม่มีพิษ

สมบัติทั่วไปของแกมมาวาเลโรแลคโตน (GVL)

ชื่อ IUPAC : 5-Methyldihydrofuran-2(3H)-one [55]

ชื่ออื่นๆ : 4-Pentanolide, 4-Valerolactone, 4-Pentalactone และ 4-Hydroxypentanoic acid lactone

สูตรเคมี : $C_5H_8O_2$

มวลโมเลกุล : 100.116

ความหนาแน่น : 1.0465 กรัม/มิลลิลิตร

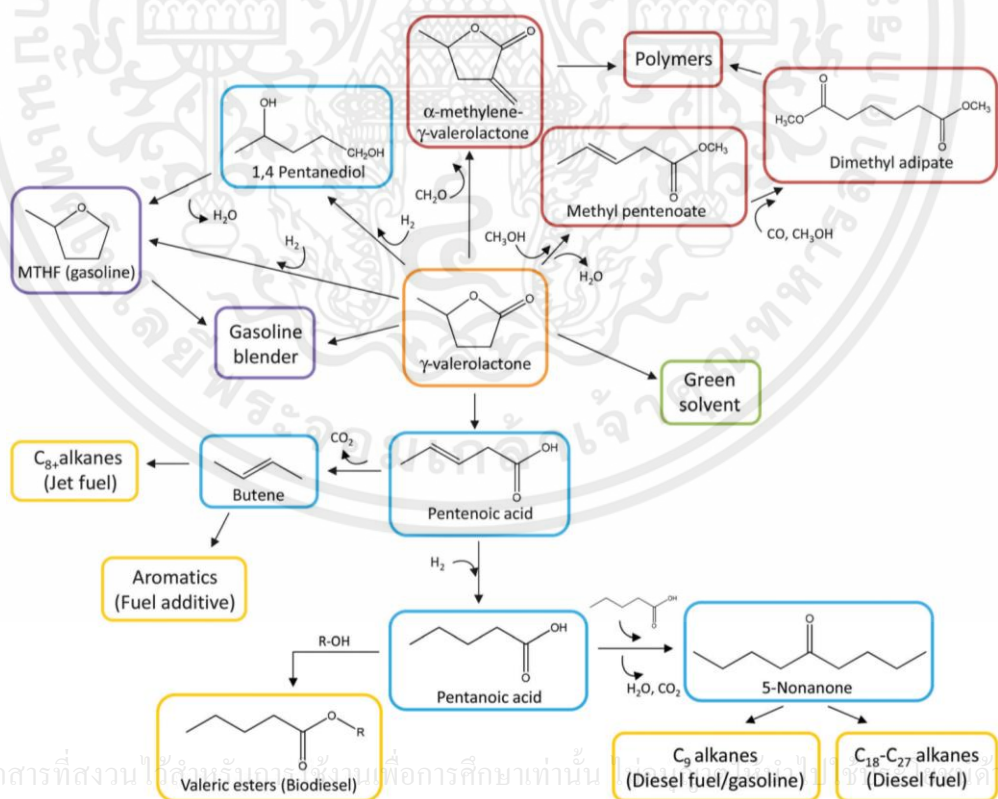
จุดหลอมเหลว : -31 องศาเซลเซียส

จุดเดือด : 207-208 องศาเซลเซียส



Gamma-valerolactone

รูปที่ 2.11 โครงสร้างแกมมาวาเลโรแลคโตน (GVL)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับอาจารย์ผู้สอนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.12 กลไกการเปลี่ยนแปลงแกมมาวาเลโรแลคโตนไปเป็นเชื้อเพลิง (Fuels), สารเติมแต่งเชื้อเพลิง (Fuel additives) และสารเคมีต่างๆ (Chemicals) [8]

2.9 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือกที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันจากพืช หรือไขมันจากสัตว์ โดยไบโอดีเซลมีคุณสมบัติที่สามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพ (Biodegradable) และไม่มีพิษ (Nontoxic) ดังนั้นจึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ไบโอดีเซลสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงกับยานพาหนะได้ ซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์แต่อย่างใด อีกทั้งยังช่วยรักษาสภาพเครื่องยนต์ให้ใช้งานได้ยาวนานกว่าอีกด้วย เนื่องจากออกซิเจนในไบโอดีเซลให้การสันดาปที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซล ทำให้มีควันดำและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย ช่วยลดมลพิษทางอากาศ รวมทั้งลดการอุดตันของระบบไอเสีย เนื่องจากองค์ประกอบของไบโอดีเซลไม่มีธาตุกำมะถันแต่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก จึงช่วยการเผาไหม้ได้ดีขึ้น และลดมลพิษซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์ และฝุ่นละออง ไบโอดีเซลจึงได้รับความสนใจอย่างยิ่ง

ตารางที่ 2.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำมันดีเซล ASTM D975 และน้ำมันดีเซลชีวภาพ ASTM D6751 หรือไบโอดีเซล [58]

คุณสมบัติ	น้ำมันดีเซล (ASTM D975)	น้ำมันดีเซลชีวภาพ (ASTM D6751)
ความจุความร้อนต่ำสุด (บีทียู/แกลลอน)	~ 129.05	~ 118.17
ความหนืด ที่ 40 องศาเซลเซียส	1.3 ถึง 1.4	4.0 ถึง 6.0
ความถ่วงจำเพาะ ที่ 60°C (กิโลกรัม/ลิตร)	0.85	0.88
ความหนาแน่น ที่ 15°C (ปอนด์/แกลลอน)	7.079	7.328
น้ำและตะกอน (เปอร์เซ็นต์ปริมาตร)	สูงสุด 0.05	สูงสุด 0.05
ปริมาณคาร์บอน (เปอร์เซ็นต์น้ำหนัก)	87	77
ปริมาณไฮโดรเจน (เปอร์เซ็นต์น้ำหนัก)	13	12
ปริมาณออกซิเจน (เปอร์เซ็นต์น้ำหนัก)	0	11
ปริมาณซัลเฟอร์ (เปอร์เซ็นต์น้ำหนัก)	สูงสุด 0.05	0.0 ถึง 0.0024
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	180 ถึง 340	315 ถึง 350
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	60 ถึง 80	100 ถึง 170
จุดเกิดหมอก (องศาเซลเซียส)	-15 ถึง 5	-3 ถึง 12
จุดเทไหล (องศาเซลเซียส)	-35 ถึง -15	-15 ถึง 10
เลขซีเทน	40 ถึง 55	48 ถึง 65
ค่าการหล่อลื่น SLBOCLE (กรัม)	2000 ถึง 5000	มากกว่า 7000
ค่าการหล่อลื่น HFRR (ไมครอน)	300 ถึง 600	น้อยกว่า 300

วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลได้แก่ น้ำมันพืช และน้ำมันพืชใช้แล้ว และไขมันสัตว์ อาทิ น้ำมันปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลือง ถั่วลิสง ละหุ่ง งา และทานตะวัน แต่ยังมีพืชน้ำมันอีกชนิดหนึ่งที่มีการส่งเสริมให้นำมาใช้ผลิตเป็นไบโอดีเซลมากขึ้น ขณะเดียวกันปาล์มน้ำมันก็เป็นพืชน้ำมันที่

น่าสนใจนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ทั้งนี้เพราะปาล์มเป็นพืชที่ปลูกกันมากอยู่แล้ว แต่ประเทศไทยมีผลผลิตของปาล์มจำนวนมาก อนึ่งน้ำมันปาล์มมีทั้งกรดไขมันไม่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัว เป็นองค์ประกอบหลัก กล่าวคือมีกรดปาล์มมิติก (Palmitic acid) 42.6 เปอร์เซ็นต์ และกรดโอเลอิก (Oleic acid) 40.5 เปอร์เซ็นต์ [57] การที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมาก จะช่วยให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอัลคิลเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (Unsaturated alkyl ester) ซึ่งเป็นไบโอดีเซลที่มีคุณภาพดี มีความหนืดไม่สูงเกินมาตรฐานสากล อย่างไรก็ตามการเลือกใช้วัตถุดิบเพื่อนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลโดยมากมักขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการหาวัตถุดิบ และราคาของวัตถุดิบเป็นสำคัญ

ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้หลายวิธี คือการใช้โดยตรงและการผสมไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยการทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต นอกจากนี้ยังมีการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในการผลิตไบโอดีเซลด้วย (Heterogeneous Catalyst) [59-63] วิธีการผลิตไบโอดีเซลดังกล่าวข้างต้นแสดงรายละเอียดดังนี้

2.9.1 การใช้โดยตรงและการผสม

การใช้โดยตรง คือน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชแท้ๆ เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันหมู ซึ่งสามารถนำเอามาใช้ได้เลยกับเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องผสมหรือผสมสารเคมีอื่นหรือไม่ต้องนำมาเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำมัน ส่วนแบบผสมคือเป็นการผสมระหว่างน้ำมันพืช (หรือไขมันสัตว์) กับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซลหรืออื่นๆ เพื่อให้ไบโอดีเซลที่ได้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลให้มากที่สุดเช่น โคโคดีเซลที่ประจวบคีรีขันธ์ซึ่งเป็นการผสมระหว่างน้ำมันมะพร้าวกับน้ำมันก๊าด หรือที่เรียกปาล์มดีเซล

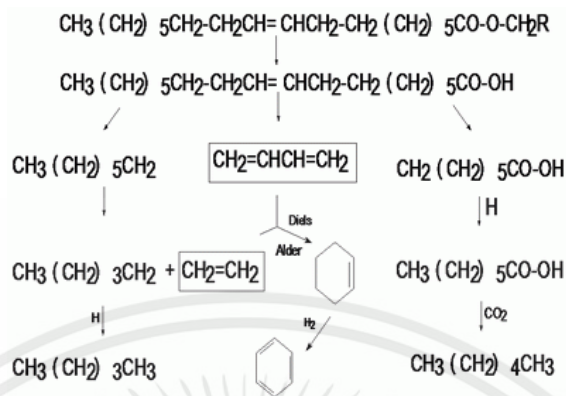
2.9.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

ไมโครอิมัลชัน คือคอลลอยด์ที่กระจายตัวในสภาวะสมดุลโดยมีอนุภาคในคอลลอยด์ส่วนมากอยู่ในช่วง 1 ถึง 150 นาโนเมตร ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งเพื่อแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงในน้ำมันพืชให้มีความหนืดลดลง โดยใช้ควบคู่กับตัวทำละลายเช่น เมทานอล, เอทานอล และบิวทานอล[64] ไมโครอิมัลชันที่เกิดจากเมทานอลกับน้ำมันพืชจะได้น้ำมันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่เมื่อนำมาทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่ามีอาการสะสมตัวของคราบ (ซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอน) เกาะรอบๆ หัวฉีดและวาล์วของเครื่องยนต์ซึ่งเป็นข้อเสียของน้ำมันที่ผลิตโดยวิธีนี้ [59]

2.9.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่นมากกว่าหนึ่งชนิดโดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการประมาณ 450 ถึง 600 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural

Fatty Acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน [59] กลไกของกระบวนการแตกสลายทางความร้อนแสดงในรูปที่ 2.13



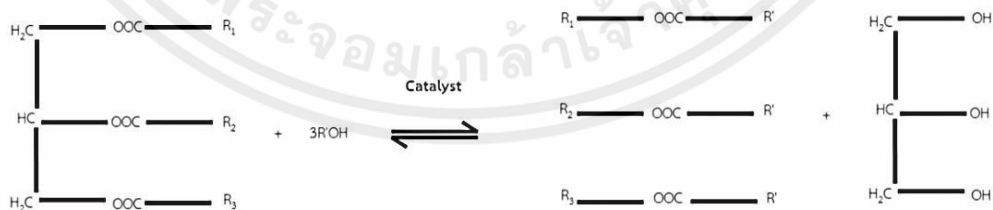
รูปที่ 2.13 กระบวนการแตกสลายทางความร้อน [59]

2.9.4 การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสถานะเหนือวิกฤต

เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีนี้เป็น การนำเอาน้ำมันวัตถุดิบ มาทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสถานะเหนือวิกฤต ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย พร้อมทั้งเป็นมิตรกับ สิ่งแวดล้อมกล่าวคือ ไม่มีของเสียจากกระบวนการ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะต้องใช้อุณหภูมิและความดันในระดับที่ค่อนข้างสูงประมาณ 512.2 เคลวิน และ 8.1 เมกะปาสคาล ตามลำดับ เพื่อต้องทำให้เมทานอลอยู่ในสถานะเหนือวิกฤต [57]

2.9.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification)

กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างไขมันหรือน้ำมัน (Triglyceride) กับแอลกอฮอล์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล โดยมีตัวเร่งในปฏิกิริยา [59] ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้เร็วขึ้น



รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [59]

2.9.5.1 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีและผลิตภัณฑ์เกิดได้ดีขึ้น โดยชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ดังนี้ [63]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Base Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งควรใช้ทำปฏิกิริยากับเมทานอลหรือเอทานอล โดยน้ำมันที่ใช้จะเป็นชนิดใดก็ได้เช่น น้ำมันดิบ (Crude Oil) น้ำมันที่ใช้แล้ว เป็นต้น ก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันควรเปลี่ยนจากรูปเบส (โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)) ไปเป็นในรูปของสารประกอบอัลคอกซี (Alcoxy) ก่อน โดยการเตรียมสารประกอบอัลคอกซีเป็นไปดังปฏิกิริยาเคมีในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาเคมีในการเตรียมสารอัลคอกซี [63]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสนี้จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่าเมื่อเทียบกับการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกทั้งยังให้ผลิตภัณฑ์ (ไบโอดีเซล) ในปริมาณที่สูงด้วย [59] ส่วนข้อจำกัดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสคือ น้ำ และ ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันดิบ (Free Fatty Acid) ถ้ามีน้ำและปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาในปริมาณมากจะทำให้มีสบู่เกิดขึ้นแทนที่จะได้น้ำมันไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid Catalyst)

กรดที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะทำให้ได้ผลผลิตคือน้ำมันไบโอดีเซลในปริมาณมากแต่ปฏิกิริยาจะเกิดช้ามาก อาจจะใช้เวลามากกว่า 1 วันกว่าปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสามารถใช้ได้ดีกับกลีเซอไรด์ที่มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวและน้ำในปริมาณสูงได้ เช่น ในน้ำมันที่ใช้แล้ว เป็นต้น [60]

3. เอนไซม์ไลเปส (Lipase)

เอนไซม์ไลเปสถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต่างๆ เช่น ไฮโดรไลซิสของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) และแอซิดไลซิส (Acidolysis) ข้อดีของเอนไซม์ไลเปสคือ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ไม่มีของเสียออกมาจากกระบวนการ ข้อเสียของเอนไซม์คือมีราคาค่อนข้างแพง [60]

4. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

เป็นการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวในระบบ เช่น ZrO_2 , ZnO , $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$, KNO_3/KL และ zeolite เป็นต้น ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะช่วยแก้ปัญหาการเกิดสบู่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งในระบบที่มีน้ำในปฏิกิริยา [61]

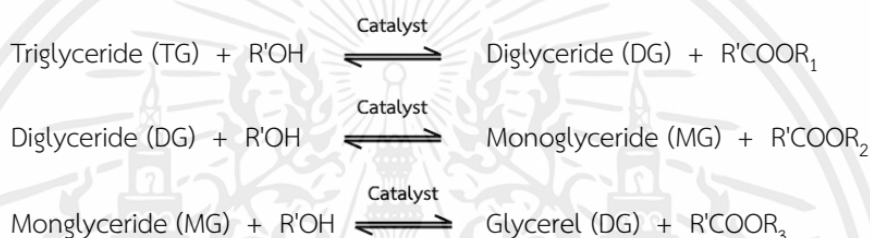
2.9.5.2 แอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

แอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล โดยเฉพาะเมทานอลถูกใช้มากที่สุดเพราะมีราคาถูกอีกทั้งยังมีข้อดีในส่วนของคุณสมบัติทางกายภาพและด้านเคมี คือเป็นโมเลกุลขนาดเล็กมีขั้ว ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวของเมทานอลสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับกลีเซอไรด์ได้อย่างรวดเร็วและสามารถละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ดีตามสัดส่วนของปฏิกิริยาเคมีพบว่าเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์

ต่อน้ำมันเป็น 3:1 แต่ในทางปฏิบัติต้องใช้อัตราส่วนที่มากกว่านั้น หลังปฏิกิริยาสิ้นสุดผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของผสมระหว่างเอสเทอร์ กลีเซอรอล แอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา ไตรกลีเซอไรต์, ไดกลีเซอไรต์ และโมนอกลิเซอไรต์ เพราะฉะนั้นการทำให้ ไบโอดีเซลบริสุทธิ์จึงเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยาก เพราะถ้าไบโอดีเซลมีส่วนผสมของโมนอกลิเซอไรต์จะทำให้ไบโอดีเซลเกิดการแข็งตัวง่าย ทั้งนี้ถ้ามีสิ่งเจือปนอยู่ในไบโอดีเซลก็จะทำให้จุดหมอกควัน (Cloud Point) และจุดไหลเท (Pour Point) มีค่าสูงขึ้นด้วย [59]

2.9.5.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยแบบผันกลับได้ 3 ขั้นตอนย่อยนั้นคือเริ่มจากไตรกลีเซอไรต์ เปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรต์ โมนอกลิเซอไรต์ ตามลำดับ สุดท้ายได้เป็นเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 2.16 จากกลไกข้างล่างพบว่าแต่ละขั้นตอนย่อยจะได้ 1 โมลของเอสเทอร์

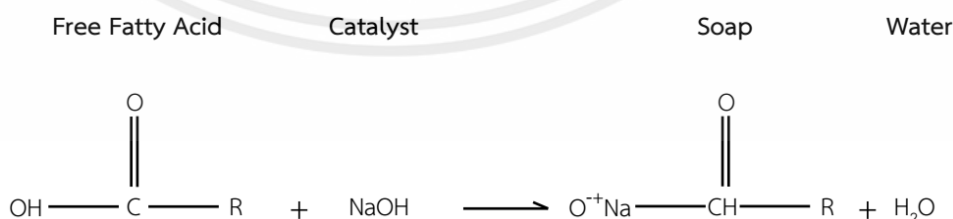


รูปที่ 2.16 กลไกการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ [60]

2.9.5.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ผลของความชื้นและกรดไขมันอิสระ

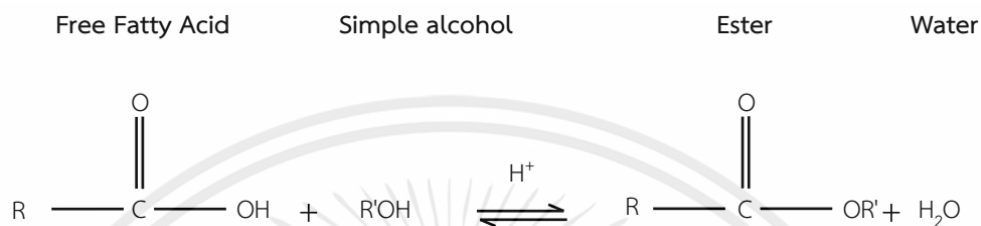
สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (โซเดียมไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, คาร์โบเนต เป็นต้น กลีเซอไรต์และแอลกอฮอล์ที่ใช้จะต้องไม่มีน้ำเป็นส่วนผสมเพราะน้ำเป็นสาเหตุทำให้เกิดสบู่ขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.17 สบู่ที่เกิดขึ้นจะไปลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลง นอกจากนั้นยังส่งผลต่อคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลคือทำให้ค่าความหนืดสูงขึ้น ทำให้น้ำมันมีลักษณะเป็นเจลและยากต่อการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอลด้วย



รูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification) [60]

จากรูปนี้จะเห็นได้ว่าปัจจัยที่ทำให้ปฏิกิริยาการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดสบู่ได้นอกจากน้ำแล้วยังมีกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid) ที่มีอยู่ในน้ำมันวัตถุดิบ ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์

เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันวัตถุดิบควรมีค่าความเป็นกรด (Acid value) ไม่เกิน 4 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม เพราะการมีกรดไขมันอิสระในน้ำมันวัตถุดิบที่มากเกินไปจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลน้อยลง [65] แต่สำหรับน้ำมันวัตถุดิบที่ค่าความเป็นกรดสูง (มากกว่า 4 มิลลิกรัมต่อกรัม) จะต้องนำน้ำมันมาทำการลดค่าความเป็นกรดลง โดยให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid esterification) ดังแสดงในรูปที่ 2.18 แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ [65]



รูปที่ 2.18 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [64]

2. ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลอย่างมากต่อการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับ เพราะฉะนั้นแอลกอฮอล์ที่ใช้ในปฏิกิริยาจะต้องใช้ในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปทางขวามากขึ้นซึ่งก็จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้นเช่นกัน โดยในรูปที่ 2.16 สัดส่วนที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ 3 โมลของแอลกอฮอล์ต่อ 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ ดังนั้นยิ่งใช้อัตราส่วนมากเท่าไรก็จะทำให้ได้เอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) มากขึ้นเท่านั้นและภายในเวลาที่สั้นลงด้วย อัตราส่วน 6:1 เป็นค่าที่ถูกใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมพบว่าได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ [60]

3. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส กรด หรือ เอนไซม์ กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่ง แต่อย่างไรก็ตามกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอิสระในปริมาณมากและมีน้ำผสมอยู่ด้วยการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหมาะสมกว่า [59] โดยในตารางที่ 2.2 คือตารางที่เปรียบเทียบข้อแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และเอนไซม์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่ความเข้มข้น 0.5-1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ (Yield) 94-99 เปอร์เซ็นต์ การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสไม่ได้เป็นการช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดมากขึ้น แต่กลับเพิ่มค่าใช้จ่ายในขั้นตอนของการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาเบสออกจากผลิตภัณฑ์ [65]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และเอนไซม์ [63]

ตัวแปร	ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดเบส	ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดกรด	เอนไซม์ไลเปส
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	60-70	55-80	30-40
กรดไขมันอิสระในน้ำมัน	เกิดสบู่	เกิดเอสเทอร์	เกิดเอสเทอร์
น้ำในน้ำมัน	มีผลกระทบต่อ เกิดปฏิกิริยา	มีผลกระทบต่อ เกิดปฏิกิริยา	ไม่มีผลกระทบต่อ การเกิดปฏิกิริยา
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	ปกติ	ปกติ	สูง
การ Recovery กลีเซอรอล	ยาก	ยาก	ง่าย
การทำให้เมทิลเอสเทอร์ บริสุทธิ์	ทำการล้างซ้ำ	ทำการล้างซ้ำ	ไม่ต้องล้าง
ราคา	ถูก	ถูก	ค่อนข้างแพง

4. ผลของเวลาและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา

อัตราการเกิดไบโอดีเซลจะแปรผันโดยตรงกับเวลา [62] นั่นคือถ้าเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นก็จะทำให้ได้ปริมาณเอสเทอร์มากขึ้นเช่นกัน อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างมาก อย่างไรก็ตามถ้าเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้เพียงพอ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ภายใต้อุณหภูมิห้อง แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้เช่น ถ้าเป็นเมทานอลอุณหภูมิที่ใช้คือ 60-70 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ (โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา)

5. ผลของอัตราการกวนผสม

การกวนผสมนับเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญมาก สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพราะน้ำมันหรือไขมันที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องมีการกวนผสมให้เนื้อสารสัมผัสกันปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจึงจะเกิดและได้เป็นไบโอดีเซล [62]

2.10 เทคนิคและเครื่องมือวัด

2.10.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกและสารองค์ประกอบในวัสดุได้ด้วย โดยหลักการคือ สารที่ต่างชนิดกัน จะมีขนาดของหน่วยเซลล์และระนาบผลึกที่แตกต่างกัน ทำให้ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความแตกต่างกัน ทำให้สามารถวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของชนิดสารและลักษณะการเลี้ยวเบนได้ จึงสามารถบอกชนิดของสารองค์ประกอบในวัสดุได้ตามลักษณะจำเพาะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังสามารถใช้หาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆในวัสดุ

ขนาดของอนุภาคในแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดและค่าความเป็นผลึกของวัสดุ และในกรณีของการวัดฟิล์มบางนั้น ยังสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบและความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย ในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้น จะอาศัยหลักการของ Bragg's law ดังสมการที่ 2.5

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

โดย θ คือ มุมตกกระทบ
 n คือ เลขจำนวนเต็ม
 λ คือ ความยาวคลื่น

โดยสมการนี้เป็นสมการสำหรับใช้คำนวณหาค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกในวัสดุ หลังจากนั้นตัวรับสัญญาณจะวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนในมุมต่างๆของการตรวจวัด ข้อจำกัดที่สำคัญของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้คือไม่สามารถทำการตรวจวัดองค์ประกอบของสารที่มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (Amorphous) ได้ เนื่องจากสารที่มีลักษณะอสัณฐานจะไม่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่อย่างไรก็ตามเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ยังสามารถใช้คำนวณหาเปอร์เซ็นต์สัดส่วนของสารกลุ่มอสัณฐานในวัสดุได้ โดยเปรียบเทียบจากปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน [66]



รูปที่ 2.19 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

การคำนวณค่า crystallite size ตาม Scherrer Formula ดังสมการที่ 2.6

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

โดย K คือ Shape factor (เป็นค่าคงที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของผลึก) (0.89 ≤ K ≤ 0.94)
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ภายใต้การคุ้มครองของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี โดยหน่วยงานการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

D คือ ขนาดเฉลี่ยของผลึก (Crystalline) ที่จัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งอาจจะมีขนาดเล็กกว่าหรือเท่ากับขนาดของอนุภาค (Grain size)

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ เช่น $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 อังสตรอม)

β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full width at half maximum, FWHM)

θ คือ มุมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

2.10.2 การศึกษาสัณฐาน (Morphology) บนพื้นผิวตัวอย่างด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เป็นเทคนิคที่เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ให้สามารถแจจจายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนให้สามารถแจจจายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม 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)



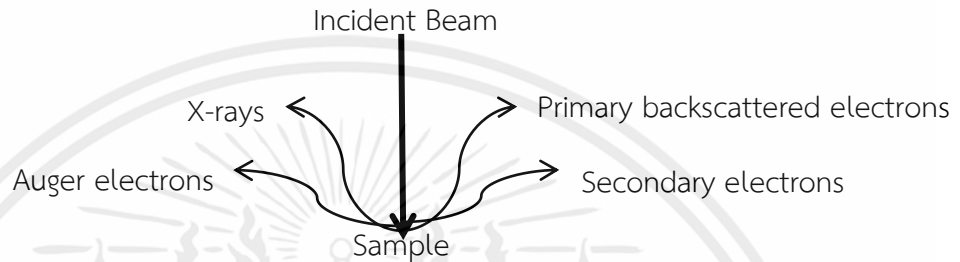
รูปที่ 2.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น 2.10.2.1 หลักการทำงานของ SEM ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่ง

ด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆออกมา [67] ดังแสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง

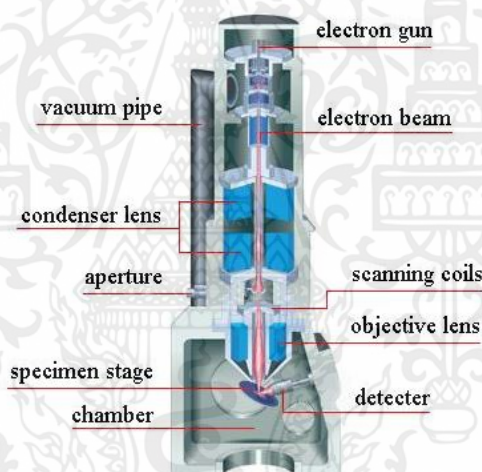
สัญญาณที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำประมาณ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่ผิวระดับไม่ลึกไม่เกิน 10 นาโนเมตร โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวอิเล็กตรอนต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงจรรอบมา ทำให้อิเล็กตรอนต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

2.10.2.2 ส่วนประกอบของ SEM

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 2.22 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) โดยทั่วไปใช้หลอดทังสเตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ
2. เลนส์รวมแรง (Condenser Lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาด และความเข้มชั้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย
3. ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง
4. เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก
5. ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ



รูปที่ 2.22 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [67]

ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องเป็นตัวอย่างที่นำไฟฟ้า และต้องทำให้แห้งด้วยการอบไล่ความชื้นถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำมาทำเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า การเคลือบจะช่วยลดการสะสมของประจุและเพิ่มปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ส่วนมากใช้ทองเป็นโลหะเคลือบ เทคนิคที่นิยมใช้ได้แก่การสปัตเตอร์ (Sputtering)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10.3 การศึกษาการกระจายตัวของโลหะในภาพตัดขวาง (Cross section) และภาพด้านบน (Top view) ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

2.10.3.1 สมบัติของ FESEM

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัยและการผลิตภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัดอื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไปเช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) นอกจากนี้ FESEM ยังสามารถประยุกต์โดยเชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography) จะเห็นได้ว่า FESEM เป็นเครื่องมือที่มีความจำเป็นต่อการศึกษาวิจัยด้วยกำลังขยายที่สูงและสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและครอบคลุมการศึกษาวิจัยในระดับจุลภาค [68]

ยกตัวอย่างกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง รุ่น JSM-7001F เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Schottky type field-emission (T-FE) มี resolution สูงถึง 1.2 nm ที่ 30 kV เหมาะสำหรับงานทางวิทยาศาสตร์ ภายภาคศึกษาระงับอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ง่ายต่อการใช้งานเพราะควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์ ระบบสุญญากาศในระบบลำอิเล็กตรอนใช้ sputter-ion pump ส่วนห้องชิ้นงาน (Sample chamber) ใช้ diffusion pump หัววัดหลักสำหรับการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของระบบประกอบด้วย 3 หัววัดคือ Secondary Electron Detector, Backscattered Electron Detector และ Scanning Transmission Electron Detector



รูปที่ 2.23 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

2.10.3.2 สัญญาณภาพที่ได้จาก FESEM

สัญญาณภาพที่ได้จาก FESEM แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน ได้แก่ Secondary Electron Image (SEI), Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI)

1. Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงาน เมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผล ภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 กิโลโวลต์ ตามประเภทของชิ้นงานสามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสมโดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้กำลังขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า และยังสามารถเลือกโหมดป้องกันการสะสมของประจุบนชิ้นงานโดยใส่ความต่างศักย์ ไปยังชิ้นงานเพื่อไล่ประจุสะสม

2. Backscattered Electron Image (BEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับเอาพลังงานจาก Backscattered Electron ที่สะท้อนจากพื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผลโดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (Atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้จึงมีความสว่างเข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (Atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้ หัววัด BED เป็นแบบ retractable สั่งการให้เลื่อนเข้าไปยังตำแหน่งเหนือชิ้นงานในระหว่างใช้งานและเลื่อนออกเมื่อไม่ได้ใช้งานได้เพื่อความปลอดภัยของหัววัด

3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ FESEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ศักย์เร่งอิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 เท่า

นอกจาก FESEM จะสามารถใช้เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ให้ภาพตามหัววัดทั้งสามชนิด (SEI, BEI และ TEI) นอกจากนี้ยังมีชุดอุปกรณ์พิเศษเพิ่มเติมดังนี้

1. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) การทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจนทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอม แล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานจะสามารถทำการวิเคราะห์ธาตุโดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ

สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) โดยมี resolution เป็น 133 eV

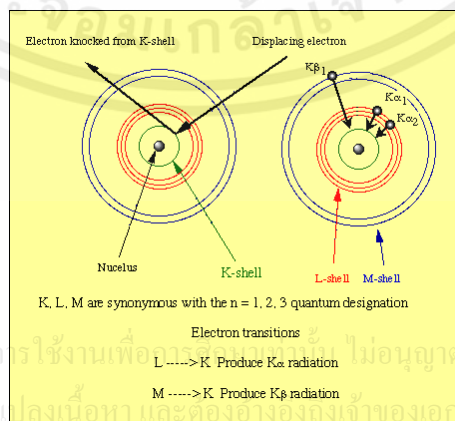
2. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) ชุดอุปกรณ์นี้ถูกติดตั้งและใช้งานร่วมกับ FESEM ประกอบด้วยกล้องฟอสเฟอร์ติดตั้งเพื่อรับสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ

3. ชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography, EBL) ประกอบด้วยระบบควบคุมลำอิเล็กตรอนคอมพิวเตอร์และโปรแกรมออกแบบลวดลาย EBL สามารถเขียนลวดลายด้วยการบังคับลำอิเล็กตรอนไปตามแบบที่ออกแบบไว้ลงบนชิ้นงานที่เคลือบสาร PMMA เมื่อนำชิ้นงานออกมาจุ่ม developer และ stopper ชิ้นงานก็จะมีลวดลายตามที่ออกแบบไว้ EBL นี้ให้ความเที่ยงตรงและแม่นยำสูงเนื่องจากผ่านการวัดเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน

2.10.4 การศึกษาปริมาณธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)

2.10.4.1 หลักการทำงานของ EDS

การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ สำหรับ SEM ในระบบวิเคราะห์แบบ Energy Dispersive Spectrometry (EDS) มีหลักการวิเคราะห์ คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรในชั้นของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงเกิน พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมของวงโคจรชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับค่าความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งแสดงกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน [67]

ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือหัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium, HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเฉพาะตัวในช่วงกว้างคือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้หัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนแปลงพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป

2.10.4.2 การวิเคราะห์ธาตุ

สำหรับการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS สามารถกระทำได้ 3 วิธีคือ

1. การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (Area scan analysis) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เอกซ์เรย์แมปปิง (x-ray mapping) ซึ่งจะเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ ลักษณะการส่องกราดเป็นแนวจากซ้ายไปขวา และจากบนลงล่าง ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงลักษณะการกระจายของธาตุนั้นๆ บนพื้นที่นั้นๆ

2. การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (line scan analysis) เป็นการวิเคราะห์โดยใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนตามแนวบนตัวอย่างตรงตำแหน่งที่สนใจ เพื่อวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว นิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง

3. การวิเคราะห์เฉพาะจุด เป็นการวิเคราะห์ที่ให้ลำอิเล็กตรอนกระทบอยู่หนึ่งกับที่บนพื้นผิวตัวอย่าง ตรงจุดที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อวัดค่าปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตรงจุดที่ต้องการ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดจากตัวอย่างจะมีพลังงานตามสมการ

$$E = h\nu \quad (2.7)$$

เมื่อ E = พลังงานของรังสีเอกซ์

h = ค่าคงที่ของพลัง (Planck's constant $\approx 6.626 \times 10^{-34}$ J·s)

ν = ความถี่ของรังสีเอกซ์

2.10.5 การศึกษาพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีไนโตรเจน แอดซอร์ชัน-ดีซอร์ชัน (Nitrogen adsorption-desorption)

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มี ความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้น ไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือ ตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็น การวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูก ดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของวัสดุ [69-71] หักดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

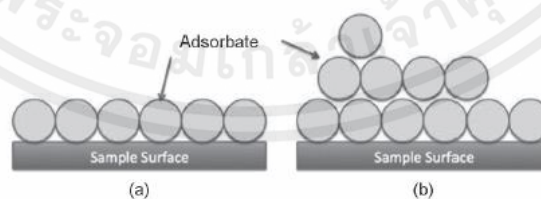
2.10.5.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 2.25 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถ เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.8)$$

- โดย W = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0
 W_m = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
 P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (หน่วยเป็น มิลลิเมตรปรอท)
 P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วย เป็นมิลลิเมตรปรอท)
 C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

รูปที่ 2.25 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [69]



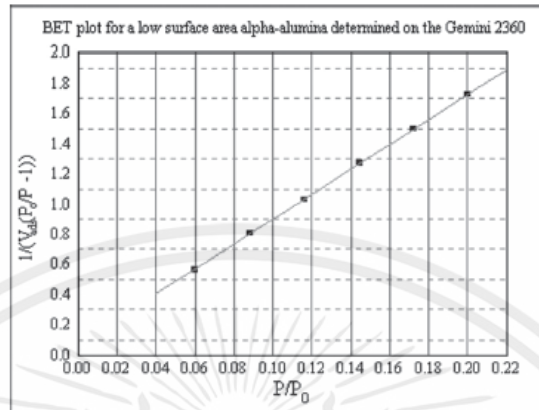
รูปที่ 2.26 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ [69]

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W [(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.27 มีความชัน (Slope, s) ดังสมการ ;
 ไม่ว่าจะคิดค่าทางอื่น อีกทางหนึ่ง ให้คิดแบบลงมือทำ และต้องอ้างอิงถึงใจของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.9)$$

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ ;

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.10)$$



รูปที่ 2.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [69]

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.11)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.12)$$

โดย S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

N = เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็น โมเลกุลต่อโมล)

M = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อ โมล)

A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการ $S = \frac{S_t}{w}$ การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ (2.13) ค่า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (r_p) ของวัสดุ คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$V_P = \frac{W_S}{P} \quad (2.14)$$

$$\overline{r}_P = \frac{2V_P}{S_t} \quad (2.15)$$

โดย W_S = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) \approx 1$
 r = ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบน ผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) \approx 1$
 S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 2.28 ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่มีวัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิงก่อนการทดสอบ ต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่นก่อนจุ่มเซลล์ทั้งสอง ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำจากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้งสอง โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง $(P/P_0 \cong 1)$ แสดงว่า ไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และตั้งอ้างถึงชื่อเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
 รูปที่ 2.28 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน

2.10.5.2 ไอโซเทอมการดูดซับ

การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ ความดันหรือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ อุณหภูมิ ชนิดของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ดังนั้นในการดูดซับจะต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย โดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ โดยเส้นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า “ไอโซเทอม (Isotherm)” ดังแสดงในรูปที่ 2.29 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 [72-73]

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

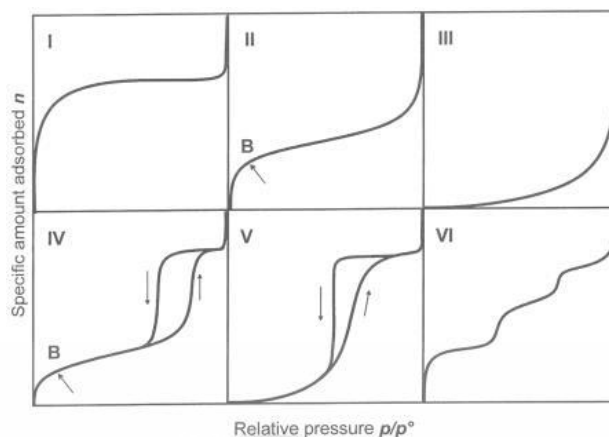
Type II ไอโซเทอมรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีความพรุนขนาดใหญ่ (Macro-porous) ที่จุดเปลี่ยนกราฟ (Inflection point or knee of isotherm) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้นดังนั้นการดูดซับแบบนี้จึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption)

Type III เป็นไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเงา ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบมากนักจะเกิดกับการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous solid) และของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับที่ไม่แข็งแรงทำให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเองทำให้ดูดซับได้มากขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง

Type IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นเนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง Desorption ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลลารีสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลลารีทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

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

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



รูปที่ 2.29 ไอโซเทอมการดูดซับ [73]

2.10.6 การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมือวัดหลายปริมาณ (Multimeters)

มัลติมิเตอร์ (Multimeters) คือเครื่องมือวัดทางไฟฟ้าที่สามารถวัดปริมาณไฟฟ้าได้หลายปริมาณ แต่วัดได้ทีละปริมาณ โดยสามารถตั้งเป็นโวลต์มิเตอร์ แอมป์มิเตอร์ หรือ โอห์มมิเตอร์ และเลือกไฟฟ้ากระแสตรง (DC) หรือไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) ได้ มัลติมิเตอร์บางชนิดมีคุณสมบัติการวัดเพิ่มเติม เช่น วัดค่าความจุ วัดความถี่ และทดสอบทรานซิสเตอร์ เป็นต้น การแสดงผลของมัลติมิเตอร์แบ่งออกเป็น 2 แบบคือ มัลติมิเตอร์แบบเข็ม (Analog Multimeters) กับมัลติมิเตอร์แบบตัวเลข (Digital Multimeters) [74] โดยในงานวิจัยนี้จะใช้มัลติมิเตอร์แบบตัวเลข



รูปที่ 2.30 มัลติมิเตอร์แบบตัวเลข [74]

มัลติมิเตอร์แบบตัวเลข (Digital Multimeter) เป็นมัลติมิเตอร์ที่แสดงผลเป็นตัวเลข ดังนั้นจึงง่ายต่อการนำไปใช้ แต่ถ้าทำการวัดหรือต่อผิดก็อาจทำให้เครื่องชำรุดหรือเสียหายง่ายกว่ามัลติมิเตอร์แบบเข็ม ดังนั้นการนำมัลติมิเตอร์แบบตัวเลขมาใช้งานจึงต้องมีความระมัดระวังสูงขึ้น

2.10.7 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากกระบวนการแคตตาไลติกทรานส์เฟออร์

เอกสารนี้เป็นไฮโดรจีเนชันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคการแยกสารพวกที่มี polarity ต่ำ สารตัวอย่างต้องระเหยเป็นแก๊สหรือไอ ณ จุดฉีดสาร carrier gas เป็น mobile phase จากนั้นพาสารเข้าสู่

คอลัมน์ซึ่งมีเฟสอยู่กับที่ (Stationary phase) เป็นของเหลว (Liquid) หรือของแข็ง (Solid) ทำหน้าที่แยกสารและถูกตรวจวัดในส่วนของดีเทคเตอร์ต่อไป [75-76]



รูปที่ 2.31 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Gas Chromatography (GC)

2.10.7.1 เทคนิคในการวิเคราะห์

เทคนิคในการวิเคราะห์มี 2 วิธี ดังนี้

1. Gas Solid Chromatography (GSC)

ใช้หลักการกลไกการแยกแบบดูดซับ (Adsorption) โดย stationary phase เป็นของแข็งที่สามารถดูดซับสารที่เป็นแก๊สหรือไอที่ต้องการแยกได้ใช้แยกสารที่มีโมเลกุลเล็กๆ ที่สามารถเปลี่ยนเป็นแก๊สหรือไอ โดยมี active solids (Adsorptive particles) ที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์เป็น molecular sieves หรือ porous polymers, silica gel, alumina และ activated carbon

2. Gas Liquid Chromatography (GLC)

ใช้หลักการกลไกการแยกแบบแบ่งแยก (Partition) สารผสมที่ต้องการแยกอยู่ในสภาพที่เป็นแก๊สหรือไอ เมื่อผ่านเข้าสู่คอลัมน์จะแยกออกจากกันโดยความแตกต่างในการกระจายตัวอยู่ในเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) นั่นคือแก๊สที่พา (Carrier gas) ซึ่งจะทำหน้าที่พา volatile component ในคอลัมน์ โดยคุณสมบัติของแก๊สที่พา มีดังนี้ ฉ่ำ (Inert) ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างหรือสารที่ต้องการแยก (Stationary phase) มีการแพร่กระจาย น้ำหนักโมเลกุลต่ำ หาง่าย ราคาถูก มีความบริสุทธิ์สูง และเหมาะกับระบบตรวจวัดที่ใช้แก๊สพาที่ออกจากท่อแก๊สควรทำให้บริสุทธิ์โดยผ่านท่อที่บรรจุด้วย molecular sieve เพื่อช่วยขจัดไอน้ำหรือไอน้ำมัน แก๊สพาที่นิยมโดยทั่วไปได้แก่ ไนโตรเจน ไฮโดรเจน และฮีเลียม

ส่วนเฟสอยู่กับที่ (Stationary phase) ที่เป็นของเหลวที่เคลือบอยู่บนผิวของ inert solid support จะทำหน้าที่พา separated component ไปยัง detector โดยคุณสมบัติของ Solid support มีดังนี้ ฉ่ำ มีพื้นที่ผิวสูง มีขนาดที่สม่ำเสมอ (Uniform size) และของแข็งซับพอดที่นิยมใช้คือ celite หรืออาจใช้ glass beads

2.10.7.2 ส่วนประกอบสำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

1. ส่วนฉีดสาร (Injector)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาและอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คือส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องและระเหยเป็นแก๊สพร้อมกับถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ (Column) อุณหภูมิที่เหมาะสมของส่วนฉีดสารควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สาร ตัวอย่างสามารถระเหยได้แต่ต้องไม่ถูกทำให้สลายตัว (Decompose)

- ตัวทำละลาย (Solvent) ที่ใช้ละลายสารตัวอย่าง ได้แก่ ether, heptane หรือ methanol
- อุณหภูมิของส่วนฉีดสาร (Injection port) ต้องสูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างเกิดการกลายเป็นไอได้อย่างรวดเร็ว แต่ต้องไม่ทำให้สารตัวอย่างสลายตัวและสูงกว่าอุณหภูมิของคอลัมน์

2. เตาอบ (Oven)

คือส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์เอาไว้ และเป็นส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับสารที่ถูกฉีดซึ่งอุณหภูมิของเตาอบนั้นจะสามารถปรับเปลี่ยนได้ 2 แบบคือ

- isocratic temperature (Isothermal)
- gradient temperature (Program temperature)

ข้อดีของการทำ gradient temperature คือสามารถใช้กับสารตัวอย่างที่มีจุดเดือดกว้าง (wide boiling range) และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์ (analysis time) ลงได้อีกด้วย

3. คอลัมน์ (Column)

4. ตัวตรวจวัดสัญญาณ (Detector)

เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยจะเป็นส่วนที่จะใช้สำหรับตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างว่าสารที่เราสนใจนั้นมีปริมาณอยู่เท่าไรซึ่งความสามารถของการตรวจวัดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวตรวจวัดสัญญาณที่เลือกใช้ โดยตัวตรวจวัดสัญญาณจะทำการเปลี่ยนเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic) ก่อนส่งไปยังตัวประมวลผลเพื่อทำการเขียนเป็นความสัมพันธ์กับเวลาได้ออกมาเป็น chromatogram ดังนั้นการเลือกตัวตรวจวัดสัญญาณจึงต้องทำให้เหมาะสมกับสารที่จะวิเคราะห์

สมบัติของตัวตรวจวัดสัญญาณมีดังนี้ มีความไวเพียงพอ มีความเสถียรภาพและแม่นยำสูง สามารถให้สัญญาณสัมพันธ์กับความเข้มข้นสารที่เป็นเส้นตรงในช่วงกว้าง อุณหภูมิส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส เวลาในการตอบสนองเร็ว มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ มีความจำเพาะสูง และไม่ทำลายสาร โดยตัวตรวจวัดสัญญาณจะแบ่งเป็นตัวตรวจวัดสัญญาณทั่วไป (General detector) สามารถตรวจวัดสารได้หลายๆประเภท และตัวตรวจวัดสัญญาณแบบเลือก (Selective detector) ซึ่งจะสามารถเห็นเฉพาะสารที่มีโครงสร้างเฉพาะ มีหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) หรืออะตอม (Atoms) ที่จำเพาะเจาะจง

ตัวตรวจวัดสัญญาณที่นิยมใช้คือ Flame Ionization Detector (FID) ซึ่งมีคุณลักษณะของจีซีดีเทคเตอร์ในอุดมคติแทบทุกอย่าง โดยมีหลักการคือ การสันดาปไอของสารที่ออกมาจากคอลัมน์ในเปลวไฟของไฮโดรเจนในอากาศหรือออกซิเจนและวัดไอออนที่เกิดขึ้นจากองค์ประกอบของพีคที่ออกจากคอลัมน์ของจีซีปริมาณที่สามารถตรวจวัดต่ำสุด (Minimum detectable quantity, MDQ) เท่ากับ 10^{-11} กรัม และช่วงของกราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงถึง 10^7 สารประกอบหลายอย่างที่ไม่สามารถตรวจวัดโดย FID เช่น ไฮโดรเจน ไนโตรเจน น้ำ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แอมโมเนีย และคาร์บอนไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่จะตรวจวัดโดย FID ได้ จะต้องสามารถผ่านกระบวนการออกซิเดชันได้

5. ระบบบันทึกและเก็บข้อมูล (Recorder, Integrator)

6. ผลที่ได้จะแสดงในรูปของโครมาโทแกรม (Chromatogram)

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากที่กล่าวไปในความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัยในบทที่ 1 แล้วว่าการเคลือบโลหะทรานซิชันระดับนาโนเมตรโดยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าลงบนคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีการที่ใหม่ทั้งนี้ในส่วนของทฤษฎีและหลักการจึงขอรวบรวมรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้เพื่อสามารถนำไปปรับใช้ในงานวิจัยนี้ได้ เช่น กระบวนการสังเคราะห์ตัวรองรับ กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารเติมแต่งเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในน้ำมันเชื้อเพลิง กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิง และตัวรองรับชนิดต่างๆ และชนิดของโลหะที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะทรานซิชันเช่น โคบอลต์ (Co) นิกเคิล (Ni) คอปเปอร์ (Cu) โมลิบดีนัม (Mo) และแพลททินัม (Pt) เป็นต้น และที่สำคัญต้องมีตัวรองรับ (Supports) ที่มีพื้นที่ผิว (Surface area) สูง เพื่อให้โลหะสามารถเกาะติดกับตัวรองรับได้มากขึ้น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับสารตั้งต้นได้มากขึ้น เกิดการเร่งต่อการกระจายของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Supports) นั้นได้ถูกศึกษาไว้หลายกลุ่มเช่นกัน เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3), ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2), ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2), กราฟีน (Graphene), ซีโอไลต์ (Zeolite), ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นต้น กระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับ (Supports) นั้นมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น อิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning process), การเผา (Calcination process), โซล-เจล (Sol-gel) และการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) เป็นต้น แต่ในงานวิจัยนี้จะใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันในการสังเคราะห์ตัวรองรับ และกระบวนการที่ใช้ในการเคลือบโลหะลงบนตัวรองรับนั้นมีหลายวิธีด้วยกันเช่น ชุบเปียก (Impregnation) ทั้ง wet impregnation (WI) และ incipient wetness impregnation (IWI), flame spray pyrolysis (FS), และการตกตะกอน (Deposition precipitation) เป็นต้น และในงานวิจัยนี้จะใช้กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเม็ดคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและนำไฟฟ้าได้ดีนั้น ในงานวิจัยนี้จะใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ใช้อุณหภูมิไม่สูง ต้นทุนต่ำ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเกิดอย่างสม่ำเสมอ และสามารถขยายขนาดไปทำในระดับอุตสาหกรรมได้ ที่สำคัญคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีพื้นที่ผิวสูงและนำไฟฟ้าได้ดี ช่วยลดขั้นตอนและเวลาในการผลิตตัวรองรับเมื่อเปรียบเทียบกับบางกระบวนการ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายเช่นกัน โดยในงานวิจัยที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area), ค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้ (% yield), อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และค่าความร้อน (Higher heating value, HHVs) เป็นต้น ดังนี้

ในปี 2011 M. Li, W. Li และ S. Liu [77] ได้ทำการสังเคราะห์ carbon spheres (CSs) ที่สามารถควบคุมขนาดและปริมาณของหมู่ออกซิเจนจำนวนมาก โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

(Hydrothermal) ซึ่งมีกลูโคส (Glucose) เป็นสารตั้งต้น หลังจากนั้นทำการกระตุ้น (Activation) ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว (Specific areas) ให้กับ carbon spheres โดยจะทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของกลูโคส เวลา อุณหภูมิ และการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ครั้งที่ 2 ที่ส่งผลต่อขนาดและสัญญาณ ซึ่งใช้เครื่องวิเคราะห์ดังนี้ SEM, FTIR, XPS และ N_2 adsorption-desorption isotherms เพื่อศึกษาสัญญาณและขนาดของ carbon sphere หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และโครงสร้างรูพรุน (Porous) ของ carbon sphere จากการศึกษาพบว่า สัญญาณและการกระจายขนาดของ carbon sphere สามารถควบคุมได้ด้วยการปรับเปลี่ยนเงื่อนไข (Parameters) ในการทดลอง อุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลระหว่าง 180-190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-5 ชั่วโมง เหมาะที่จะเกิดการก่อตัวของ carbon sphere เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกลูโคส ขนาดของ carbon sphere จะเพิ่มขึ้น เงื่อนไขที่ใช้สารละลายกลูโคส 0.3 โมลต่อลิตร และทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลการทดลองคือ carbon sphere ที่ได้จะกระจายบนพื้นผิวด้วยลักษณะสัญญาณที่ดี (ไม่เกิดการรวมกลุ่มกัน) และมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นออกซิเจน (-OH และ C=O) จำนวนมาก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ carbon sphere เป็น 350 นาโนเมตร เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 จะพบว่าขนาดของ carbon sphere จะลดลงเป็น 250 นาโนเมตร และเมื่อทำการกระตุ้นด้วย KOH จะพบว่า carbon sphere ที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลม มีค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็น 1282.8 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรของรูพรุนระดับไมโคร เป็น 0.44 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (ตารางที่ 2.3)

ตารางที่ 2.3 ค่าพื้นที่ผิวของ Carbon sphere และ Carbon sphere ที่ได้จากการกระตุ้น [77]

Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 g^{-1}$)	V_t ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	Ratio _{micro} (%)
CS	13.9	1.9	0.03	0.001	0.03	2.9
Activated CS	1283	1013	0.61	0.44	0.18	72

ในปี 2013 Y. Gao, X. Wang, J. Wang, X. Li, J. Cheng, H. Yang และ H. Chen [78] ได้นำผักตบชวา (Water hyacinth) มาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization) โดยจะทำการศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาดังนี้ 30 นาที ไปจนถึง 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเรียกว่า ไฮโดรชาร์ (Hydrochar) จากนั้นนำมาศึกษาสมบัติทางเคมีและโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์ ดังนี้ Elemental analysis, TGA, FTIR, XRD, XPS, SEM และ TEM จากการศึกษาพบว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันมากขึ้น ค่า Higher heating value (HHVs) จะเป็น 16.83 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม (MJ/Kg) ถึง 20.63 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม (MJ/Kg) โดยเงื่อนไขที่ทำให้ได้ค่า HHVs สูงที่สุดคือ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน 8 ชั่วโมง (20.63 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม (MJ/Kg)) (ตารางที่ 2.4) ผักตบชวาจะเปลี่ยนไปเป็นส่วนประกอบที่มีความเป็นผลึก มีลักษณะโครงสร้างที่เป็น core-shell ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่เป็นหมู่ออกซิเจนจำนวนมาก เซลลูโลส (Cellulose) และ เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) ในไฮโดรชาร์ จะเกิดกระบวนการ dehydration และ condensation polymerization ที่สมบูรณ์ ส่งผลให้ปริมาณ carbon microspheres มาก และเงื่อนไขไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่เวลา 24 ชั่วโมง พบว่าจะเกิดโครงสร้าง mesoporous ที่มีความเสถียรและมีลักษณะอสัณฐานที่คล้ายฟองน้ำ (Sponge) ผล TGA แสดงให้เห็นว่า ไฮโดรชาร์หลังจาก 4 ชั่วโมงจะมีพฤติกรรมคล้ายกับการทำไพโรไลซิส

ตารางที่ 2.4 % C, H, O, N, และ Ash รวมทั้งค่า HHV และ อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), ออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C), และ ไนโตรเจนต่อคาร์บอน (N/C) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน [78]

	Residence time (h)						
	Original	0.5	1	2	4	6	8
C (%)	29.75	44.26	45.99	44.45	46.51	44.63	48.97
H (%)	5.41	4.29	4.22	4.05	4.09	4.12	4.63
O (%)	24.7	24.01	17.96	17.48	13.76	13.67	14.47
N (%)	2.03	2.5	2.89	2.78	2.8	2.86	2.77
Ash (%)	38.11	24.94	28.94	31.24	32.84	34.72	29.16
HHV (MJ/kg)	13.78	16.83	18.41	17.72	19.15	18.58	20.63
H/C	2.18	1.16	1.1	1.09	1.05	1.11	1.34
O/C	0.62	0.45	0.29	0.29	0.22	0.23	0.22
N/C	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06

	Residence time (h)						
	10	12	14	16	18	20	24
C (%)	44.76	47.2	44.45	47.07	45.57	46.39	46.46
H (%)	4.29	4.3	4.11	4.46	3.75	3.6	3.98
O (%)	13.21	13.15	13.4	11.81	12.54	12.71	13.31
N (%)	3.05	2.9	3.02	2.98	3.11	2.93	3.07
Ash (%)	34.69	32.45	35.02	33.68	35.03	34.37	33.18
HHV (MJ/kg)	18.95	19.8	18.55	20.23	18.56	18.6	19.06
H/C	1.51	1.1	1.11	1.14	0.99	0.94	1.03
O/C	0.22	0.21	0.23	0.19	0.21	0.21	0.21
N/C	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06

ในปี 2013 C. He, A. Giannis และ J.Y. Wang [79] ได้ทำการเปลี่ยนโคลน (Sewage sludge) ไปเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่สะอาดโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง มีวัตถุประสงค์ในการทำการทดลองครั้งนี้ศึกษาลักษณะเชื้อเพลิงของไฮโดรชาร์ (Hydrochar) อธิบายการก่อตัวของไฮโดรชาร์ (Hydrochar) อภิปรายผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันที่ส่งผลต่อลักษณะของไฮโดรชาร์ และวิเคราะห์พฤติกรรมการเผาไหม้ของไฮโดรชาร์และประเมินผลความเป็นไปได้ของไฮโดรชาร์ที่จะเปลี่ยนไปเป็นเชื้อเพลิงสะอาด โดยจะทำการศึกษาสมบัติต่างๆด้วยเครื่องวิเคราะห์ดังนี้ CHN/O, BOMB, FTIR, SEM และ TGA จากการศึกษาพบว่า ค่า HHVs ของไฮโดรชาร์เป็น 0.98-1.03 เท่าของโคลน (ตารางที่ 2.5) นอกจากนั้น 60 เปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนและซัลเฟอร์จะถูกเอาออกส่งผลให้ได้เชื้อเพลิงแข็งที่สะอาด เนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และออกซิเจนต่อคาร์บอนลดลงเป็น 1.53 และ 0.39 ตามลำดับ ส่งผลให้อัตราส่วนเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นเป็น 0.18 (ตารางที่ 2.5) การทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันในเวลาที่นานขึ้นจะช่วยลดหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจน ในขณะที่โครงสร้างอะโรมาติกคาร์บอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ไฮโดรชาร์มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) สูง ปฏิกิริยาการเผาไหม้ของไฮโดรชาร์จะง่ายและมีความเสถียรมากกว่าโคลน เพราะใช้พลังงานในการกระตุ้นต่ำกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 ค่าอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C), ออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C), อัตราส่วนเชื้อเพลิง (Fuel ratio) และค่า HHVs [79]

	Raw sludge	Hydrothermal carbonization ^a				
		S-180	S-200	S-220	S-250	S-280
<i>Ultimate analysis (wt%, db^b)</i>						
C	38.55	39.98	40.39	41.60	45.23	48.45
H	6.46	5.92	5.78	5.41	4.78	4.13
O	46.50	46.68	46.59	46.67	43.66	42.47
N	8.05	7.18	7.04	6.10	6.14	4.94
S	0.44	0.24	0.20	0.22	0.19	0.01
<i>Proximate analysis (wt%, db^b)</i>						
Volatile matter	66.87	62.28	61.13	57.19	50.39	47.28
Fixed carbon	7.07	8.37	9.30	9.50	10.70	12.70
Ash	26.06	29.35	29.57	33.31	38.91	40.02
Fuel ratio ^b	0.11	0.13	0.15	0.17	0.21	0.27
HHV (MJ/kg)	16.5	17.3	17.5	18.3	20.2	22.4
<i>Energy recovery</i>						
Product yield (%) ^c		93.9	92.6	88.7	83.4	80.4
Energetic recovery efficiency (%)		92.2	91.6	93.1	90.3	89.6
Energy densification		1.05	1.06	1.11	1.23	1.36

^a Dry basis.

^b Fuel ratio = fixed carbon/volatile matter.

^c Mass of product/mass of feedstock, db.

^d S-180: treated at 180 °C, S-200: treated at 200 °C, S-220: treated at 220 °C, S-250: treated at 250 °C, S-280: treated at 280 °C.

ในปี 2014 D. Kim, K. Lee และ K.Y. Park [80] ได้ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเพื่อเปลี่ยน Anaerobically digested sludge ไปเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่สะอาด โดยทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลเป็น 180-250 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30 นาที วัตถุประสงค์ในการศึกษามีดังนี้ ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อกระบวนการกรอง (Filtration) และการกำจัดโมเลกุลของน้ำ (Dewatering) การปรับปรุงสมบัติเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจาก Anaerobically digested sludge และการกำหนดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุดของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากการศึกษาพบว่า ค่า yield ของผลิตภัณฑ์เป็น 88.7 เปอร์เซ็นต์ และ Energetic recovery efficiency เป็น 93.1 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 2.6) หลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันแล้ว อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมี จากผลของ FTIR พบว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันจะช่วยลดหมู่ฟังก์ชันที่เป็น C-O และ Aliphatic C-H แต่จะช่วยเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่เป็น Aromatic C-H (รูปที่ 2.32) ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเป็นเทคโนโลยีที่มีประโยชน์ในการปรับปรุงสมบัติของ Sewage sludge ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเชื้อเพลิงแข็งเป็นพลังงานที่สะอาด โดยการเปลี่ยนโครงสร้างทางกายภาพและทางเคมีของ Sludge

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางเคมีของ Sewage sludge และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิต่างๆ [80]

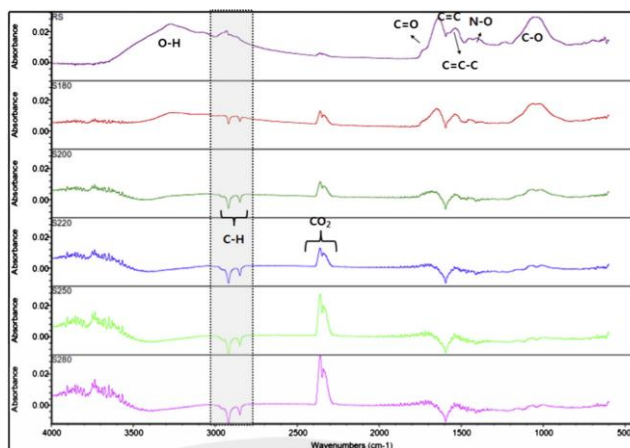
	Raw sludge	Hydrothermal carbonization ^a				
		S-180	S-200	S-220	S-250	S-280
<i>Ultimate analysis (wt%, db^b)</i>						
C	38.55	39.98	40.39	41.60	45.23	48.45
H	6.46	5.92	5.78	5.41	4.78	4.13
O	46.50	46.68	46.59	46.67	43.66	42.47
N	8.05	7.18	7.04	6.10	6.14	4.94
S	0.44	0.24	0.20	0.22	0.19	0.01
<i>Proximate analysis (wt%, db^b)</i>						
Volatile matter	66.87	62.28	61.13	57.19	50.39	47.28
Fixed carbon	7.07	8.37	9.30	9.50	10.70	12.70
Ash	26.06	29.35	29.57	33.31	38.91	40.02
Fuel ratio ^b	0.11	0.13	0.15	0.17	0.21	0.27
HHV (MJ/kg)	16.5	17.3	17.5	18.3	20.2	22.4
<i>Energy recovery</i>						
Product yield (%) ^c		93.9	92.6	88.7	83.4	80.4
Energetic recovery efficiency (%)		92.2	91.6	93.1	90.3	89.6
Energy densification		1.05	1.06	1.11	1.23	1.36

^a Dry basis.

^b Fuel ratio = fixed carbon/volatile matter.

^c Mass of product/mass of feedstock, db.

^d S-180: treated at 180 °C, S-200: treated at 200 °C, S-220: treated at 220 °C, S-250: treated at 250 °C, S-280: treated at 280 °C.



รูปที่ 2.32 กราฟ FT-IR ของ Sewage sludge และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน [80]

ในปี 2014 G. Pari, S. Darmawan และ B. Prihandoko [81] ได้ทำการสังเคราะห์ Activated carbon ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมจากมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงสุดเป็น 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ (Hydrochar) จะถูกวิเคราะห์ด้วย XRD, BET และ SEM จากการศึกษาพบว่า การใช้มันสำปะหลังเป็นวัตถุดิบตั้งต้น นั้นยากที่จะเกิดการก่อตัวเป็น Carbon sphere แต่ยังคงมีลักษณะเป็นเส้นใย เงื่อนไขที่นำไฮโดรคาร์ที่ได้จากแป้งมันสำปะหลังผสมกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 3:1 และให้อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง Activated carbon ที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลม มีพื้นที่ผิวเป็น 986 ตารางเมตรต่อกรัม (m^2/g), ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเป็น 0.57 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (cm^3/g) และปริมาณรูพรุนระดับไมโครเป็น 0.46 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (cm^3/g) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเป็น 1.6 นาโนเมตร (ตารางที่ 2.7)

ตารางที่ 2.7 ค่าพื้นที่ผิวของ Activated carbon จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน [80]

Sample	Pore Diameter (nm)	BET (m^2/g)	Micropore (m^2/g)	Total vol. (cc/g)	Micropore Vol. (cc/g)	Micropore Vol./ Vol. total (%)
AC Tf	1.66	986.2	899.1	0.57	0.46	80.70

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันแล้ว พบว่าควรจะต้องใช้อุณหภูมิอยู่ในช่วง 180-190 องศาเซลเซียส และเวลา 6-10 ชั่วโมง จึงจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area), ร้อยละของผลผลิตที่ได้ (% yield) และค่าความร้อน (Higher heating value, HHVs) ที่สูง

ในปี 2014 W. Wang, K. Zhang, Y. Yang, H. Liu, Z. Qiao และ H. Luo [82] ได้ทำการสังเคราะห์ห่ออุมิเนียมออกไซด์ที่มีรูพรุนระดับเมโซ (Mesoporous Al_2O_3) ที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีขนาด

เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่กว้าง สำหรับเป็นตัวรองรับในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ อะลูมิเนียมซัลเฟต (Aluminum sulfate) เป็นสารตั้งต้น และแอมโมเนีย (Ammonia water) เป็นตัวปรับ pH ด้วยกระบวนการตกตะกอน (Precipitation method) ที่มีการปรับปรุงโดยการใช้ ultrasonic cleaning bath เพื่อให้เกิดผลทางเคมีและทางกายภาพมากขึ้น, การเปลี่ยนวิธีการล้าง โดยการล้างด้วยเอทานอล (Anhydrous ethanol) หลังจากล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดน้ำออกจากตัวอย่าง, การเพิ่มสารลดแรงตึงผิว (CTAB) ในสารตั้งต้นเพื่อยับยั้งการก่อตัวของพันธะไฮโดรเจนระหว่างการอบ (Drying) และการเผา (Calcination) จากนั้นตัวอย่างที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย FT-IR, XRD, N_2 physisorption, TEM และ TG-DTA ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า โครงสร้างอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ได้จากการทำการทดลองดังนี้ เริ่มจากนำ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 55 กรัม ละลายในน้ำ 900 มิลลิลิตร จะได้เป็นสารละลาย $NH_3 \cdot H_2O$ ซึ่งจะถูกล้างใน ultrasonic cleaning bath ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เพื่อปรับ pH ให้ได้ 8.0 หลังจากทำปฏิกิริยาแล้วตะกอนสีขาวที่ได้จะถูกล้างด้วยน้ำจนกระทั่งตะกอนกลายเป็น SO_4^{2-} และผ่านวิธีการล้างด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นตะกอนสีขาวจะถูกล้างด้วยเอทานอลเพื่อกำจัดน้ำออก นำตะกอนสีขาวผสมกับ CTAB (2 กรัม) และเอทานอล (50 มิลลิลิตร) จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ใน muffle oven ซึ่งตัวรองรับที่ได้จากการทดลองดังกล่าว เงื่อนไข A-E-3-C-600 (ตารางที่ 2.8) จะมีค่าพื้นที่ผิวมากที่สุดเป็น 412 ตารางเมตรต่อกรัม (m^2/g), ปริมาตรของรูพรุนเป็น 2.3 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (cm^3/g) และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเป็น 19.2 นาโนเมตร และความเสถียรทางความร้อนสูง (มากกว่า 1000 องศาเซลเซียส) เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-based sulfide ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น (HDO) ของ p-cresol ซึ่งการที่ตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์มีโครงสร้างรูพรุนระดับเมโซที่ดี จะส่งผลให้ active species มีการกระจายตัวสูง และการแพร่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในรูพรุนจะเร็ว ซึ่งจะช่วยปรับปรุง HDO activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMOS/ Al_2O_3 ได้

ตารางที่ 2.8 ค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนในเงื่อนไขต่างๆ

[82]

Samples	S_{BET} (m^2/g)	V_p (mL/g)	D_p (nm)
A-W-2-600	156	0.5	3.0, 7.7
A-W-2-C-600	164	0.5	2.7, 9.5
A-E-2-600	381	1.5	2.2, 12.6
A-E-1-C-600	352	1.9	15.6
A-E-2-C-600	407	2.1	15.9
A-E-3-C-600	412	2.3	19.2
A-E-4-C-600	374	3.0	20.3
A-E-3-C-800	229	1.7	33.0
A-E-3-C-1000	149	1.1	33.2

จากตารางที่ 2.8 พบว่าเงื่อนไข NiMoS/A-E-C-3-600 จะมี HDO activity ที่สูงสุด เนื่องจากตัวรองรับ (A-E-C-3-600) มีค่าพื้นที่ผิวที่มากและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่กว้าง ซึ่งจะช่วยปรับปรุงการกระจายตัวของ active species และอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ โดยขั้นตอนการคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.9 % conversion, ผลผลิตภัณฑ์ที่ได้, อัตราส่วน HYO/DDO และอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้น [82]

Catalyst	Conv. (mol%) ^a	Product (mol%) ^b			HYD/DDO ^c	D. R. ^d (wt.%)
		MCHE	MCH	TOL		
NiMoS/A-W-2-600	47.1	2.3	58.3	39.4	1.5	44.1
NiMoS/A-E-2-600	76.3	2.0	62.9	35.1	1.8	74.1
NiMoS/A-E-3-C-600	83.8	1.3	69.2	29.5	2.4	82.2
NiMoS/A-E-3-C-800	62.7	1.1	67.1	31.8	2.1	59.9

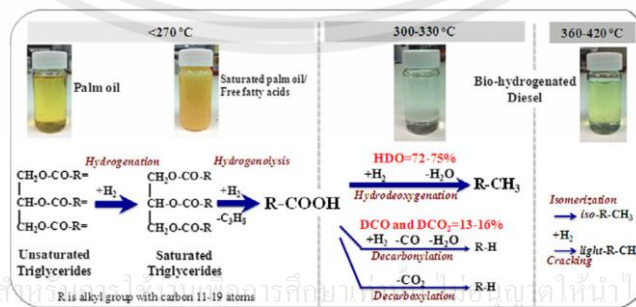
^a Conv. (mol%): p-cresol conversion (mol%).

^b MCHE: 4-methylcyclohexene, MCH: methylcyclohexane, TOL: toluene.

^c Hydrogenation route vs. direct deoxygenation products: (MCHE + MCH)/TOL.

^d Deoxygenation rate (wt.%) = $(1 - \frac{\text{oxygen content in the final organic compounds}}{\text{total oxygen content in the initial material}}) \times 100\%$.

ในปี 2014 A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong, N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul และ S. Assabumrungrat [83] ได้ใช้น้ำมันปาล์ม (Palm oil) ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติ้ง (Hydrotreating) เพื่อผลิตน้ำมันดีเซล (Bio-hydrogenated diesel, BHD) โดยทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบ continuous-flow fixed-bed (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 มิลลิเมตร, ยาว 300 มิลลิเมตร และปริมาตร 12 ลูกบาศก์เซนติเมตร) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ NiMoS₂/γ-Al₂O₃ โดยปัจจัยที่ทำการศึกษามีดังนี้ ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (270-420 องศาเซลเซียส), ความดันแก๊สไฮโดรเจน H₂ (15-80 บาร์), อัตราการไหลต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในถังปฏิกรณ์ (Liquid hourly space velocity, LHSV) (0.25-5.0 ต่อชั่วโมง (h⁻¹)) และอัตราส่วน H₂/oil (250-2000 ไม่มีหน่วย (N(cm³/cm³))) ซึ่งจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง (Conversion), yield ของผลิตภัณฑ์ และผลของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น (HDO) และ ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) เพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติ้ง จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส, ความดันที่ 30-50 บาร์, ค่า LHSV เป็น 1-2 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) และอัตราส่วน H₂/oil เป็น 750-1000 ไม่มีหน่วย (N(cm³/cm³)) เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด ซึ่งจะให้ yield ของผลิตภัณฑ์เป็น 90 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกแอลเคน (n-alkane) เป็น 95.5 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิจะส่งผลอย่างมากต่อเส้นทางของปฏิกิริยา (DCO, DCO₂, HDO, การแตก (Cracking) และ isomerization) ขณะที่ความดันสูงจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น การเพิ่มของค่า LHSV จะยับยั้งปฏิกิริยาเนื่องจากเวลาในการสัมผัสกันระหว่างสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เพียงพอในการปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ค่าอัตราส่วน H₂/oil ควรจะสูงกว่า 3-5 เท่าของข้อกำหนดตามทฤษฎี นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดแก๊สมีเทนจะส่งผลต่อการใช้ H₂ ในการทำให้เกิดแก๊สมีเทนที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูง



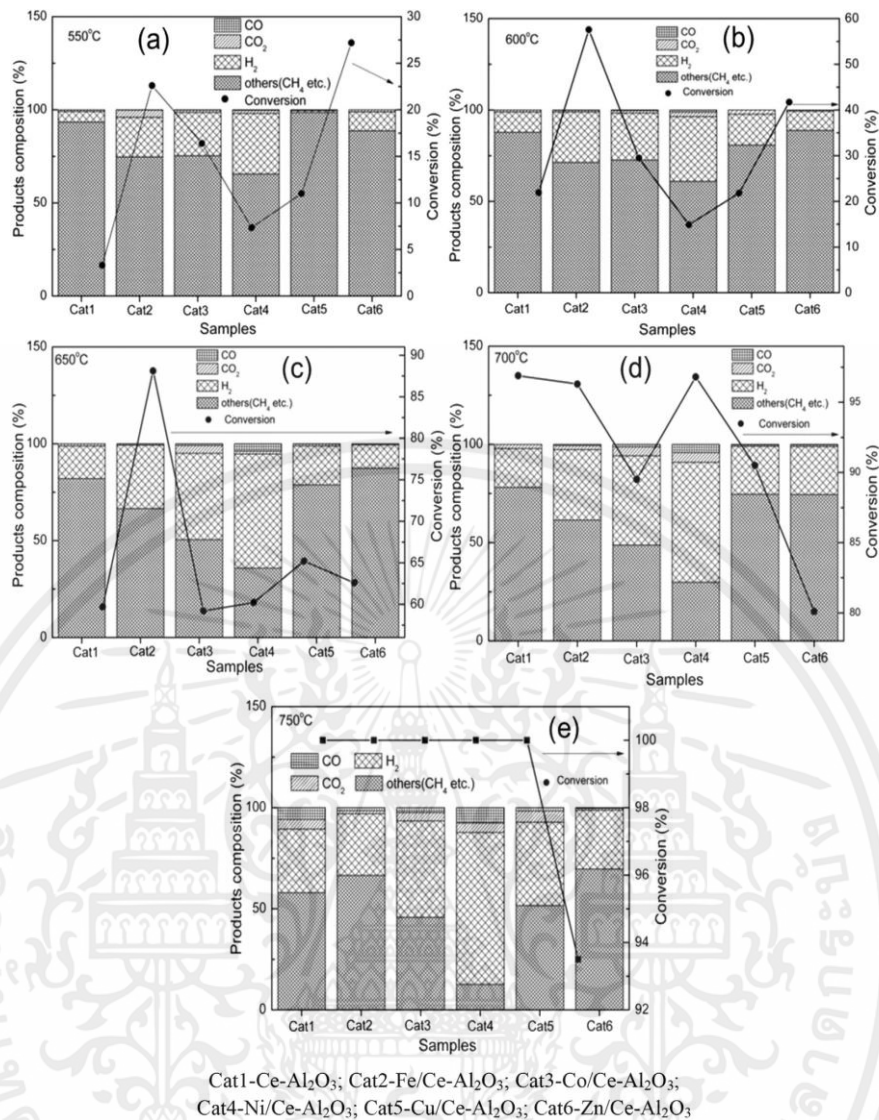
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเท่านั้น ไม่ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.33 กลไกในการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติ้งของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂/γ-Al₂O₃ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิแตกต่างกัน [83]

จากรูปที่ 2.33 ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันจะเป็นปฏิกิริยาหลัก ส่วนปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันและปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจะเกิดน้อยกว่า เริ่มจากไตรกลีเซอไรด์ที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated triglycerides) ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้เป็นไตรกลีเซอไรด์ที่อิ่มตัว (Saturated triglycerides) จากนั้นจะแยกออกเป็นกรดไขมันอิสระ (Free fatty acids) และโพรเพน (Propane) ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส กรดไขมันอิสระจะเป็นตัวหลักที่มีออกซิเจนตรงกลางซึ่งจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่เป็นกรดไขมันได้เป็นไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันนำไปสู่การกำจัดน้ำจากน้ำมันปาล์ม (12-15 โดยน้ำหนัก (wt.%) ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เป็นของเหลว) กรดไขมันอิสระบางตัวจะเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันและปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ดังนั้นจึงเกิดการปลดปล่อยออกซิเจนในรูปของน้ำ (H_2O), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ตามลำดับ นอกจากนี้ปฏิกิริยาการแตก (Cracking) และ การรวมตัว (Isomerization) ก็จะทำให้เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 360 องศาเซลเซียสขึ้นไป

ในปี 2015 Y. Jiao, J. Zhang, Y. Du, D. Sun, J. Wang, Y. Chen และ J. Lu [84] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ 2 ชนิด (Bimetallic) บนฐานรองรับด้วยกระบวนการ Incipient-wetness impregnation โดยมีตัวรองรับเป็น $Ce-Al_2O_3$ และโลหะทรานซิชันหรือตัวที่จะเคลือบบนตัวรองรับเป็นหลัก (Fe), โคบอลต์ (Co), นิกเกิล (Ni), คอปเปอร์ (Cu) และ สังกะสี (Zn) (ปริมาณเท่ากันคือ 3.0 เปอร์เซ็นต์) โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย automatic adsorption, XRD, IR, H_2 -TPR และ SEM-EDS ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้ ตัวรองรับ $Ce-Al_2O_3$ จะถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เริ่มจากผสม $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ และ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ถูกละลายในน้ำปราศจากไอออน (DI-water) ด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนมวลและการตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้โดยการเพิ่มค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ($NH_3 \cdot H_2O$ และ $(NH_4)_2CO_3$) เป็น 8.5 ตะกอนที่เตรียมได้จะนำไป Aging และอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก็จะได้เป็นตัวรองรับ $Ce-Al_2O_3$ จากนั้นทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยวิธีชุบเปียก (Impregnation) โดยสารละลายที่ใช้มีดังนี้ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเหล็ก (Fe), โคบอลต์ (Co), นิกเกิล (Ni), คอปเปอร์ (Cu) และ สังกะสี (Zn) แล้วอัดเป็นทรงกระบอกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ยาว 5 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก็จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบ Bimetallic การทำปฏิกิริยาจะใช้ fixed bed reactor ภายใต้อุณหภูมิสูง (550-750 องศาเซลเซียส), อุณหภูมิในช่วง preheating เป็น 350 องศาเซลเซียส, ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ stainless-steel tube ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 12 มิลลิเมตร, ความยาวในช่วง preheating เป็น 400 มิลลิเมตร, ความยาวในช่วงการทำปฏิกิริยาเป็น 300 นาโนเมตร, อัตราการไหลของสารตั้งต้น (n-decane, C_nH_m) และน้ำ (H_2O) เป็น 2.5 มิลลิลิตรต่อนาที (mL/min) ซึ่งจากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า Activity ในการเปลี่ยนรูปเชิงเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ bimetallic $M/Ce-Al_2O_3$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$ และ Zn) จะเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce-Al_2O_3$ ในขณะเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Bimetallic จะแสดง hydrogen selectivity ที่แตกต่างกัน เจือปนที่ดีที่สุดคือ $Ni/Ce-Al_2O_3$ เนื่องจากการทำงานร่วมกันระหว่าง Ni และ $Ce-Al_2O_3$ ค่อนข้างดีด้วยพื้นที่ผิวที่กว้างกว่าเจือปนอื่น ๆ จึงส่งผลให้มี activity ในการเปลี่ยนรูปเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า



รูปที่ 2.34 % conversion และ H₂ selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ bimetallic เปรียบเทียบกับตัวรองรับ [84]

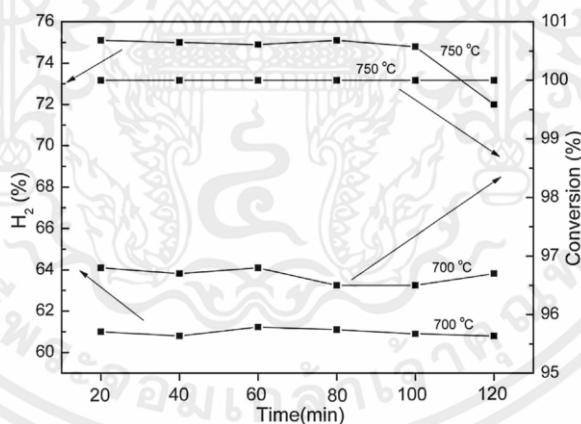
จากรูปที่ 2.34 จะพบว่า % conversion และ H₂ selectivity จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะสูงกว่าตัวรองรับ Ce-Al₂O₃ (ยกเว้น Zn ที่ต่ำกว่า) โดยค่า H₂ selectivity ของตัวรองรับ Ce-Al₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยา M/Ce-Al₂O₃ จะเพิ่มขึ้นตามการเรียงลำดับดังนี้ Zn/Ce-Al₂O₃ < Ce-Al₂O₃ < Cu/Ce-Al₂O₃ < Fe/Ce-Al₂O₃ < Co/Ce-Al₂O₃ < Ni/Ce-Al₂O₃ นอกจากนี้ ร้อยละส่วนประกอบของ CO_x (CO และ CO₂) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเช่นกัน และเงื่อนไข Ni/Ce-Al₂O₃ จะมากกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ ซึ่ง Dong *et al.* [90] และ Dou *et al.* [91] พบว่าพันธะ C-C และ C-H จะแตกง่ายในพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-Al₂O₃ ซึ่งจะช่วยในการปรับปรุงอัตราการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา (Reforming reaction) และอัตราการเกิดไฮโดรเจน ดังนั้นนิกเกิลไม่เพียงแต่จะเพิ่มอัตราการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาแต่ยังช่วยปรับปรุง H₂ selectivity ของการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาอีกด้วย

ตารางที่ 2.10 จำนวนของการทับถมคาร์บอน และค่าพื้นที่ผิว, ปริมาตรและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา [84]

Catalysts	Carbon deposition		Textural properties		
	[mg C/(g _{Cat} h)]	[mg C/g C _{Feed}]	Surface area (m ² /g)	Pore volume (mL/g)	Average pore diameter (nm)
Ce-Al ₂ O ₃	187.57	8.45	155.9 (74.8)	0.49	5.42
Fe/Ce-Al ₂ O ₃	66.43	3.24	148.7 (96.3)	0.51	6.26
Co/Ce-Al ₂ O ₃	21.97	0.99	144.5 (138.2)	0.50	5.48
Ni/Ce-Al ₂ O ₃	72.03	5.47	153.0 (92.7)	0.47	5.35
Cu/Ce-Al ₂ O ₃	71.80	2.99	145.9 (93.4)	0.53	5.78
Zn/Ce-Al ₂ O ₃	121.51	3.13	144.5 (88.3)	0.48	5.39

The numbers in the parentheses represent the surface area of used catalysts.

จากตารางที่ 2.10 จะพบว่าจำนวนการทับถมของคาร์บอน (Carbon deposition) เรียงตามลำดับดังนี้ Ce-Al₂O₃ > Ni/Ce-Al₂O₃ > Fe/Ce-Al₂O₃ > Zn/Ce-Al₂O₃ > Cu/Ce-Al₂O₃ > Co/Ce-Al₂O₃ การทับถมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะกั้นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและกีดกันการสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ซึ่งจะยับยั้งการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา (Reforming reaction) ส่วนค่าพื้นที่ผิวจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-Al₂O₃ มีพื้นที่ผิวที่สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส การมีพื้นที่ผิวที่มากของการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิสูง จะทำให้มี Activity และ ความเสถียรทางความร้อนที่ดีกว่า ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการก่อตัวของส่วนประกอบ Ni ที่ไวต่อการทำปฏิกิริยา (Active) ให้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และจะทำหน้าที่ได้ดีในการขัดขวางบริเวณที่ทำปฏิกิริยาจากการเกาะกันระหว่างกระบวนการ Sintering ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการมีพื้นที่ผิวที่มากของ Ni/Ce-Al₂O₃ จะสัมพันธ์กับการมี Catalytic activity ที่ดีกว่า



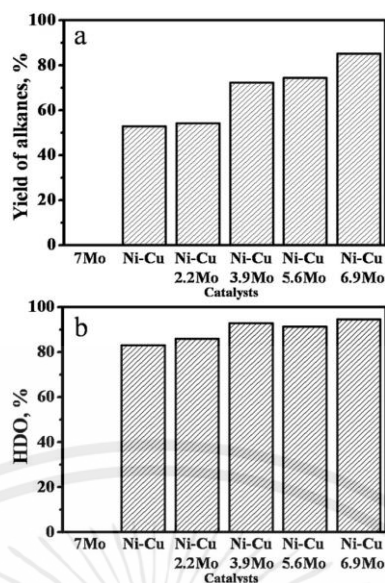
รูปที่ 2.35 ความเสถียรทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-Al₂O₃ [84]

จากรูปที่ 2.35 แสดงความเสถียรทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-Al₂O₃ (ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 และ 750 องศาเซลเซียส) จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-Al₂O₃ มีความเสถียรที่ดีในการผลิตไฮโดรเจน (Hydrogen production) และการเปลี่ยนแปลงเป็นเชื้อเพลิง (Fuel conversion) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ในเวลา 100 นาที H₂ selectivity และการเปลี่ยนแปลงเป็นเชื้อเพลิง จะมีการลดลงน้อยมากหลังจาก 100 นาที ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงไอน้ำ (Water steam reforming reaction) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงจะเป็น

ประโยชน์ในการปรับปรุงอัตราการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ผลกระทบข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาที่เกิดการแตก (Cracking reaction), isomerization และปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจน เป็นต้น ซึ่งจะง่ายต่อการเกิดเก้าถ่านในจำนวนที่มากขึ้น และการทับถมของคาร์บอนจะก่อตัวได้ง่ายในการปกคลุมบริเวณที่ง่ายต่อการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา และจะส่งผลต่อ activity

ในปี 2015 R.G. Kukushkin, O.A. Bulavchenko, V.V. Kaichev และ V.A. Yakovlev [85] ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณโมลิบดีนัม (Mo) ต่อการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลเป็นฐานในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของกรดไขมัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีดังนี้ Ni-Cu/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃, Cu-Mo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ และ Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ โดยจะมีอัตราส่วนของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัม (Ni/Mo) แตกต่างกัน ซึ่งจะถูกเตรียมและทดลองทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของ Methyl palmitate และ Ethyl caprate การทำปฏิกิริยาจะใช้ถังปฏิกรณ์แบบ Flow-type fixed-bed reactor จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน (P_{H₂}) เป็น 0.25 เมกะปาสคาล (MPa) และค่า LHSV เป็น 3 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) ผลลัพธ์หลักจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันของเอสเทอร์-แอลเคนแบบสมบูรณ์ การเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเทอร์ จะพิจารณาจากการก่อตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจเนชัน แอลดีไฮด์ และแอลกอฮอล์ จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ ที่ผ่านการรีดิวซ์ พบว่าโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมี 3 ขั้นตอนนี้ Mo⁰, Mo⁴⁺, และ Mo⁶⁺ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มของการเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของเอสเทอร์กรดไขมัน (Fatty acid ester) จะสัมพันธ์กับการเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างขั้นการเกิดออกซิเดชันที่แตกต่างกันของโมลิบดีนัม (Mo⁰, Mo⁴⁺, และ Mo⁶⁺) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ (ตารางที่ 2.12 และ 2.13) โดย Mo⁴⁺ จะช่วยกระตุ้นฐาน (Substrate) ที่เป็นออกซิเจน-สารอินทรีย์ และปรับปรุงกิจกรรมในเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ จากผล XRD และผล XPS แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการก่อตัวของสารละลายที่เป็นของแข็งของโลหะ ประกอบด้วยนิกเกิล (Ni) และคอปเปอร์ (Cu) (สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/Al₂O₃) และนิกเกิล (Ni), คอปเปอร์ (Cu), โมลิบดีนัม (Mo) (สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu-Mo/Al₂O₃) (ตารางที่ 2.14) และขั้นการทำปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันและ yield ของแอลเคน จะสัมพันธ์กับ Mo⁴⁺ จากปริมาณที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ หรืออาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัม (Mo) (จาก 0 ไปเป็น 6.9 เปอร์เซ็นต์) ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ จะเป็นการเพิ่มค่า yield ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกแอลเคน (alkane) และทำให้ขั้นการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันเพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 2.36)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.36 Yield ของแอลเคน (a) และขั้นการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน (b) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Mo/Al₂O₃, Ni-Cu /Al₂O₃, และNi-Cu-Mo/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส, P_{H₂} = 0.25 เมกกะปาสกาล (MPa) และ LHSV = 3 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) [85]

ตารางที่ 2.11 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยารีดักชัน [85]

Catalyst	Composition			S _{BET} (m ² /g)
	Ni	Cu	Mo	
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	13	5		118
Ni-Cu-2.2Mo/Al ₂ O ₃	12.4	4.8	2.2	114
Ni-Cu-3.9Mo/Al ₂ O ₃	11.7	4.5	3.9	110
Ni-Cu-5.6Mo/Al ₂ O ₃	11.3	4.3	5.6	103
Ni-Cu-6.9Mo/Al ₂ O ₃	10.1	3.8	6.9	100
Mo/Al ₂ O ₃			7	123
Cu-Mo/Al ₂ O ₃		6	10	117
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	9		11	116
Ni/Al ₂ O ₃	9.6			125

จากตารางที่ 2.11 พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ มีค่ามากที่สุด

ตารางที่ 2.12 ปริมาณที่แตกต่างกันของโมลิบดีนัม (Mo) ในชั้นพื้นผิวที่อยู่ใกล้กันของตัวเร่งปฏิกิริยา Mo/Al₂O₃, Ni-Cu /Al₂O₃, และ Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ ผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 520 องศาเซลเซียส ภายใต้การปล่อย (Flow) ด้วยแก๊สไฮโดรเจน [85]

Sample	Content of different forms of Mo (%)		
	Mo ⁰	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺
Ni-Mo	57	29	14
Ni-Cu-2.2Mo	49	14	37
Ni-Cu-3.9Mo	48	21	31
Ni-Cu-5.6Mo	39	34	27
Ni-Cu-6.9Mo	37	38	25
Cu-Mo	6	49	45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งผู้จัดทำขอสงวนสิทธิ์ในการเปลี่ยนแปลงเนื้อหา 39 ต้องอ้างอิงถึงเอกสารทุกครั้ง 27 การนำไปใช้

ตารางที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลง และการเลือกของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของ ส่วนผสมระหว่าง Ethyl caprate และ Methyl palmitate ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส, $P_{H_2} = 0.25$ เมกกะปาสกาล (MPa) และ $LHSV = 3$ ต่อชั่วโมง (h^{-1}) [85]

Catalyst	Product selectivity (%)								Conversion (%)
	Alkanes ^a	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₁₆ H ₃₄	Aldehydes ^b	Alcohols ^c	Esters ^d	
Ni-Cu	2	33	1.5	44.3	1.3	2.6	0.8	14	60
Ni-Cu-2.2Mo	1.5	33.2	1.7	48	1.3	0.2	0.6	13	63
Ni-Cu-3.9Mo	1.5	43	3.6	40	3.5	0.3	0.5	6.8	78
Ni-Cu-5.6Mo	1.2	38	5.2	43	4	0.4	0.15	7.6	81
Ni-Cu-6.9Mo	1.2	44	7	37	4.5	0.6	0.1	4.8	90
Ni-Mo	1.5	16	33	15	21	6.8	-	6.3	90
Mo	-	-	0.4	-	0.5	0.3	-	98	18

^a Alkanes: C₆H₁₄-C₈H₁₈, C₁₁H₂₄-C₁₄H₃₀.

^b Decanal, hexadecanal.

^c 1-Hexadecanol; 1-decanol.

^d "Exchange" esters: decanoic acid methyl ester, hexadecanoic acid ethyl ester.

ตารางที่ 2.14 Lattice parameters ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 520 องศาเซลเซียส และกระตุ้น (Treated) ด้วยเอทานอล [85]

Sample	Phase composition	Lattice parameter (Å)
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Ni	3.549
	Cu	3.599
Ni-Cu-2.2Mo/Al ₂ O ₃	Ni	3.556
	Cu	3.604
Ni-Cu-3.9Mo/Al ₂ O ₃	Ni	3.552
	Cu	3.606
Ni-Cu-5.6Mo/Al ₂ O ₃	MoO ₂	3.555
	Ni	3.611
	Cu	3.611
Ni-Cu-6.9Mo/Al ₂ O ₃	MoO ₂	3.558
	Ni	3.610
	Cu	3.610
Cu-Mo/Al ₂ O ₃	Cu	3.616
	Cu ₂ O	
	MoO ₂	
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Ni	3.562

^a Reference data for the lattice parameter: Ni, 3.523 Å [PDF # 040850]; Cu, 3.615 Å [PDF # 040836].

ในปี 2015 T.M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C.O. Hernández, I. Moreno, P. Jana, J.M. Coronado, D.P. Serrano และ P. Pizarro [86] ได้ทำการศึกษาผลของโลหะและตัวรองรับ ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน (Hydrodeoxygenation) ของ anisole (ประกอบด้วยหมู่ Methoxy-phenyl) ซึ่งเป็นสารประกอบน้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) จากลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) เปลี่ยนไปเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuels) มีลักษณะคล้ายกับเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียม (Petroleum) ในการทำปฏิกิริยาจะใช้ถึงปฏิกรณ์แบบ stainless steel high pressure batch ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจน 50 บาร์ โดยตัวรองรับที่ใช้มีดังนี้ hierarchical ZSM-5, ซิลิกาบริสุทธิ์ SBA-15 ที่มีโครงสร้างระดับเมโซ และ Al-SBA-15 ที่มีโครงสร้างระดับเมโซ และโลหะที่ใช้คือนิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) ผลของ H₂-TPR และ H₂ chemisorption (ตารางที่ 2.15) บ่งบอกว่าปฏิกิริยาของโลหะ (นิกเกิล (Ni) หรือ โคบอลต์ (Co)) กับตัวรองรับที่มีรูพรุน รวมทั้งการกระจายตัวค่อนข้างที่แข็งแรง เนื่องจากธรรมชาติของตัวรองรับและการมีอลูมิเนียม (Al) โดยเฉพาะโคบอลต์ (Co) จะมีปฏิกิริยาที่แข็งแรงอย่างชัดเจนเมื่ออยู่บนตัวรองรับ Al-SBA-15 และ h-ZSM-5 ดังนั้นผลการทำงานร่วมกันระหว่างตำแหน่งกรดของตัวรองรับ

และเฟสของโลหะที่ไวต่อการทำปฏิกิริยาจะสนับสนุนกันและจะช่วยเพิ่มการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของ anisole ในกรณีของตัวรองรับที่สามารถสร้างกรดได้คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฐานเป็นนิกเกิล (Ni/Al-SBA-15 และ Ni/h-ZSM-5) จะมีการเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของ anisole ที่มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่มีฐานเป็นโคบอลต์ (Co) (รูปที่ 2.37) เนื่องจากเวลาต่อมาปฏิกิริยาที่แข็งแรงของตัวรองรับที่มีโลหะโคบอลต์ (Co) จะเป็นตัวขัดขวางการทำปฏิกิริยารีดักชันของโคบอลต์ (Co) ก่อนการทำปฏิกิริยา ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลหลักในการทำให้ค่า Activity ต่ำลง (รูปที่ 2.37) ระดับของกิจกรรมในเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) จะไม่สอดคล้องกับระดับของการกระจายตัวของเฟสโลหะ (ตารางที่ 2.20 และรูปที่ 2.37) ซึ่งเป็นผลที่สัมพันธ์กับความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่สูงของอนุภาคโลหะที่มีขนาดใหญ่ รวมทั้งการปรับเปลี่ยนกิจกรรมในเชิงเร่งปฏิกิริยาภายในของตำแหน่งโลหะเมื่ออนุภาคโลหะมีการกระจายตัวที่สูงและมีปฏิกิริยาที่แข็งแรงกับตัวรองรับ ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน ปฏิกิริยาไฮโดรดีอะโรมาไทเซชัน (Hydrodearomatization) และปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) จะเกิดขึ้นอย่างมากบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/h-ZSM-5 (รูปที่ 2.38) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/h-ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพ เพื่อที่จะได้น้ำมันเชื้อเพลิงที่สูง เนื่องจากมีการปรับปรุงการกระจายตัวของอนุภาคนิกเกิลบนตัวรองรับ h-ZSM-5 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/h-ZSM-5 ยังมีปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน รวมถึง dimethyl ether ที่ได้มาจากปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) (รูปที่ 2.39 และ 2.40)

ตารางที่ 2.15 สมบัติทั่วไป ความเป็นกรดของพื้นผิว และการดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ [86]

Sample name	Metal content ^a [%]	S _{BET} ^b [m ² /g]	V _{PORE} ^c [cc/g]	D ^d [%]	Metallic surface area, S [m ² /g-M]	Metal crystallite size, d _p [nm]
h-ZSM-5	47 ^e	563	0.601	-	-	-
Ni/h-ZSM-5	4.41	469	0.545	11.9	79.7	8.5
Co/h-ZSM5	4.67	507	0.579	16.5	111.9	6
SBA-15	-	772	1.38	-	-	-
Ni/SBA-15	4.37	544	1.10	2	14	48
Co/SBA-15	4.57	534	1.10	1.8	12.7	53
Al-SBA-15	70 ^e	922	1.25	-	-	-
Ni/Al-SBA-15	4.55	697	0.82	7.6	50.4	13.3
Co/Al-SBA-15	4.55	760	0.91	8.2	55.9	12

^a Si/Al ratio from ICP analyses.

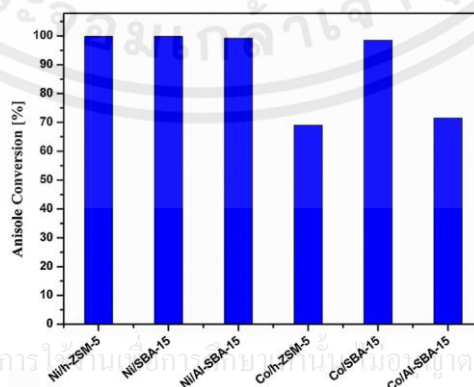
^b Actual metal content from ICP analyses.

^c Surface area determined by BET method.

^d Total pore volume measured at P/P₀ ≈ 0.98.

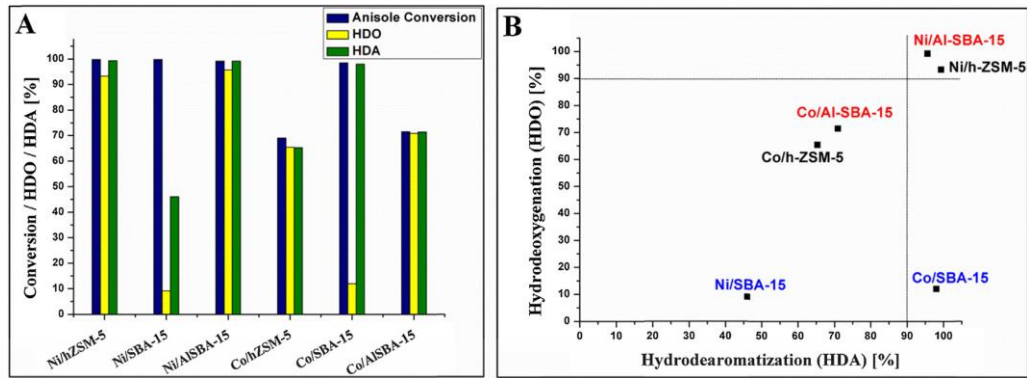
^e Metal dispersion from H₂-chemisorption method [stoichiometric factor, Ni(Co):H₂:1].

^f Metal crystallite size from H₂-chemisorption.

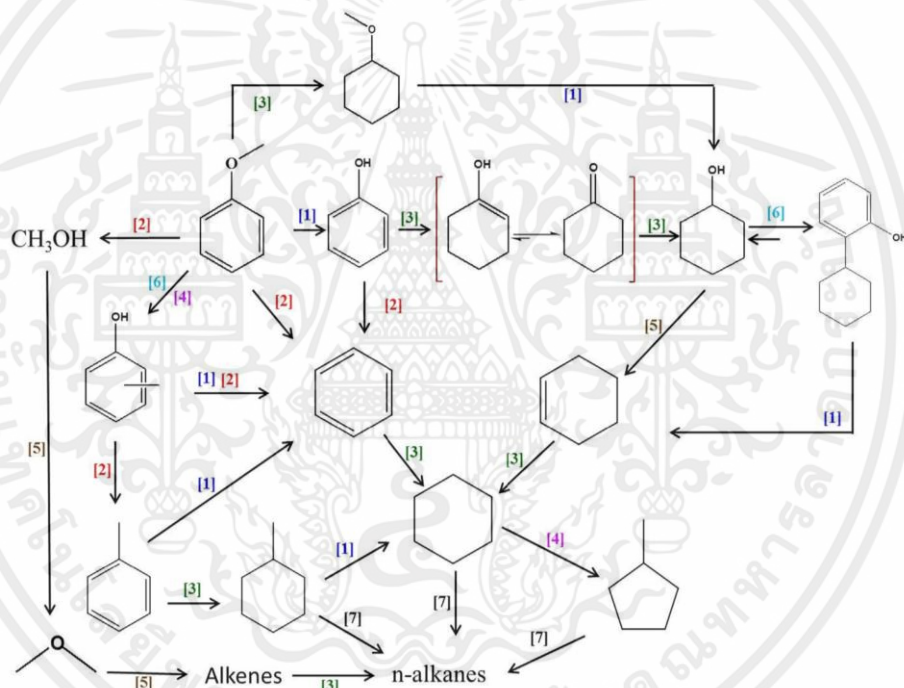


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานในการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรนำเอกสารนี้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.37 การเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของ anisole บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) [86]

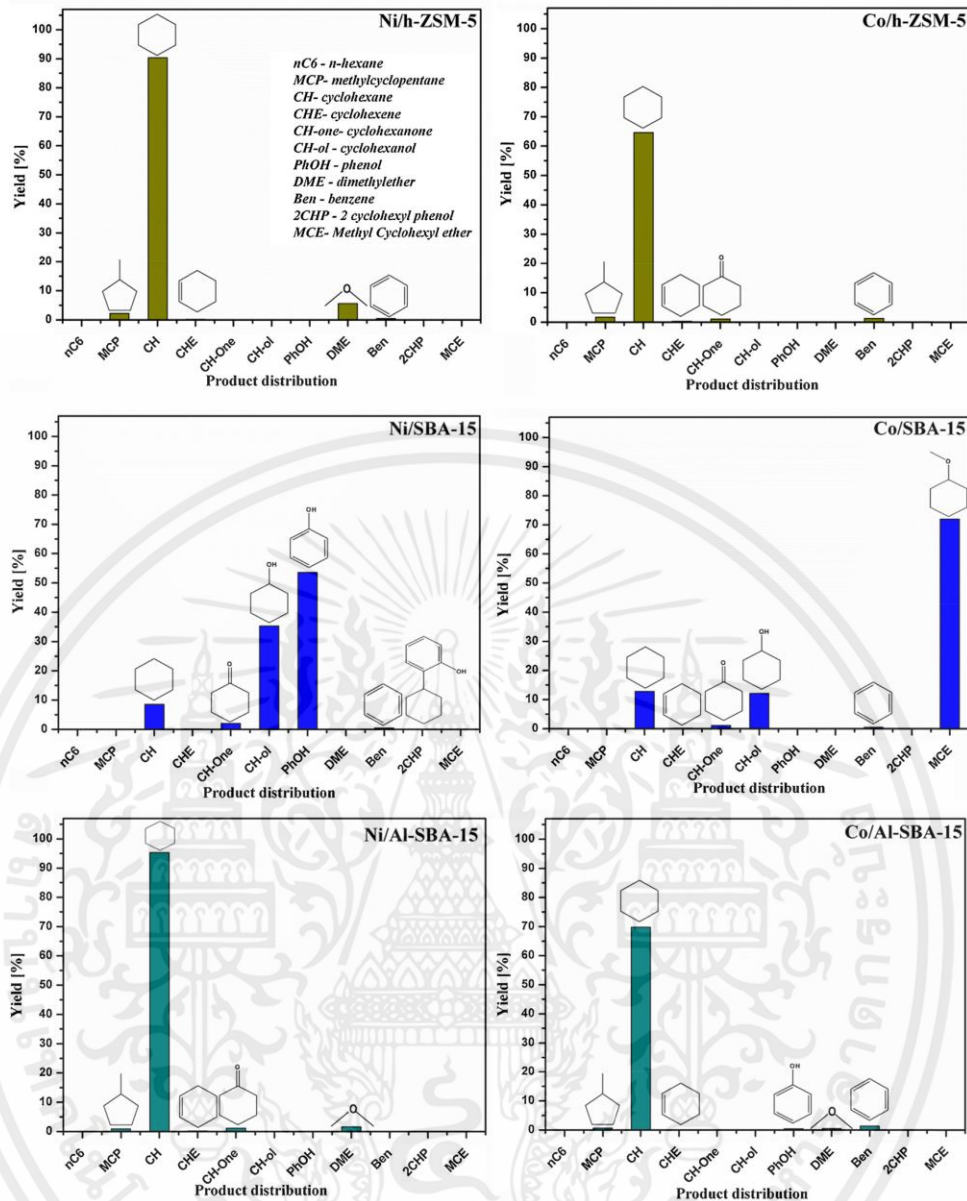


รูปที่ 2.38 (A) การเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของ anisole ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น (HDO) ปฏิกริยาไฮโดรดีอะโรมาไทเซชัน (HAD) และ (B) HDO เปรียบเทียบกับ HAD ของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ทดลอง [86]



รูปที่ 2.39 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนรูปของ anisole (1) dealkylation and demethylation, (2) direct deoxygenation, (3) hydrogenation, (4) Isomerization, (5) dehydration, (6) alkylation, (7) แอลกอฮอล์ [86]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

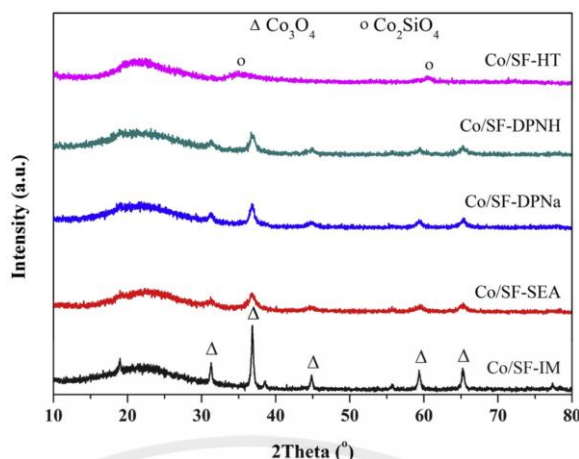


รูปที่ 2.40 การกระจายของผลิตภัณฑ์ที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) [86]

ในปี 2015 K. Klai-gaew, C. Samart, C. Chaiya, Y. Yoneyama, N. Tsubaki และ P. Reubroycharoen [14] การสังเคราะห์เส้นใยซิลิกา (Silica fiber, SF) ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol-gel) และอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning) เป็นตัวรองรับ (Supports) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับการสังเคราะห์ Fischer-Tropsch (FTS) โดยมีเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเส้นใยซิลิกา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา (Co/SF) จะถูกเตรียมด้วยกระบวนการชุบเปียก (Impregnation, IM), strong electrostatic adsorption (SEA), deposition precipitation (DP), และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (HT) การทดลองเริ่มจากเตรียมสารละลายซิลิกา (Silica sol solution) ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process) ก่อน ซึ่งส่วนผสมของสารละลายมีดังนี้ TEOS+Ethanol+DI+HCl ในอัตราส่วน 1:2:2:0.01 ตามลำดับ เมื่อเข้าสู่กระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง สารละลายซิลิกาจะถูกป้อนใส่ใน

syringe และจะมีการใช้ High voltage DC power supply ในการทำให้เกิดความต่างศักย์ในระดับ 10-20 กิโลโวลต์ เพื่อที่จะทำให้สารละลายซิลิกาออกมาเป็นเส้นใยซิลิกา (เงื่อนไขที่ดีที่สุดคือระยะห่างระหว่างหัวเข็มกับเป้ารับเป็น 15 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ จะได้เส้นใยที่ต่อเนื่อง และอยู่ในระดับไมครอน เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.83 ไมโครเมตร) จากนั้นก็นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส (Overnight) และนำไปเผา (Calcined) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเข้าสู่วิธี strong electrostatic adsorption (SEA) โดยเริ่มจากใส่น้ำปราศจากไอออน (DI-water) ลงในเส้นใยซิลิกาที่ได้ และใช้สารละลายแอมโมเนีย (28 เปอร์เซ็นต์) เติมอย่างช้าๆ เพื่อปรับ pH ให้ได้ 12 และสารละลาย $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ก็จะถูกเติมลงในส่วนผสม หลังจากนั้นของแข็งจะถูกกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่ง $\text{pH} = 7$ ส่วนกระบวนการ deposition precipitation (DP) จะเริ่มจากละลาย $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ในน้ำปราศจากไอออนและสารละลาย NaOH (1 โมลาร์ (M)) หรือสารละลายแอมโมเนีย (28 เปอร์เซ็นต์) จะถูกเติมอย่างช้าๆ เพื่อปรับ pH ให้ได้ 9 จากนั้นเติมเส้นใยซิลิกาลงในสารละลาย และ aging ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะก่อตัวเป็นของแข็งซึ่งจะถูกกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะใช้การสังเคราะห์สารละลายเหมือนกับการเตรียมสารละลายของวิธี DP โดยจะให้อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปฏิกริยาการสังเคราะห์แบบ Fischer-Tropsch (FTS) ด้วยการใช้อุปกรณ์แบบ Fixed-bed ภายใต้การให้อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส, $\text{W/F} (\text{CO} + \text{H}_2) = 5$ กรัมชั่วโมงต่อโมล (gh/mol), P (ทั้งหมด) = 1 เมกะปาสคาล (MPa), จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม, อัตราการไหลของ H_2 (80 มิลลิลิตรต่อนาที (mL/min)) ที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ก่อนทำปฏิกิริยา ซึ่งส่วนประกอบของแก๊สที่ออกมาจะถูกวิเคราะห์เครื่อง GC โดยในส่วนแรกที่เป็น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน จะวิเคราะห์ด้วย thermal conductivity detector และ คอลัมน์ที่ไวต่อถ่าน (Active charcoal column) ขณะที่ส่วนที่สองจะวิเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบา ($\text{C}_1\text{-C}_5$) ด้วย Flame ionization detector (FID) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วย N_2 adsorption, SEM, TEM, XRD, EDX, $\text{H}_2\text{-TPR}$ และ $\text{H}_2\text{-chemisorption}$ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมจะเป็นสิ่งที่สำคัญที่จะส่งผลต่อ Catalytic activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SF ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี SEA จะมี Catalytic activity ที่สูงที่สุดในการทำปฏิกิริยา FTS (ตารางที่ 2.17) โดย Catalytic activity จะมีลำดับดังนี้ $\text{SEA} > \text{DP} > \text{IM} \gg \text{HT}$ ผล XRD แสดงให้เห็นว่าอนุภาค Co_3O_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SF ที่ถูกเตรียมด้วยวิธี SEA จะมีขนาดประมาณ 9 นาโนเมตร เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมด้วยวิธี IM ที่มีขนาด 30 นาโนเมตร (ตารางที่ 2.16) ขนาดของอนุภาค Co_3O_4 จะถูกควบคุมด้วยวิธีการเตรียม ซึ่งวิธีการเตรียมที่ได้อนุภาคขนาดเล็กคือ วิธี SEA, DP และ HT ทั้งนี้การมี catalytic activity ที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SF ที่เตรียมด้วยวิธี SEA อาจจะเป็นเนื่องมาจากการที่มีอนุภาคโคบอลต์ในขนาดที่เล็กกว่าและการกระจายตัวของอนุภาคโคบอลต์ที่สูงกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.41 XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่แตกต่างกัน [14]

จากรูปที่ 2.41 ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกเงื่อนไขจะแสดงพีคที่แตกต่างกันดังนี้ 31.3° , 36.8° , 44.7° , 59.3° และ 65.2° แสดงถึง Co_3O_4 ซึ่งจะมีพีคที่ broad ที่ 22.5° แสดงถึง SiO_2 ที่เป็น amorphous ในตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (HT) จะมีพีค XRD ที่ broad กว่า บ่งบอกถึงผลึก Co_3O_4 ที่มีขนาดเล็ก และการก่อตัวของโคบอลต์ซิลิเกตที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการ SEA และ DP จะอยู่ในช่วง 9-14 นาโนเมตร (รูปที่ 2.26) ซึ่งมีขนาดเป็นแค่ครึ่งหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการ IM (30 นาโนเมตร) ขนาดผลึก Co_3O_4 ของ Co/SF-IM ใหญ่ที่สุด เนื่องมาจากปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นโลหะและเส้นใยซิลิกาในสารละลาย Co^{2+} ค่อนข้างอ่อน โคบอลต์จะจัดเรียงตัวใหม่ในระหว่างการอบ (Drying) และ เผา (Calcination) ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับ และ pH ของสารละลายก็จะส่งผลต่อขนาดของโคบอลต์ออกไซด์ด้วย

ตารางที่ 2.16 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเตรียมที่แตกต่างกัน [14]

Samples	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	Co content ^a (%wt)	Co_3O_4 crystallite size (nm)		H_2 uptake ^d ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Co dispersion ^d (%)
					XRD ^b	TEM ^c		
SF	20.8	0.022	3.18	-	-	-	-	-
Co/SF-IM	21.6	0.042	3.18	12.4	30	33	2.3	0.3
Co/SF-SEA	37.5	0.078	3.99	15.0	9	11	8.9	1.0
Co/SF-DPNa	31.0	0.046	3.99	9.9	14	18	10.2	1.2
Co/SF-DPNH	42.1	0.074	3.18	9.7	12	15	15.0	1.7
Co/SF-HT	90.4	0.137	3.19	8.0	4	6	n.d. ^e	n.d.

^a Co content was measured by the EDX technique.

^b Calculated by Scherrer formula.

^c TEM analysis of the catalysts before reduction.

^d Determined by H_2 chemisorption.

^e n.d. = not determined.

จากตารางที่ 2.16 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี IM จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวรองรับที่เป็นเส้นใยซิลิกาเล็กน้อย เนื่องมาจากการปกคลุมของ Co_3O_4 บนพื้นผิวของซิลิกา และอนุภาคโคบอลต์จะเกิดการย้ายที่หรือเกาะรวมกันได้ง่ายระหว่างการให้ความร้อน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากกระบวนการ SEA, DP และ HT จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวรองรับที่เป็นเส้นใยซิลิกาอย่างมาก และเงื่อนไขที่มีการเตรียมด้วยวิธี SEA จะมีการกระจายโลหะบนตัวรองรับสูง

ตารางที่ 2.17 ปฏิกิริยา FTS ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเตรียมที่แตกต่างกัน [14]

Catalysts	CO conv. (%)	CO ₂ selectivity (%)	Hydrocarbon distribution				C _{ole} /C _n ^a	C _{iso} /C _n ^b
			(C mol%)					
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂₊		
Co/SiO ₂	26.8	2.2	9.1	10.4	59.8	20.7	0.46	0.04
Co/SF-IM	23.4	0	5.8	6.3	71.4	16.6	0.51	0.36
Co/SF-SEA	80.4	4.2	8.0	6.9	62.6	22.5	0.17	0.15
Co/SF-DPNa	64.2	1.4	11.0	8.1	55.5	25.4	0.13	0.19
Co/SF-DPNH	65.9	1.6	11.3	8.3	56.6	23.8	0.11	0.10
Co/SF-HT	7.6	0	25.5	15.0	56.6	2.9	0.70	0.35

^a Olefin to n-paraffin ratio with chain length 2+.

^b Iso-paraffin to n-paraffin ratio with chain length 4+.

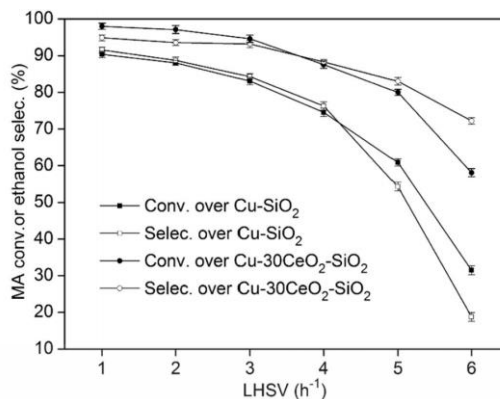
ในปี 2015 C.L. Ye, C.L. Guo, และ J.L. Zhang [87] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวรองรับ CeO₂-SiO₂ ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเป็นคอปเปอร์ (Cu) ด้วยการปรับเปลี่ยนปริมาณ CeO₂ โดยวิธี ammonia-evaporation เปรียบเทียบกับ Cu-SiO₂ จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อเปลี่ยนเมทิลแอสีเตต (Methyl acetate) ให้เป็นเอทานอล (Ethanol) โดยการเตรียมตัวรองรับมีขั้นตอนดังนี้ นำ Ce(NO₃)₃·6H₂O และ Cu(NO₃)₂·3H₂O 5.703 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน (DI-water) 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายแอมโมเนีย 25 โดยน้ำหนัก (wt.%) และปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที โดย pH เริ่มต้นของสารแขวนลอยคือ 11-12 จำนวนสารละลายซิลิกา 25 โดยน้ำหนัก (wt.%) จะถูกเติมลงบนสารแขวนลอยและปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งการทดลองที่กล่าวมาจะทำที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นสารแขวนลอยจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 363 เคลวิน (90 องศาเซลเซียส) ใน Water bath เพื่อให้ระเหยกลายเป็นแอมโมเนีย เมื่อค่า pH ของสารแขวนลอยลดลงเป็น 6-7 ก็จะสิ้นสุดกระบวนการระเหย ตะกอนจะถูกอบที่อุณหภูมิ 393 เคลวิน (120 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 723 เคลวิน (450 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกอัดเป็นเม็ดและซีฟ (Sieve) 40-60 meshes สำหรับการทำให้ปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่า Activity ของการทำปฏิกิริยา และความเสถียร ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-CeO₂-SiO₂ จะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ CeO₂ ประมาณ 30 โดยน้ำหนัก (wt.%) (การเปลี่ยนแปลงของเมทิลแอสีเตต และการเลือกของเอทานอลจะมากที่สุด รวมถึงค่า yield ของเอทานอลก็จะมากที่สุดเช่นกัน) (ตารางที่ 2.18) การเพิ่มจำนวน CeO₂ อย่างเหมาะสม ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂ จะทำให้ปฏิกิริยาระหว่าง Cu และตัวรองรับแข็งแรงขึ้น ขนาดผลึก (Crystallite size) ของ Cu ลดลง ซึ่งจะช่วยให้ปรับปรุงการกระจายตัวของ Cu และเป็นการเพิ่ม Cu⁺ บนพื้นผิว จะส่งผลให้ catalytic performance มากขึ้น

ตารางที่ 2.18 Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา [87]

Catalyst	MA conversion (%)	Ethanol selectivity (%)	Ethanol yield (%)
Cu-SiO ₂	88.0	88.7	78.1
Cu-10CeO ₂ -SiO ₂	92.4	93.2	86.1
Cu-20CeO ₂ -SiO ₂	94.7	94.2	89.2
Cu-30CeO ₂ -SiO ₂	97.1	96.3	93.5
Cu-40CeO ₂ -SiO ₂	85.0	85.3	72.5
Cu-50CeO ₂ -SiO ₂	63.8	74.2	47.3
Cu-CeO ₂	5.7	52.4	3.0

Reaction conditions: T = 523 K, P = 3.0 MPa, H₂/MA = 15 (mol/mol), LHSV = 2 h⁻¹.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของศูนย์วิจัยปิโตรเลียมประเทศไทย ซึ่งขอสงวนสิทธิ์ในชื่อและเครื่องหมายการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.42 ผล LHSV ที่ส่งผลต่อ performance ของตัวเร่งปฏิกิริยา เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 523 เคลวิน (250 องศาเซลเซียส), ความดัน 3 เมกะปาสคาล (MPa), H₂/methyl acetate เป็น 15 โมลต่อโมล (mol/mol) [87]

จากรูปที่ 2.42 ค่า LHSV จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเมทิลแอซีเตต (MA conversion) และการเลือกของเอทานอล (Ethanol selectivity) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂ เปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-30CeO₂-SiO₂ เมื่อค่า LHSV เป็น 6 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทิล แอซีเตตและการเลือกของเอทานอล จะลดลงน้อยกว่า 35 เปอร์เซ็นต์ ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-30CeO₂-SiO₂ จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทิลแอซีเตตและการเลือกของเอทานอลไม่ลดลงมาก เมื่อค่า LHSV เพิ่มขึ้นจาก 1 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) ไปเป็น 3 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทิล แอซีเตตและการเลือกของเอทานอลยังคงอยู่ในระดับค่อนข้างสูง แต่เมื่อเพิ่มค่า LHSV เป็น 6 ต่อ ชั่วโมง (h⁻¹) ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทิลแอซีเตตลดลง 58.1 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกของเอทานอลลดลง 72.2 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 2.19 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-xCeO₂-SiO₂ ที่มีปริมาณของ CeO₂ แตกต่างกัน [87]

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	D _{pore} (nm)	V _{pore} (cm ³ /g)	D ^a _{Cu} (%)	d ^b _{Cu} (nm)	R ^c _{Cu+/Cu0}
Cu-SiO ₂	316	6.9	0.54	29.8	19.2	0.42
Cu-10CeO ₂ -SiO ₂	186	9.3	0.45	38.5	16.6	0.56
Cu-30CeO ₂ -SiO ₂	164	11.0	0.43	47.4	15.7	0.72
Cu-50CeO ₂ -SiO ₂	43	15.6	0.16	25.5	24.6	0.25
Cu-CeO ₂	—	—	—	5.2	37.1	0

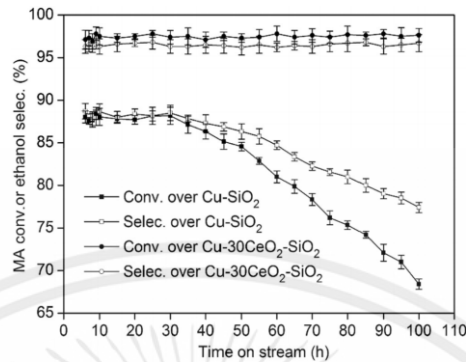
^a Cu dispersion determined by the N₂O chemisorption.

^b Obtained by the Scherrer equation from the XRD data.

^c Mole ratio of Cu⁺/Cu⁰ determined by Cu LMM XAES spectra.

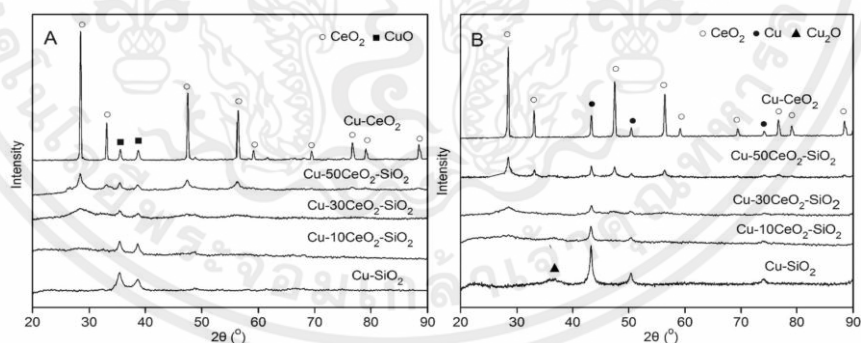
จากตารางที่ 2.19 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂ มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด (316 ตารางเมตรต่อกรัม (m²/g)) และปริมาตรรูพรุน (0.54 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม (cm³/g)) เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂ ที่มีการเติม CeO₂ ลงไป พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจะลดลง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-xCeO₂-SiO₂ เป็นวัสดุที่มีรูพรุนในระดับเมโซ (Mesoporous) ด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเป็น 6.9-15.6 นาโนเมตร ส่วนการกระจายของ Cu ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-xCeO₂-SiO₂ จะถูกวิเคราะห์ด้วย N₂O

chemisorption จะพบว่าการเพิ่มจำนวน CeO_2 ที่เหมาะสม จะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของ Cu และเงื่อนไขที่มีการกระจายตัวของ Cu สูงที่สุด (47.7 เปอร์เซ็นต์) คือตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-30CeO}_2\text{-SiO}_2$ ซึ่งจะมีค่า yield ของเอทานอลสูงที่สุด



รูปที่ 2.43 Catalytic performance ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นฟังก์ชันของเวลา เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน (250 องศาเซลเซียส), ความดัน 3 เมกกะปาสคาล (MPa), H_2 /methyl acetate เป็น 15 โมลต่อโมล (mol/mol), ค่า LHSV 2 ต่อชั่วโมง (h^{-1}) [87]

จากรูปที่ 2.43 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO_2 หลังจาก 100 ชั่วโมง จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทิลแอสีเตตและการเลือกของเอทานอลลดลงประมาณ 68 เปอร์เซ็นต์ และ 78 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-30CeO}_2\text{-SiO}_2$ ยังคงมี Activity ของการทำปฏิกิริยาที่สูง ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มจำนวน CeO_2 ที่เหมาะสม จะช่วยเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO_2

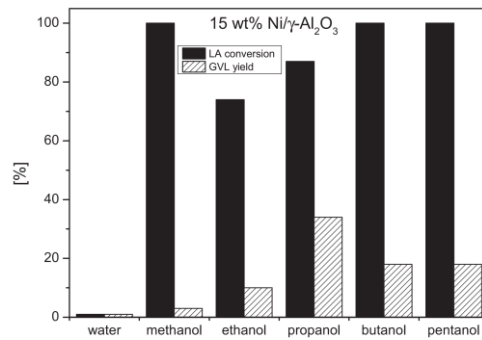


รูปที่ 2.44 ผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผา (Calcined) (A) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์ (Reduced) (B) [87]

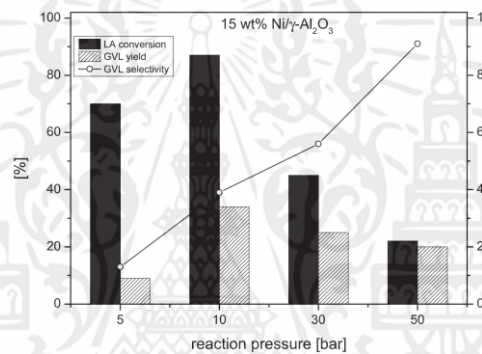
จากรูปที่ 2.44A พิกที่ตำแหน่ง 35.5° และ 38.7° แสดงถึงระนาบ (002) และ (111) ของ CuO เมื่อเพิ่มปริมาณ CeO_2 อย่างต่อเนื่อง จะเกิดพีคการเลี้ยวเบนใหม่ที่ตำแหน่ง 28.5° , 33.1° , 47.5° และ 56.3° แสดงถึง CeO_2 ซึ่งจะเป็นพีคที่แข็งแรงและแหลมกว่า ในทางตรงข้ามกัน พีค CuO ในตอนแรกจะมีความเข้มพีคที่ต่ำ และต่อมาความเข้มพีคจะสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-30CeO}_2\text{-SiO}_2$

SiO₂ จะมีพีค CuO ที่มีความเข้มต่ำที่สุด แสดงให้เห็นว่า Cu มีการกระจายตัวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ N₂O chemisorption รูปที่ 2.44B พีคที่ตำแหน่ง 43.5°, 50.4° และ 74.1° แสดงถึงระนาบ (111), (200) และ (220) ของ Cu⁰ พีค Cu⁰ จะมีความเข้มพีคที่ต่ำกว่าด้วยการเพิ่มจำนวน Ce ให้เหมาะสม อย่างไรก็ตามปริมาณ Ce ที่มากจะทำให้พีคของ Cu⁰ มีความเข้มพีคที่สูงและแหลม พีค Cu⁰ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-30CeO₂-SiO₂ จะมีความเข้มพีคต่ำที่สุดและผลึก Cu จะมีขนาดเล็กที่สุด (15.7 นาโนเมตร) หรืออาจจะพูดได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-30CeO₂-SiO₂ มีการกระจายตัวของ Active species ที่ดีกว่าเงื่อนไขอื่นๆ นอกจากนี้พีคที่ 36.6° แสดงถึงพีค Cu₂O สังเกตได้จากเงื่อนไขของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂ ที่ถูกรีดิวซ์ ในทางกลับกันพีค Cu₂O จะไม่ปรากฏในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-xCeO₂-SiO₂ และ Cu-CeO₂ ซึ่งหมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-xCeO₂-SiO₂ จะมีปริมาณ Cu₂O น้อยกว่าหรือมีการกระจายตัวที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-SiO₂

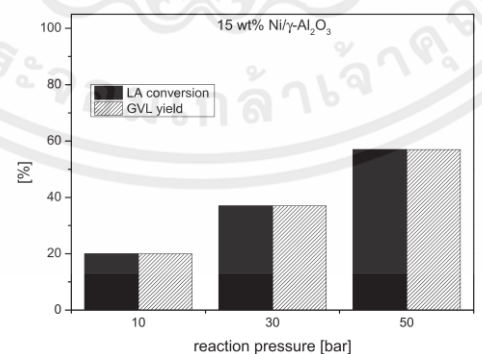
ในปี 2015 K. Hengst, M. Schubert, H.W.P. Carvalho, C. Lu, W. Kleista และ J.D. Grunwaldt [88] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ สำหรับใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิก (Levulinic acid, LA) ไปเป็นแกมมา-วาเลโรแลคโตน (γ -valerolactone, γ VL) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมด้วยวิธีดังนี้ wet impregnation (WI), incipient wetness impregnation (IWI), precipitation (P) และ flame spray pyrolysis (FS) ซึ่งจะศึกษาผลของตัวทำละลาย (Solvent) ที่แตกต่างกันด้วยคือ น้ำและแอลกอฮอล์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 15 โดยน้ำหนัก (wt.%) สำหรับกระบวนการ IWI เมื่อใช้ตัวทำละลายที่เป็น 2-propanol จะให้ yield ของ GVL ที่สูงที่สุด (34 เปอร์เซ็นต์ ที่การเปลี่ยนแปลง LA เป็น 87 เปอร์เซ็นต์) (รูปที่ 2.45) เนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่สอดคล้องกับ levulinic acid esters จะทำให้การเลือกของ GVL (GVL selectivity) ค่อนข้างต่ำ (40 เปอร์เซ็นต์) ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจน (H₂) 10 บาร์ (รูปที่ 2.46) การเพิ่มความดัน H₂ จะทำให้การเปลี่ยนแปลง LA (LA conversion) และ yield ของ GVL ลดลง แต่การเลือกของ GVL จะเพิ่มขึ้น (91 เปอร์เซ็นต์ ที่ความดัน 50 บาร์) การใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะทำให้การเลือกของ GVL เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ แม้ว่าจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงก็ตาม เงื่อนไขที่ดีที่สุดคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส (รูปที่ 2.48) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (รูปที่ 2.50), ความดัน H₂ 50 บาร์ (รูปที่ 2.47), จำนวนโมลของนิกเกิลต่อจำนวนโมลของกรดลิวลินิก ($n_{Ni}:n_{LA}$) เป็น 0.3 (3 mol% Ni) (รูปที่ 2.49) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยารีดักชันเป็น 600 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ค่า yield ของ GVL เป็น 92 เปอร์เซ็นต์ กิจกรรมในเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) ของการสังเคราะห์ GVL จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอย่างมาก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ผ่านกระบวนการ wet impregnation จะมีค่า Catalytic activity สูงที่สุด (yield ของ GVL เป็น 92 เปอร์เซ็นต์) (รูปที่ 2.51) เมื่อเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี flame spray pyrolysis (FS) และ precipitation (P) แสดงให้เห็นว่า Catalytic activity แตกต่างกันเนื่องจากขนาดของอนุภาคนิกเกิลที่ต่างกัน และการรวมตัวของนิกเกิลข้างในแลตทิซ วิธี flame spray pyrolysis ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากนิกเกิลที่เป็นเศษเล็กน้อยจะก่อตัวข้างในแลตทิซของตัวรองรับ ในทางตรงข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี wet impregnation จะมีทั้งส่วนที่เป็นอนุภาคขนาดเล็กและอนุภาคขนาดใหญ่ (ตารางที่ 2.20) ดังนั้นอนุภาคนิกเกิลที่มีขนาดเล็กจะเป็นประโยชน์ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิก (LA) ไปเป็นแกมมา-วาเลโรแลคโตน (GVL)



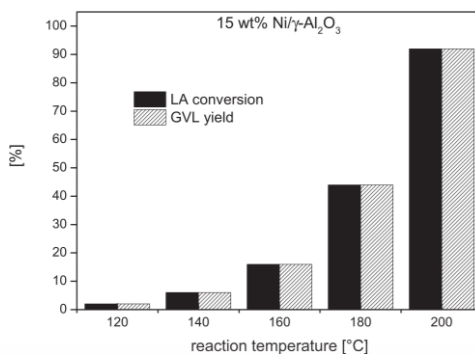
รูปที่ 2.45 การเปลี่ยนแปลง La และ yield ของ GVL โดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ผ่านกระบวนการ incipient wetness impregnation (IWI) ที่ความดัน H₂ 10 บาร์, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง, n_{Ni}:n_{LA} เป็น 0.3 และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.1 กรัม [88]



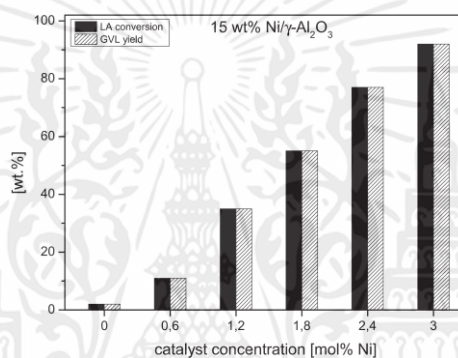
รูปที่ 2.46 การปรับเปลี่ยนความดัน H₂ โดยใช้ propanol เป็นตัวทำละลาย ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ผ่านกระบวนการ incipient wetness impregnation (IWI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง, n_{Ni}:n_{LA} เป็น 0.3 และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.1 กรัม [88]



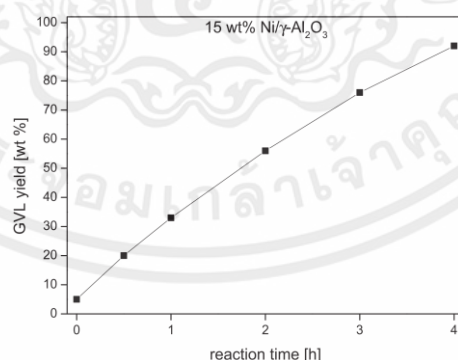
รูปที่ 2.47 การปรับเปลี่ยนความดัน H₂ โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง, n_{Ni}:n_{LA} เป็น 0.3 และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.1 กรัม [88]



รูปที่ 2.48 การปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 4 ชั่วโมง, n_{Ni}:n_{LA} เป็น 0.3, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัม และความดัน H₂ 50 บาร์ [88]



รูปที่ 2.49 การปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ความดัน H₂ 50 บาร์ และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 10 กรัม [88]



รูปที่ 2.50 การปรับเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ผ่านกระบวนการ wetness impregnation (WI) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส, n_{Ni}:n_{LA} เป็น 0.03, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัม และความดัน H₂ 50 บาร์ [88]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับอาจารย์ผู้สอนเท่านั้น ไม่สามารถนำออกไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.20 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วย ICP-OES, BET surface area TPR และ XRD [88]

Catalyst	Ni content (wt.%)	Specific surface area (m ² /g)	Reduction peak maximum (°C)	Crystal phase (XRD) ^f	Particle size (nm) ^d
Ni/Al ₂ O ₃ -wi ^a	14.0	96	380 and 700	Ni	50
Ni/Al ₂ O ₃ -p ^a	14.0	122	380 and 700	Ni	50
Ni/Al ₂ O ₃ -fsp ^a	13.4	31	800	no Ni	- ^c
Ni/Al ₂ O ₃ -twi ^b	14.8	98	530	Ni, NiO	7 (NiO)

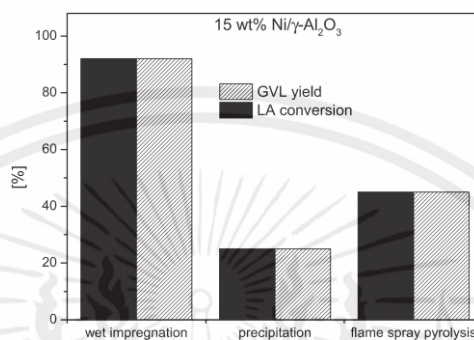
^a Reduction at 600 °C.

^b Reduction at 450 °C.

^c After reduction.

^d Estimated with Scherrer equation.

^e No metallic Ni phase.



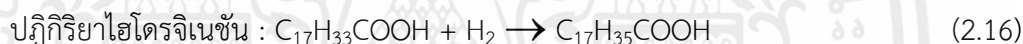
รูปที่ 2.51 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง, $n_{Ni}:n_{LA}$ เป็น 0.3, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัม และความดัน H₂ 50 บาร์ [88]

ในปี 2015 R. Kaewmeesri, A. Srifa, V. Itthibenchapong และ K. Faungnawakij [1] ได้ทำการสังเคราะห์น้ำมันดีเซล (Green diesel) จากไขมันไก่ที่ทิ้งแล้ว (Waste chicken fat) มีความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระสูง (Free fatty acids, FFAs) ด้วยปฏิกิริยาดีออกซิเจนชัน (Deoxygenation) ซึ่งเป็นที่รู้จักในรูปของเทคโนโลยี biohydrogenated diesel (BHD) โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาในครั้งนี้ ผลของปริมาณน้ำ (0-4 โดยน้ำหนัก (wt.%) และกรดไขมันอิสระในไขมันไก่ (6-12 โดยน้ำหนัก (wt.%) ต่อการเปลี่ยนแปลง (Conversion), yield ที่ได้จากการบวนการ BHD และการกระจายผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว/แก๊ส ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/γ-Al₂O₃ ในถังปฏิกรณ์แบบ Trickle-bed (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร, ยาว 50 มิลลิเมตร และปริมาตร 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร) ที่อุณหภูมิปฏิกิริยาเป็น 330 องศาเซลเซียส โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 8.5 กรัม, H₂ flow rate เป็น 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (cm³ min⁻¹) ที่ความดัน 10 บาร์ อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นจาก 30 ไปเป็น 500 องศาเซลเซียส (3 องศาเซลเซียสต่อนาที (°C min⁻¹)) คงไว้ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนที่จะลดอุณหภูมิลงเป็น 330 องศาเซลเซียส ถึงปฏิกรณ์จะถูกกดดันด้วยอัตราส่วน H₂/fat เป็น 1000 ไม่มีหน่วย (cm³ cm⁻³) ที่ความดัน 50 บาร์ อัตราการไหลต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในถังปฏิกรณ์ (Liquid hourly space velocity, LHSV) เป็น 0.5-2.0 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ผลผลิตที่ได้จากการบวนการ BHD (จากไขมันไก่) นั้นจะสูง โดยใช้ปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/γ-Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และกรดไขมันอิสระในไขมันไก่เป็น 12 โดยน้ำหนัก (wt.%) (รูปที่ 2.54) ดังนั้นปฏิกิริยาหลักคือดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) ในทางกลับกันปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันจะเกิดขึ้นน้อย (รูปที่ 2.53) ที่ปริมาณน้ำ (4 โดยน้ำหนัก (wt.%) ใน

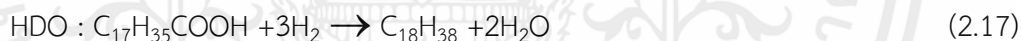
การป้อน (Feed) จะช่วยเพิ่ม yield ของ BHD product ประมาณ 20 โดยน้ำหนัก (wt.%) (ตารางที่ 2.22 และรูปที่ 2.53) เนื่องจากการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) และ/หรือปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ นั่นคือน้ำจะเร่งการแตกของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในกรดไขมันอิสระนอกจากนั้นปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูงในการป้อนจะช่วยปรับปรุงการเลือก (Selectivity) ของ DCO/DCO₂ และ yield ของ BHD โดยรวมจะมากขึ้น ผลผลิต เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และโพรเพนจะไม่มีในแก๊สที่ไหลออกผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นแก๊สคือ แก๊สมีเทน (CH₄) ส่วนมากและแก๊สอีเทน (C₂H₆) ส่วนน้อย จะถูกพบเป็นผลผลิตที่เป็นแก๊สแรกๆ จากกระบวนการทำให้เกิดแก๊สมีเทน (Methanation) ซึ่งเป็นผลมาจาก CO/CO₂ และการแตกของโพรเพน (C₃H₈) ระหว่างกระบวนการทำปฏิกิริยา การเพิ่มขึ้นของ LHSV จะลด yield ของ BHD เนื่องจากเวลาในการสัมผัสกันระหว่างสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เพียงพอในการปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นค่า LHSV ที่ให้ค่า product yield สูงที่สุด (82 เปอร์เซ็นต์) คือ 0.5 ต่อชั่วโมง (h⁻¹) (รูปที่ 2.55) ทั้งนี้ไขมันไก่ที่ทิ้งแล้วจากอุตสาหกรรมอาหาร จะมีความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำสูงสามารถใช้เป็นวัตถุดิบราคาต่ำในการผลิตน้ำมันดีเซลทดแทนโดยไม่ต้องใช้เครื่องมือในการ pretreatment

ปฏิกิริยาต่างๆที่เกิดในกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซล (Biohydrogenated diesel, BHD) ตามลำดับ ดังนี้

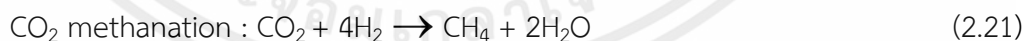
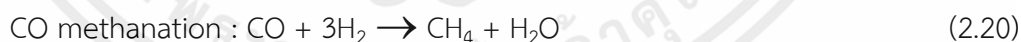
- ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ของกรดโอเลอิก (Oleic acid) ไปเป็นกรดสเตียริก (Stearic acid)



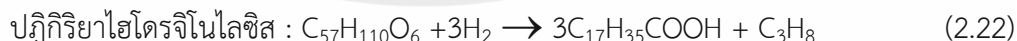
- ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO), ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation, DCO), และปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชัน (Deoxygenation, DCO₂)



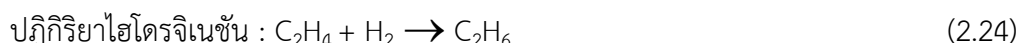
- กระบวนการทำให้เกิดแก๊สมีเทน (Methanation, CH₄) ซึ่งเป็นผลมาจาก คาร์บอนมอนอกไซด์/คาร์บอนไดออกไซด์ (CO/CO₂)



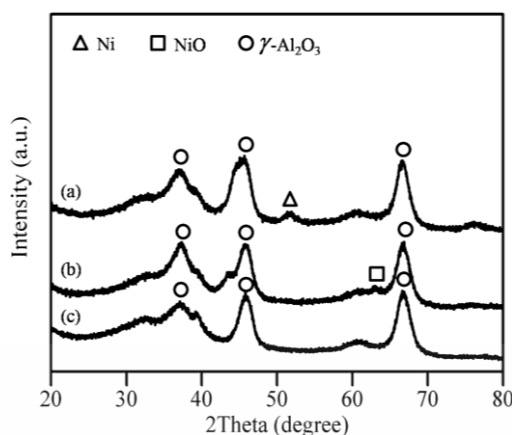
- ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis)



- การแตก (Cracking)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.52 ผล XRD ของ (a) Ni/γ-Al₂O₃ หลังจากผ่านการรีดิวซ์, (b) Ni/γ-Al₂O₃ ก่อนการรีดิวซ์ และตัวรองรับ γ-Al₂O₃ [1]

จากรูปที่ 2.52 ผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) ที่ผ่านการรีดิวซ์ จะมีพีคของ γ-Al₂O₃ และ Ni ซึ่งถูกรีดิวซ์จากเฟส NiO พีค Ni ที่เป็นเฟสโลหะ จะพบที่ 53° และมีขนาดผลึก (Crystalline size) เป็น 8.4 นาโนเมตร

จากตารางที่ 2.21 จะพบว่าค่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับ γ-Al₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/γ-Al₂O₃ เป็น 201 และ 173 ตารางเมตรต่อกรัม (m² g⁻¹) ตามลำดับ การลดลงของพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนประมาณ 13-14 เปอร์เซ็นต์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่โหลด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับ γ-Al₂O₃

ตารางที่ 2.21 ค่าพื้นที่ผิว, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ [1]

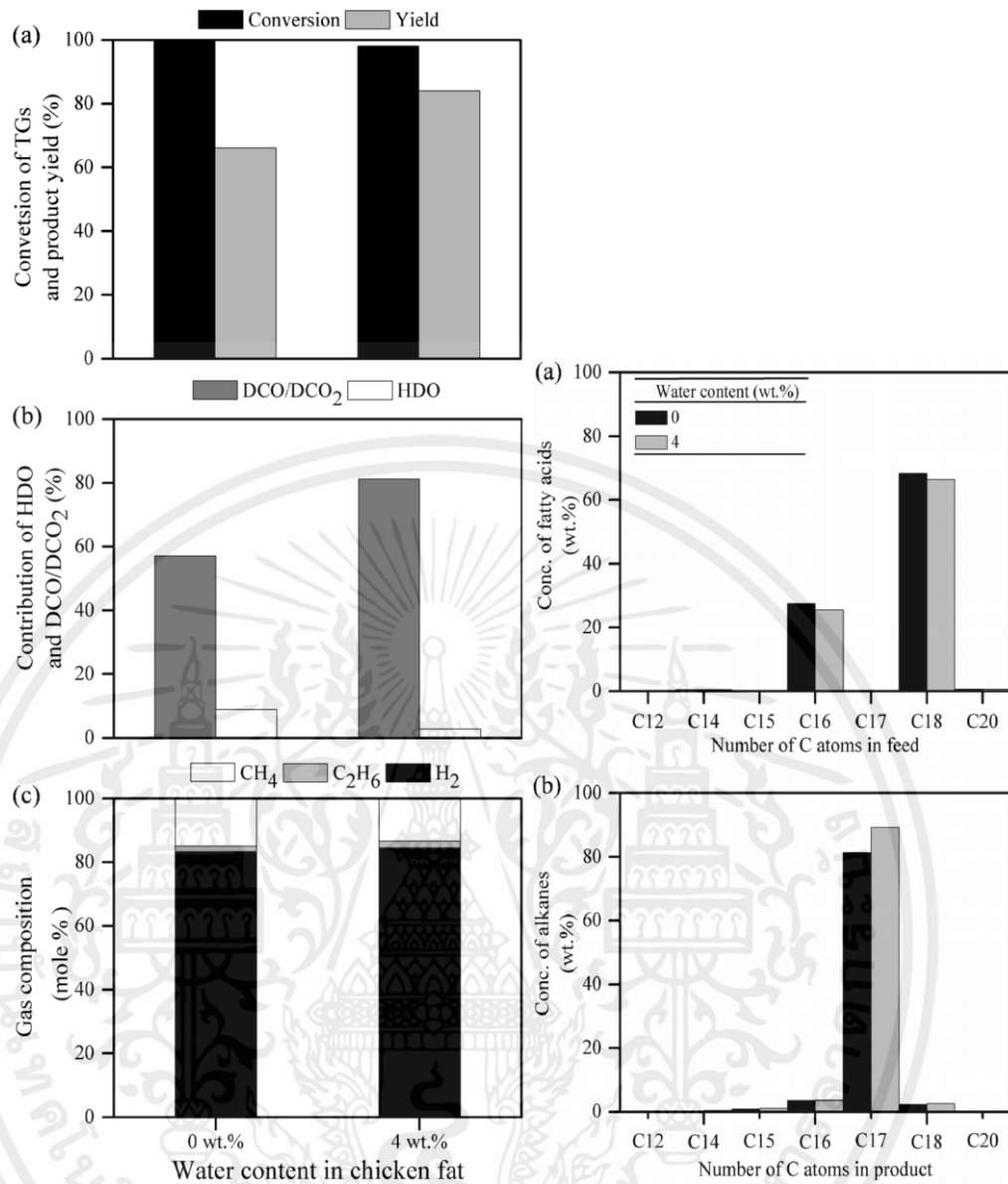
catalyst	surface area (m ² g ⁻¹)	pore volume (cm ³ g ⁻¹)	pore diameter (nm)
γ-Al ₂ O ₃	201	0.550	7.53
Ni/γ-Al ₂ O ₃	173	0.480	7.52

ตารางที่ 2.22 ผลของปริมาณน้ำระหว่างปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้นของกรดเลโนอิก [1]

feed	conversion (%)	yield (%)	HDO (%)	DCO/DCO ₂ (%)	liquid composition (mole %)						gas composition (mole %)			
					n-C ₁₈	n-C ₁₇	n-C ₁₆	n-C ₁₅	n-C ₁₄ -n-C ₈	others	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
water free	100	71.6	1.9	69.8	2.3	81.3	3.5	0.9	0.6	11.4	86.4	13.6	0.0	0.0
4 wt % water	100	74.9	1.9	72.9	2.6	89.3	3.6	1.2	0.9	2.4	78.8	21.1	0.1	0.0

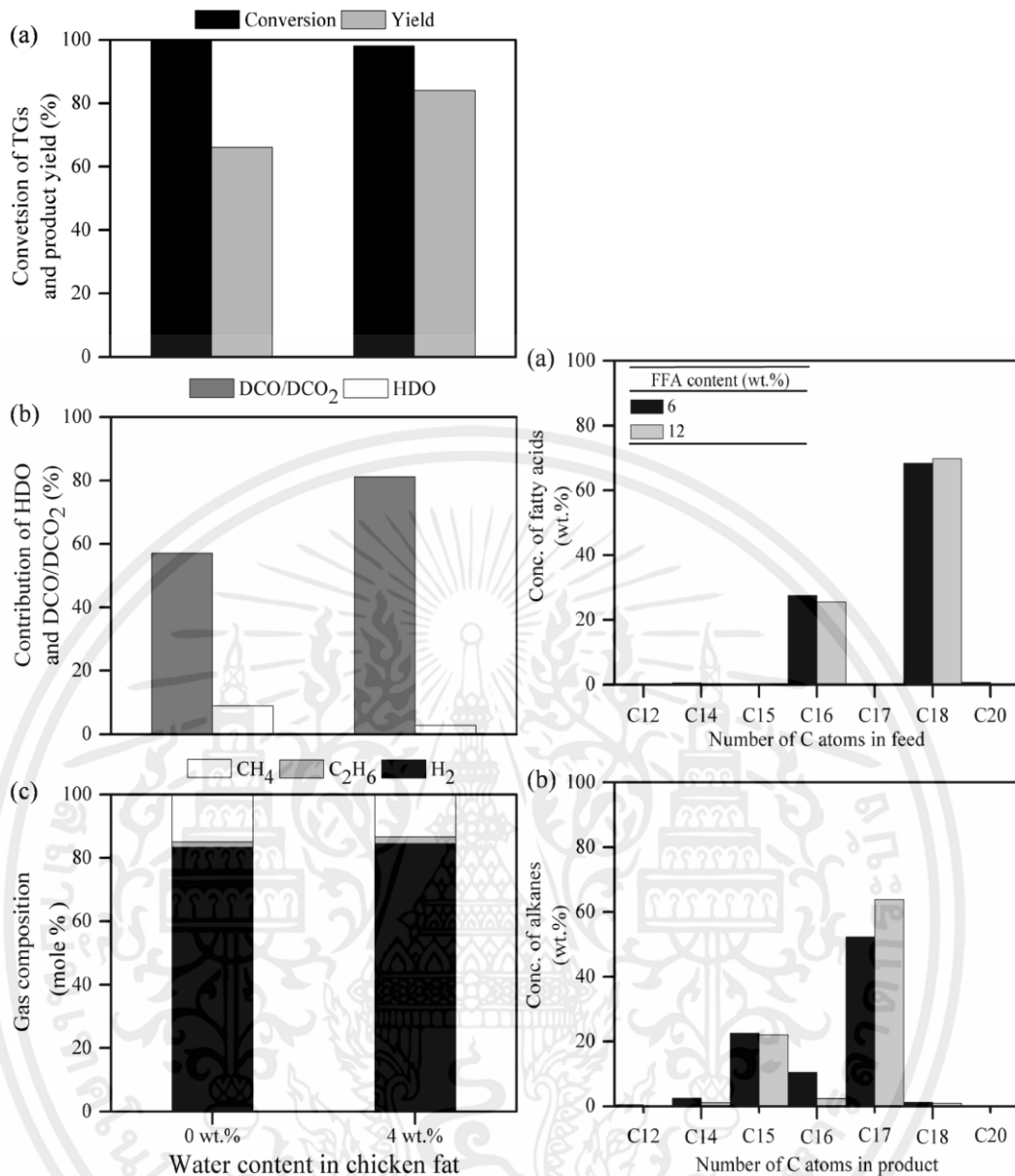
All experiments were performed at a temperature of 330 °C, an H₂ pressure of 50 bar, an LHSV of 2.0 h⁻¹, and an H₂/oleic acid ratio of 1000 (cm³ cm⁻³).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



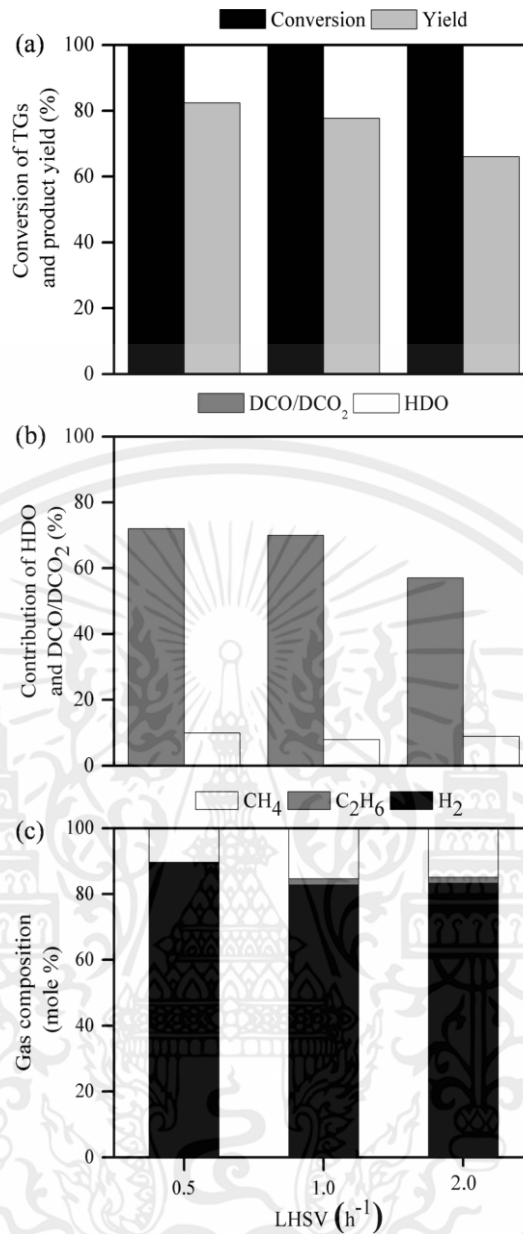
รูปที่ 2.53 ผลของปริมาณน้ำระหว่างการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชันของไขมันไก่ (ปฏิกิริยาจะทำที่ อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส, ความดัน H₂ 50 บาร์ และอัตราส่วน H₂ ต่อไขมันเป็น 1000 ไม่มีหน่วย (cm³ cm⁻³)) [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.54 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระระหว่างการทำปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้นของไขมันไก่ (ปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส, ความดัน H₂ 50 บาร์ และอัตราส่วน H₂ ต่อไขมันเป็น 1000 ไม่มีหน่วย (cm³ cm⁻³)) [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

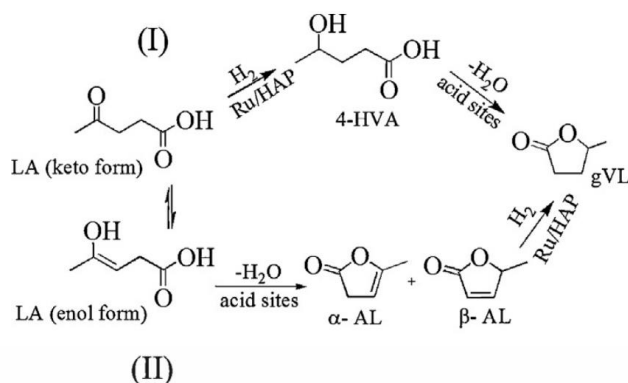


รูปที่ 2.55 ผลของ LHSV ระหว่างปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นของไขมันไก่ (ปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส, ความดัน H₂ 50 บาร์ และอัตราส่วน H₂ ต่อไขมันเป็น 1000 ไม่มีหน่วย (cm³ cm⁻³)) [1]

ในปี 2016 M. Sudhakar, V.V. Kumar, G. Naresh, M.L. Kantam, S.K. Bhargava และ A. Venugopal [89] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับเปลี่ยนโลหะ (รูทีเลียม (Ru), แพลทินัม (Pt), พาลาเดียม (Pd), คอปเปอร์ (Cu) และนิกเกิล (Ni)) โดยมีตัวรองรับเป็นไฮดรอกซีแอพาไทต์ (Ca₅(PO₄)₃(OH), HAP) สำหรับทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ซึ่งมีสารตั้งต้นคือ กรดลิวลินิก (Levulinic acid, LA) ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ เริ่มจากการเตรียมตัวรองรับ HAP จาก โดยเตรียมสารละลายแคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต (Calcium nitrate tetrahydrate) 0.326 โมล ในน้ำ 200 มิลลิลิตร แล้วปรับ pH ให้ได้ 11-12 ด้วยสารละลายแอมโมเนียที่มีความเข้มข้น (25 เปอร์เซ็นต์) จากนั้นทำให้เจือจางมีปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร และ

เตรียมสารละลายไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Diammonium hydrogen phosphate) 0.318 โมล ในน้ำ 300 มิลลิลิตร แล้วปรับ pH ให้ได้ 11-12 ด้วยสารละลายแอมโมเนียที่มีความเข้มข้น (25 เปอร์เซ็นต์) จากนั้นทำให้เจือจางมีปริมาตรเป็น 600 มิลลิลิตร แล้วนำไปปั่นกวนโดยมีการหยุดสารละลายฟอสเฟตลงในสารละลายเกลือแคลเซียมเป็นเวลา 2 ชั่วโมงต่อ 1 ครั้ง จากนั้นจะได้ตะกอนสีขาวซึ่งจะถูกนำไปปั่นกวนและอบเป็นเวลา 30 นาที ตะกอนจะถูกล้าง กรองและอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (Overnight) จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงก็จะได้เป็นตัวรองรับ HAP แล้วทำการเคลือบโลหะด้วยวิธี wet impregnation และมีการสังเคราะห์ตัวรองรับ SO_4^{2-} -HAP เปรียบเทียบกับตัวรองรับ HAP โดยการเตรียมเริ่มจากจุ่ม HAP ประมาณ 0.95 กรัม ในกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) 0.5 M 30 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งน้ำส่วนเกินจะเกิดการระเหยบน water bath และตัวอย่างที่ได้จะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก็จะได้ตัวรองรับ SO_4^{2-} -HAP จากนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยตั้งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นแบบ Fixed-bed down flow quartz tubular (เส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร, ความยาว 450 มิลลิเมตร) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประมาณ 0.250 กรัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องทำการรีดิวซ์ในบรรยากาศไฮโดรเจน (H_2) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อนการทำปฏิกิริยา จากนั้นกรดลิวอลินิกที่ประกอบด้วยน้ำ (และที่ประกอบด้วย CH_3OH และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) จะถูกปล่อย (feed) ด้วยอัตราการไหลเป็น 1 หรือ 2 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง (mLh^{-1}) ตามด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ที่อัตราการไหลเป็น 20 มิลลิลิตรต่อนาที (mLmin^{-1}) และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 275-425 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/HAP จะมีค่า TOF (Turnover frequency) ของแกมมา-วาเลโรแลคโตน (γ -valerolactone, gVL) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอื่นๆ (ตารางที่ 2.23) ผลึกภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของกรดลิวอลินิก เช่น Angelica lactones (ทั้ง α - และ β -AL) จะก่อตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pd, Ni และ Cu/HAP (ตารางที่ 2.23) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/HAP จะมีค่า yield ของแกมมา-วาเลโรแลคโตนในน้ำดีกว่า CH_3OH และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ตารางที่ 2.24 และ 2.26) และมีค่า activity ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆแม้ว่าการกระจายตัวของ Ru จะต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/HAP และ Pd/HAP (รูปที่ 2.18) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง ค่า yield ของแกมมา-วาเลโรแลคโตนจะลดลงเล็กน้อย เนื่องจากการก่อตัวของ angelica lactones (ตารางที่ 2.25) ไฮดรอกซีแอปอาไทด์เป็นตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับโลหะ Ru ในการเลือกทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวอลินิกไปเป็นแกมมา-วาเลโรแลคโตน เนื่องจาก SO_4^{2-} -HAP ที่เป็นตัวรองรับให้กับ Ru จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงกรดลิวอลินิก (LA conversion) ที่ต่ำกว่าด้วยการเลือกปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกรดลิวอลินิกไปเป็น α -angelica lactones สูง และกิจกรรมของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation activity) ของ Ru จะลดลงขณะที่อยู่บนตัวรองรับ SO_4^{2-} -HAP เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับ HAP ดังนั้นตัวรองรับ HAP จึงเป็นตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับ Ru ในการเปลี่ยนแปลงกรดลิวอลินิกที่อุณหภูมิห้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.56 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงกรดลิวลินิกไปเป็นแกมมา-วาเลโรแลคโตน [89]

จากรูปที่ 2.56 จะพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 2 เส้นทาง เส้นทางที่ 1 เป็นปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ของกรดลิวลินิก (LA) ไปเป็น 4-hydroxyvaleric acid ส่วนเส้นทางที่ 2 เป็นปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของ Enol จากกรดลิวลินิก (LA) ไปเป็น Angelica lactone โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำ กรดลิวลินิกจะผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไปก่อตัวเป็น 4-hydroxyvaleric acid แล้วเปลี่ยนรูปไปเป็นแกมมา-วาเลโรแลคโตนด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ในทางกลับกันที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกรดลิวลินิกจะเกิดไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันก่อตัวเป็น Angelica lactone อาจจะเป็นไปได้ว่าการก่อตัวของ Angelica lactone อาจจะผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไปเป็นแกมมา-วาเลโรแลคโตน

ตารางที่ 2.23 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิกบนตัวรองรับ HAP ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแตกต่างกัน (M = Pt, Pd, Ru, Cu และ Ni), GHSV = 2.616 มิลลิลิตรต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาและวินาที ($\text{mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 275 องศาเซลเซียส [89]

Metal (wt.)/HAP	LA Conversion(mol%)	Selectivity (mol%)			r_{GVL}	TOF _{GVL} (s^{-1})
		GVL	β -AL	α -AL		
2Pd	25.3	66.5	12.5	21.0	16.2	0.44
2Pt	88.2	78.6	4.2	17.1	66.9	2.32
2Ru	92.2	99.8	0.0	0.2	88.8	2.90
5Ni	21.0	65.0	12.8	22.2	13.1	0.19
5Cu	32.2	74.8	9.6	15.6	23.2	-

ตารางที่ 2.24 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิกใน CH_3OH และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 2wt.% Ru/HAP ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาแตกต่างกันและค่า GHSV = 2.616 มิลลิลิตรต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาและวินาที ($\text{mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [89]

Temperature($^{\circ}\text{C}$)	LA in CH_3OH ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)			LA in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)		
	^a r_{GVL}	^b r_{AL}	^c r_{ML}	^d r_{GVL}	^b r_{AL}	^e r_{EL}
275	56.7	-	7.04	44.3	-	14.0
325	56.6	2.8	6.24	42.2	1.21	15.6
375	54.8	5.1	7.02	38.5	1.24	22.4
425	53.4	4.8	7.35	33.6	3.73	24.8

^a rate of gamma-valerolactone using CH_3OH as solvent.

^b rate of angelica lactones (includes both α - and β).

^c rate of methyl levulinate.

^d rate of gamma-valerolactone using $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ as solvent.

^e rate of ethyl levulinate.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานั้น ไม่นานให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

ตารางที่ 2.25 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแตกต่างกัน (M = Pt, Pd, Ru, Cu และ Ni) บนตัวรองรับ HAP [89]

Catalyst	Surface area (m ² /g)	H ₂ uptake (μmol/g) ^a	CO uptake (μmol/g)	Dispersion (%) ^b	Metal area (m ² /g) ^c	Particle Size (nm) ^d	Carbon (wt.%) ^e
HAP	48.7	–	–	–	–	–	–
2wt.%Pd/HAP	36.5	124.2	36.4	19.3	1.7	6.19	1.3
2wt.%Pt/HAP	34.3	86.3	28.8	28.1	1.3	4.30	1.8
2wt.%Ru/HAP	39.4	79.8	30.6	15.4	1.5	7.44	0.3
5wt.%Ni/HAP	31.0	246.5	67.2	7.9	8.9	3.75	0.9
5wt.%Cu/HAP	35.8	206.7	nd	–	–	–	2.3

nd: not determined.

^a H₂ uptakes measured by TPR analysis calibrated with TPR of Ag₂O.

^b %Dispersion = [CO uptake (μmol/g_{cat}) × 100] / [total metal (μmol/g_{cat})].

^c Metal area = metal cross sectional area × No. of metal atoms on surface.

^d Particle size (nm) = 6000/[metal area (m² g⁻¹) × ρ]; ρ: metal density.

^e The carbon contents on the used catalysts recovered after 6 h.

ตารางที่ 2.26 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดลิวลินิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา 2wt.% Ru/HAP และค่า GHSV = 3.89 มิลลิเมตรต่อหน้าหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาและวินาที (mL.g_{cat}⁻¹ s⁻¹) [89]

Temperature (°C)	LA conversion (mol%)	Selectivity (mol%)		
		GVL	β-AL	α-AL
275	65.1	99.8	–	–
325	76.5	92.6	2.4	5.0
375	87.9	84.0	4.8	12.2
425	94.0	80.5	5.5	13.0
^a 275	4.0	0.0	0.0	100
^b 275	44.5	4.2	0.0	92.8
		^c 3.0		

^a Activity using pure levulinic acid at GHSV = 2.616 mL.g_{cat}⁻¹ s⁻¹.

^b Activity data on Ru/SO₄²⁻ - HAP catalyst at GHSV = 2.616 mL.g_{cat}⁻¹ s⁻¹.

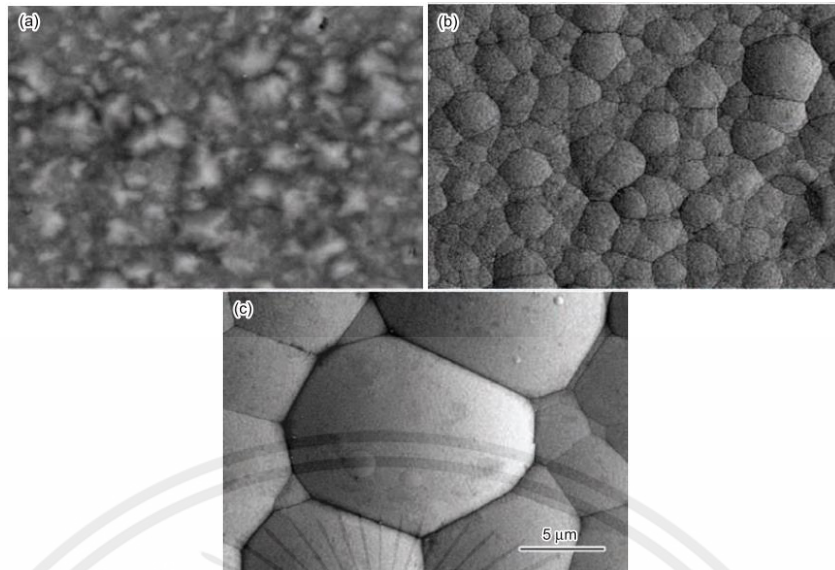
^c %Selectivity of pentanoic acid.

ข้อจำกัดของวิธีการสังเคราะห์ทั้งตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวในงานวิจัยข้างต้นคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้จะอยู่ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ ต้องผ่านกระบวนการรีดิวซ์เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเฟสของโลหะ (Metallic phase) ซึ่งทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาน และขั้นตอนในการผลิตก็ค่อนข้างซับซ้อน บางกระบวนการต้นทุนในการผลิตสูง จึงได้พัฒนากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเป็นตัวรองรับแบบใหม่ โดยกระบวนการที่ใช้ในการทำให้โลหะติดกับคาร์บอนที่นำไฟฟ้าคือ การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ราคาถูก อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการสามารถหาได้ง่าย และที่สำคัญคือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้จะอยู่ในเฟสของโลหะโดยไม่ต้องผ่านการรีดิวซ์ ซึ่งช่วยลดขั้นตอนและเวลาในการผลิต การชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยครึ่งปฏิกิริยาสองส่วนด้วยกันคือปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและรีดักชันขั้วแคโทดที่ใช้ในการรับและสูญเสียอิเล็กตรอนด้วยการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ไอออนของสารละลายที่แตกตัวเข้าทำปฏิกิริยากับฐานรองเพื่อสร้างชั้นฟิล์ม โดยกระแสที่จ่ายให้กับขั้วแอโนด (+) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะวิ่งไปเกาะที่ขั้วแคโทด (-) เกิดปฏิกิริยารีดักชันโลหะเกาะที่ขั้วแคโทด งานวิจัยที่เกี่ยวกับกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้ามีดังนี้

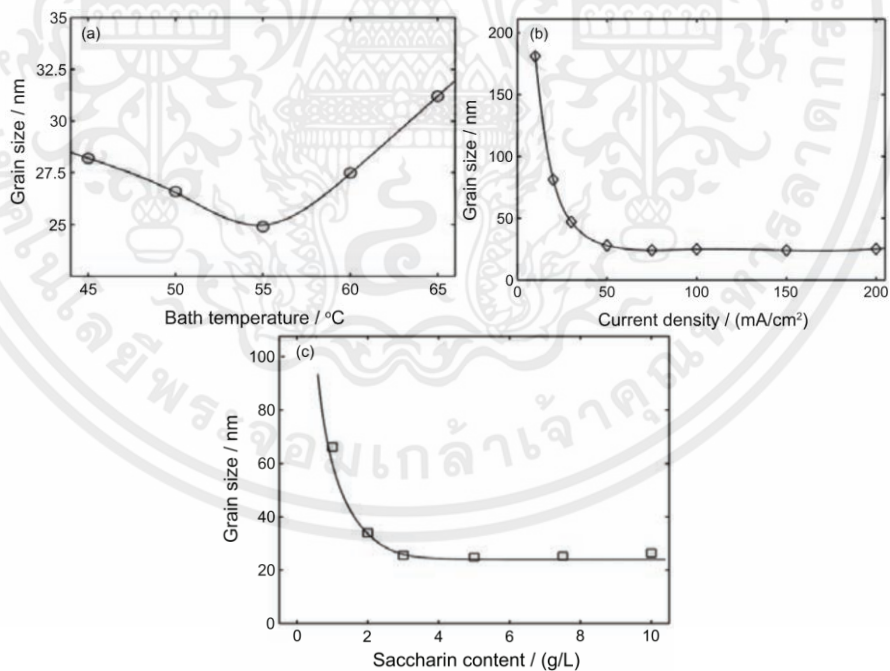
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ในปี 2010 A.M. Rashidi และ A. Amadeh [42] ได้ทำการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์กลีนาโนบนฐานรองรับที่เป็นแผ่นคอปเปอร์ด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) เตรียมสารละลายตั้งนิกเกิลซัลเฟต 300 กรัมต่อลิตร ผสมกับนิกเกิลคลอไรด์ 30 กรัมต่อลิตร และกรดบอ

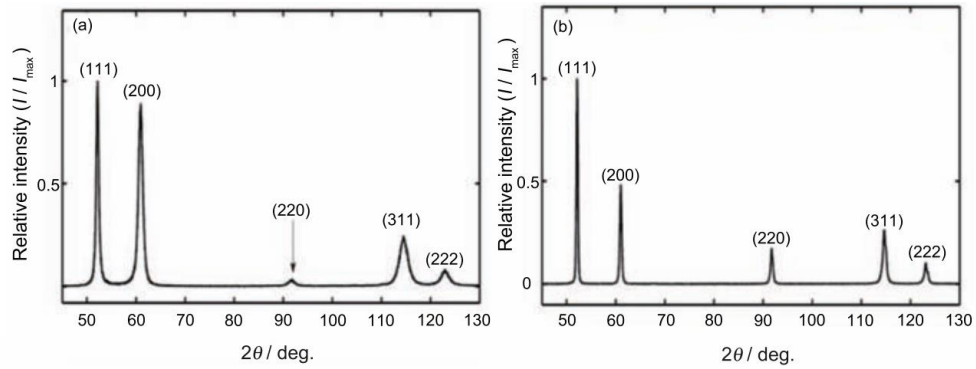
ริก 30 กรัมต่อลิตร ทั้งนี้จะมีการเติมน้ำตาลเทียม (Saccharin) ลงในสารละลายจนเกิดด้วย โดยจะใช้ แผ่นนิกเกิล (99.99 เปอร์เซ็นต์) ขนาด 100 มิลลิเมตร x 50 มิลลิเมตร x 5 มิลลิเมตร เป็นขั้วแอโนด (Anode) และแผ่นคอปเปอร์ที่ผ่านการเผา ขนาด 20 มิลลิเมตร x 15 มิลลิเมตร x 2 มิลลิเมตร เป็นขั้วแคโทด (Cathode) เป็นฐานรองรับ ก่อนที่จะเคลือบแผ่นคอปเปอร์จะต้องผ่านขั้นตอนการขัดแล้วล้างด้วยน้ำและกระตุ้นในกรด เวลาในการเคลือบจะถูกปรับเปลี่ยนให้ความหนาเป็น 100 ไมโครเมตร และค่า pH ของสารละลายจะอยู่ในช่วง 3.5 ถึง 4.5 จะทำให้สารที่เคลือบสว่างและปราศจากช่องว่าง (Voids) และรอยแตก (Cracks) โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิของสารละลาย (45-65 องศาเซลเซียส), ความหนาแน่นกระแส (10-200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2)) และปริมาณการเติมน้ำตาลเทียม (1-10 กรัมต่อลิตร) ที่ส่งผลต่อขนาดเกรน ผลการทดลองพบว่าชั้นของนิกเกิล (กรณีไม่เติมน้ำตาลเทียม) จะมีลักษณะคล้ายพีรามิด (Pyramidal-like morphology) (จากรูปที่ 2.57) แต่กรณีที่เติมน้ำตาลเทียมลงในสารละลายจะมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนติดกัน (Colony-like morphology) การเติมน้ำตาลเทียมลงในสารละลายปริมาณ 5 กรัมต่อลิตร และเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายจาก 45 องศาเซลเซียส ไปเป็น 55 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดเกรนลดลง ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายมากขึ้นอีกจะทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น (รูปที่ 2.55a) ตามการรายงานของนักวิจัยนั้นขนาดเกรนของสารที่เคลือบจะเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มอุณหภูมิของสารละลาย สังเกตได้จากการสังเคราะห์ผลึกนาโนชนิดอื่นๆ ซึ่งถ้าอุณหภูมิของสารละลายมากกว่า 55 องศาเซลเซียสจะสอดคล้องกับการรายงานผลข้างต้น แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 55 องศาเซลเซียส จะไม่ตรงกับผลข้างต้น นั่นคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายจะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง ทั้งนี้พลังงานในการก่อตัวของเกรนก็ขึ้นอยู่กับ Cathodic overpotential [92] ถ้า cathodic overpotential มีค่ามาก จะช่วยลดพลังงานในการก่อตัวของเกรนหรือนิวเคลียสและเพิ่มความหนาแน่นของนิวเคลียส (จำนวนของนิวเคลียสต่อพื้นที่) ซึ่งเกรนที่ได้จะมีขนาดเล็ก จากนั้น Cathodic overpotential จะลดลงด้วยการเพิ่มอุณหภูมิของสารละลาย ส่งผลให้ขนาดเกรนของตัวที่เคลือบเพิ่มขึ้น กรณีการเพิ่มความหนาแน่นกระแสจาก 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) ไปเป็น 75 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) ส่งผลให้ขนาดของเกรนลดลง ในขณะที่เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสมากขึ้น จะไม่มีผลต่อขนาดของเกรน (รูปที่ 2.58b) นั่นคือขนาดเกรนของตัวที่เคลือบจะลดลงด้วยการเพิ่มความหนาแน่นกระแส เพราะว่าการเพิ่มความหนาแน่นกระแสส่งผลให้ค่า overpotential สูง ซึ่งจะช่วยให้อัตราการเกิดผลึก (Nucleation rate) อย่างไรก็ตามนักวิจัยหลายท่าน [93] ได้มีการรายงานว่าขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความหนาแน่นกระแสที่เป็นเช่นนั้นเนื่องจากความเข้มข้นของไอออนของนิกเกิลลดลง และ/หรือ Co-deposition ของไฮโดรเจนที่รอยต่อของขั้วแคโทด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขนาดของเกรนจะไม่เปลี่ยนที่ความหนาแน่นกระแสมากกว่า 75 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) อาจจะเป็นเพราะ Co-deposition ของไฮโดรเจนที่พื้นผิวขั้วแคโทด จะเปลี่ยนพลังงานพื้นผิว (Surface energy) และกลไกการเติบโต (Growth mechanism) อีกทั้งการกระจายของกระแสไฟฟ้าที่ให้ระหว่างเกิดการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Ni^{2+} และไอออนของ H^+ อีกด้วย ค่าความหนาแน่นกระแสและขนาดของเกรนจะลดลงอย่างรวดเร็วด้วยการเพิ่มปริมาณน้ำตาลเทียมก่อนที่ปริมาณน้ำตาลเทียมจะคงที่ที่ 3 กรัมต่อลิตร (รูปที่ 2.58c) เงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ผลึกนิกเกิลนาโนคือ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 75 ถึง 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) ความเข้มข้นของน้ำตาลเทียมมากกว่าหรือเท่ากับ 3 กรัมต่อลิตร และอุณหภูมิของสารละลายเป็น 55 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.57 ภาพ SEM ของลักษณะพื้นผิวของนิกเกิลที่เคลือบโดย (a) กรณีที่ไม่ได้เติมน้ำตาลเทียมที่ความหนาแน่นกระแส 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2), (b) กรณีที่เติมน้ำตาลเทียมปริมาณ 5 กรัมต่อลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 100 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) และ (c) กรณีที่เติมน้ำตาลเทียมปริมาณ 5 กรัมต่อลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 300 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) [42]



รูปที่ 2.58 ขนาดของเกรนที่แตกต่างกันด้วยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลาย (a), (b) ความหนาแน่นกระแส และ (c) ปริมาณของน้ำตาลเทียม [42]

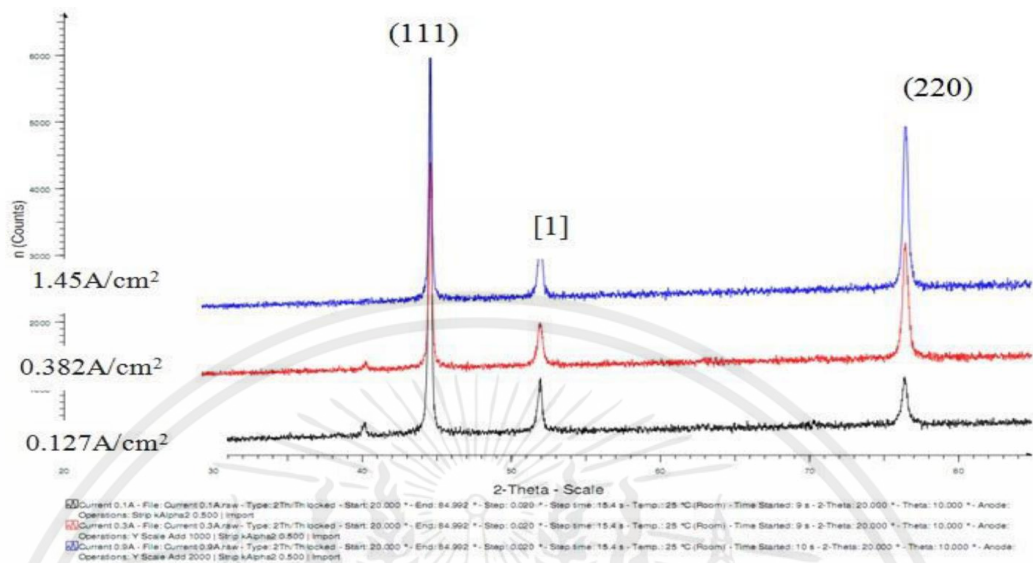


รูปที่ 2.59 XRD pattern ของนิกเกิลภายใต้เงื่อนไขที่ดีที่สุด (a) และ (b) กรณีเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [42]

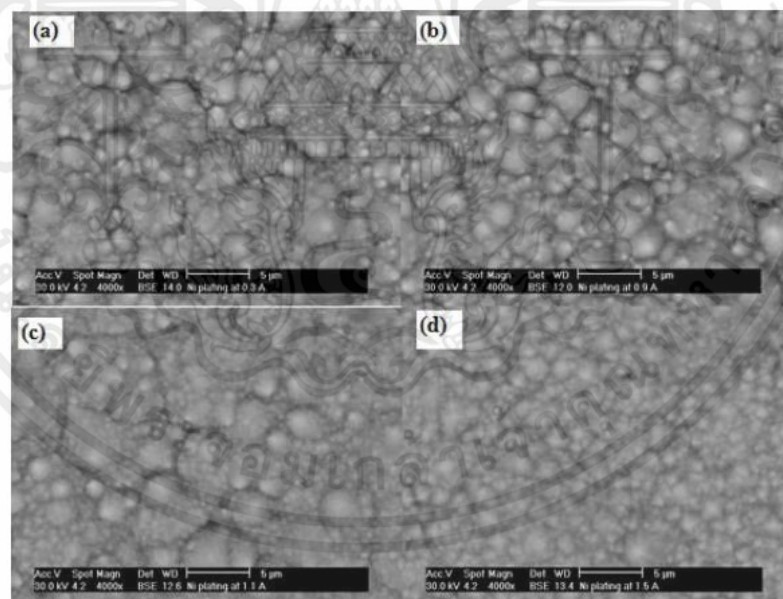
จากรูปที่ 2.59 เป็นผล XRD ของเงื่อนไขที่ดีที่สุดเปรียบเทียบกับกรณีเมื่อนำไปเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะสังเกตเห็นว่า โครงสร้างผลึกของนิกเกิลที่เคลือบนั้นเป็นแบบ fcc และไม่มีฟีกของเฟสอื่นปรากฏอยู่ ฟีกที่เพิ่มขึ้น (ระนาบ (220)) ของกรณีที่น่าไปเผา บ่งบอกว่า เกรนที่ได้อยู่ในระดับนาโนเมตร

ในปี 2015 N. Zaimah, A. Nurain และ S. Hussain [94] ได้ทำการเคลือบนิกเกิล (Ni) บนฐานรองรับไททาเนียม (Ti) ด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) โดยปราศจากการทำความสะอาดตัวอย่าง, การ treat และการกำจัดชั้นของออกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสสูง ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการเคลือบ (Deposition rate) ของไอออนบวกบนพื้นผิวที่ขั้วแคโทดสูง เรียกว่าวิธีการนี้ว่า High speed electroplating ปัจจัยที่ทำการศึกษาคือ การปรับเปลี่ยนการให้ความหนาแน่นกระแสดังนี้ 0.1, 0.3, 0.5, 0.9, 1.1 และ 1.5 แอมแปร์ ความหนาแน่นกระแสจะส่งผลต่อความหนาในการเคลือบของนิกเกิลบนไททาเนียม โดยจะใช้แท่งไททาเนียมขนาดกว้าง 10 มิลลิเมตร และยาว 40 มิลลิเมตร เป็นฐานรองรับ แล้วปรับเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสตามค่าข้างต้น ซึ่งตัวอย่างจะถูกตัดเป็นแบบภาคตัดขวาง จากนั้นฝนตัวอย่างด้วยกระดาษทรายขนาด 220-1000 และขัดตัวอย่างโดยจะใช้นิกเกิลเป็นขั้วแอโนด (Anode) และไททาเนียมเป็นขั้วแคโทด (Cathode) อุณหภูมิของสารละลายเป็น 75 องศาเซลเซียส และเวลาในการเคลือบเป็น 3 นาที จากผลการทดลองพบว่าความหนาของตัวที่เคลือบจะเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความหนาแน่นกระแส (รูปที่ 2.62) และจะทำให้เกรนละเอียด (เล็กลง) ด้วยเช่นเดียวกัน ความแข็งของตัวที่เคลือบจะลดลงเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น ฟีกของตัวอย่างที่ความหนาแน่นกระแสสูง (1.145 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (A/cm^2)) จะแสดงค่าความเข้มของฟีกสูงกว่าตัวอย่างที่ความหนาแน่นกระแสต่ำกว่า (0.127 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (A/cm^2)) จากรูปที่ 2.60 ฟีก XRD ของนิกเกิลที่ความหนาแน่นกระแส 0.382 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (A/cm^2) จะกว้างกว่าที่ความหนาแน่นกระแส 0.127 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (A/cm^2) สรุปได้ว่าความกว้างของฟีกจะเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความหนาแน่นกระแส จากรูปที่ 2.61 เป็นภาพ SEM ของพื้นผิวด้านนิกเกิลบนไททาเนียมที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน พบว่าขนาดของเกรนจะลดลงเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นจนถึง 1.5 แอมแปร์ โดยการเพิ่มความหนาแน่นกระแสจะทำให้ ค่า over-potential สูง ส่งผลให้อัตราการก่อตัวของนิวเคลียส (Nucleation rate) เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์ที่ได้จะเป็นอนุภาคที่ละเอียดมากขึ้นและมีพื้นผิวที่เรียบ เมื่อ

เปรียบเทียบกับอนุภาคที่ over-potential ต่ำ (ความหนาแน่นกระแสต่ำ) จะมีพื้นผิวที่ไม่เรียบและมีขนาดใหญ่

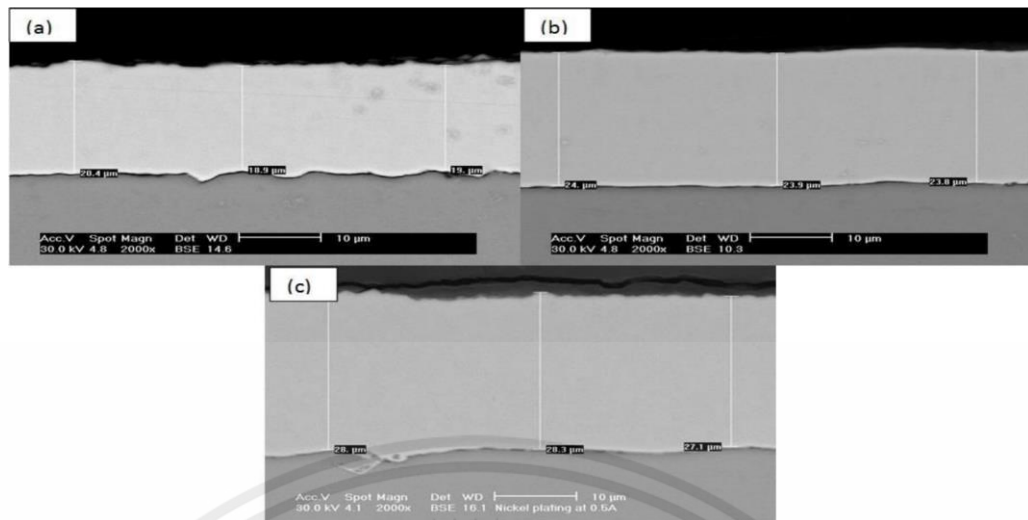


รูปที่ 2.60 XRD pattern ของนิกเกิลที่เคลือบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันดังนี้ 0.127, 0.382 และ 1.145 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (A/cm^2) [94]



รูปที่ 2.61 ภาพ SEM ที่แสดงผลของความหนาแน่นกระแสต่อขนาดของเกรนดังนี้ (a) 0.3 แอมแปร์, (b) 0.9 แอมแปร์, (c) 1.1 แอมแปร์ และ (d) 1.5 แอมแปร์ ที่กำลังขยาย 4000X [94]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.62 ภาพ SEM ของภาพตัดขวางนิกเกิลบนฐานรองรับไททาเนียมโดยใช้ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน ดังนี้ (a) 0.1 แอมแปร์, (b) 0.3 แอมแปร์ และ (c) 0.5 แอมแปร์ [94]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

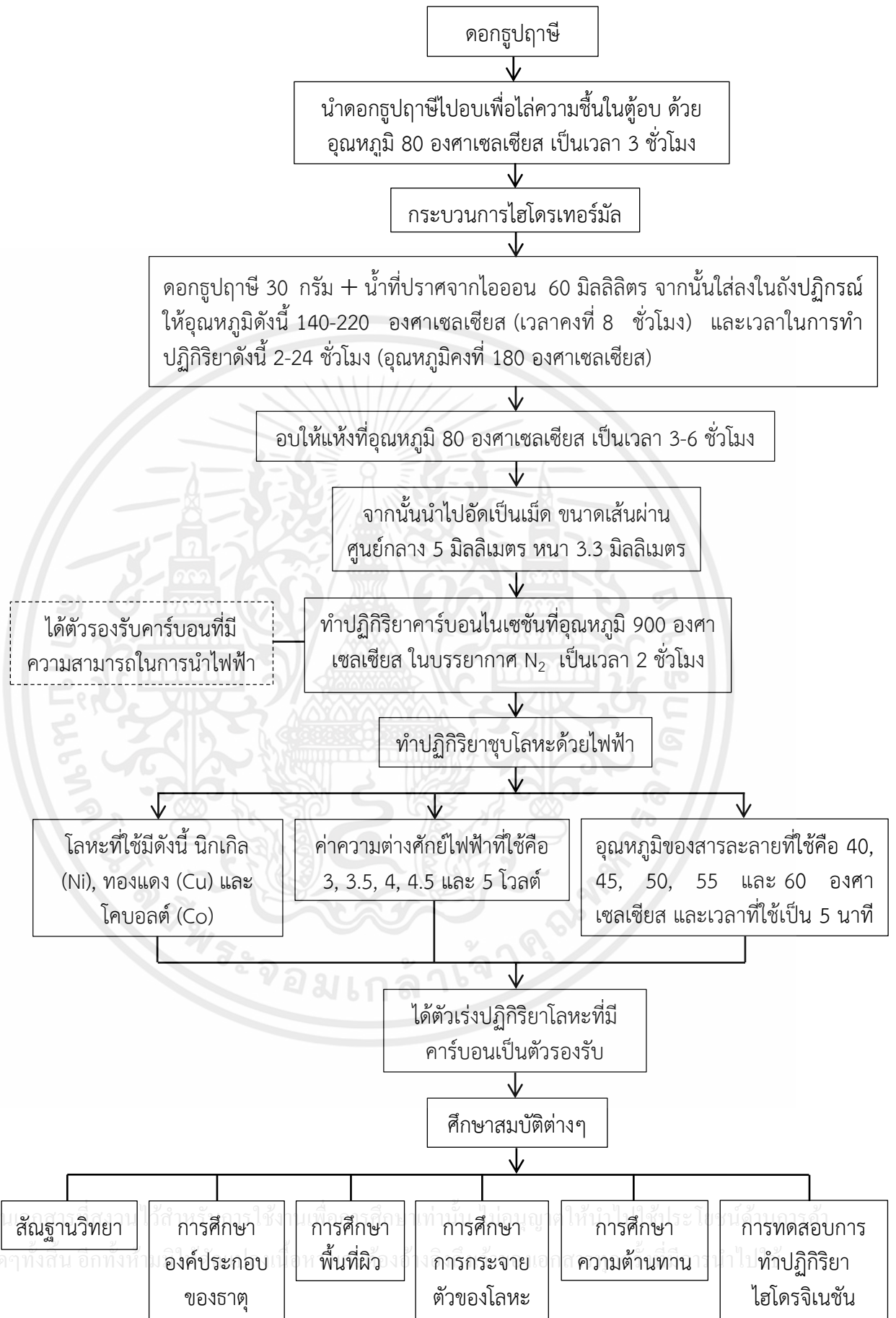
บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

สืบเนื่องจากวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทั่วไป พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวนั้นอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ซึ่งในกระบวนการผลิตสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในน้ำมันเชื้อเพลิง และการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีจะต้องอยู่ในเฟสโลหะอิสระ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นถ้าต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเฟสโลหะจะต้องไปทำการรีดิวซ์ ซึ่งทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาน และขั้นตอนในการผลิตก็ค่อนข้างซับซ้อน

การวิจัยนี้จึงได้พัฒนากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเป็นตัวรองรับแบบใหม่ วิธีการดังกล่าวประกอบด้วยขั้นตอนการปรับปรุงคุณสมบัติของดอกธูปฤๅษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นเม็ดและทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน เพื่อให้ตัวรองรับนำไฟฟ้าได้ และเป็นการพัฒนาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของดอกธูปฤๅษีที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นทำการเคลือบโลหะลงบนฐานรองรับที่เป็นเม็ดคาร์บอนด้วยการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ราคาถูก อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการสามารถหาได้ง่าย และที่สำคัญคือสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะส่วนใหญ่อยู่ในเฟสโลหะอิสระโดยไม่ต้องผ่านการรีดิวซ์ ซึ่งช่วยลดขั้นตอนและระยะเวลาในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย

3.1 การเตรียมดอกธูปฤๅษี

3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์

1. ดอกธูปฤๅษี (Cattail Flower, *Typha angustifolia*)
2. ตู้อบ (Oven)

3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมดอกธูปฤๅษี

1. ตัดดอกธูปฤๅษีจากต้นธูปฤๅษี โดยเลือกแต่ช่อดอกที่มีสีน้ำตาล
2. นำดอกธูปฤๅษีที่ตัดแล้วไปตากแดดให้แห้ง จากนั้นแกะดอกธูปฤๅษีออกจากช่อจะมีลักษณะเป็นเส้นใยเล็กๆ
3. นำเส้นใยดอกธูปฤๅษีใส่ในภาชนะ แล้วนำเข้าตู้อบด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้น



รูปที่ 3.2 ลักษณะของดอกธูปฤๅษี

3.2 การสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้าจากดอกธูปฤๅษีด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization process)

3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์

ระบบการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 มีวัสดุและอุปกรณ์ที่จำเป็นดังต่อไปนี้

1. ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Autoclave) ขนาด 600 มิลลิลิตร
2. ภาชนะที่เป็นแก้วสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Glass) ขนาด 500 มิลลิลิตร
3. น้ำปราศจากไอออน (De-ionized water)
4. ตู้อบ (Oven) ยี่ห้อ Binder
5. เครื่องชั่งสาร (Balances, Analytical)

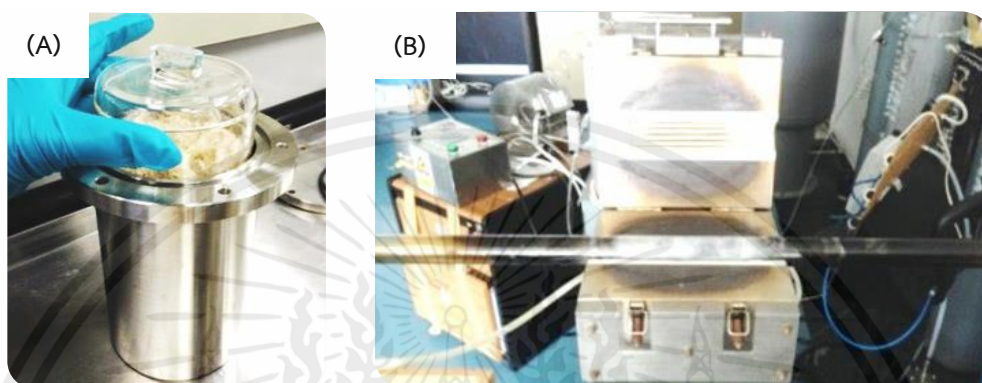
a. Mettler Toledo ML54 Analytical Balance Max 51 g Min 0.0001 g

5. แท่งแก้ว (Stirring Rod)

6. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 800 มิลลิลิตร

7. กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 100 มิลลิลิตร

8. ช้อนตักสาร (Spatula)
9. ภาชนะใส่สารสำหรับทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน (Boat)
10. เตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) พร้อมแผงควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
11. ท่อควอทซ์สำหรับเผาสาร (Quartz Tube)
12. ถังแก๊สไนโตรเจน (N_2 gas)



รูปที่ 3.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (A) และกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (B)

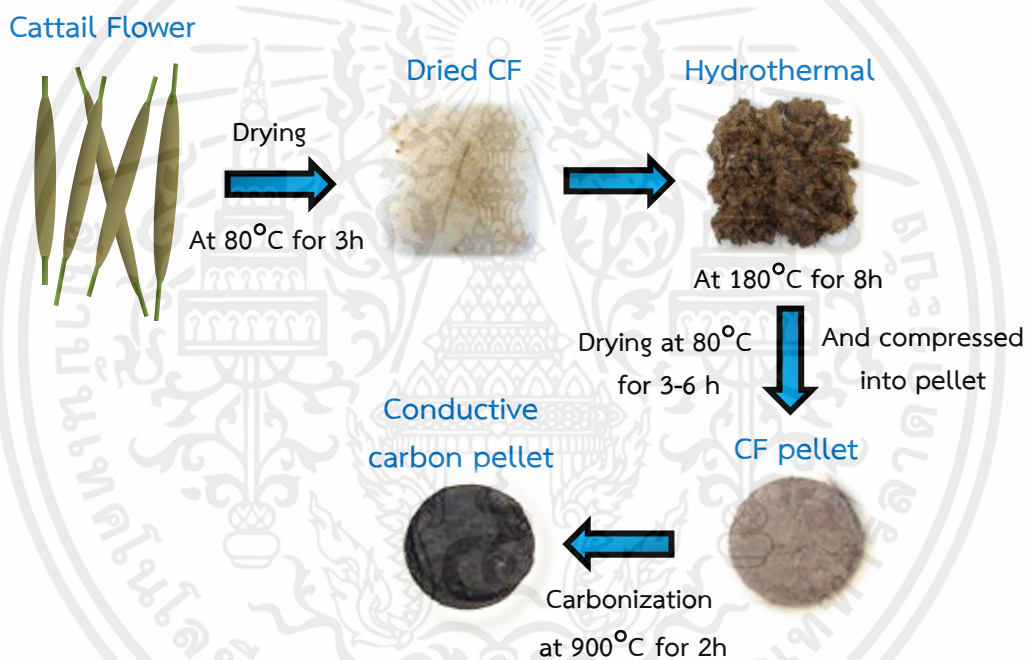
3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอน

มีขั้นตอนการทดลอง ดังต่อไปนี้

1. ชั่งดอกธูปฤาษีที่ทำการอบไล่ความชื้นแล้ว 30 กรัม
2. นำดอกธูปฤาษีที่ชั่งแล้วทั้งหมด 30 กรัมผสมกับน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water) 60 มิลลิลิตร แล้วใส่ลงในภาชนะที่เป็นแก้วขนาด 500 มิลลิลิตร
3. จากนั้นนำภาชนะที่เป็นแก้วใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลขนาด 600 มิลลิลิตร (หมุนน็อตที่ปิดฝาไฮโดรเทอร์มัลให้แน่นพอสมควร) นำถึงปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลเข้าตู้อบในเงื่อนไขของอุณหภูมิดังนี้ 140-220 องศาเซลเซียส เวลาคงที่ 8 ชั่วโมง และเวลาในการทำปฏิกิริยาดังนี้ 2-24 ชั่วโมง อุณหภูมิคงที่ 180 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง มีค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด เหมาะสำหรับการสังเคราะห์ตัวรองรับ [95]
4. นำดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแล้วใส่ในภาชนะ จากนั้นใส่ในตู้อบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-6 ชั่วโมง หลังจากอบจนแห้งสนิทแล้วชั่งน้ำหนักตัวอย่างหลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล แล้วเก็บตัวอย่างใส่ในภาชนะปิด
5. นำดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมาอัดเป็นเม็ด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร หนา 3.3 มิลลิเมตร เหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน
6. จากนั้นนำดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและอัดเป็นเม็ดแล้วมาทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) โดยใส่ลงในภาชนะสำหรับเผาสาร (Quartz boat) แล้ววางในท่อควอทซ์ (Quartz Tube) ที่อยู่ในเตาเผา โดยจัดวางให้ภาชนะสำหรับเผาสารอยู่ในช่วงที่ให้ความร้อนของเตา (Heating zone) แล้วทำการปิดหัวท้ายของท่อควอทซ์ด้วยจุก

ที่ทำจากเทฟลอน (Teflon) ให้สนิท เตาเผาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันเป็นแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)

7. ทำการป้อน (Flow) ก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในท่อควอทซ์ด้วยความเร็วแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (CC/min) และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) โดยจะให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสไปเป็น 900 องศาเซลเซียสใช้เวลา 2 ชั่วโมง 55 นาที จากนั้นให้อุณหภูมิคงที่ที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
8. เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการคือครบเวลา 2 ชั่วโมงที่ให้อุณหภูมิแล้ว เตาเผาจะทำการตัดอุณหภูมิที่ให้กับสารตัวอย่างเอง แล้วรอเตาเผาเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงทำการปิดเตาปิดวาล์วปล่อยก๊าซไนโตรเจน และเก็บสารตัวอย่างใส่ในภาชนะสำหรับใส่สาร
9. เมื่อทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันเสร็จแล้ว จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นตัวรองรับคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้า (Conductive carbon pellet)



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอน

3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating process)

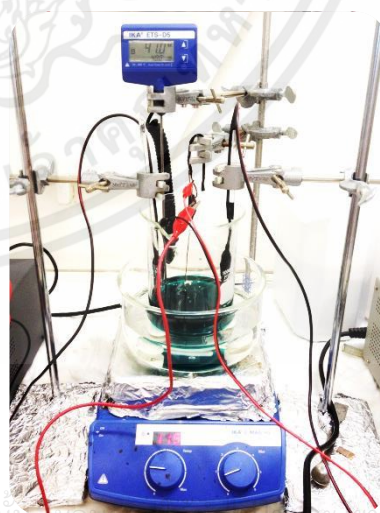
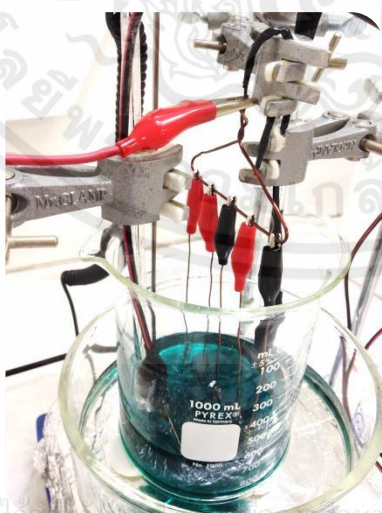
3.3.1 วัสดุและอุปกรณ์

ระบบการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าจากดอกธูปฤาษีโดยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 3.5 มีวัสดุและอุปกรณ์ที่จำเป็นดังต่อไปนี้

1. สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ มีดังต่อไปนี้

1.1 นิกเกิลซัลเฟต (Nickel Sulfate) ยี่ห้อ Ajax

- 1.2 นิกเกิลคลอไรด์ (Nickel Chloride) ยี่ห้อ Ajax
- 1.3 กรดบอริก (Boric acid) ยี่ห้อ Ajax
- 1.4 คอปเปอร์ซัลเฟต (Copper (II) Sulphate) ยี่ห้อ Ajax
- 1.5 โคบอลต์คลอไรด์ (Cobalt (II) Chloride) ยี่ห้อ Ajax
2. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 800 มิลลิลิตร
3. น้ำปราศจากไอออน (De-ionized water)
4. ฟรอยซ์ (foil) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ มีดังต่อไปนี้
 - 4.1 Cobalt foil, 0.1 mm (0.004 in) thick, 99.95% (metal basis) \approx 0.56g/25×25 mm, 100×100 mm ยี่ห้อ Alfa Aesar
 - 4.2 Nickel foil, 0.1 mm (0.004 in) thick, 99.5% (metal basis) \approx 2.2g/50×50 mm, 100×100 mm ยี่ห้อ Alfa Aesar
 - 4.3 Copper foil, 0.25 mm (0.01 in) thick, Puratronic®, 99.9999% (metals basis) \approx 5.6g/50×50 mm ยี่ห้อ Alfa Aesar
5. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hotplate Stirrer) รุ่น C-MAG HS7 ยี่ห้อ IKA “Germany” พร้อมตัวเครื่องวัดอุณหภูมิสารละลายสำหรับเครื่องกวนสาร (Electronic contact thermometer, ETS-D5) เพื่อวัดและควบคุมอุณหภูมิในสารละลาย
6. แหล่งจ่ายไฟฟ้า (DC power supply) ยี่ห้อ Gw Instek รุ่น GPS 3030D
7. ที่หนีบขั้วโลหะและขั้วตัวรองรับคาร์บอน (ประดิษฐ์เอง)
8. สายไฟเชื่อมระหว่างแหล่งจ่ายไฟฟ้าและขั้วทั้งสอง
9. ขาตั้งเหล็ก (Metal stand) พร้อมแคลมป์ (Clamp)
10. อ่างน้ำมัน (Oil bath) สำหรับควบคุมอุณหภูมิ
11. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic stirrer bar) 2 แท่ง สำหรับใช้ในสารละลายและในอ่างน้ำมัน เพื่อให้อุณหภูมิกระจายได้ทั่วปีกเกอร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ในงานด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้นำข้อมูลใดๆไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากคณะผู้จัดทำ

รูปที่ 3.5 การจัดวางวัสดุและอุปกรณ์ในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

3.3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน

มีขั้นตอนการทดลอง ดังต่อไปนี้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดและรีดักชันขั้วแคโทดที่ใช้ในการรับและสูญเสียอิเล็กตรอนด้วยการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ไอออนของสารละลายที่แตกตัวเข้าทำปฏิกิริยากับฐานรองเพื่อสร้างชั้นฟิล์ม

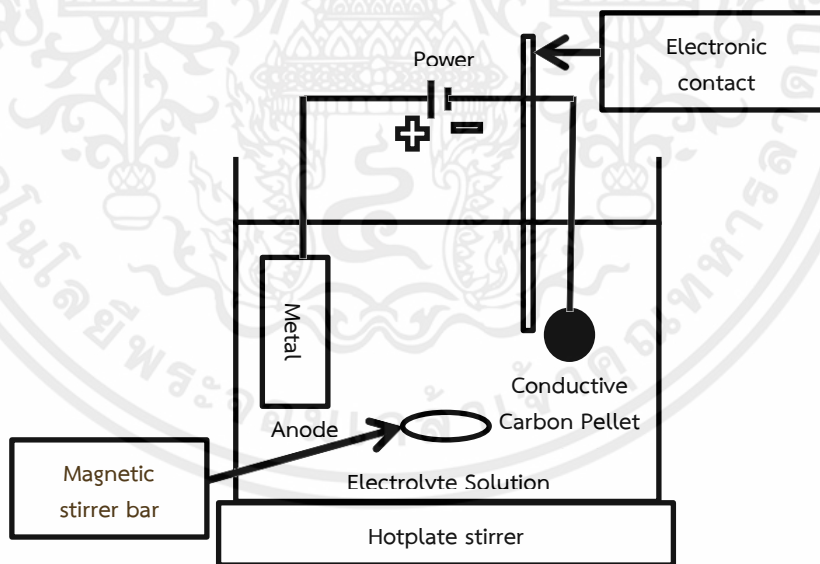
- นำตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน มาทำการขังน้ำหนักและวัดค่าความต้านทานเพื่อดูค่าการนำไฟฟ้าก่อนนำไปทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า
- เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแต่ละเงื่อนไขตามตารางที่ 3.1 เพื่อทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ใช้มีดังนี้ นิกเกิล, คอปเปอร์ และ โคบอลต์ ซึ่งมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองตัวและสามตัวเช่น นิกเกิล-คอปเปอร์, นิกเกิล-โคบอลต์, คอปเปอร์-โคบอลต์ และนิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ มาเคลือบบนตัวรองรับคาร์บอนพร้อมกันในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโลหะสองชนิด (Bimetallic catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโลหะสามชนิด (Trimetallic catalyst) ตามลำดับ
- นำตัวรองรับคาร์บอนไปทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยให้ขั้วโลหะเป็นขั้วแอโนด (ขั้วบวก) และตัวรองรับคาร์บอนเป็นขั้วแคโทด (ขั้วลบ) ซึ่งกระแสหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับขั้วแอโนด (+) คือขั้วโลหะ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไอออนบวกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) จะวิ่งไปเกาะที่ขั้วแคโทด (-) คือตัวรองรับคาร์บอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โลหะเกาะที่ขั้วแคโทด (รูปที่ 3.6)
- ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้คือ 3, 3.5, 4, 4.5 และ 5 โวลต์ อุณหภูมิของสารละลายที่ใช้คือ 40, 45, 50, 55 และ 60 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเป็น 5 นาที (ต่อ 1 เงื่อนไข) ซึ่งแต่ละเงื่อนไขแสดงในตารางที่ 3.2
- หลังจากทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเสร็จแล้ว ก็นำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไปชั่งน้ำหนักเพื่อดูปริมาณของโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอนและวัดค่าความต้านทานเพื่อดูค่าการนำไฟฟ้าหลังจากการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า และเก็บใส่ในที่เก็บตัวอย่าง

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte Solution)	Nickel sulfate (Ni ₂ SO ₄)	Nickel chloride (NiCl ₂)	Boric acid (H ₃ BO ₄)	Copper (II) sulfate (CuSO ₄)	Cobalt chloride (CoCl ₂)
Nickel (g·L ⁻¹) [96]	300	60	45	-	-
Copper (g·L ⁻¹) [96]	-	-	-	300	-
Cobalt (g·L ⁻¹) [97]	-	-	-	-	35.687
Nickel-Copper (g·L ⁻¹)	300	60	45	7	-
Nickel-Cobalt (g·L ⁻¹)	35.687	2.367	1.2	-	35.687
Copper-Cobalt (g·L ⁻¹)	-	-	-	0.753	35.687
Nickel-Copper-Cobalt (g·L ⁻¹)	35.687	2.367	1.2	0.753	35.687

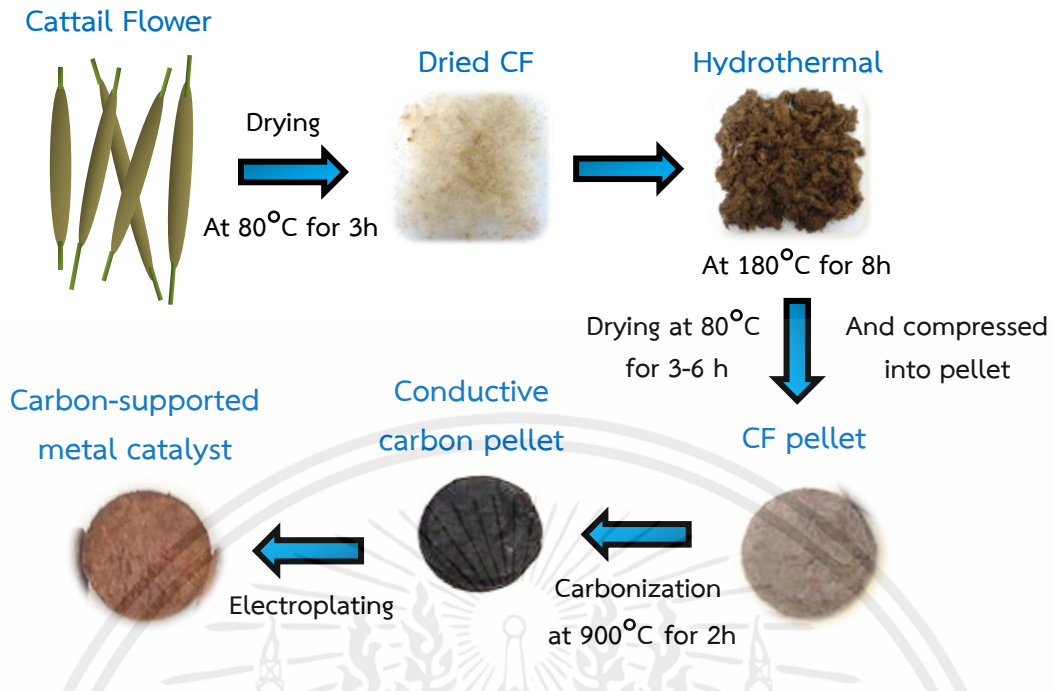
ตารางที่ 3.2 อุณหภูมิของสารละลาย, ความต่างศักย์ไฟฟ้า และเวลาในการเคลือบของแต่ละเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

เงื่อนไข	อุณหภูมิของสารละลาย (องศาเซลเซียส)	ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)	เวลาในการ เคลือบ (นาที)
Nickel	40, 45, 50, 55 และ 60	4	5
	50	3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0	5
Copper	35, 40, 45, 50, 55 และ 60	4	5
	40	3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0	5
Cobalt	40, 45, 50, 55 และ 60	4	5
	50	3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0	5
Nickel-Copper	40, 45, 50, 55 และ 60	4	5
	50	3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0	5
Nickel-Cobalt	40, 45, 50, 55 และ 60	4	5
	50	3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0	5
Copper-Cobalt	40, 45, 50, 55 และ 60	4	5
	50	3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0	5
Nickel-Copper- Cobalt	40, 45, 50, 55 และ 60	4	5
	50	3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0	5

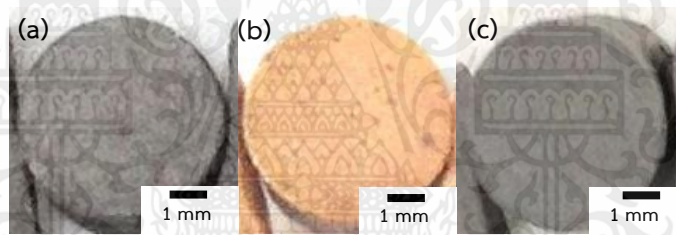


รูปที่ 3.6 การต่อวงจรในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ



รูปที่ 3.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ (a) นิกเกิล (Ni), (b) คอปเปอร์ (Cu), และ (c) โคบอลต์ (Co)

3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีด้วยวิธีการชุบเปียก (Impregnation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวลที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบเปียก (Impregnation) จะนำไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) ในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมาวาเลโรแลคโตน

3.4.1 วัสดุและอุปกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารระบบการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีโดยไม่ว่ากรณีใดก็ตาม กระบวนการชุบเปียก มีวัสดุและอุปกรณ์ที่จำเป็นดังต่อไปนี้

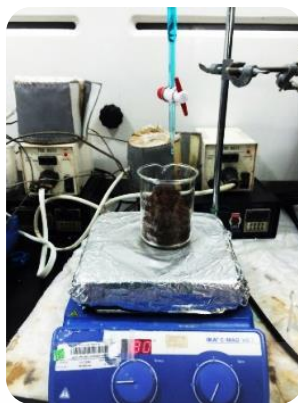
1. สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ มีดังต่อไปนี้
 - 1.1 นิกเกิลไนเตรท (Nickel Nitrate) ยี่ห้อ Ajax

- 1.2 คอปเปอร์ไนเตรท (Copper (II) Nitrate) ยี่ห้อ Ajax
2. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50 และ 250 มิลลิลิตร
3. แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)
4. บิวเรต (Burette) ขนาด 25 มิลลิลิตร
5. น้ำปราศจากไอออน (De-ionized water)
6. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hotplate Stirrer) รุ่น C-MAG HS7 ยี่ห้อ IKA “Germany” พร้อมตัวเครื่องวัดอุณหภูมิสารละลายสำหรับเครื่องกวนสาร (Electronic contact thermometer, ETS-D5) เพื่อวัดและควบคุมอุณหภูมิในสารละลาย
7. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic stirrer bar) 1 แท่ง
8. เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal tube furnace) พร้อมแผงควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
9. ภาชนะใส่สารสำหรับกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Boat)
10. ท่อควอตซ์สำหรับเผาสาร (Quartz tube)
11. ถังแก๊สไนโตรเจน (N_2 gas)

3.4.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับชีวมวล

มีขั้นตอนการทดลอง ดังต่อไปนี้

1. เตรียมดอกกุฎิที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแล้วในปีกเกอร์จำนวน 15 กรัม แล้วเตรียมสารละลายโลหะไนเตรท โดยทำการชั่งโลหะไนเตรทที่ต้องการนำมาสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับชีวมวลจากดอกกุฎิที่ 0.6:1 (น้ำหนักโลหะไนเตรท 9 กรัมต่อน้ำหนักตัวรองรับชีวมวล 15 กรัม)
2. ผสมโลหะไนเตรทกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็กกวนสารปั่นกวนบนเครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที เมื่อปั่นกวนจนสารละลายเข้ากันแล้ว ทำการบรรจุสารละลายลงในบิวเรตปริมาตร 25 มิลลิลิตร และติดตั้งบิวเรตด้วยขาตั้งบนเครื่องปั่นกวนสาร (รูปที่ 3.9)
3. นำดอกกุฎิที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เตรียมไว้แล้วตั้งบนเครื่องปั่นกวนสารพร้อมให้ความร้อน โดยมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสขณะทำการทดลอง ทำการปล่อยสารละลายจากบิวเรตลงในปีกเกอร์ที่บรรจุดอกกุฎิอย่างช้าๆ พร้อมใช้แท่งแก้วคนสารช่วยคลุกผสม เพื่อให้สารละลายกระจายตัวทั่วพื้นผิวของตัวรองรับดอกกุฎิ
4. นำผลิตภัณฑ์ที่ทำการสังเคราะห์แล้วเข้าตู้อบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการขึ้นรูปโดยการอัดให้เป็นเม็ดลักษณะกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร หนา 3.3 มิลลิเมตร
5. นำผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปเป็นเม็ดแล้วมาทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 atmosphere) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}C/min$) และความเร็วแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (CC/min) โดยใช้เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) และใช้ท่อในการทำคาร์บอนไนเซชันเป็นท่อควอตซ์ (Quartz Tube) ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวล



รูปที่ 3.9 การเจือสารละลายโลหะไนเตรทลงบนตัวรองรับดอกธูปฤาษีด้วยกระบวนการชุบเปียก

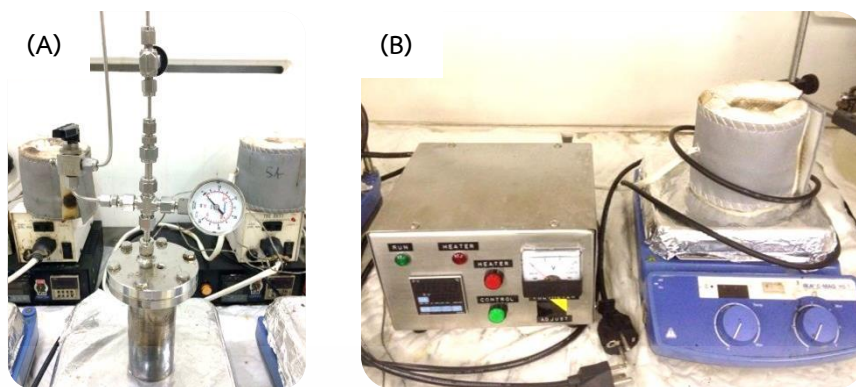
3.5 การทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชีวมวล

3.5.1 วัสดุและอุปกรณ์

ระบบการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 3.10 มีวัสดุและอุปกรณ์ที่จำเป็นดังต่อไปนี้

1. สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ มีดังต่อไปนี้
 - 1.1 โพรพานอล (2-propanol) เป็นตัวให้อะตอมไฮโดรเจน
 - 1.2 เลวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinate ester) เป็นสารตั้งต้น
 - 1.3 เอทานอล (Ethanol) สำหรับทำให้ตัวอย่างที่ได้ (Product) เจือจางก่อนไปวัด GC
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ
3. ถังปฏิกรณ์ (Reactor) สำหรับทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Autoclave) ขนาด 250 มิลลิลิตร
4. ภาชนะที่เป็นเทฟลอนสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ (Teflon) ขนาด 150 มิลลิลิตร
5. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hotplate Stirrer) รุ่น C-MAG HS7 ยี่ห้อ IKA “Germany” (รูปที่ 3.10)
6. เครื่องควบคุมอุณหภูมิพร้อมตัวหุ้มถังปฏิกรณ์เพื่อให้อุณหภูมิ (รูปที่ 3.10)
7. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic stirrer bar) 1 แท่ง
8. ขวดเก็บตัวอย่างหลังจากทำปฏิกิริยา ขนาด 1.5 มิลลิลิตร
9. หลอดฉีดยาขนาด 1 มิลลิลิตร พร้อมตัวกรอง
10. กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 25 มิลลิลิตร
11. ไมโครปิเปตต์ (Micropipettes หรือ Autopipettes) ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.10 (A) ถังปฏิกรณ์ (Reactor) และ (B) อุปกรณ์หลักในการทำปฏิกิริยา

3.5.2 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน

1. ทำการเทโพรพานอล (2-propanol) ซึ่งเป็นตัวให้อะตอมไฮโดรเจน ลงในกระบอกตวง ปริมาณ 24 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงในเทฟลอนสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ (Reactor) แล้วชั่งน้ำหนัก
2. ใช้ไมโครปิเปต (Micropipettes) ตวงสารตั้งต้นนั้นคือเลวูลิเนตเอสเทอร์หรือเมทิลเลวูลิเนต (Levulinate ester หรือ Methyl levulinate) ปริมาณ 0.58 มิลลิลิตร ใส่ลงในเทฟลอน แล้วชั่งน้ำหนัก จากนั้นชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบเปียก แล้วใส่ลงในเทฟลอน
 - โดยกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า จะมีปริมาณของโลหะ 1 กรัม ซึ่งไม่รวมน้ำหนักของตัวรองรับคาร์บอน โดยมีอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับคาร์บอนเป็น 0.6:1 (น้ำหนักโลหะ 1 กรัมต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอน 1.66 กรัม)
 - ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบเปียกนั้นก็ได้มีการเตรียมในอัตราส่วนที่เท่ากันเพื่อจะได้นำไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าได้ โดยอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับชีวมวลจากดอกกุบฏาชีเป็น 0.6:1 (น้ำหนักโลหะในเตรท 9 กรัมต่อน้ำหนักตัวรองรับชีวมวล 15 กรัม)
3. นำเทฟลอนที่ภายในมีทั้งสารตั้งต้น สารที่ให้อะตอม และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ รวมทั้งแท่งแม่เหล็กกวนสาร ไปทำการปั่นกวนเพื่อให้สารที่อยู่ภายในผสมกัน เมื่อสารผสมกันแล้วทำการเก็บตัวอย่าง (Product) 1 ครั้ง ก่อนทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน
4. จากนั้นทำการบรรจุเทฟลอนลงในถังปฏิกรณ์เพื่อที่จะทำปฏิกิริยา โดยนำถังปฏิกรณ์วางบนเครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hotplate Stirrer) แล้วพันด้วยตัวหุ้มถังปฏิกรณ์ที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ
5. ปรับเครื่องควบคุมอุณหภูมิและเครื่องกวนสารให้อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) โดยจะให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสไปเป็น 200 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 20 นาที จากนั้นให้อุณหภูมิคงที่ที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

6. ทำการเก็บตัวอย่าง 1 ครั้งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 200 องศาเซลเซียส แล้วเก็บตัวอย่างทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (1 ชั่วโมงต่อ 1 ครั้ง) เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะทำการตัดอุณหภูมิที่ให้กับถังปฏิกรณ์เอง แล้วปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิ
7. นำตัวอย่างที่ได้ไปทำการปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) เนื่องจากอาจจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนติดมาด้วยซึ่งก็น้อยมาก เลยต้องปั่นเหวี่ยงเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอน จากนั้นทำให้ตัวอย่างเจือจาง (Dilute) ก่อนที่จะไปทำการตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมี ด้วยเครื่อง GC (Gas chromatography)
8. โดยใช้ไนโตรเจนเปิดดูดสารตัวอย่างปริมาณ 50 ไมโครลิตร ใส่ในขวดสำหรับวัด GC แล้วใช้ไนโตรเจนเปิดดูดเอทานอล (Ethanol) ปริมาณ 950 ไมโครลิตร ใส่ในขวดที่มีสารตัวอย่างอยู่สำหรับวัด GC จากนั้นก็ทำการตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง GC

3.6 การวิเคราะห์ (Characterization) ของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษี

3.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

ใช้เทคนิค XRD ในการศึกษาองค์ประกอบของธาตุและสารประกอบที่อยู่ในตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

XRD	: Bruker D8 ADVANCE
Scan type	: Coupled TwoTheta/Theta
Scan mode	: Continuous PSD fast
2θ	: 5 - 85 degree
Power	: 40 kV, 40 mA
Scan speed (Step time)	: 0.5 s
Increment (Step size)	: 0.02 degree

3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

ใช้เทคนิค SEM ในการศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงในตารางที่ 3.4 โดยจะใช้โปรแกรม image j ในการวัดขนาดเฉลี่ยของอนุภาคโลหะหรืออนุภาคในภาพ SEM

ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

SEM	: Hitachi, s3400N
Vacc	: 20 kV
Magnification	: 500X, 1000X, 3000X, 5000X และ 10000X

3.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Focus ion beam Field emission scanning electron microscope (FIB-FESEM) และเทคนิค Energy dispersive spectroscopy (EDS)

ใช้เทคนิค FIB-FESEM และ EDS ในการศึกษาการกระจายตัวของโลหะในภาพตัดขวาง (Cross section) และบนพื้นผิวด้านบน (Top view) พร้อมกับศึกษาองค์ประกอบของธาตุในเชิงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FIB-FESEM และเทคนิค EDS แสดงในตารางที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FIB-FESEM

FIB-FESEM	: FEL VERSA 3D
HV	: 20 kV
Magnification	: 2500X, 25000X, 60000X, 100000X และ 150000X
Spot	: 5.5
Current	: 0.11 nA
Det	: ETD
Mode	: SE

ตารางที่ 3.6 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS

EDS	: FEL VERSA 3D
Spectrum processing	: Peak possibly omitted : No-peaks omitted
Processing option	: All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations	: 3, 4 และ 5
Standard	: C (CaCO ₃), O (SiO ₂), S (FeS ₂), Cl (KCl), Co (Co), Ni (Ni), Cu (Cu), P (GaP), K (MAD-10Feldspar), Ga (GaP), Ca (Wollastonite), Mg (MgO) และ Si (SiO ₂)

3.6.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption

ใช้เทคนิค N₂ adsorption-desorption ในการศึกษาพื้นที่ผิว (surface area) ของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption แสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption

N ₂ adsorption-desorption	: Quantachrome NOVA 2000e
Method	: Brunauer–Emmett–Teller (BET)
Sample degas	: 100°C เป็นเวลา 3h นั้น ไม่นอนุภาคให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
Sample weight	: ≈ 0.1g และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
Analysis gas	: Nitrogen
Multipoint	: 74 point Ads 40 pts - Des 34 pts – BET 11 point

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยและพัฒนาเท่านั้น ไม่สามารถนำออกจำหน่ายหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสาร

3.6.5 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ (Multimeter)

ใช้เครื่องมือวัดมัลติมิเตอร์ในการศึกษาความสามารถในการนำไฟฟ้าด้วยการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistance) และสภาพความต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistivity) ของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้จากโวลต์มิเตอร์ จะนำไปแทนค่า R ในสมการที่ 3.1 เพื่อหาค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าต่อไป

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad \text{หน่วยเป็น } \Omega \cdot \text{cm (โอห์มเซนติเมตร)} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{l \cdot \rho}{A} \quad \text{หน่วยเป็น } \Omega \text{ (โอห์ม)} \quad (3.2)$$

โดย R = ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistance) หน่วยเป็น Ω (โอห์ม)

ρ = สภาพความต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistivity) หน่วยเป็น $\Omega \cdot \text{cm}$
(โอห์มเซนติเมตร)

A = พื้นที่หน้าตัดของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ หน่วยเป็น cm^2
(ตารางเซนติเมตร)

l = ความยาวหรือความหนาของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ หน่วยเป็น cm (เซนติเมตร)

3.6.6 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC)

ใช้เครื่อง GC ในการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีตัวรองรับเป็นคาร์บอน

ตารางที่ 3.8 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC)

GC	: GC-2010 Plus SHIMADZU
1st Column	: MEGA SE-52 0.25 x 25 m df=0.25 μm
Over temp	: 50°C -280°C (3°C/min)
Injector	: 250°C
Split ratio	: 1 : 100
Monitor FID	: 290°C
	H ₂ : 50 mL/min, Air: 400 mL/min, Make-up: 0 mL/min
Switching	: 8 times

2nd Column : MEGA DetTBuSiilBeta 0.25 x 25 m df=0.25 μm

Over temp : 45°C (12.00 min) - 180°C (2°C/min)

3.6.6.1 การคิดผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้เป็นกรัม

1. พื้นที่ของพีค (Peak area) คือ x ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) นำมาหาค่าความเข้มข้น (Concentration, Molar) คือ y โดยแทนในสมการที่ได้จาก calibration curve ดังสมการที่ 3.3

$$y = mx + c \quad (3.3)$$

โดย y คือ ค่าความเข้มข้น

x คือ ค่าพื้นที่พีค (Peak area)

m คือ ค่า slope ของ calibration curve (มีค่าอยู่แล้วไม่ต้องหา)

c คือ ค่าที่ได้มาจาก calibration curve

2. เมื่อได้ค่าความเข้มข้นมาแล้วก็นำมาแทนในสมการที่ 3.4 และ 3.5 เพื่อตรวจสอบปริมาณสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนต (Methyl levulinate, ML) ที่ใส่ลงไป ซึ่งควรจะต้องมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่เราใส่ไปในการทำการทดลองตอนเริ่มต้น และปริมาณผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) ตามลำดับ

- ปริมาณสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนต

$$\text{ความเข้มข้นจาก calibration curve} \times V_{ML+2-propanol} \times \frac{MW_{ML}}{1 \text{ mol}_{ML}} = \text{g of ML} \quad (3.4)$$

โดย ค่าความเข้มข้นจาก calibration curve คือ ค่าความเข้มข้นที่ได้จาก calibration curve แล้วหารด้วย $1000 \left[\frac{\text{mol}_{ML}}{V = 1000 \text{ ml}} \right]$ มีหน่วยเป็น mol/ml หรือ โมลาร์ (M)

$V_{ML+2-propanol}$ คือ ปริมาตรสารตั้งต้น (Methyl levulinate) และตัวให้อะตอมไฮโดรเจน (2-propanol) (ml) ทั้งหมด

MW_{ML} คือ มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น (Methyl levulinate) (130.14 g/mol_{ML})

- ปริมาณผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้

$$\text{ความเข้มข้นจาก calibration curve} \times V_{ML+2-propanol} \text{ ที่เหลือในถังปฏิกรณ์} \times \frac{MW_{GVL}}{1 \text{ mol}_{GVL}} = \text{g of GVL} \quad (3.5)$$

โดย ค่าความเข้มข้นจาก calibration curve คือ ค่าความเข้มข้นที่ได้จาก calibration curve แล้วหารด้วย $1000 \left[\frac{\text{mol}_{ML}}{V = 1000 \text{ ml}} \right]$ มีหน่วยเป็น mol/ml หรือ โมลาร์ (M)

$V_{ML+2-propanol}$ ที่เหลือในถังปฏิกรณ์ คือ ปริมาตรสารตั้งต้น (Methyl levulinate) และตัวให้อะตอมไฮโดรเจน (2-propanol) (ml) ที่เหลือในถังปฏิกรณ์ ซึ่งหาได้จากปริมาตรทั้งหมดลบด้วยปริมาตรที่ดูดออกมาในขณะที่เก็บผลิตภัณฑ์เพื่อไปวิเคราะห์ GC (Sampling)

MW_{GVL} คือ มวลโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ (Gamma valerolactone) (100.12 g/mol_{GVL})

3.6.6.2 การคิด % conversion และ % yield

1. การคิดร้อยละของการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นเมทิลเลกูลิเนตไปเป็นผลิตภัณฑ์แกมมา วาเลโรแลคโตน (% conversion)

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{Peak area (เริ่มต้น)} - \text{Peak area (สุดท้าย)}}{\text{Peak area (เริ่มต้น)}} \times 100 \% \quad (3.6)$$

2. การคิดร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (% yield)

$$\% \text{ Yield (ผลผลิตร้อยละ)} = \frac{\text{ผลผลิตจริง}}{\text{ผลผลิตตามทฤษฎี}} \times 100\% \quad (3.7)$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากดอกกุหลาบด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน โดยจะทำการศึกษาอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันเพื่อให้ได้ตัวรองรับคาร์บอนที่มีค่าพื้นที่ผิวสูง ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มพื้นที่ในการยึดเกาะของอนุภาคโลหะหรือตัวเร่งปฏิกิริยา และเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาอีกด้วย

หลังจากนั้นนำตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันมาทำการเคลือบโลหะทรานซิชันด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ได้อธิบายในบทก่อนหน้า โดยจะทำการศึกษาผลของชนิดโลหะทรานซิชันที่ใช้แบ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียว (Monometallic catalysts) คือ นิกเกิล (Nickel, Ni), คอปเปอร์ (Copper, Cu) และโคบอลต์ (Cobalt, Co) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด (Bimetallic catalysts) คือ นิกเกิล-คอปเปอร์ (Nickel-Copper), นิกเกิล-โคบอลต์ (Nickel-Cobalt) และคอปเปอร์-โคบอลต์ (Copper-Cobalt) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสามชนิด (Trimetallic catalyst) คือ นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้จากกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแต่ละชนิดจะทำการศึกษาปัจจัยของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (3.0-5.0 โวลต์) และอุณหภูมิของสารละลาย (40-60 องศาเซลเซียส) เราจะพบว่าชนิดของโลหะทรานซิชัน, ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและอุณหภูมิของสารละลายในกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อการเกิดเฟสของโลหะ นั่นก็คือโลหะอิสระและโลหะออกไซด์, โครงสร้างและอสมมาตรวิทยา, พื้นที่ผิว (Surface area) และค่าความต้านทานไฟฟ้า

ในส่วนของการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล-คอปเปอร์ที่มีการรายงานว่าจะเร่งปฏิกิริยาได้ดี มาทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน ทั้งนี้ได้มีการเปรียบเทียบเพิ่มเติมคือกรณีที่ใช้เฉพาะตัวรองรับคาร์บอนในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันเพื่อศึกษาว่าตัวรองรับนั้นมีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน และสุดท้ายคือเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คือกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) และกระบวนการชุบเปียก (Impregnation) ซึ่งจะส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน โดยการศึกษาต่างๆที่กล่าวไปข้างต้นนั้น จะแสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1 เงื่อนไขของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่นำมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน

4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน

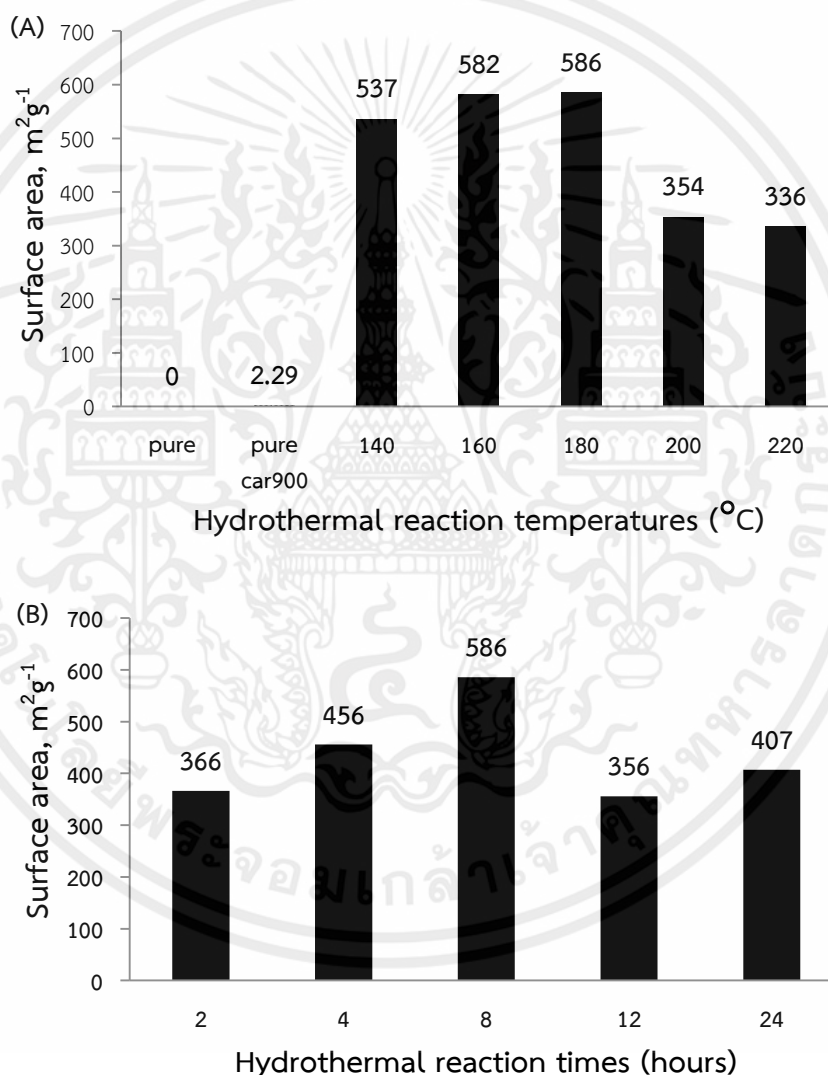
จากการศึกษาอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันเพื่อสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤาษี ซึ่งอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่ทำการศึกษาคือ 140, 160, 180, 200 และ 220 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ 8 ชั่วโมง และศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาดังนี้ 2, 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่ 180 องศาเซลเซียส โดยตัวอย่างหลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันจะผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 atmosphere) ซึ่งผลการทดลองที่ได้เป็นดังต่อไปนี้

ผลของค่าพื้นที่ผิวของดอกธูปฤาษีและตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (A) และเวลาแตกต่างกัน (B) ที่แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าดอกธูปฤาษีที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการใดๆจะมีพื้นที่ผิวประมาณ 0 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากพื้นผิวไม่สามารถเกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนได้ แต่เมื่อนำดอกธูปฤาษีมาทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน โดยไม่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชัน จะมีพื้นที่ผิวประมาณ 2 ตารางเมตรต่อกรัม เปรียบเทียบกับดอกธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันก่อนที่จะทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันพบว่าค่าพื้นที่ผิวจะมากขึ้น อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่าค่าพื้นที่ผิวจะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของน้ำสามารถแพร่เข้าไปทำลายพันธะในตัวของดอกธูปฤาษีได้ โมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆจะถูกเอาออกจากผลิตภัณฑ์เมื่อผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน แต่ถ้าอุณหภูมิและเวลามากกว่า 180 องศาเซลเซียส และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่าค่าพื้นที่ผิวจะลดลง เนื่องจากโมเลกุลของน้ำจำนวนมากสามารถแพร่เข้าไปทำลายพันธะในตัวของดอกธูปได้ง่าย เมื่อผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆจะถูกเอาออกจากผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวลดลง จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันจะช่วยปรับปรุงสมบัติของดอกธูปฤาษีให้มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้น

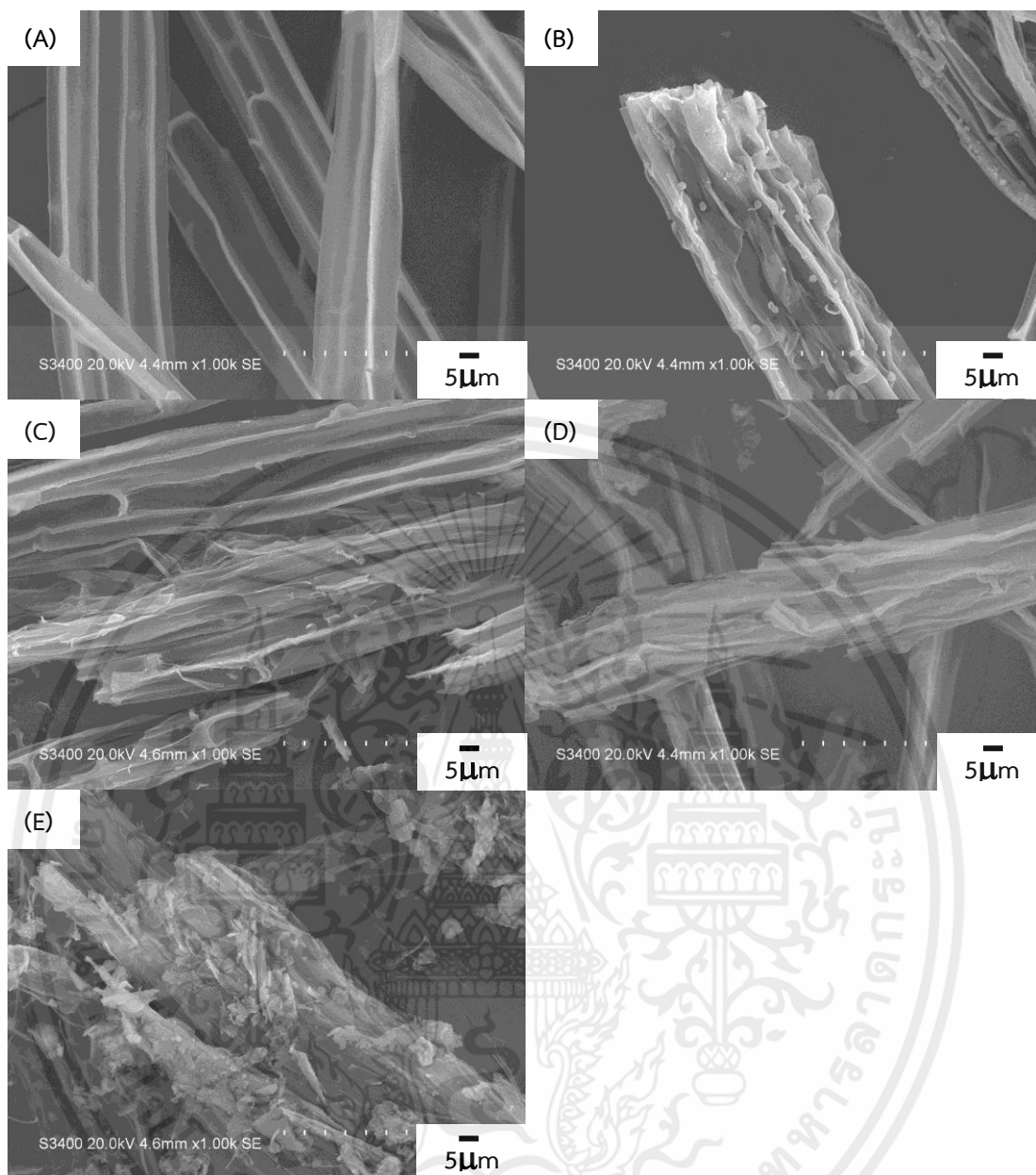
ผลของภาพ SEM ที่กำลังขยาย 1000X ของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ 8 ชั่วโมง ที่แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.2A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-30 ไมโครเมตร ตามลำดับ สามารถเห็นผนังเซลล์และรอยต่อของผนังเซลล์ที่อยู่ภายในเส้นใยได้ เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันมากขึ้น เส้นใยที่มีขนาดใหญ่จะเกิดการแตกหักและแยกออก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กลง ส่วนผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันก็เหมือนกับผลของอุณหภูมิ คือเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น เส้นใยที่มีขนาดใหญ่จะเกิดการแตกหักและแยกออก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กลงเช่นเดียวกัน ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าเส้นใยที่ได้จะมีลักษณะที่เห็นผนังเซลล์และรอยต่อของผนังเซลล์ที่อยู่ภายในเส้นใยได้

พื้นผิวของเส้นใยจะมีลักษณะที่ขรุขระและเป็นร่องผนังเซลล์ ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้น ซึ่งเหมาะสมในการนำไปทำเป็นตัวรองรับคาร์บอน แตกต่างจากดอกธูปฤๅษีปกติที่พื้นผิวของเส้นใยมีลักษณะที่เรียบและไม่เป็นร่องผนังเซลล์ ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนน้อย

จากผลการศึกษาข้างต้นจะเห็นได้ว่า เงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากดอกธูปฤๅษีโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันคือ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นเงื่อนไขที่มีค่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนมากที่สุดและไม่เป็นการทำลายโครงสร้างของดอกธูปฤๅษีที่มากเกินไป จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเงื่อนไขในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอน เพราะสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับคาร์บอนคือการมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการยึดเกาะของอนุภาคโลหะหรือตัวเร่งปฏิกิริยา และเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยานั่นเอง



รูปที่ 4.1 ค่าพื้นที่ผิวของดอกธูปฤๅษีและตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล-คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (A) (140, 160, 180, 200 และ 220 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และที่เวลาแตกต่างกัน (B) (2, 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.2 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000X) ของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกันดังนี้ (A) 140 องศาเซลเซียส, (B) 160 องศาเซลเซียส, (C) 180 องศาเซลเซียส, (D) 200 องศาเซลเซียส และ (E) 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียว (Monometallic catalysts)

4.2.1 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล

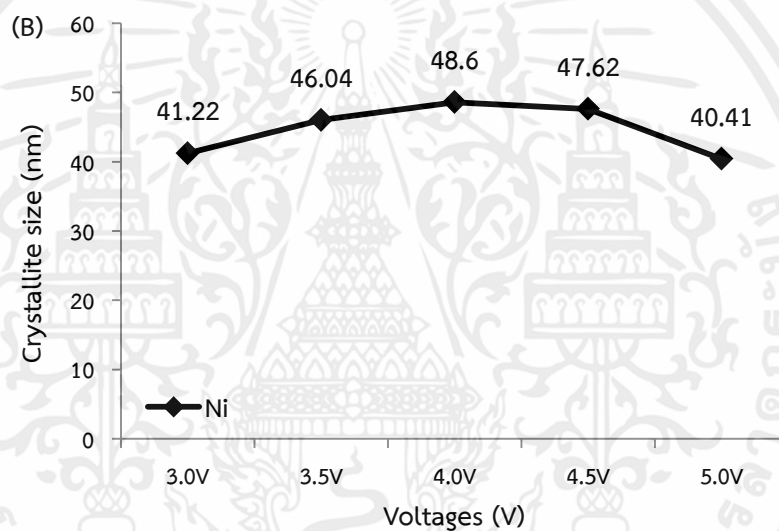
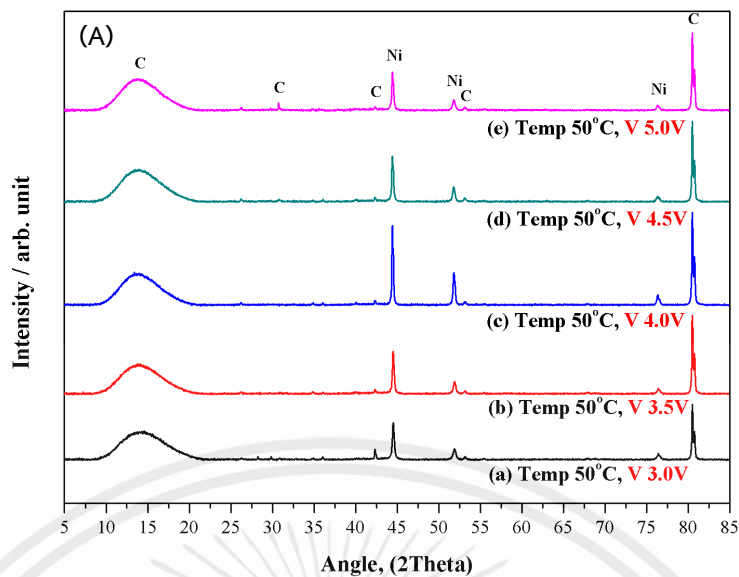
4.2.1.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

ผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้เงื่อนไขของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0 โวลต์ โดยมีการให้อุณหภูมิของสารละลายคงที่ 50 องศาเซลเซียส ที่แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะเกิดฟิสิกนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 44.5° , 51.8° และ 76.4° ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระจะเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าในการทำปฏิกิริยา 3.0 โวลต์ ค่าความเข้มของฟิสิกนิกเกิลและค่า crystallite size มีค่าน้อยที่สุด ซึ่งค่า crystallite size สามารถคำนวณได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (Sherrer equation) ที่กล่าวในบทที่ 2 เป็นผลมาจากอนุภาคของโลหะเริ่มมีการก่อตัวและเกิดการโต (Growth) ของอนุภาคบนตัวรองรับคาร์บอน โดยโลหะมีการเกาะติดบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นยังไม่ดีเท่าที่ควร เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ ค่าความเข้มของฟิสิกนิกเกิลและค่า crystallite size จะเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น [98-99] เนื่องจากเกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคได้ดีกว่ากรณีที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ อีกทั้งการเกาะติดบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นก็ดีขึ้น

อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 5.0 โวลต์ ค่าความเข้มของฟิสิกนิกเกิลและค่า crystallite size จะลดลง ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลง ที่เป็นเช่นนี้น่าจะเนื่องมาจากหลายเหตุผลด้วยกันดังนี้ การก่อตัวและการโตของอนุภาคนั้นเกิดเร็วขึ้น เนื่องจาก deposition voltage สูง ทำให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของอนุภาคมากขึ้น [41] สังเกตได้จากภาพ SEM (รูปที่ 4.4(C)) ที่มีขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น และการที่อนุภาคในภาพ SEM มีขนาดใหญ่ แต่ค่า crystallite size ลดลง อาจจะเนื่องมาจากขนาดของอนุภาค 1 อนุภาคในภาพ SEM อาจจะไม่ใช้ขนาดของผลึกที่จัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเสมอไป เพราะใน 1 อนุภาคของภาพ SEM อาจจะมีผลึกอยู่จำนวนมาก ถ้าผลึกเหล่านั้นมีระนาบในการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน จะส่งผลให้ค่า crystallite size มาก ความเป็นผลึกก็สูง แต่ในกรณีนี้คาดว่าหลายๆผลึกใน 1 อนุภาคของภาพ SEM มีการจัดเรียงของระนาบผลึกคนละทิศทาง ส่งผลให้ค่า crystallite size ลดลง

อีกทั้งการเข้ายึดของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับเป็นแบบสุ่ม อนุภาคโลหะจึงจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ด้วยสาเหตุนี้เช่นกันจึงทำให้ความเป็นผลึกลดลงและอาจจะทำให้เกิดรูพรุนภายในชั้นของโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอน [100]

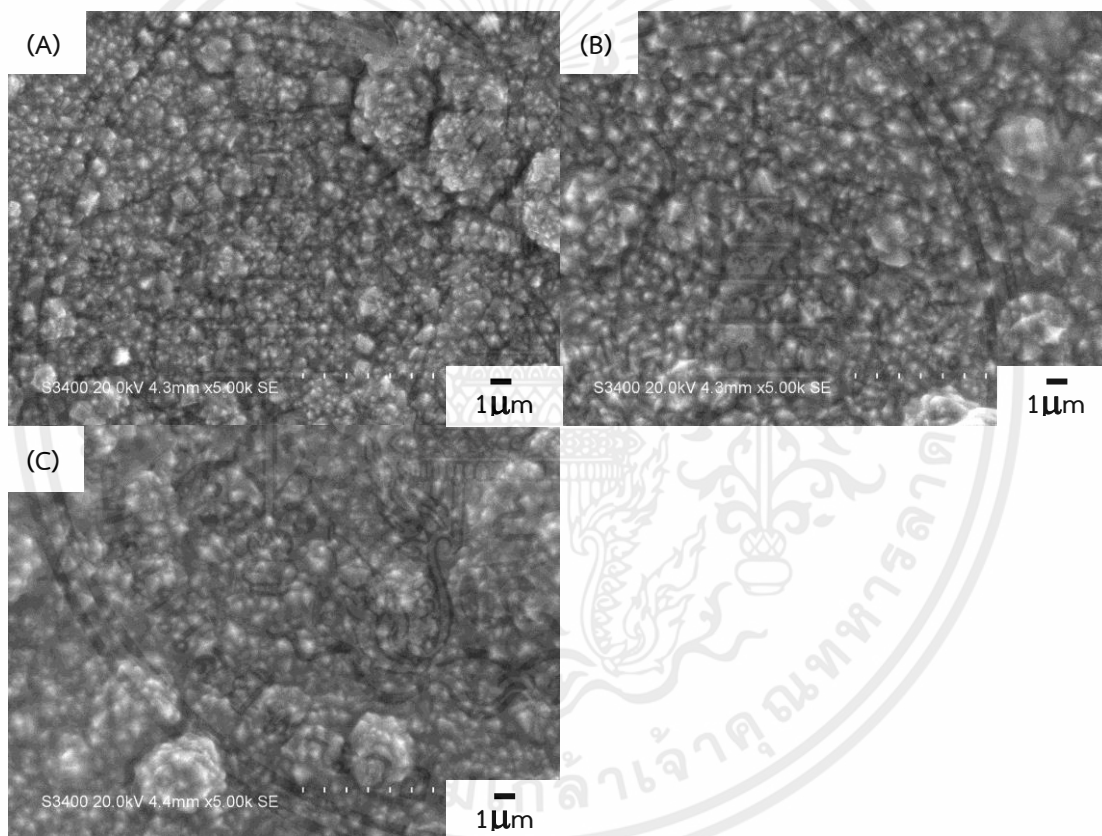
และ D. R. GABE [103] กล่าวว่าที่ความหนาแน่นกระแส (Current density) หรือที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงๆ นั้นการดูดซับไฮโดรเจนบนพื้นผิวตัวรองรับหรือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) จะเกิดในจำนวนมาก ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิด hydrogen embrittlement ซึ่งอาจจะทำให้ความเป็นผลึกลดลง และจากผลการทดลองข้างต้นที่เพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น แล้วทำให้ค่า Crystallite size ลดลง ส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลง อาจจะเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน



รูปที่ 4.3 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.4 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน อุณหภูมิของสารละลายคองที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ (รูปที่ 4.4A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายพีรามิต มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.383 ไมโครเมตร ซึ่งขนาดเฉลี่ยวัดได้จากโปรแกรม image j โดยโครงสร้างพีรามิตจะกระจายอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 4.4B และ 4.2C) จะพบว่าโครงสร้างของพีรามิตจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นประมาณ 0.499 ไมโครเมตร และ 0.557 ไมโครเมตร ตามลำดับ สำหรับกรณีให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 และ 5.0 โวลต์ เนื่องจากการก่อตัวและการโตของอนุภาคนั้นเกิดเร็วขึ้น ทำให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของอนุภาคมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [41]



รูปที่ 4.4 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

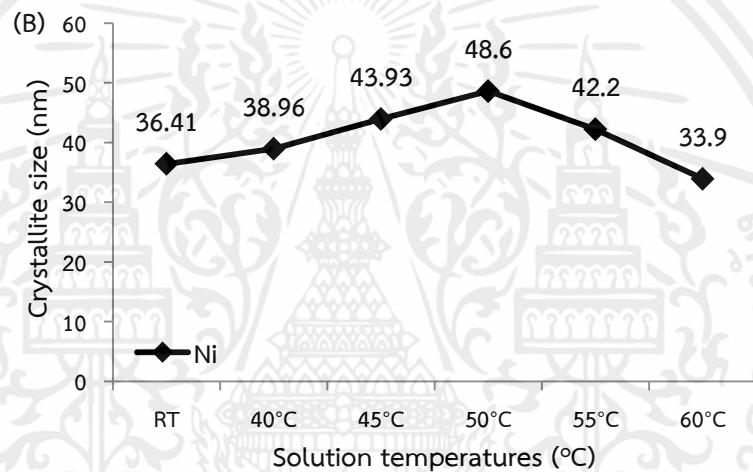
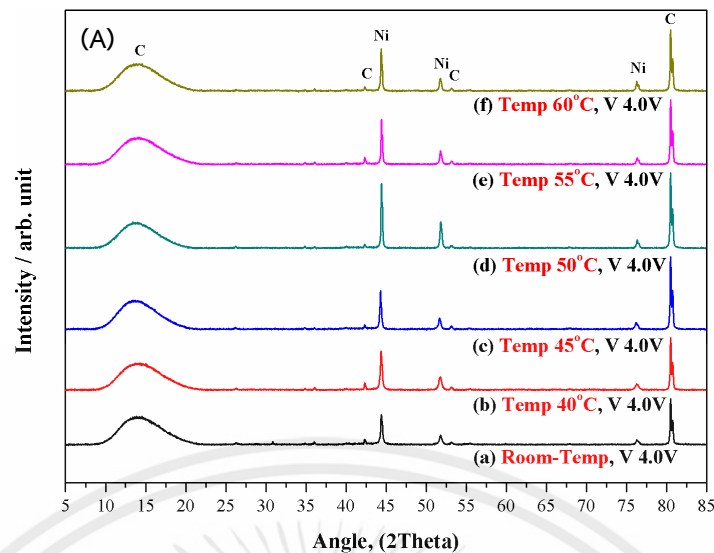
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

จากรูปที่ 4.5 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกันดังนี้ 40, 45, 50, 55 และ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature) ภายใต้การให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ หรือที่อุณหภูมิห้อง ค่าความเข้มของพีคนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระและค่า crystallite size จะน้อย เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มของพีคนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระจะเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เดียวกันค่า crystallite size ก็เพิ่มมากขึ้น [41] ส่งผลให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น [101] ที่เป็นเช่นนี้น่าจะเนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิของสารละลายมากขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับการลดลงของค่า cathodic overpotential [42-43,102] โดยจะเพิ่มพลังงานในการก่อตัวของนิวเคลียสหรืออนุภาค ทำให้อัตราการก่อตัวของอนุภาคลดลง ส่งผลให้ความหนาแน่นของอนุภาคลดลง เกิดการโต (Growth) ของผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกไปในทิศทางเดียวกันเป็นส่วนใหญ่ ส่งผลให้ค่า crystallite size มากขึ้น

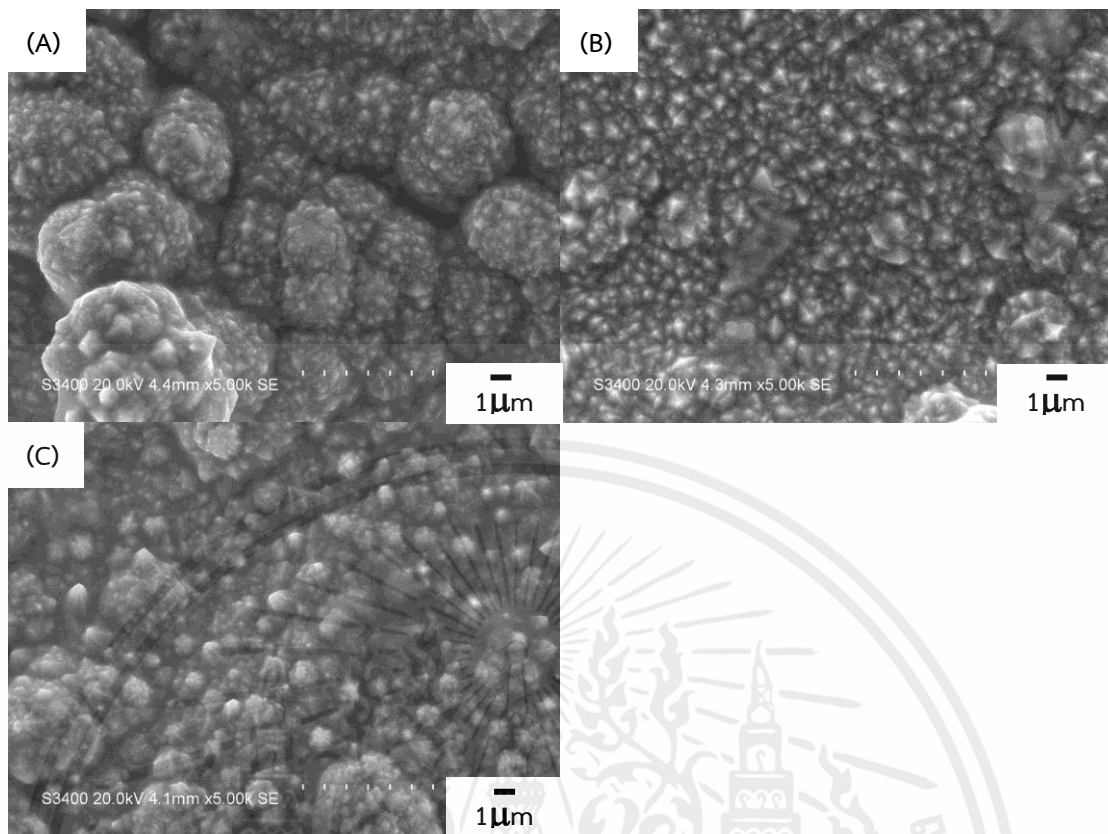
อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มของพีคนิกเกิลจะลดลง และค่า crystallite size ก็ลดลงด้วยเช่นกัน ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลง น่าจะเนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้น การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) ที่ขั้วแคโทดก็จะมากขึ้นเช่นกัน [103] ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะที่ขั้วแคโทดลดลง และเนื่องด้วยตัวอย่างที่ใช้เป็นขั้วแคโทดนั้นเป็นคาร์บอนที่มีลักษณะความเป็นรูพรุน ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนอาจจะแทรกเข้าไปตามรูพรุน ในขณะที่ไอออนโลหะที่จะมาเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดนั้นไม่สามารถแทรกไปตามรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนได้ หรืออาจจะแทรกเข้าไปได้น้อย เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนขัดขวางรูพรุนอยู่ ทำให้โลหะกระจายอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับเป็นส่วนใหญ่ แล้วเกิดการโตของอนุภาคหรือเกรน (Grains) บนพื้นผิวมากขึ้น สังเกตได้จากภาพ SEM (รูปที่ 4.6(C)) ที่มีขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น และการที่อนุภาคในภาพ SEM มีขนาดใหญ่ แต่ค่า crystallite size ลดลง อาจจะเนื่องมาจากขนาดของอนุภาค 1 อนุภาคในภาพ SEM อาจจะไม่ใช่ขนาดของผลึกที่จัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเสมอไป เพราะใน 1 อนุภาคของภาพ SEM อาจจะมีผลึกอยู่จำนวนมาก ถ้าผลึกเหล่านั้นมีระนาบในการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน จะส่งผลให้ค่า crystallite size มาก ความเป็นผลึกก็สูง แต่ในกรณีนี้ คาดว่าหลายๆผลึกใน 1 อนุภาคของภาพ SEM มีการจัดเรียงของระนาบผลึกคนละทิศทาง ส่งผลให้ค่า crystallite size ลดลง

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล คือกรณีอุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ จะทำให้ค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของนิกเกิลในรูปแบบโลหะอิสระมาก ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง [98-99] ซึ่งอาจจะเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรเจน



รูปที่ 4.5 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

จากรูปที่ 4.6 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.6A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายฟิรามิตมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.413 ไมโครเมตร กระจายอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 4.6B และ 4.6C) จะพบว่าโครงสร้างของฟิรามิตจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นไปตามผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่กล่าวไปข้างต้น [40-43,102] และอีกเหตุผลหนึ่งคือ ที่อุณหภูมิสูง จะทำให้ชั้นของส่วนที่เกิดการรวมตัว (Layers of growth) นั้นเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อนุภาคของโลหะหรือเกรนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น [41]

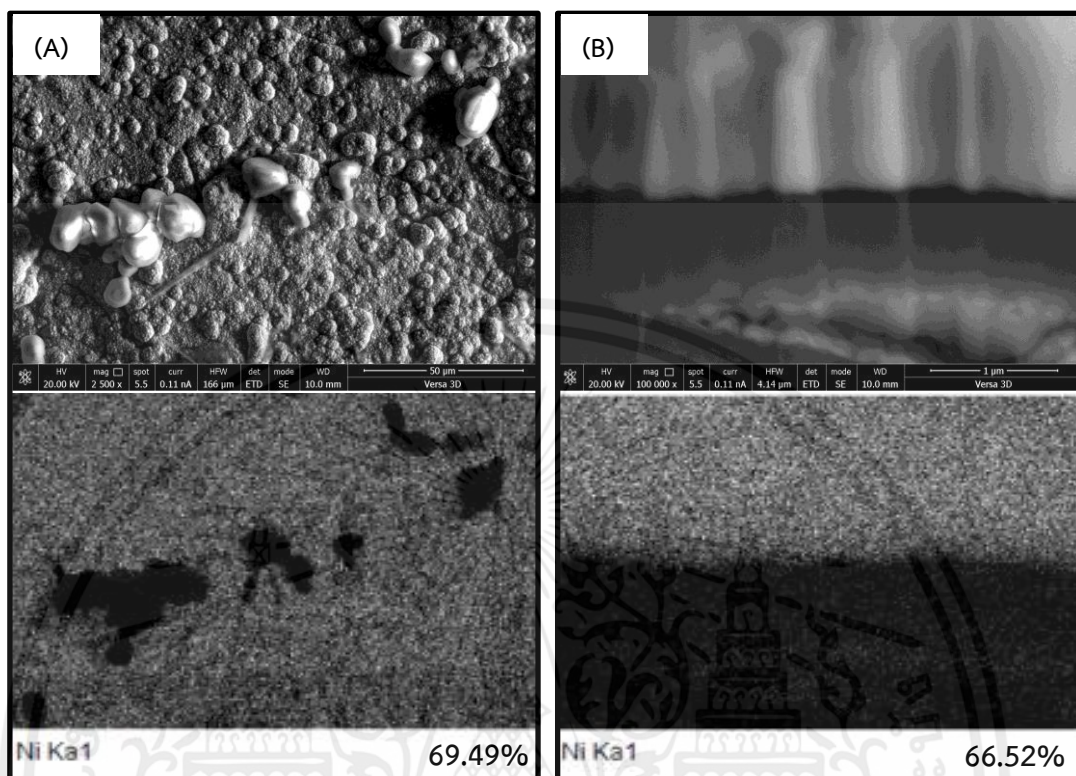


รูปที่ 4.6 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

4.2.1.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล คือกรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ จะทำให้ค่าความเข้มของพีคนิกเกิลและค่า crystallite size มาก ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง [98-99] ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีความเป็นผลึกสูง อาจจะช่วยเร่งปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันได้ดี จากรูปที่ 4.7 เป็นภาพ FE-SEM และตารางแสดงปริมาณของโลหะนิกเกิลทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าโดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ กรณีภาพถ่ายจากด้านบน (Top view) แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลจะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน 69.49 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อศึกษาแบบภาพตัดขวาง (Cross section) จะพบว่าโลหะนิกเกิลจะเคลือบอยู่ด้านบนของตัวรองรับคาร์บอน และมีโลหะนิกเกิลบางส่วนแทรกเข้าไปในชั้นของตัวรองรับคาร์บอน โดยทั้งหมดในภาพตัดขวางมีโลหะนิกเกิล 66.52 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากภาพด้านบนและภาพตัดขวางดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลนั้นมีการกระจายตัวของโลหะ

สมำเสมอบนตัวรองรับคาร์บอนและมีโลหะนิกเกิลบางส่วนที่แทรกอยู่ในชั้นของตัวรองรับคาร์บอน ทำให้มีความเป็นผลึกสูง ซึ่งอาจจะมีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี



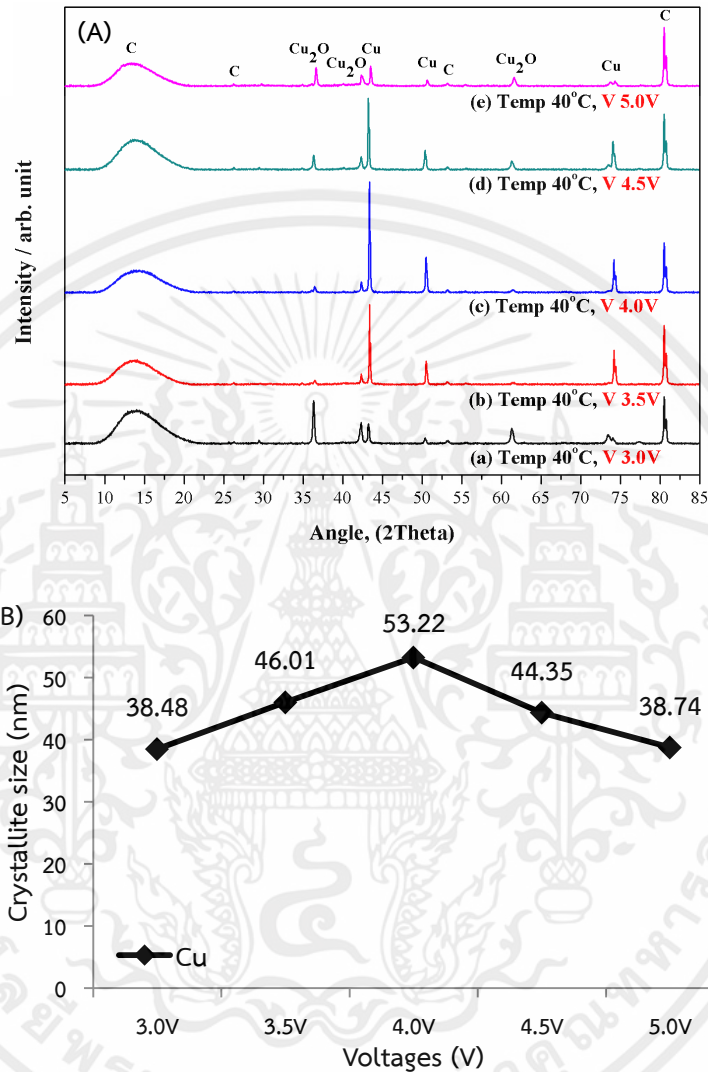
รูปที่ 4.7 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิลทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์

4.2.2 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นคอปเปอร์

4.2.2.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

ผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0 โวลต์ อุณหภูมิของสารละลายคงที่ 40 องศาเซลเซียส ที่แสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์จะเกิดฟีดคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 43.4° , 50.5° และ 74.1° และมีในรูปแบบของโลหะออกไซด์บ้างแต่ไม่มากที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.5° , 42.4° และ 61.3° ซึ่งก็เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าในการทำปฏิกิริยาดำๆ ค่าความเข้มของฟีดคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระและค่า crystallite size จะน้อย เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ ค่าความเข้มของฟีดคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระและค่า crystallite size จะเพิ่มมากขึ้น

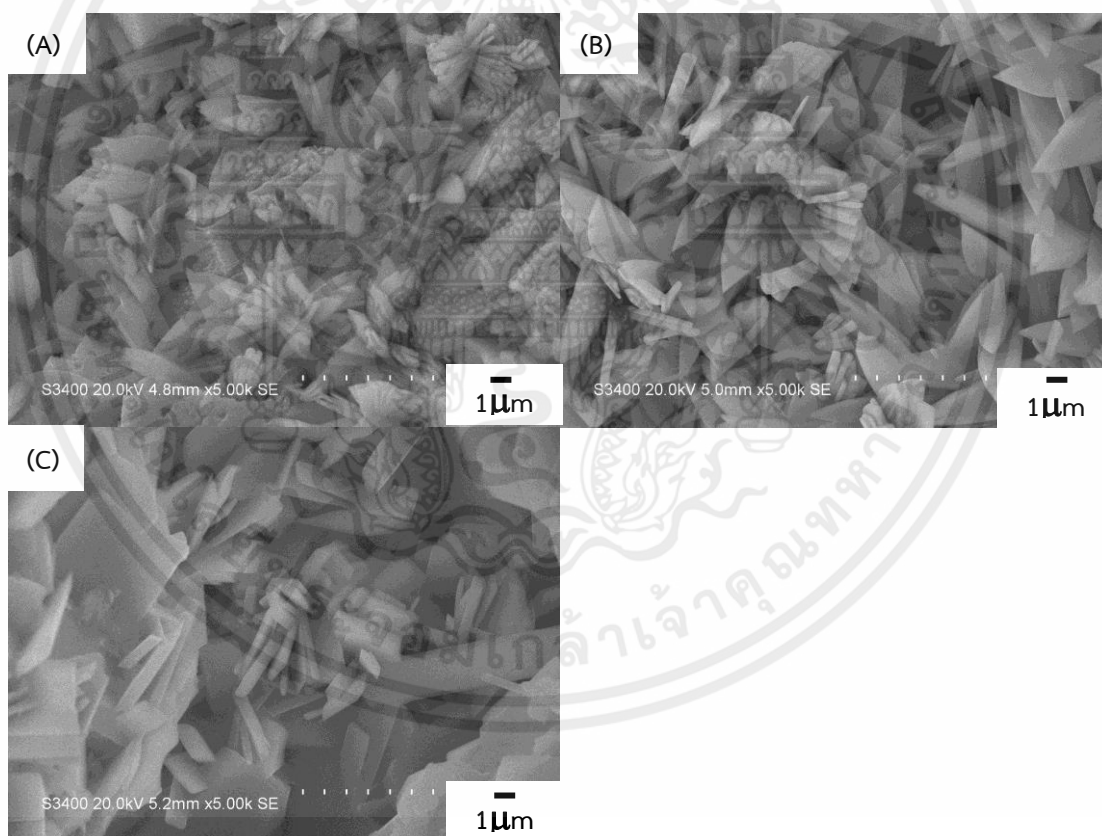
ส่งผลให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 5.0 โวลต์ ค่าความเข้มของพีคคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระและค่า crystallite size จะลดลง ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งเหตุผลนั้นเป็นไปตามกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ [40-43,100-103]



รูปที่ 4.8 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารจากรูปที่ 4.9 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน อุณหภูมิของสารละลายคงที่ 40 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ (รูปที่ 4.9A) จะเกิดโครงสร้างที่มี

ลักษณะเป็นแผ่นสามเหลี่ยมโดยมีความกว้างของฐานสามเหลี่ยมประมาณ 1.1-1.2 ไมโครเมตร และความยาวจากจุดกึ่งกลางของฐานสามเหลี่ยมไปยังยอดของฐานสามเหลี่ยมประมาณ 1.9-2.5 ไมโครเมตร จัดเรียงซ้อนกันคล้ายกลีบดอกไม้ [104] แต่ยังมีจำนวนไม่มาก เนื่องจากอนุภาคของโลหะเฟิ่งจะเริ่มก่อตัวและเกิดการการโต (Growth) ของอนุภาคบนตัวรองรับคาร์บอน โดยที่การเกาะติดบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นยังไม่ดีเท่าที่ควร เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจาก 3.0 โวลต์ ไปเป็น 4.0 โวลต์ (รูปที่ 4.9B) จะพบว่าจำนวนของโครงสร้างแผ่นสามเหลี่ยมจะมากขึ้นและมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น เนื่องจาก deposition voltage เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคได้ดีกว่ากรณีที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ [40] อย่างไรก็ตามเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 5.0 โวลต์ (รูปที่ 4.9C) จะพบว่าอนุภาคโลหะบนพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอนจะเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น ซึ่งจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ และอาจจะทำให้เกิดรูพรุนภายในชั้นของโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอน [100] ทั้งนี้อาจจะบอกได้ว่าโครงสร้างที่เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมหรือก้อนสี่เหลี่ยมที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงๆ คือคอปเปอร์ที่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ จึงทำให้ฟิคของคอปเปอร์ที่เป็นโลหะออกไซด์ในผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น แต่ฟิคของคอปเปอร์ที่เป็นโลหะอิสระกลับลดลง [105]



รูปที่ 4.9 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับ

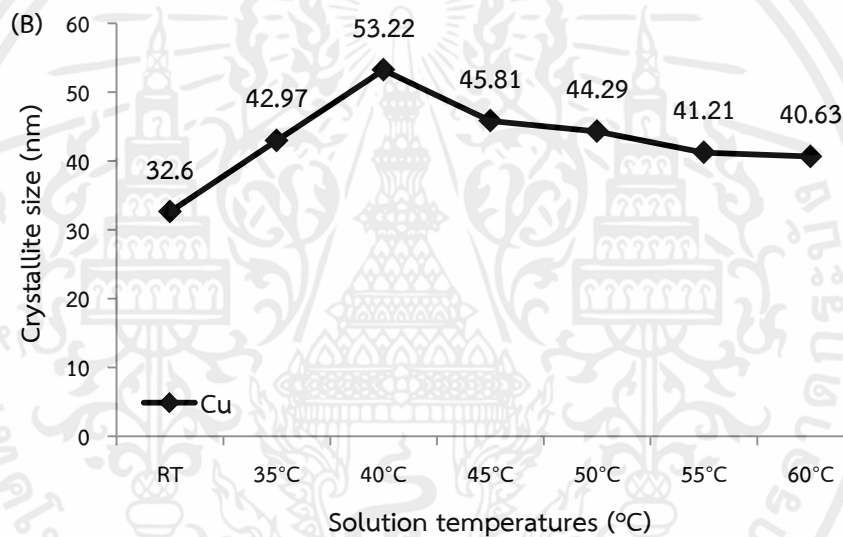
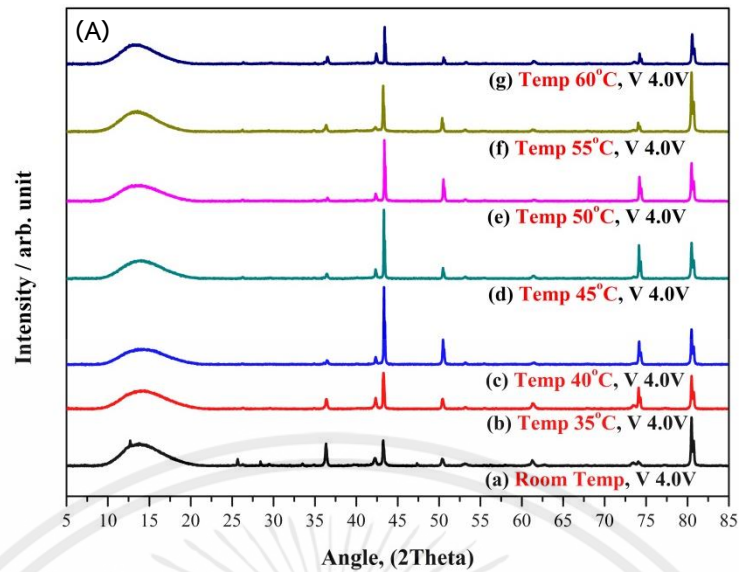
คาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิจากการละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส)

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

จากรูปที่ 4.10 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วย ไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกันดังนี้ 35, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature) ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4 โวลต์ พบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำๆ หรือที่อุณหภูมิห้อง ค่าความเข้มของพีคคอปเปอร์ใน รูปแบบของโลหะอิสระและค่า crystallite size จะน้อย เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 40 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มของพีคคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระและค่า crystallite size จะเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มของพีคคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระและค่า crystallite size จะ ลดลง ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลง น่าจะเนื่องมาจากที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วย ไฟฟ้าสูงนั้น จะเกิดการก่อตัวร่วมกันของสิ่งเจือปน (Impurities) นั่นก็คือ ออกซิเจนและซัลเฟอร์ ระหว่างกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ซึ่งออกซิเจนที่เป็นสิ่งเจือปน จะทำให้เกิดการเปราะ (Embrittlement) โดยสิ่งเจือปนที่เป็นออกซิเจนจะเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมขององค์ประกอบที่จะ นำไปสู่ความไม่เสถียร ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น [41]

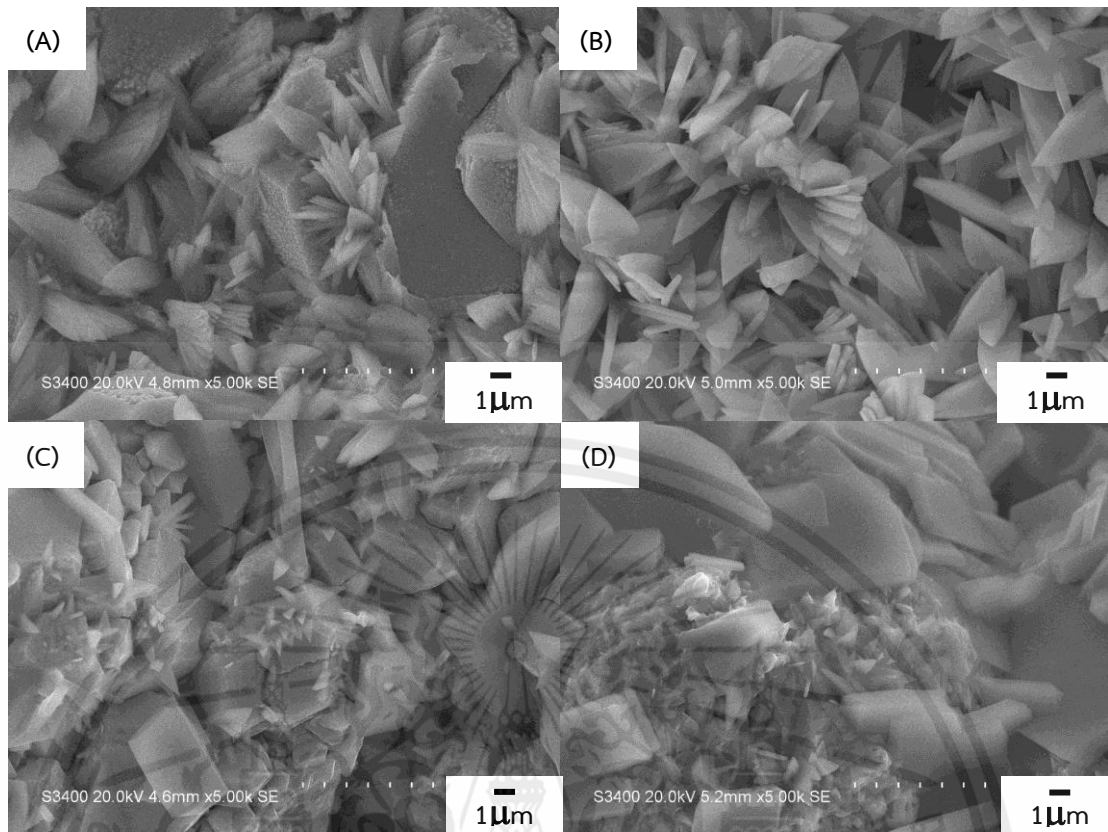
รูปที่ 4.11 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนตัวรองรับ คาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของ สารละลายที่ใช้แตกต่างกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ที่ อุณหภูมิของสารละลายเป็น 35 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.11A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่น สามเหลี่ยมโดยมีความกว้างของฐานสามเหลี่ยมประมาณ 1.3-2.1 ไมโครเมตร และความยาวจากจุด กึ่งกลางของฐานสามเหลี่ยมไปยังยอดของฐานสามเหลี่ยมประมาณ 2.2-3.1 ไมโครเมตร จัดเรียงซ้อน กันคล้ายกลีบดอกไม้ ซึ่งจะทับถมกันบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน แต่ยังมีจำนวนไม่มาก เมื่อ อุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้นจาก 35 องศาเซลเซียส ไปเป็น 40 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.11B) พบว่าจำนวนของโครงสร้างแผ่นสามเหลี่ยมที่ทับถมกันบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนจะเพิ่มมากขึ้น และมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น เนื่องจากพลังงานในการก่อตัวของอนุภาคเพิ่มขึ้นตามการลดลงของค่า cathodic overpotential ทำให้อัตราในการก่อตัวของนิวเคลียสหรืออนุภาคลดลง เกิดการโต (Growth) ของอนุภาคมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มเป็น 60 องศาเซลเซียส อนุภาคจะเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น เช่นเกิดการรวมตัวเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นก้อน สี่เหลี่ยมขนาดใหญ่ เนื่องมาจากการเกิดขึ้นของส่วนที่เติบโต (Layers of growth) มากขึ้น และการ เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนจากที่กล่าวไปในกรณี ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล ทำให้อนุภาคของโลหะมีขนาดใหญ่ขึ้น [103] ซึ่งโครงสร้างที่มี ลักษณะเป็นก้อนสี่เหลี่ยมคือคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์จากที่กล่าวไปในกรณีศึกษาความ ต่างศักย์ไฟฟ้า [105]

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ คือกรณี อุณหภูมิของสารละลาย 40 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ จะทำให้ค่า ความเข้มพีคและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ในรูปแบบโลหะอิสระมาก ส่งผลให้มีความเป็น ผลึกสูง [98-99] ซึ่งอาจจะเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน



รูปที่ 4.10 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 35 องศาเซลเซียส, (c) 40 องศาเซลเซียส, (d) 45 องศาเซลเซียส, (e) 50 องศาเซลเซียส, (f) 55 องศาเซลเซียส และ (g) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

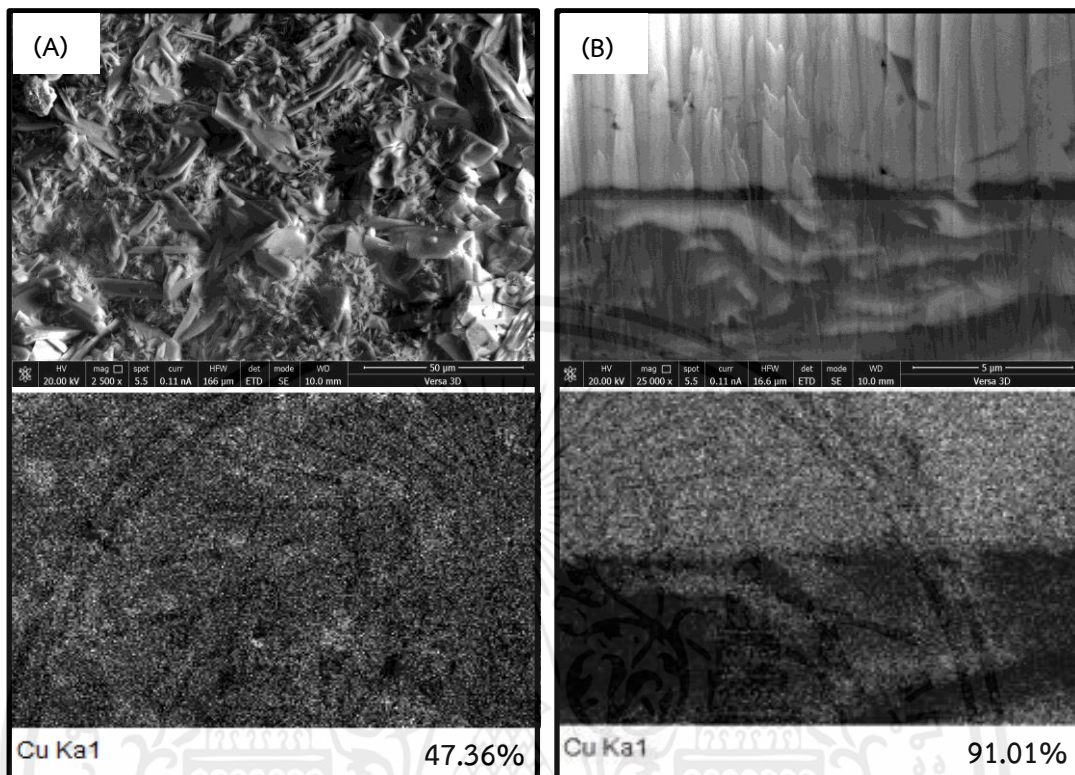


รูปที่ 4.11 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 35 องศาเซลเซียส, (B) 40 องศาเซลเซียส, (C) 50 องศาเซลเซียส และ (D) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

4.2.2.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ คือกรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิของสารละลาย 40 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ จะทำให้ค่าความเข้มข้นและ crystallite size ของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระมาก ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง [98-99] ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์มีความเป็นผลึกสูง อาจจะช่วยเร่งปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันได้ดี จากรูปที่ 4.12 เป็นภาพ FE-SEM และตารางแสดงปริมาณของโลหะคอปเปอร์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ กรณีภาพถ่ายจากด้านบน (Top view) แสดงให้เห็นว่าโลหะคอปเปอร์จะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน 47.36 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อศึกษาแบบภาพตัดขวาง (Cross section) จะพบว่าโลหะคอปเปอร์จะเคลือบอยู่ด้านบนของตัวรองรับคาร์บอน

และมีโลหะคอปเปอร์บางส่วนแทรกเข้าไปในชั้นของตัวรองรับคาร์บอน โดยทั้งหมดในภาพตัดขวางมีโลหะคอปเปอร์ 91.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



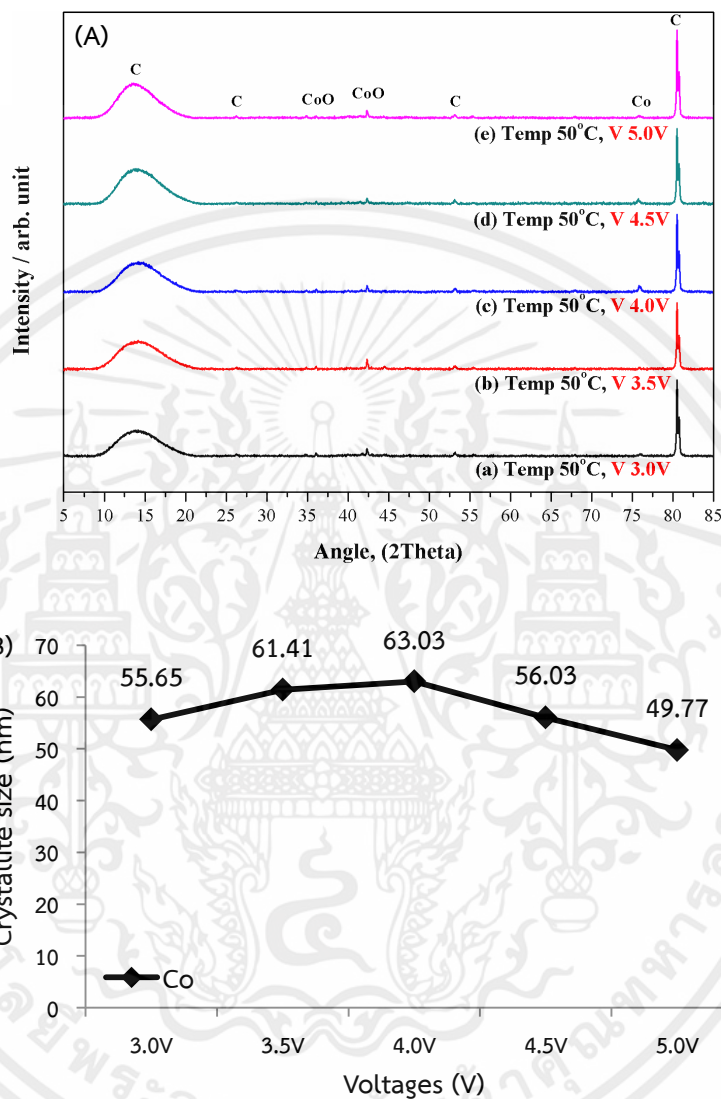
รูปที่ 4.12 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะคอปเปอร์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์

4.2.3 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นโคบอลต์

4.2.3.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

ผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0 โวลต์ อุณหภูมิของสารละลายคงที่ 50 องศาเซลเซียส ที่แสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะเกิดฟิสิกโคบอลต์ทั้งในรูปแบบของโลหะอิสระ (Metallic phase) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 75.9° และโลหะออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.4° และ 42.3° โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ค่าความเข้มของฟิสิกโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะน้อยมาก และค่า crystallite size ก็น้อยเช่นเดียวกัน ส่งผลให้มีความเป็นผลึกน้อย เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ ค่าความเข้มของฟิสิกโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะเพิ่มมากขึ้น และค่า crystallite size ก็เพิ่มเช่นเดียวกัน ส่งผลให้มีความ

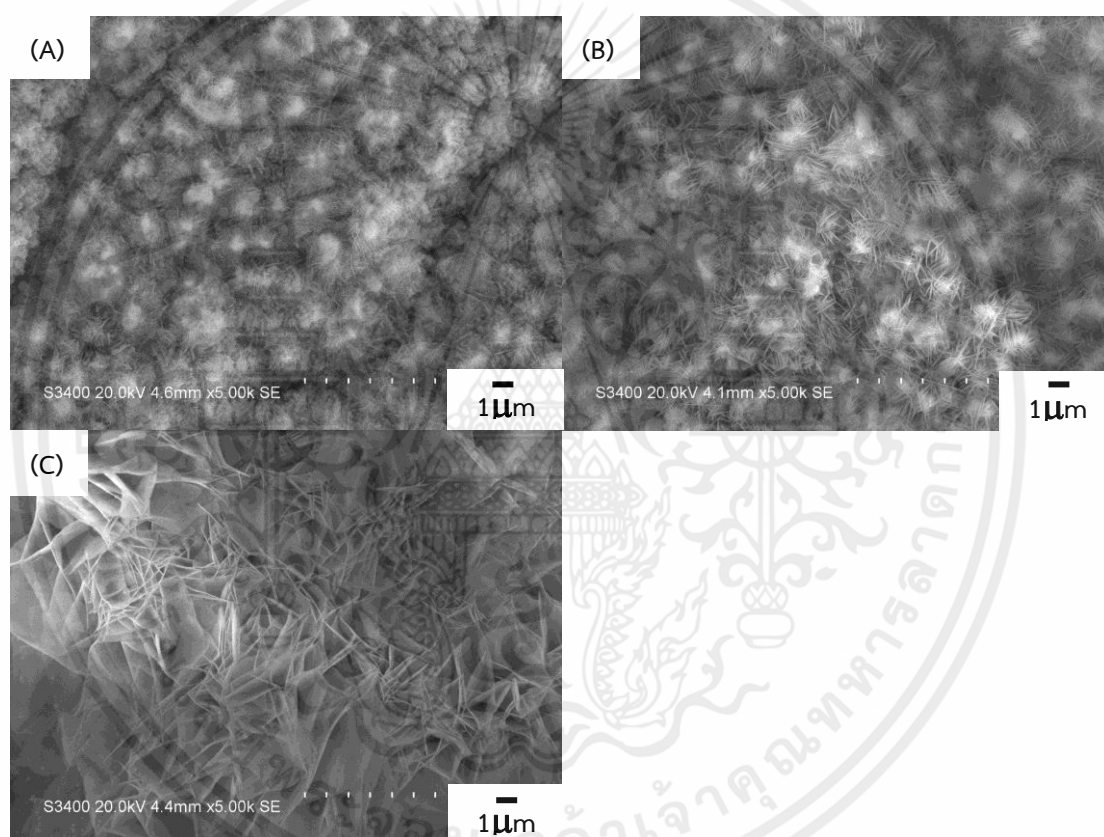
เป็นผลึกมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 5.0 โวลต์ ค่าความเข้มของพีคโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะลดลง ในขณะที่เดียวกันค่า crystallite size ก็ลดลงเช่นกัน ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งเหตุผลนั้นเป็นไปตามกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ [40-43,100-103]



รูปที่ 4.13 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์ บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.14 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน อุณหภูมิของสารละลายคงที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ (รูปที่ 4.14A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆในระดับนาโนเมตร (Nanosheet) จัดเรียงตัวแบบไขว้ทับกัน โดยความกว้างของแผ่นบางๆประมาณ 10-20 นาโนเมตร [106-107] ไม่สามารถวัดความยาวของแผ่นบางๆได้อย่างแน่นอน เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ และ 5.0 โวลต์ (รูปที่ 4.14B และ รูปที่ 4.14C) จะพบว่าขนาดของโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆจะมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจาก deposition voltage เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคได้ดีกว่ากรณีที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ [41]



รูปที่ 4.14 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

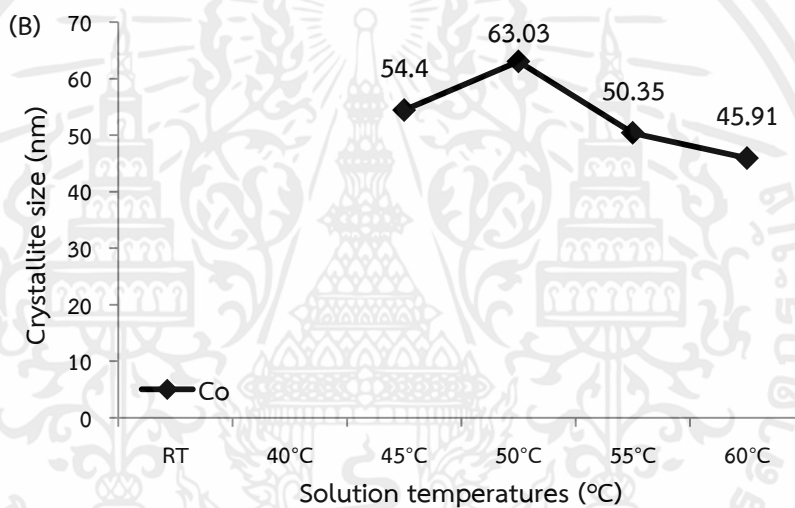
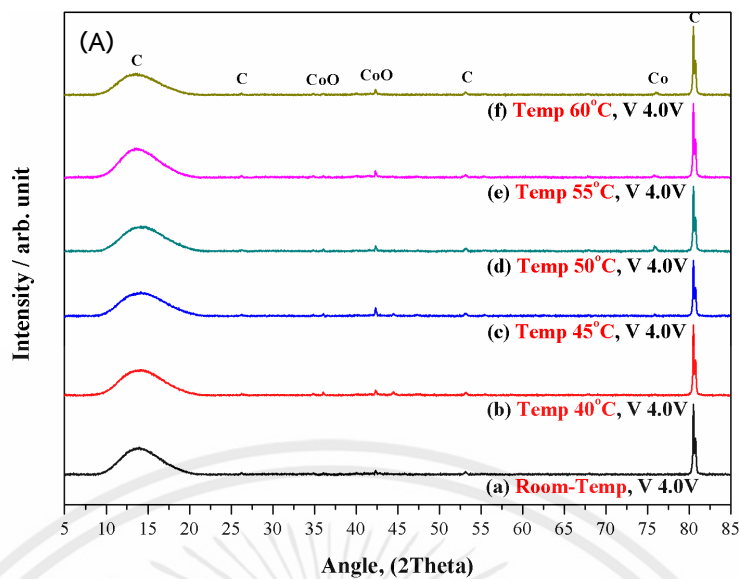
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

จากรูปที่ 4.15 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกันดังนี้ 40, 45, 50, 55 และ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature) ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะเกิดฟิโคบอลต์ทั้งในรูปแบบของโลหะอิสระ (Metallic phase) และโลหะออกไซด์ดังที่กล่าวไปในผลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำๆ ค่าความเข้มของฟิโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะน้อยมาก และไม่สามารถวัดค่า crystallite size ได้ ส่งผลให้มีความเป็นผลึกน้อย โดยเฉพาะกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง พบว่า จะเกิดแค่ฟิโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มของฟิโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะเพิ่มมากขึ้น และค่า crystallite size ก็เพิ่มเช่นเดียวกัน ส่งผลให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มของฟิโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะลดลง ในขณะที่เดียวกันค่า crystallite size ก็ลดลงเช่นเดียวกัน ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งเหตุผลนั้นเป็นไปตามกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ [40-43,100-103]

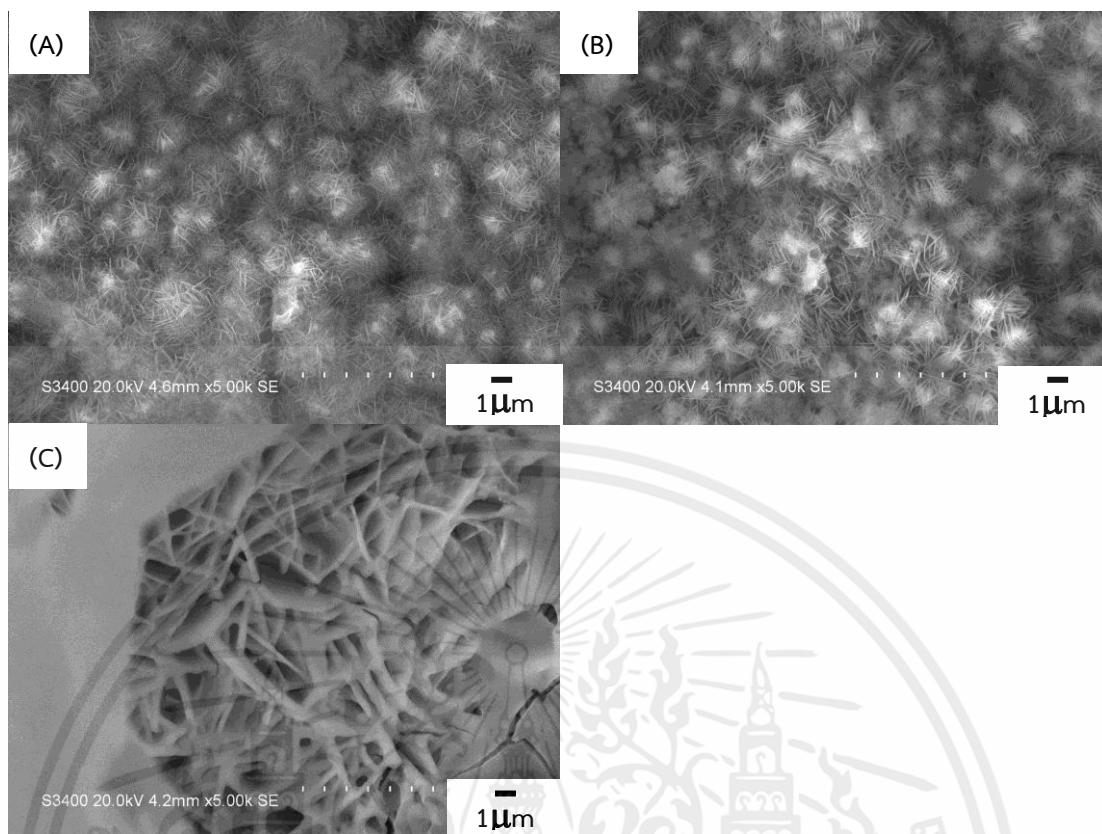
จากรูปที่ 4.16 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4 โวลต์ พบว่าจะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายกับกรณีที่ศึกษาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า นั่นคือโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ซึ่งมีการจัดเรียงตัวแบบไขว้ทับกัน ไม่สามารถวัดความยาวของแผ่นบางๆได้อย่างแน่นอนเช่นเดียวกัน โดยที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น เนื่องจากพลังงานในการก่อตัวของอนุภาคเพิ่มขึ้นตามการลดลงของค่า cathodic overpotential ทำให้อัตราในการก่อตัวของนิวเคลียสหรืออนุภาคลดลง เกิดการโต (Growth) ของอนุภาคมากขึ้น [41]

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ คือกรณีอุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ จะทำให้ค่าความเข้มฟิโคและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบโลหะอิสระมาก แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เพราะยังคงมีโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์มากพอสมควรในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ



รูปที่ 4.15 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์ บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

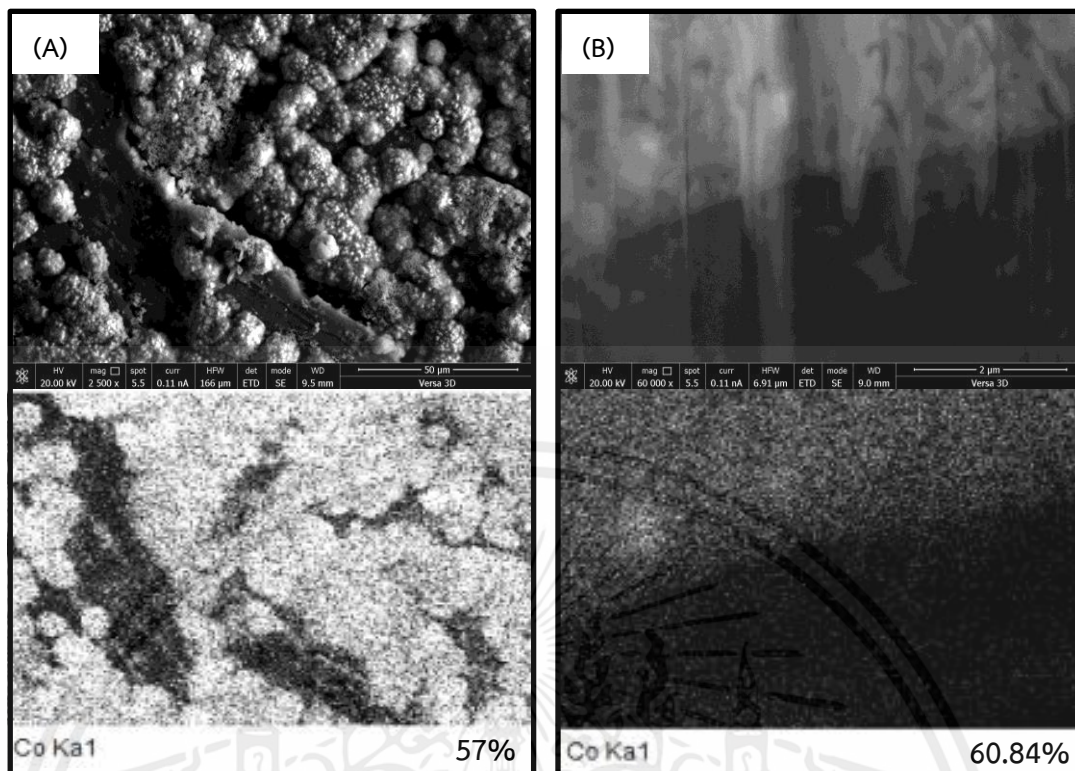
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 อนุภาคเซลเซียส, (B) 50 อนุภาคเซลเซียส และ (C) 60 อนุภาคเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

4.2.3.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ คือกรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิของสารละลาย 50 อนุภาคเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ จะทำให้ค่าความเข้มข้นและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระมาก ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง [98-99] แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันเพราะยังคงมีโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์มากพอสมควร จากรูปที่ 4.17 เป็นภาพ FE-SEM และตารางแสดงปริมาณของโลหะโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 อนุภาคเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ กรณีภาพถ่ายจากด้านบน (Top view) แสดงให้เห็นว่าโลหะโคบอลต์จะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน 57 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อศึกษาแบบภาพตัดขวาง (Cross section) จะพบว่าโลหะโคบอลต์จะเคลือบอยู่ด้านบนของตัวรองรับคาร์บอน และมีโลหะโคบอลต์บางส่วนแทรกเข้าไปในชั้นของตัวรองรับคาร์บอน โดยทั้งหมดในภาพตัดขวางมีโลหะโคบอลต์ 60.84 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.17 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่แบ่งวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์

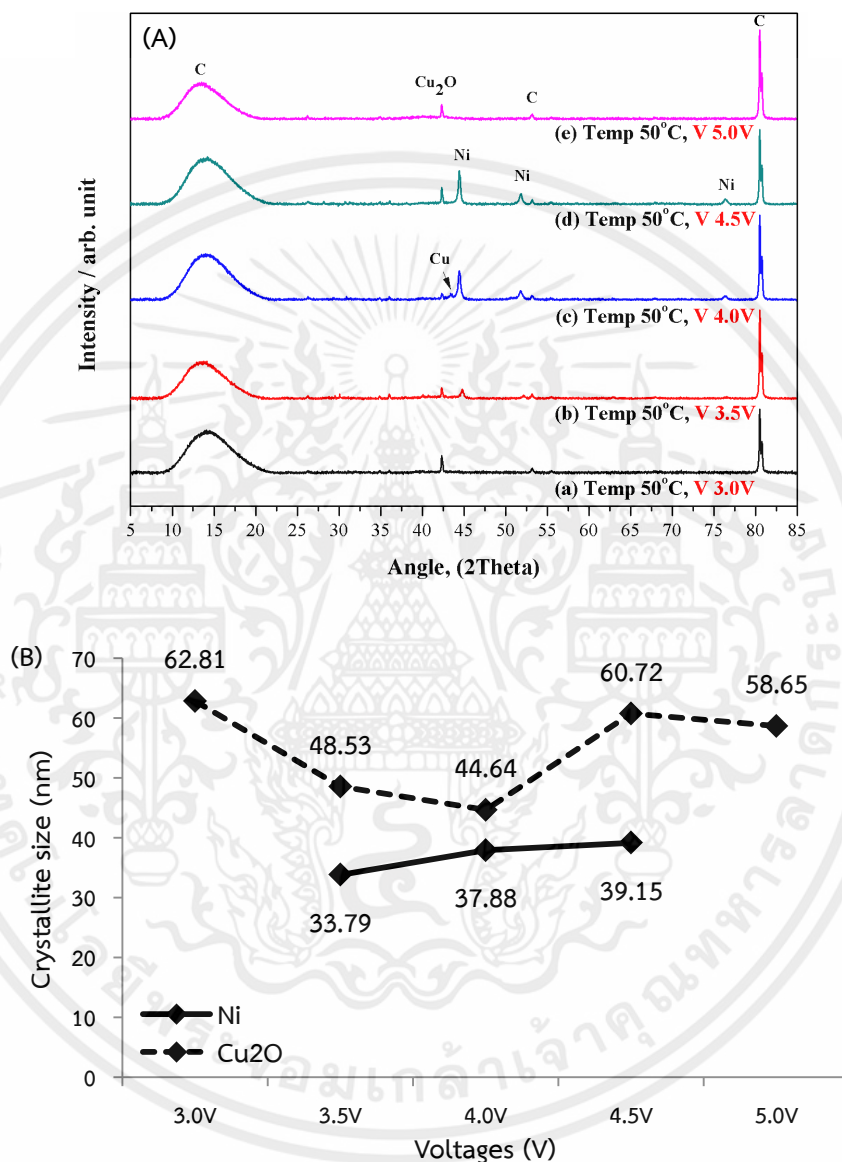
4.3 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด (Bimetallic catalysts)

4.3.1 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล-คอปเปอร์

4.3.1.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.18 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0 โวลต์ อุณหภูมิของสารละลายคองที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะเกิดฟิสิกเกิลที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 44.5° , 51.8° และ 76.4° ฟิสิกคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระ (Metallic phase) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 43.4° และโลหะออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 42.4° โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ พบว่าจะเกิดแค่ฟิสิกของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 3.5 โวลต์ ค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์จะลดลง แต่จะเกิดฟิสิกของนิกเกิลขึ้น และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ พบว่าจะเกิดฟิสิกของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระขึ้น โดยที่ค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของคอป

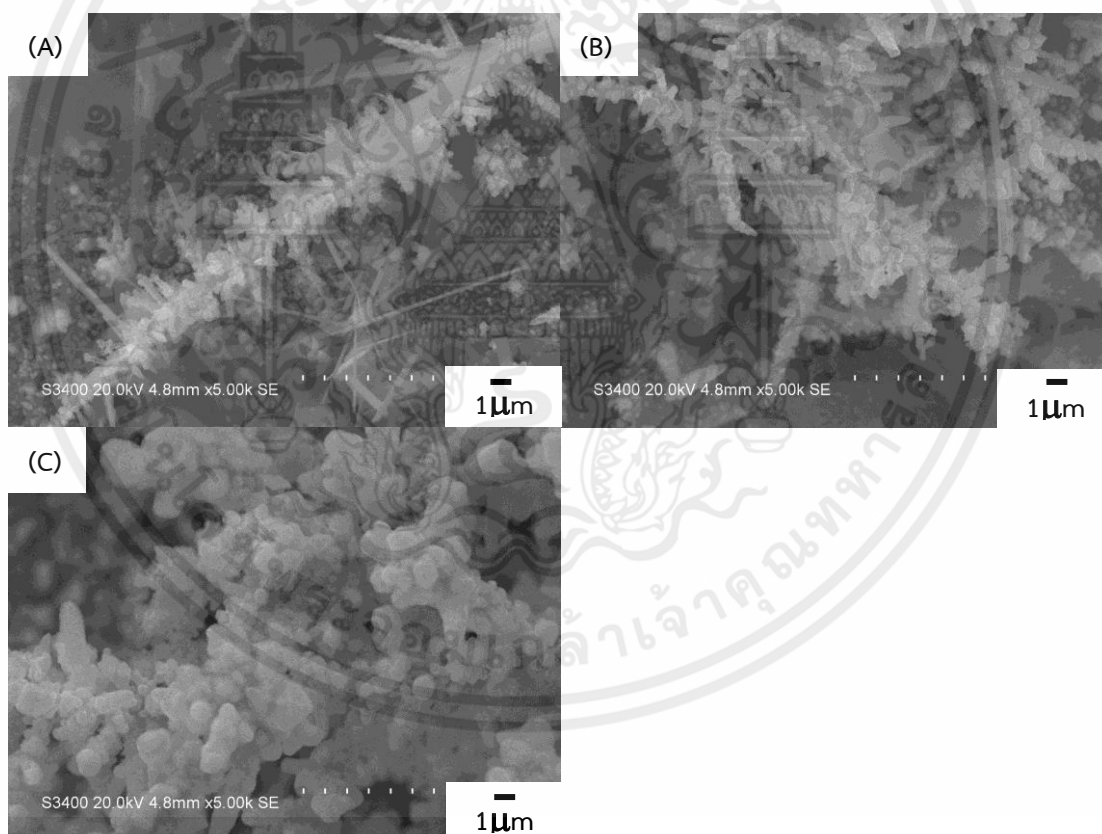
เปอร์ออกไซด์จะลดลง ส่วนค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของนิกเกิลจะมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นเป็น 4.5 และ 5.0 โวลต์ พบว่าพีคของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะหายไป แต่ความเข้มพีคและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์จะเพิ่มขึ้น และลดลงในกรณีที่ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 5.0 โวลต์ ค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของนิกเกิลจะมากขึ้น และหายไปในกรณีที่ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 5.0 โวลต์



รูปที่ 4.18 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และสงวนสิทธิ์ในเนื้อหา โดยผู้จัดทำเอกสารนี้ขอสงวนสิทธิ์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกหรือเผยแพร่ข้อมูลใดๆที่ปรากฏในเอกสารนี้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.19 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน อุณหภูมิของสารละลายคือ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ (รูปที่ 4.19A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายต้นไม้โดยมีอนุภาคของคอปเปอร์และนิกเกิลที่เป็นทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.125-0.20 ไมโครเมตร ต่อกันเป็นลำต้นยาวแต่ยังไม่มีการงอกสาขาออกมา เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 3.0 โวลต์ ไปเป็น 4.0 โวลต์ (รูปที่ 4.19B) พบว่าอนุภาคของคอปเปอร์และนิกเกิลที่เป็นทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นประมาณ 0.25-0.40 ไมโครเมตร และเริ่มจะมีการต่อแบบกิ่งก้านสาขาออกมาทางด้านข้างของลำต้น เนื่องจาก deposition voltage เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคได้ดีกว่ากรณีที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ [114] และเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นเป็น 5.0 โวลต์ (รูปที่ 4.19C) จะพบว่าอนุภาคของคอปเปอร์และนิกเกิลที่เป็นทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นประมาณ 0.7-1 ไมโครเมตร และจะเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคมากขึ้น เนื่องจาก deposition voltage สูง การก่อตัวและการโตของอนุภาคนั้นเกิดเร็วขึ้น ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น [41]



รูปที่ 4.19 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

จากตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกันดังนี้ 3.0-5.0 โวลต์ ที่อุณหภูมิของสารละลายคองที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่ากรณีที่ทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ มีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 376.8 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ จะพบว่าค่าพื้นที่ผิวลดลงน่าจะเนื่องมาจากที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าในการทำปฏิกิริยา 3.0 โวลต์ อนุภาคของโลหะเพิ่งจะเริ่มก่อตัวและเกิดการการโต (Growth) ของอนุภาคบนตัวรองรับคาร์บอน โดยที่การเกาะติดบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นยังไม่ดีเท่าที่ควร ทำให้จำนวนอนุภาคของโลหะทั้งที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนและที่แทรกไปตามรูพรุนนั้นยังน้อยอยู่ จึงทำให้ค่าพื้นที่ผิวสูง เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ เกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคได้ดีกว่ากรณีที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ อีกทั้งการเกาะติดบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นก็ดีขึ้น ทำให้จำนวนอนุภาคของโลหะทั้งที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนและที่แทรกไปตามรูพรุนนั้นมากขึ้น ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวต่ำลง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 5.0 โวลต์ พบว่าค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการก่อตัวและการโตของอนุภาคนั้นเกิดเร็วขึ้น อีกทั้งการเข้ายึดของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นแบบสุ่ม อนุภาคโลหะจึงจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้เกิดรูพรุนภายในชั้นของโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอน ส่งผลให้พื้นที่ผิวมากขึ้น และอีกปัจจัยหนึ่งคือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนขึ้นที่ขั้วแคโทด [100,103] จะทำให้อนุภาคโลหะไม่สามารถแทรกไปตามรูพรุนได้ หรืออาจจะแทรกได้น้อย ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น อีกทั้งการเกิดก๊าซไฮโดรเจนขึ้นที่ขั้วแคโทดนั้นอาจจะทำให้เกิดรูพรุนขึ้นภายในชั้นโลหะ ซึ่งจะส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน [110-111]

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (3.0-5.0 โวลต์) และอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส

Ni-Cu/Conductive carbon supported	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore diameter (nm)
3.0V	376.8	0.074	3.718
3.5V	355.9	0.067	3.689
4.0V	328.7	0.063	3.691
4.5V	364.7	0.047	3.683
5.0V	405.7	0.078	3.685

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

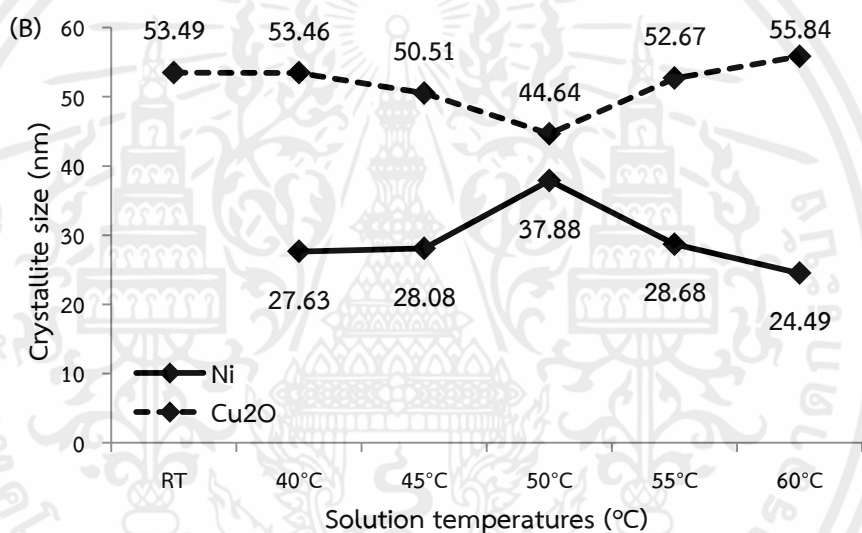
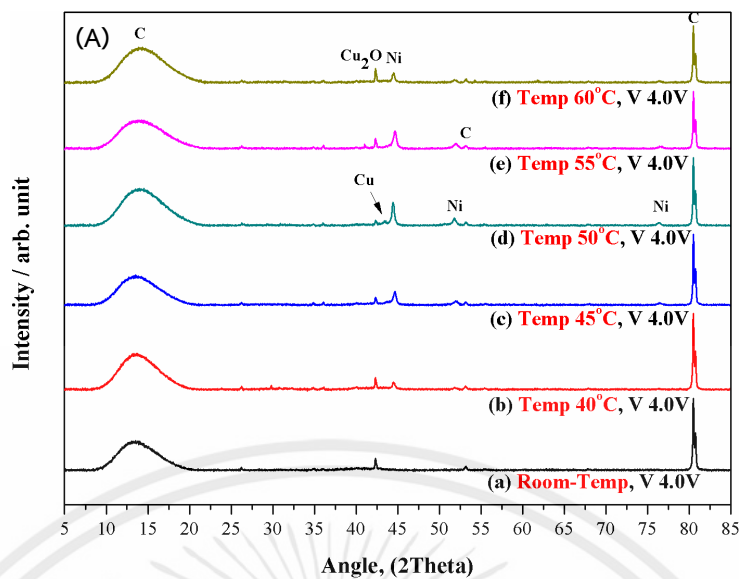
4.3.1.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

จากรูปที่ 4.20 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกันดังนี้ 40, 45, 50, 55 และ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature) ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ โดยที่อุณหภูมิห้องพบว่าเกิดแคท็อดของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ แต่เมื่อให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 40 องศาเซลเซียส จะเกิดฟิสิกของนิกเกิลขึ้น โดยที่ค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์ลดลง เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส พบว่าจะเกิดฟิสิกของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระขึ้น และค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของนิกเกิลจะมากขึ้น ส่วนค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์จะลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 55 และ 60 องศาเซลเซียส ฟิสิกของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะหายไป แต่ค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์จะเพิ่มขึ้น ส่วนค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของนิกเกิลจะลดลง

จากรูปที่ 4.21 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ ที่อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.21A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.25-0.4 ไมโครเมตร โดยจะอยู่ทั้งแบบที่เป็นอนุภาคเดี่ยวๆ และต่อกันเป็นลำต้นยาวแต่ยังไม่มีการกิ่งก้านสาขาออกมาเหมือนกรณีศึกษาความต่างศักย์ไฟฟ้า เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.21B) จะพบว่าอนุภาคของคอปเปอร์และนิกเกิลที่เป็นทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และเริ่มจะมีการต่อแบบกิ่งก้านสาขาออกมาทางด้านข้างของลำต้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มเป็น 60 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.21C) พบว่าอนุภาคของคอปเปอร์และนิกเกิลที่เป็นทรงกลมจะเกิดการรวมกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นประมาณ 0.8-1 ไมโครเมตร และเกิดการรวมตัวเข้ากับลำต้นทำให้ไม่ปรากฏกิ่งก้านสาขาที่แผ่ออกไปหรือเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคมากขึ้น เนื่องมาจากการลดลงของค่า cathodic overpotential โดยจะเพิ่มพลังงานในการก่อตัวของอนุภาค ทำให้อัตราในการก่อตัวของอนุภาคลดลง ส่งผลให้เกิดการโต (Growth) ของอนุภาคมากขึ้น และในขณะเดียวกันก็เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น [42-43,102]

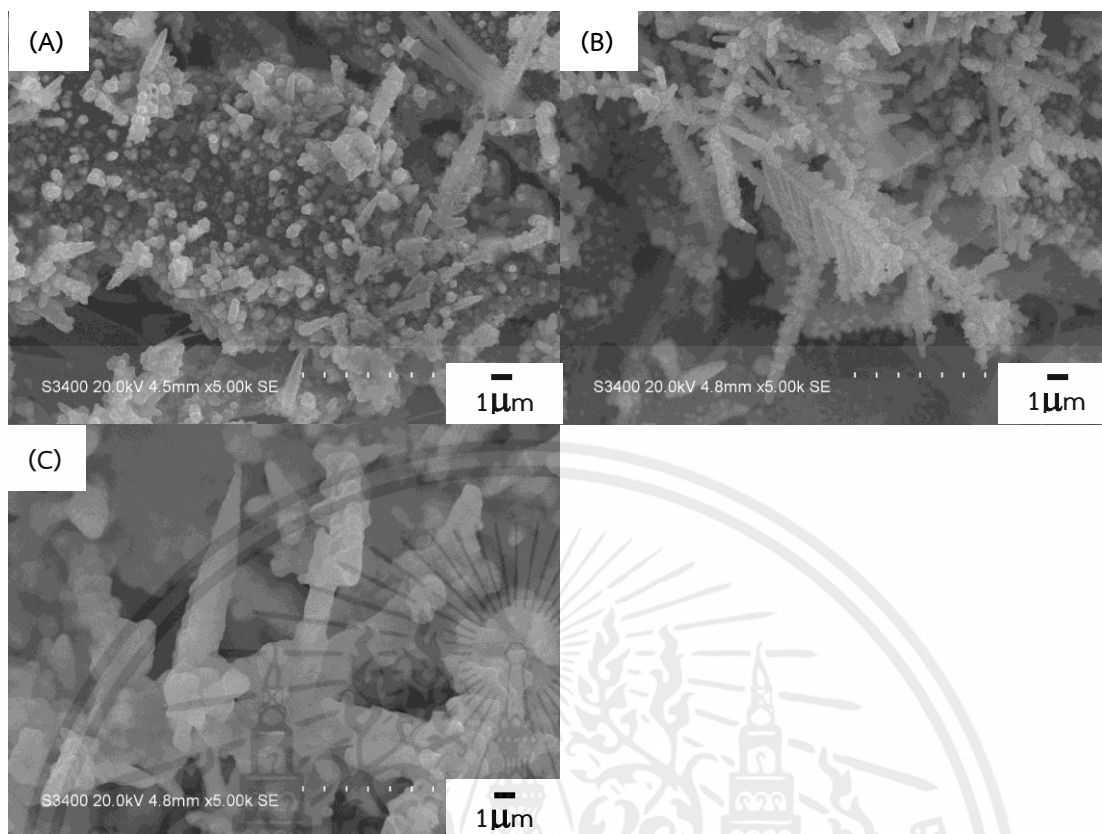
เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ คือ อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส และการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ เนื่องจากมีฟิสิกของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระเกิดขึ้นแค่เงื่อนไขเดียว ส่วนค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์น้อยที่สุด อีกทั้งค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของนิกเกิลสูงที่สุด ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง ซึ่งเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารงานวิจัยสำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียสและ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

จากตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิของสารละลายแตกต่างกัน ดังนี้ 40-60 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่ากรณีที่ทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 411.7 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส จะพบว่าค่าพื้นที่ผิวลดลงเหลือ 328.7 ตารางเมตรต่อกรัม น่าจะเนื่องมาจากที่อุณหภูมิสารละลาย 40 องศาเซลเซียสนั้นอุณหภูมิของสารละลายยังน้อยอยู่ การแพร่ของไอออนโลหะภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ยังน้อยกว่ากรณีอุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ทำให้ไอออนโลหะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดได้น้อย ส่งผลให้จำนวนอนุภาคของโลหะที่แทรกไปตามรูพรุนนั้นน้อยกว่ากรณี 50 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าพื้นที่ผิวสูง ซึ่งแตกต่างจากกรณีอุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ที่มีการแพร่ของไอออนโลหะภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากกว่า ทำให้ไอออนโลหะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดได้มาก ส่งผลให้จำนวนอนุภาคของโลหะที่แทรกไปตามรูพรุนนั้นมากกว่ากรณี 40 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าพื้นที่ผิวน้อยกว่ากรณี 40 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายมากขึ้นเป็น 60 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าพื้นที่ผิวสูงขึ้น เนื่องมาจากที่อุณหภูมิของสารละลายสูงนั้นช่องว่าง (Voids) จะเพิ่มมากขึ้นและเกิดการเชื่อมต่อกัน ทำให้มีความเป็นรูพรุน (Porosity) มากขึ้น [41] ส่งผลให้ค่าพื้นที่

ผิวสูง อีกทั้งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วแคโทดมาก จะทำให้อนุภาคโลหะไม่สามารถแทรกไปตามรูพรุนได้ หรืออาจจะแทรกได้น้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวสูงกว่ากรณี 50 องศาเซลเซียส ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วแคโทดน้อย ทำให้อนุภาคโลหะสามารถแทรกไปตามรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนได้

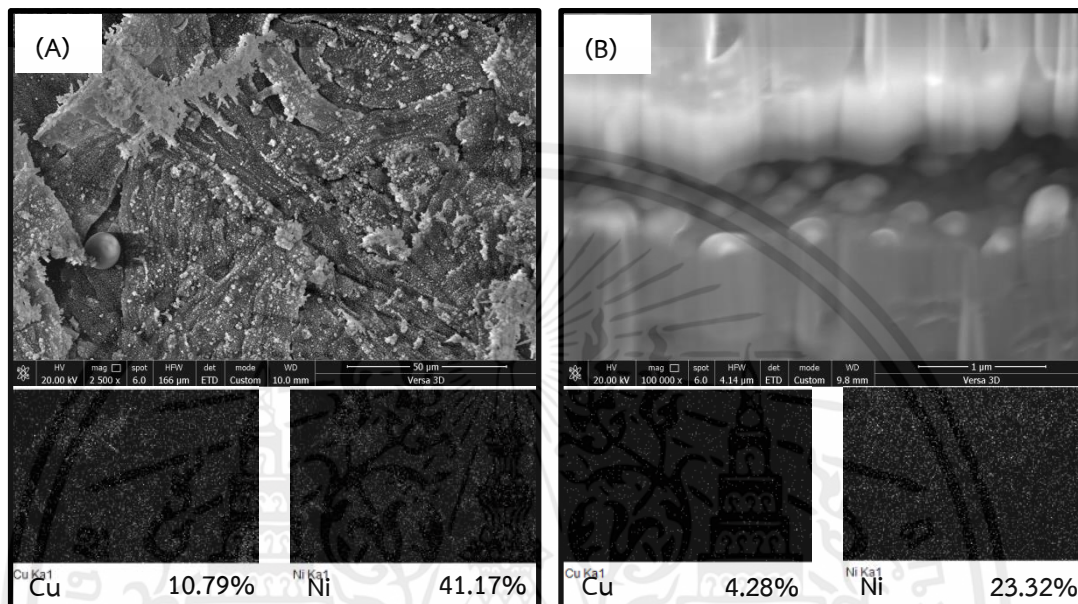
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ที่อุณหภูมิของสารละลายแตกต่างกัน (40-60 องศาเซลเซียส) ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์

Ni-Cu/Conductive carbon supported	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Pore Volume ($cm^3 g^{-1}$)	Pore diameter (nm)
40°C	411.7	0.070	3.683
45°C	373.8	0.082	3.692
50°C	328.7	0.063	3.691
55°C	352.8	0.049	3.689
60°C	423.4	0.063	3.680

4.3.1.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ คือกรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ที่อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ นั้นมีฟิสิกของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระเกิดขึ้นแค่เงื่อนไขเดียว ส่วนค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์น้อยที่สุด อีกทั้งค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของนิกเกิลสูงที่สุด ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง [98-99] ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์มีความเป็นผลึกสูง อาจจะช่วยเร่งปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันได้ดี จากรูปที่ 4.22 เป็นภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิลและคอปเปอร์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ กรณีภาพถ่ายจากด้านบน (Top view) แสดงให้เห็นว่าโลหะคอปเปอร์และนิกเกิลจะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน โดยจะมีปริมาณของนิกเกิล 41.17 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณคอปเปอร์ 10.79 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อศึกษาแบบภาพตัดขวาง (Cross section) จะพบว่าโลหะคอปเปอร์และนิกเกิลจะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิว โดยทั้งหมดในภาพตัดขวางจะมีปริมาณโลหะนิกเกิล 23.32 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณคอปเปอร์ 4.28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งในภาพตัดขวางชั้นของทั้งสองโลหะและคาร์บอนจะเกิดการแตกและแยกออก (Cracking) [115] เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0_{cell}) ของคอปเปอร์ (+0.34 V) และนิกเกิล (-0.26 V) มีค่าไม่ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการแพร่ไปยังขั้วแคโทดแตกต่างกัน โดยอะตอมของโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0_{cell}) มากกว่านั้นก็คือ คอปเปอร์ จะมีความสามารถใน

การเคลื่อนที่รวมทั้งการแพร่ไปยังขั้วแคโทดเร็วกว่ากรณีของโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0_{cell}) ต่ำกว่านิกเกิล ซึ่งความไม่สมดุลนี้จะทำให้เกิดช่องว่างหรือการแยกออกที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าความต้านทานไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แสดงในตารางที่ 4.4 [41]



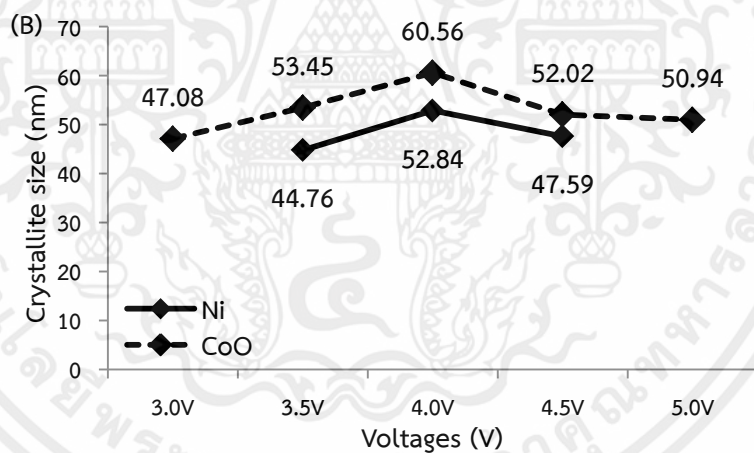
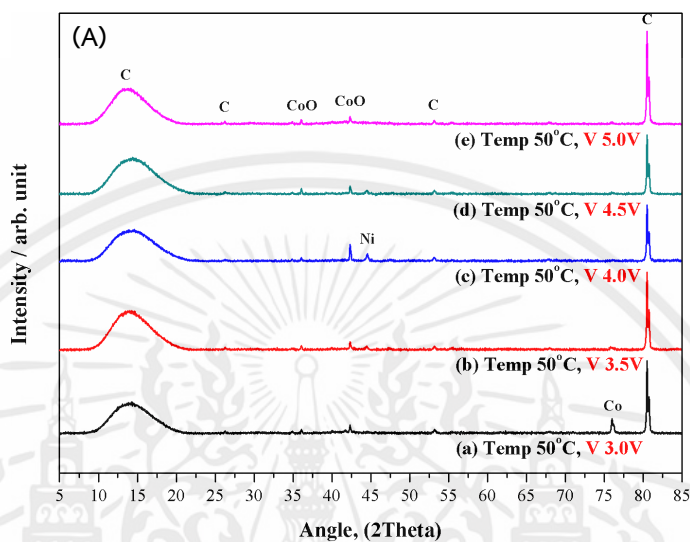
รูปที่ 4.22 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิล-คอปเปอร์ทั้งแบบวิเคราะห้จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-นิกเกิล) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์

4.3.2 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล-โคบอลต์

4.3.2.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.23 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0 โวลต์ อุณหภูมิของสารละลายคองที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะเกิดฟิคนิกเกิลและโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระ (Metallic phase) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 44.5° และ 75.9° ตามลำดับ และฟิโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.4° และ 42.3° โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ พบว่าจะเกิดแค่ฟิโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระและโลหะออกไซด์ เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 3.5 โวลต์ ค่าความเข้มของฟิโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะลดลง แต่จะเกิดฟิคนิกเกิลขึ้น และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 4.0

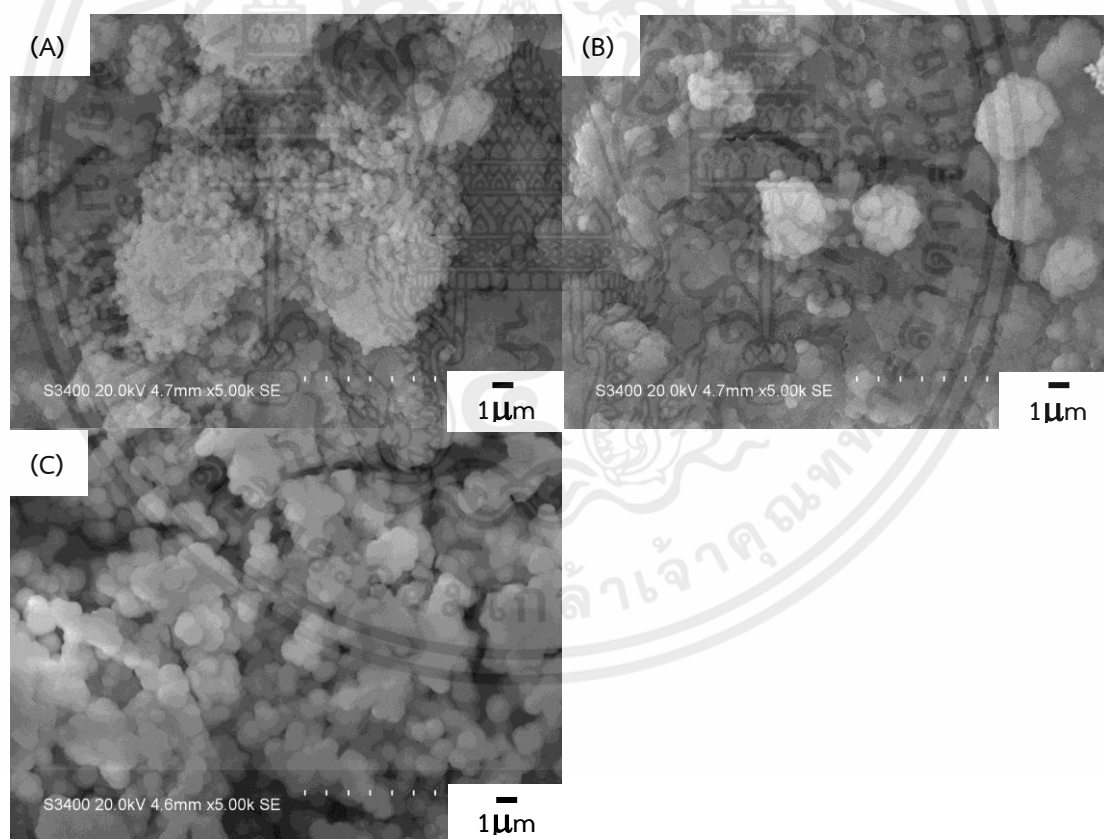
โวลต์ พบว่าค่าความเข้มของพีคโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์และนิกเกิลจะเพิ่มขึ้น รวมทั้งค่า crystallite size ของทั้งโคบอลต์ออกไซด์และนิกเกิลจะเพิ่มมากขึ้น แต่ค่าความเข้มของพีคโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นเป็น 4.5 และ 5.0 โวลต์ จะพบว่าค่าความเข้มของพีคโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์และพีคของนิกเกิลจะลดลง อีกทั้งค่า crystallite size ของทั้งสองก็ลดลงด้วยเช่นกัน



รูปที่ 4.23 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

จากรูปที่ 4.24 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน อุณหภูมิของสารละลายคงที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ (รูปที่ 4.24A) จะเกิดโครงสร้าง

ที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.3-0.6 ไมโครเมตร [108-109] กระจายอยู่บนพื้นผิว เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 3.0 โวลต์ ไปเป็น 4.0 โวลต์ (รูปที่ 4.24B) จะพบว่าอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเป็น 0.6-0.8 ไมโครเมตร เกาะรวมกันเป็นก้อน ทรงกลมขนาด 2-3 ไมโครเมตร แต่ยังไม่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค เนื่องจาก deposition voltage เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคได้ดีกว่ากรณีที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ อีกทั้งการเกาะติดบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นก็ดีขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 5.0 โวลต์ (รูปที่ 4.24C) จะพบว่าอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นประมาณ 0.8-1 ไมโครเมตร เกาะรวมกันและบางส่วนเกิดการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากการก่อตัวและการโตของอนุภาคนั้นเกิดเร็วขึ้น ทำให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของอนุภาคมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้น [40] อีกทั้งการเข้ายึดของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับเป็นแบบสุ่ม อนุภาคโลหะจึงจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้เกิดรูพรุนภายในชั้นของโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอน [100] และอาจเกิดรูพรุนขึ้นภายในชั้นโลหะ เนื่องจากการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด แล้วการที่เกิดแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุน หรือมีความพรุน [110-111]



รูปที่ 4.24 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

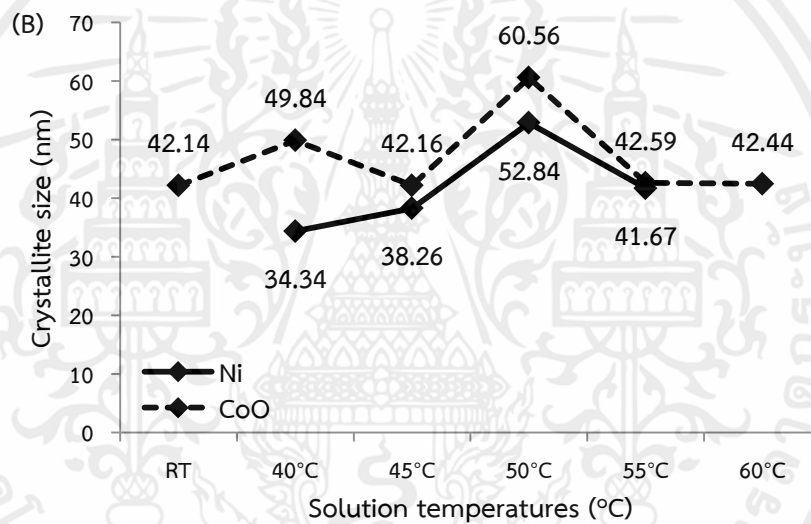
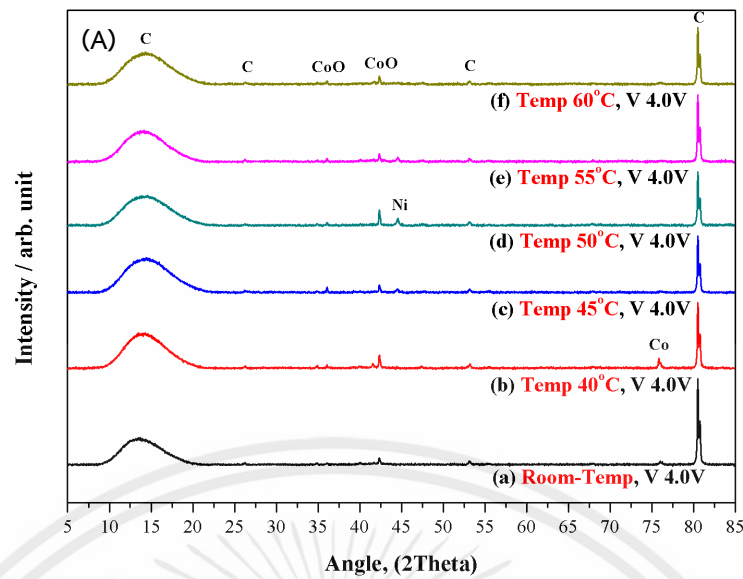
4.3.2.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

จากรูปที่ 4.25 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกันดังนี้ 40, 45, 50, 55 และ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature) ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าจะเกิดแคท็อดของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระและโลหะออกไซด์ แต่เมื่อให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 40 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มของพีคโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระและโลหะออกไซด์จะเพิ่มขึ้น และค่า crystallite size ของโคบอลต์ออกไซด์ก็เพิ่มขึ้นด้วย เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 45 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์จะลดลง แต่จะเกิดพีคของนิกเกิลขึ้น ส่วนพีคของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะอิสระจะหายไป เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์และนิกเกิลจะเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 55 และ 60 องศาเซลเซียส จะพบว่าค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์และนิกเกิลจะลดลง

จากรูปที่ 4.26 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ ที่อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.26A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.18-0.20 ไมโครเมตร เกาะรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ แต่ยังไม่เกิดการรวมตัวของอนุภาค เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.26B) จะพบว่าอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเป็น 0.6-0.8 ไมโครเมตร เกาะรวมกันเป็นก้อนทรงกลมขนาด 2-3 ไมโครเมตร แต่ยังไม่เกิดการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันของอนุภาค อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มเป็น 60 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.26C) จะพบว่าโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมจะเกิดการเกาะรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันไปบนพื้นผิว โดยบางส่วนยังคงลักษณะที่เป็นอนุภาคทรงกลมไว้อยู่ แต่จะมีบางส่วนที่มีลักษณะเป็นเกรนต่อกัน [112] และเกิดรูพรุนภายในชั้นโลหะที่เคลือบ ซึ่งรูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากการที่ขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนขึ้นที่ขั้วแคโทด [41,103]

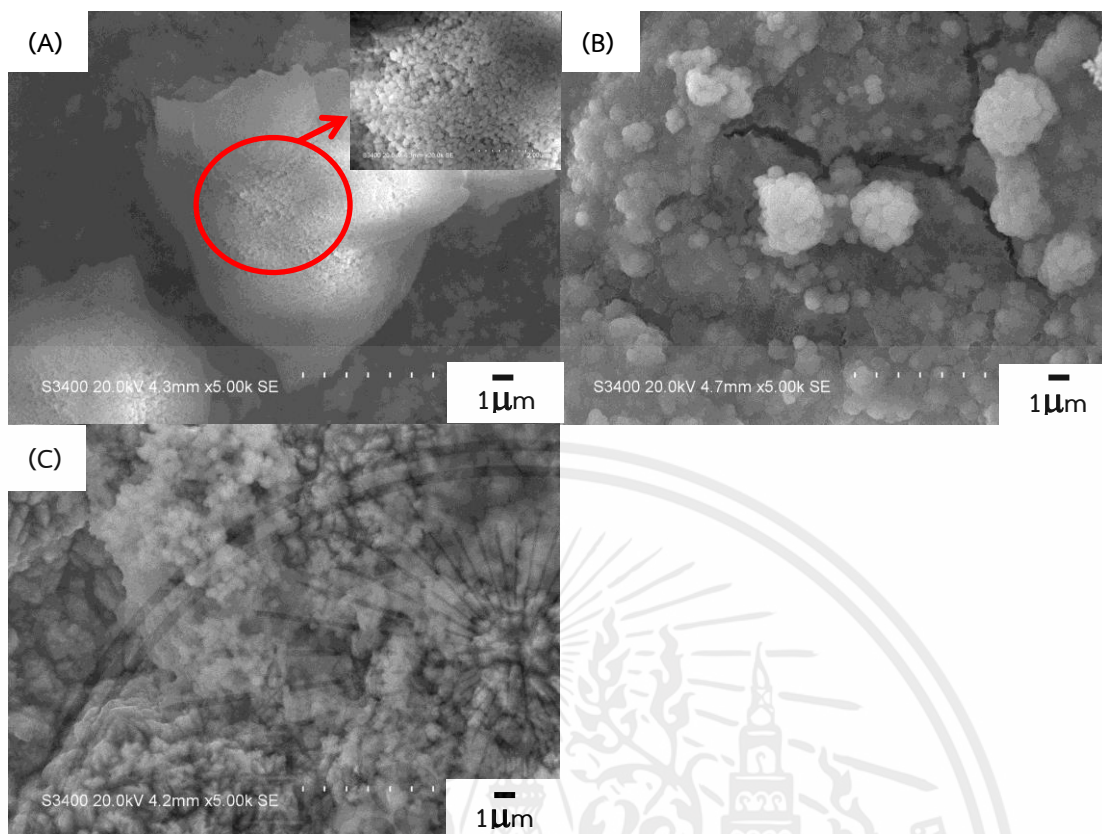
เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ คือ อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส และการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ เนื่องจากมีค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระและโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์มากกว่าเงื่อนไขอื่นๆ แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เนื่องจากมีโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์เป็นส่วนประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.25 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

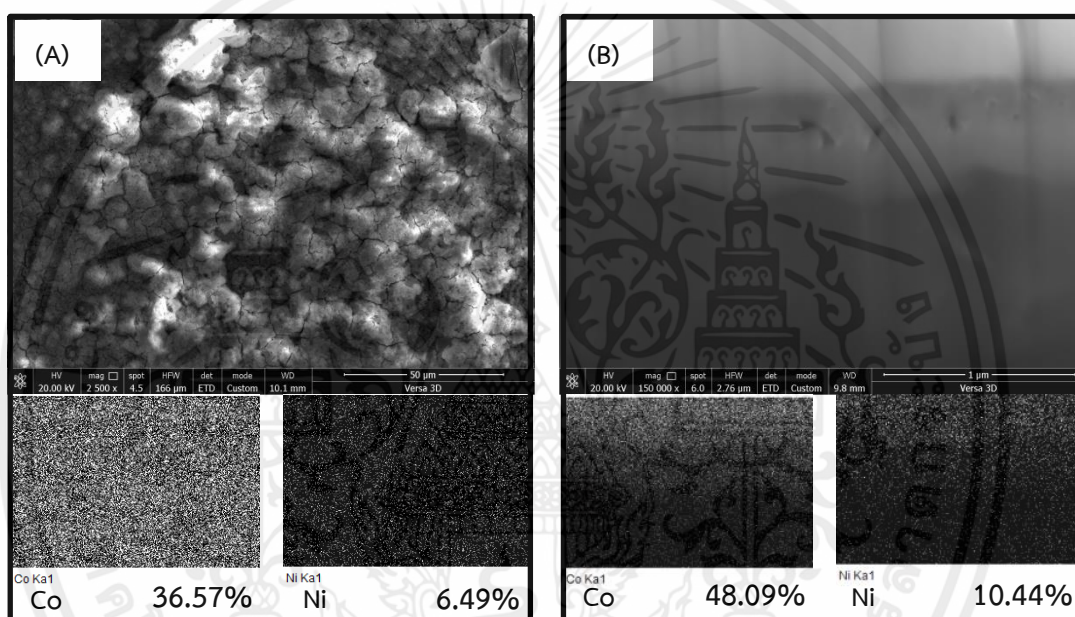


รูปที่ 4.26 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

4.3.2.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ คือกรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ นั้นมีค่าความเข้มฟลักซ์และค่า crystallite size ของนิกเกิลในรูปของโลหะอิสระและโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์มากกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทราเนสเฟอไรไฮโดรจีเนชันเพราะมีโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์เป็นส่วนประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จากรูปที่ 4.27 เป็นภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ กรณีภาพถ่ายจากด้านบน (Top view) แสดงให้เห็นว่าโลหะโคบอลต์และนิกเกิลจะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน โดยจะมีปริมาณโคบอลต์ 36.57 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณนิกเกิล 6.49 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อศึกษาแบบภาพตัดขวาง (Cross section) จะพบว่าโลหะโคบอลต์และนิกเกิลจะเคลือบอยู่ด้านบนของตัวรองรับคาร์บอน และมีโลหะโคบอลต์และนิกเกิลบางส่วนแทรกเข้า

ไปในชั้นของตัวรองรับคาร์บอน โดยทั้งหมดในภาพตัดขวางมีโลหะโคบอลต์ 48.09 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนิกเกิล 10.44 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งในภาพตัดขวางจะแบ่งออกเป็น 3 ชั้นด้วยกัน ชั้นบนสุด จะประกอบด้วยโลหะที่เป็นโคบอลต์เป็นส่วนใหญ่ ชั้นรองลงมาจะประกอบด้วยโลหะที่เป็นโคบอลต์และนิกเกิล ชั้นล่างสุดจะประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ของโคบอลต์ (-0.28 V) และนิกเกิล (-0.26 V) มีค่าใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) รวมทั้งการแพร่ (Diffused) ไปยังขั้วแคโทดของทั้งสองโลหะนั้นค่อนข้างใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดช่องว่าง (Vacancies หรือ Void) ที่รอยต่อระหว่างสองโลหะ ซึ่งการที่ไม่เกิดช่องว่างหรือเกิดในจำนวนน้อย จะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) น้อย สอดคล้องกับผลของค่าความต้านทานไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แสดงในตารางที่ 4.4 [41,113]



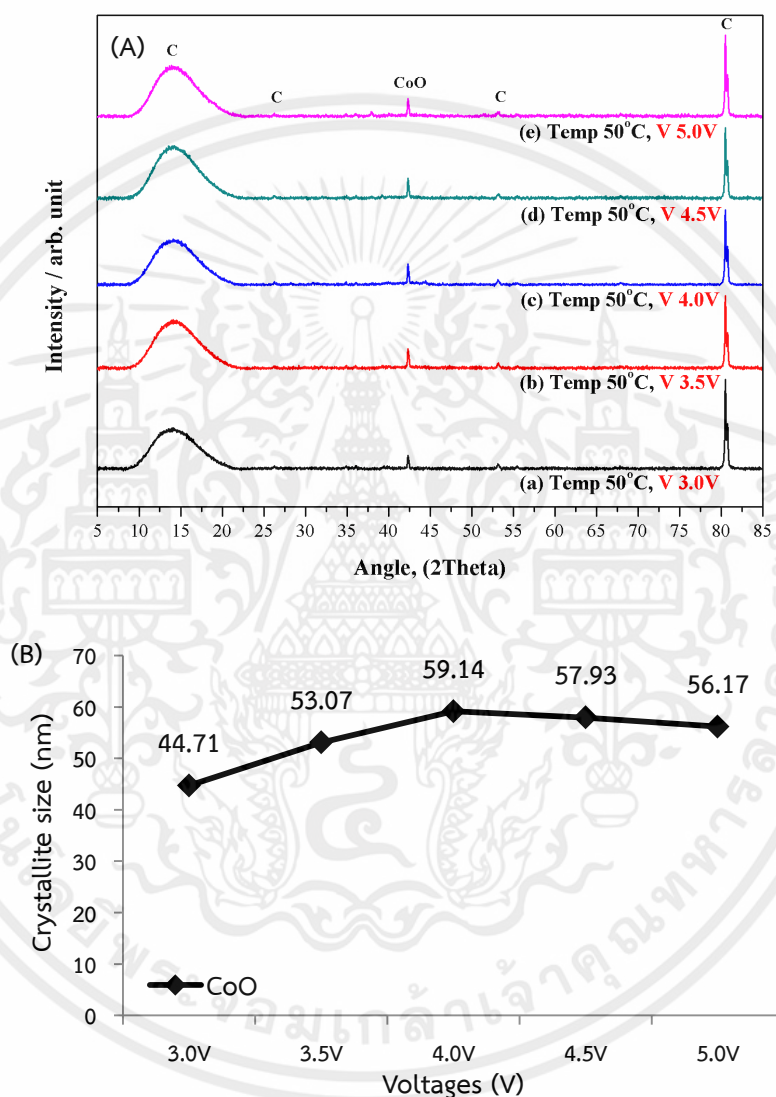
รูปที่ 4.27 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิล-โคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านขุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์

4.3.3 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นคอปเปอร์-โคบอลต์

4.3.3.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารจากรูปที่ 4.28 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0 โวลต์ อุณหภูมิของสารละลายคองที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะเกิดทั้งฟิโคบอลต์ใน

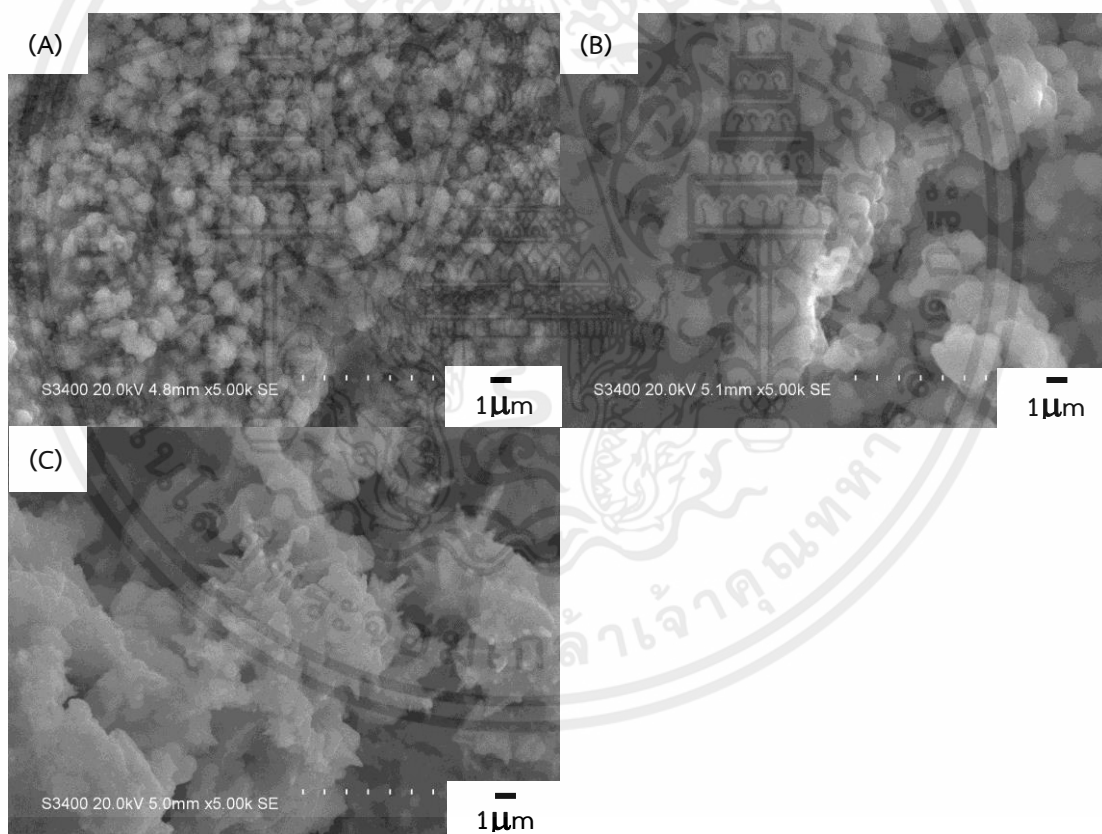
รูปแบบของโลหะออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 42.3° และพีคของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 42.4° เนื่องจากตำแหน่งพีคของโลหะทั้งสองใกล้เคียงกันมาก ซึ่งอาจจะเกิดการซ้อนทับกันของพีค ทำให้เห็นเป็นแค่พีคเดียว โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ ค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของโคบอลต์ออกไซด์จะน้อย เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของโคบอลต์ออกไซด์จะเพิ่มมากขึ้นไปจนถึงกรณีที่ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ และจะค่อยๆลดลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นเป็น 6.0 โวลต์



รูปที่ 4.28 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อนุกรมของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ โดยผู้จัดทำเอกสารนี้ขึ้นไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำเอกสารนี้ไปใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นใดได้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของลิขสิทธิ์

จากรูปที่ 4.29 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-โคบอลต์ บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน อุณหภูมิของสารละลายคอปเปอร์ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-โคบอลต์ ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ (รูปที่ 4.29A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5-0.8 ไมโครเมตร กระจายอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจาก 3.0 โวลต์ ไปเป็น 4.0 โวลต์ (รูปที่ 4.29B) พบว่าอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเป็น 1.0-1.2 ไมโครเมตร โดยที่ยังคงเกาะรวมกันอยู่ แต่ยังไม่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค เนื่องจาก deposition voltage เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคได้ดีกว่ากรณีที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ [40] อย่างไรก็ตามเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 5.0 โวลต์ (รูปที่ 4.29C) พบว่าอนุภาคทรงกลมจะเกิดการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน และเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายหนาม อาจเกิดจากอนุภาคทรงกลมหลอมรวมตัวเป็นโครงสร้างดังกล่าว วางตัวในแนวพุ่งออกจากอนุภาคทรงกลมที่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องด้วย deposition voltage มากเกินไป จึงทำให้เกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคที่มากเกินไป



รูปที่ 4.29 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

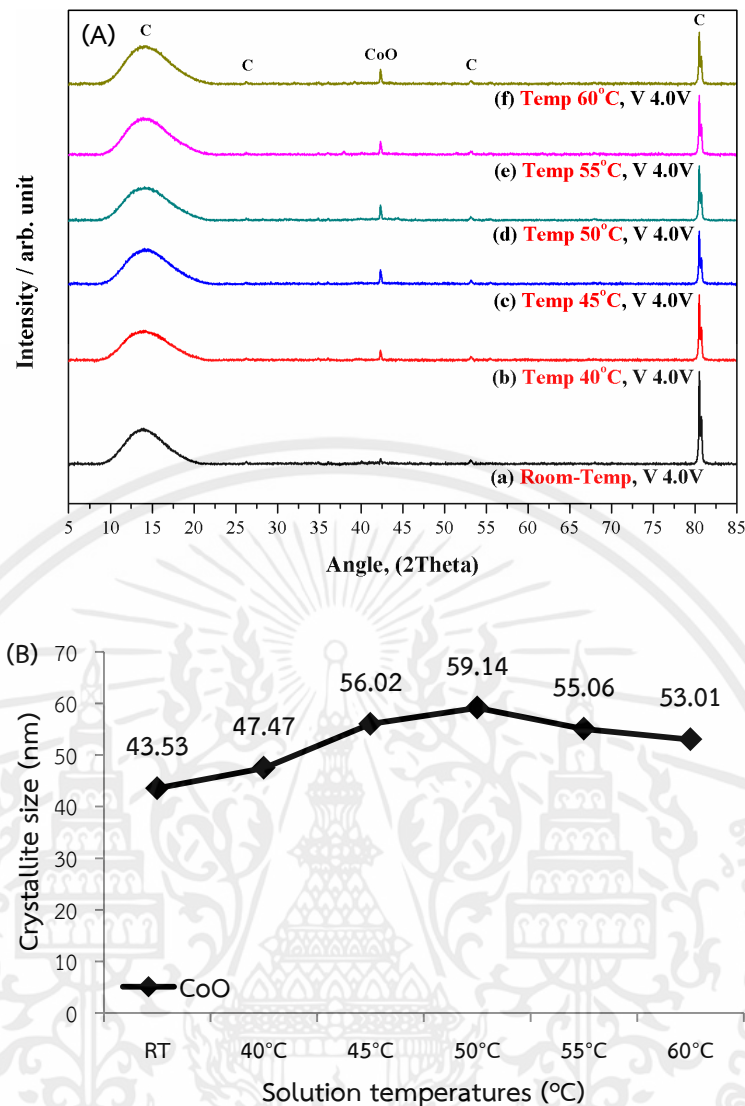
4.3.3.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

จากรูปที่ 4.30 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะ ด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกันดังนี้ 40, 45, 50, 55 และ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature) ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะเกิดทั้งฟิสิกโคบอลต์และคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ แต่ตำแหน่งฟิสิกของโลหะทั้งสองใกล้เคียงกันมาก ซึ่งอาจเกิดการซ้อนทับกันของฟิสิก ทำให้เห็นเป็นแค่ฟิสิกเดียว ดังที่กล่าวไปในผลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของโคบอลต์ออกไซด์จะน้อย โดยเฉพาะกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้น ค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของโคบอลต์ออกไซด์จะเพิ่มมากขึ้นไปจนถึงกรณีที่อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส และจะค่อยๆ ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายมากขึ้น

จากรูปที่ 4.31 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-โคบอลต์ ที่อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.31A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.3-0.7 ไมโครเมตร กระจายอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.31B) พบว่าอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเป็น 1.0-1.2 ไมโครเมตร โดยที่ยังคงเกาะรวมกันอยู่ แต่ยังไม่เกิดการรวมตัวของอนุภาค เนื่องจากค่า cathodic overpotential ลดลง ทำให้พลังงานในการก่อตัวของอนุภาคเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราในการก่อตัวของอนุภาคลดลง เกิดการโต (Growth) ของอนุภาคมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส พบว่าโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเป็น 1.5-2.0 ไมโครเมตร และเกิดการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากพลังงานในการก่อตัวของอนุภาคเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการโตของอนุภาคมากขึ้น [41-43]

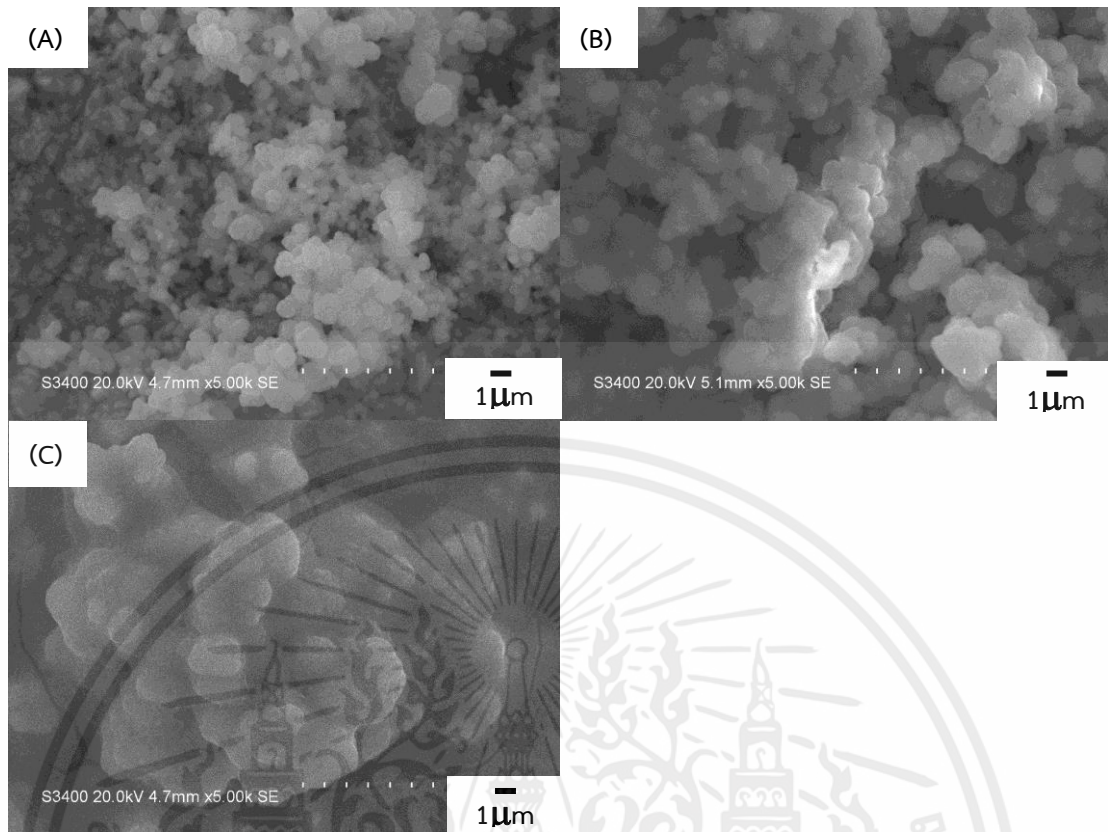
เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-โคบอลต์คือ อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส และการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ เนื่องจากมีค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของโคบอลต์ออกไซด์สูงที่สุด แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เนื่องจากมีโลหะออกไซด์เป็นส่วนประกอบหลักในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.30 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

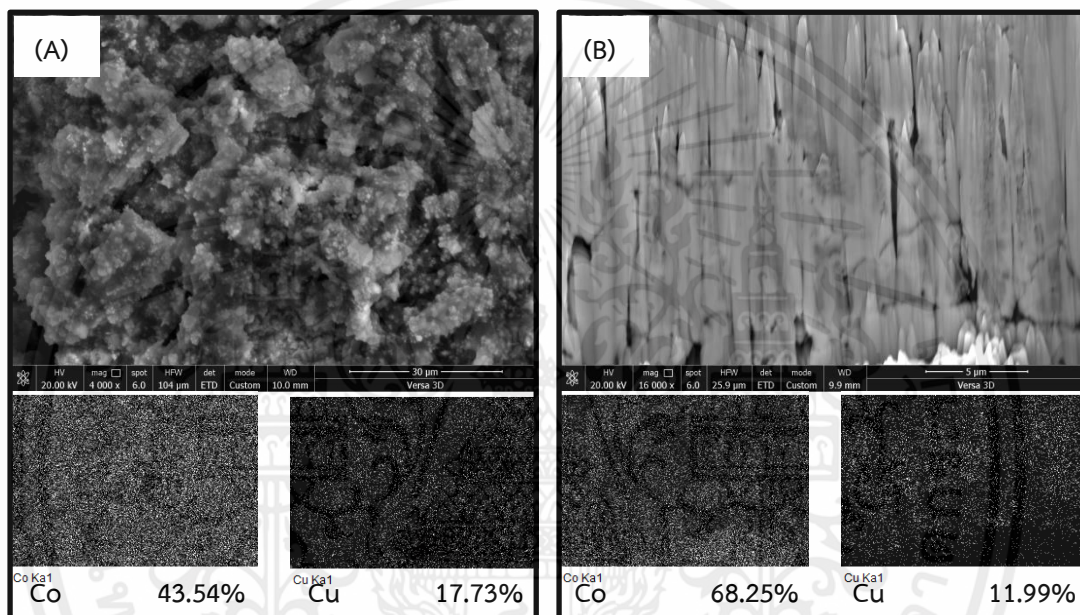


รูปที่ 4.31 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

4.3.3.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-โคบอลต์ คืออุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส และการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ เนื่องจากมีค่าความเข้มข้นและค่า crystallite size ของโคบอลต์ออกไซด์สูงที่สุด แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาลิติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เนื่องจากมีโลหะออกไซด์เป็นส่วนประกอบหลักในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จากรูปที่ 4.32 เป็นภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะคอปเปอร์และโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ แสดงให้เห็นว่าถึงแม้ในแถบการเลี้ยวเบน (XRD) นั้นตำแหน่งพีคของโคบอลต์และคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งอาจจะเกิดการซ้อนทับกันของพีค ทำให้เห็นเป็นแค้พีคเดียว แต่ผล EDX ก็สามารถยืนยันได้ว่า โลหะที่เป็นคอปเปอร์มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ซึ่งเป็นไปตามผลของ XRD ที่กล่าวข้างต้น โดยกรณีภาพถ่ายจากด้านบน (Top view) พบว่าโลหะคอปเปอร์และโคบอลต์จะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งจะมีปริมาณของโคบอลต์ 43.54 เปอร์เซ็นต์โดย

น้ำหนัก และปริมาณคอปเปอร์ 17.73 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อศึกษาแบบภาพตัดขวาง (Cross section) จะพบว่าโลหะคอปเปอร์และโคบอลต์จะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิว โดยทั้งหมดในภาพตัดขวางจะมีปริมาณโลหะโคบอลต์ 68.25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณคอปเปอร์ 11.99 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งบางบริเวณในภาพตัดขวางชั้นของทั้งสองโลหะและคาร์บอนจะเกิดการแตก (Cracking) เป็นแนวยาว (Vertical) ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) มากขึ้น เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0_{cell}) ของคอปเปอร์ (+0.34 V) และนิกเกิล (-0.28 V) มีค่าไม่ใกล้เคียงกัน ซึ่งเป็นไปตามผลของกรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ [41,115] และสอดคล้องกับผลของค่าความต้านทานไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.32 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะคอปเปอร์และโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จากด้านบน (Top view) และภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

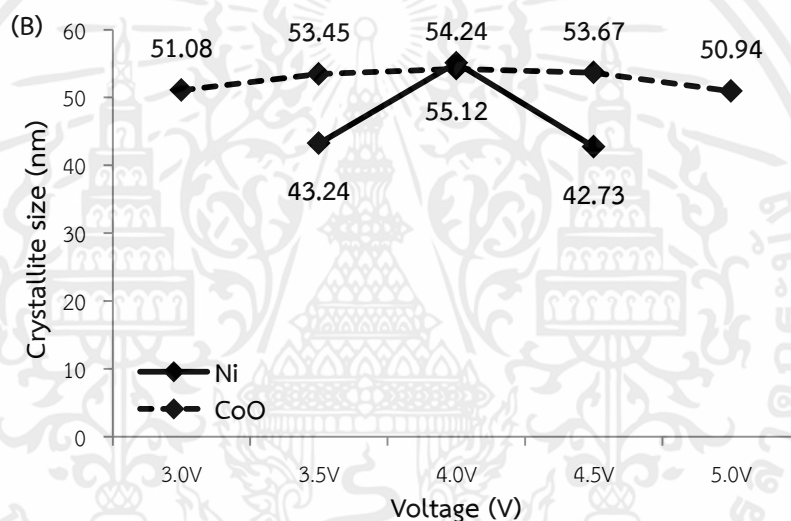
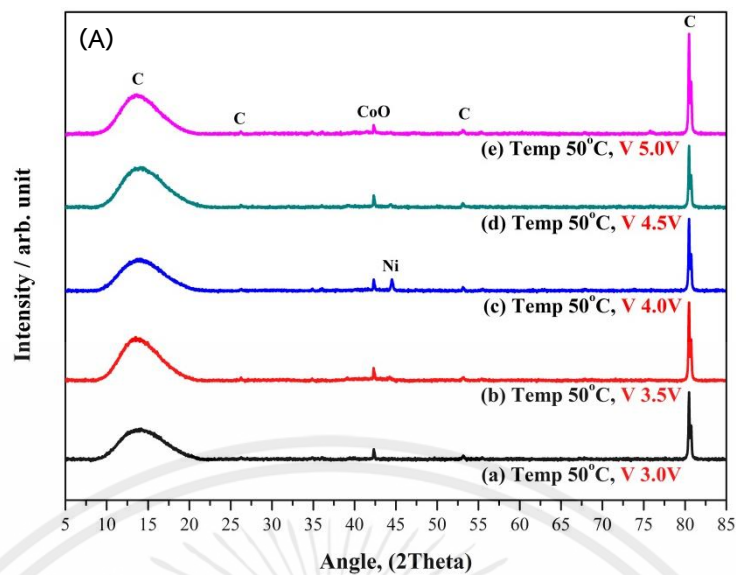
4.4 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสามชนิด (Trimetallic catalysts)

4.4.1 กรณีเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่เป็นนิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์

4.4.1.1 ผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า

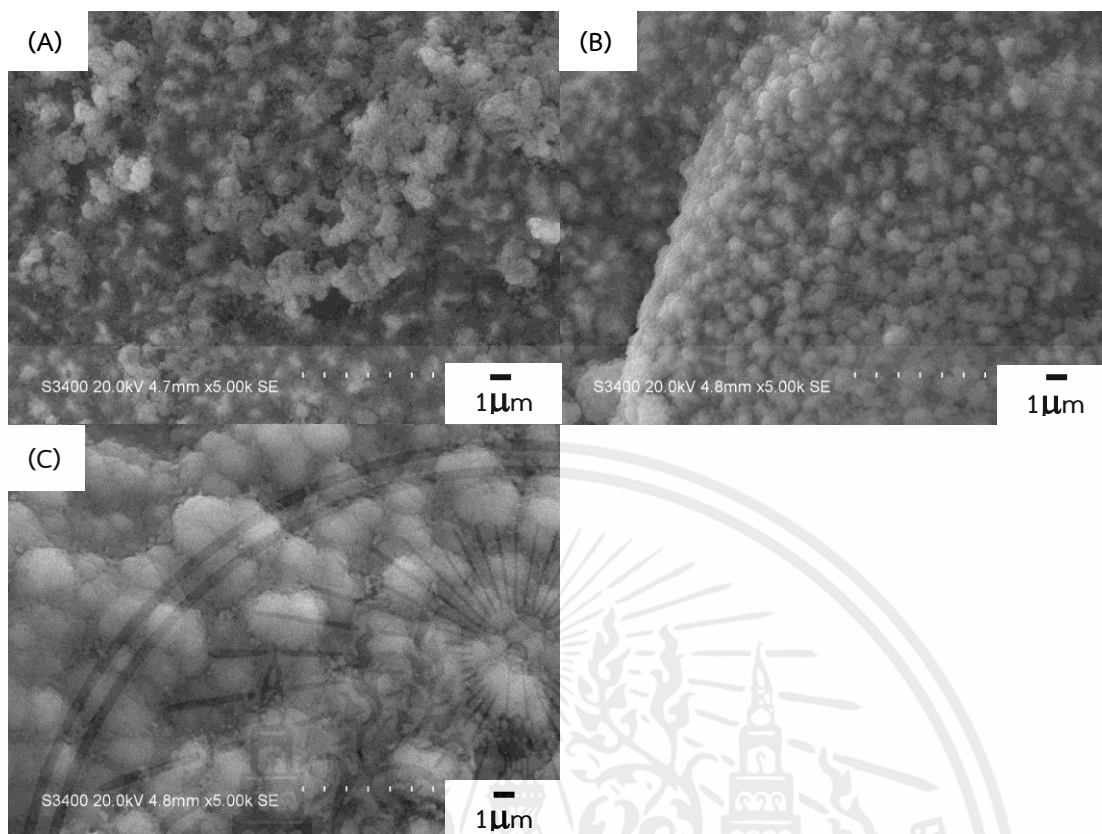
จากรูปที่ 4.33 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 และ 5.0 โวลต์ อุณหภูมิของสารละลายคองที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะเกิดพีคของนิกเกิลที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 44.5° และพีคโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 42.3° ส่วนพีคของคอปเปอร์ไม่ปรากฏในแถบการเลี้ยวเบน เนื่องมาจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ของโลหะทั้งสามชนิดแตกต่างกัน ดังนั้นการควบคุมความเข้มข้นของสารละลายที่จะให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการแพร่ไปยังขั้วแคโทดของโลหะทั้งสามชนิดนั้นมีความเร็วที่ใกล้เคียงกันค่อนข้างยาก จึงทำให้โลหะบางตัวไม่ได้เคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดนั้นก็คือ โลหะคอปเปอร์ และอีกเหตุผลหนึ่งที่คอปเปอร์ไม่ได้เคลื่อนที่ไปเกาะที่ขั้วแคโทดนั้นอาจจะเนื่องมาจากกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้านั้นเป็นการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการแตกตัวของไอออนบวกและไอออนลบ (e^-) ซึ่งคอปเปอร์มีการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในชั้น d ออร์บิทัลเต็ม ส่งผลให้การทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาหรือการแตกตัวเป็นไอออนบวกและไอออนลบนั้นทำได้ยากกว่านิกเกิลและโคบอลต์ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้น d ออร์บิทัลไม่เต็ม โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ (3.0 โวลต์) พบว่าจะเกิดแค่พีคของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ พบว่าค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์และนิกเกิลจะเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น (4.5 และ 5.0 โวลต์) พบว่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของนิกเกิลจะลดลงและหายไปในการวัดความต่างศักย์ไฟฟ้า 5.0 โวลต์ ส่วนค่าความเข้มของพีคโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์จะลดลง อีกทั้งค่า crystallite size ก็ลดลงด้วยเช่นกัน

จากรูปที่ 4.34 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน อุณหภูมิของสารละลายคองที่ 50 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ (รูปที่ 4.34A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.05-0.1 ไมโครเมตร อยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนแต่ยังมีจำนวนไม่มาก เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ (รูปที่ 4.34B) พบว่าอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นประมาณ 0.5-0.7 ไมโครเมตร กระจายสม่ำเสมอบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน อย่างไรก็ตามเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 5.0 โวลต์ (รูปที่ 4.34C) พบว่าอนุภาคทรงกลมจะเกิดการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ เนื่องด้วย deposition voltage มากเกินไป จึงทำให้เกิดการเกาะรวมกันของอนุภาคมากขึ้น ส่งผลให้อนุภาคของโลหะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น



รูปที่ 4.33 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 3.0 โวลต์, (b) 3.5 โวลต์, (c) 4.0 โวลต์, (d) 4.5 โวลต์ และ (e) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

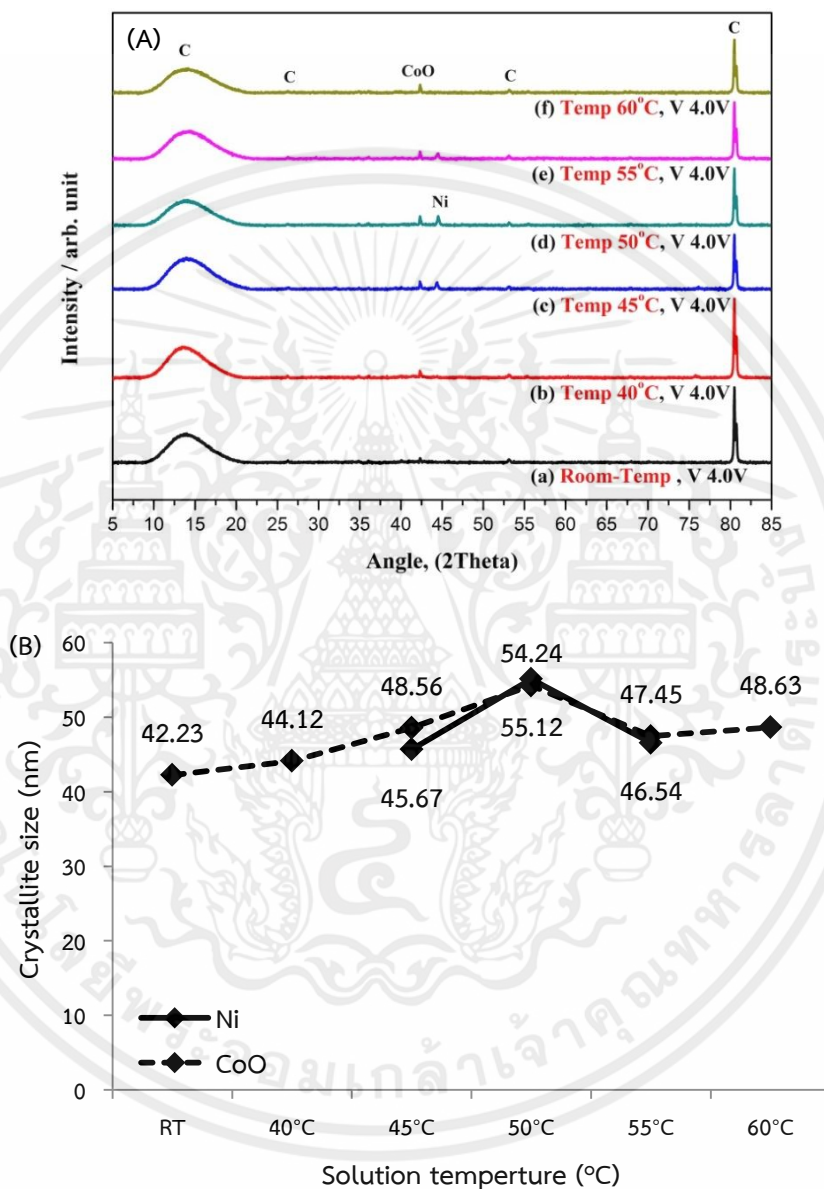


รูปที่ 4.34 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 3.0 โวลต์, (B) 4.0 โวลต์ และ (C) 5.0 โวลต์ (อุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส)

4.4.1.2 ผลของอุณหภูมิของสารละลาย

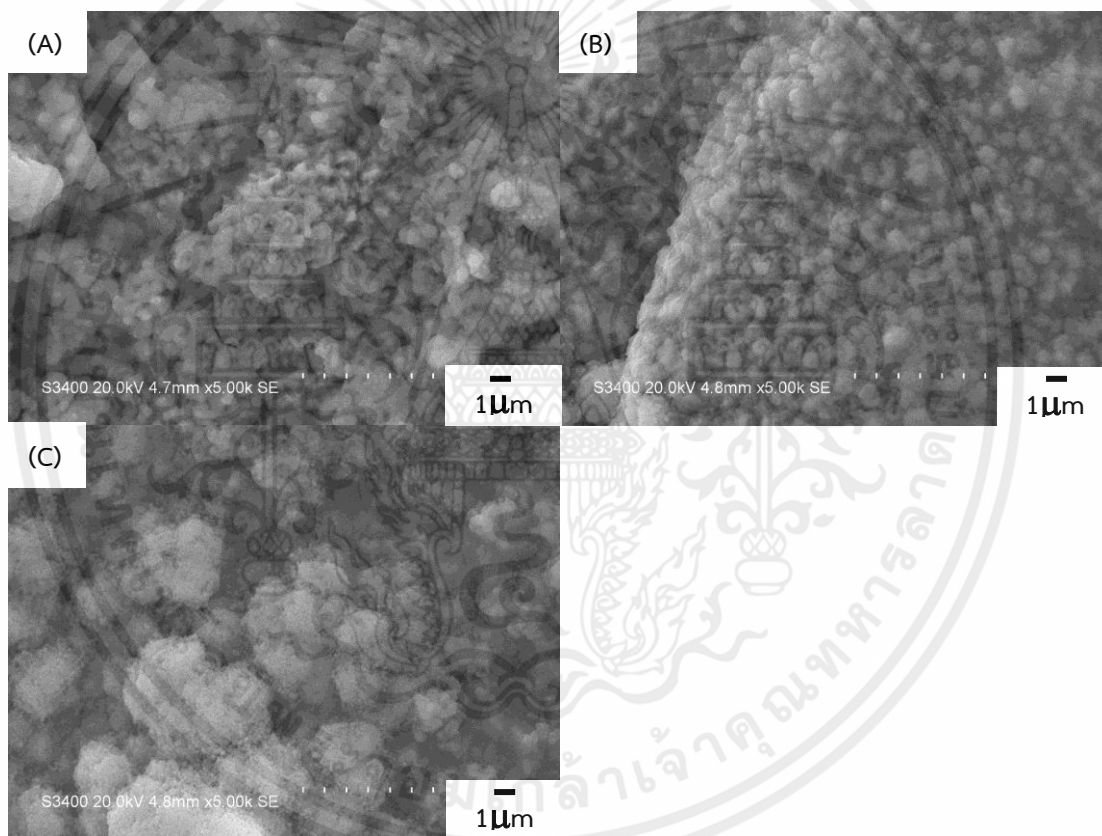
จากรูปที่ 4.35 เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกันดังนี้ 40, 45, 50, 55 และ 60 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับกรณีที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature) ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะเกิดฟิสิกของนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระและฟิสิกโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ ส่วนฟิสิกของคอปเปอร์ไม่ปรากฏในแถบการเลี้ยวเบน เหมือนกับกรณีผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิห้อง จะเกิดแค่ฟิสิกของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส ค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์จะเพิ่มขึ้น ส่วนค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระก็เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส พบว่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของนิกเกิลจะลดลงและค่อยๆหายไป ส่วนค่าความเข้มฟิสิกและค่า crystallite size ของโคบอลต์ในรูปแบบของโลหะออกไซด์จะค่อยๆลดลงเช่นกัน

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์คือ อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส และการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ เนื่องจากมีค่าความเข้มพีกและค่า crystallite size ของนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระและโคบอลต์ออกไซด์มากที่สุด แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เนื่องจากมีโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอยู่พอสมควร และไม่ปรากฏพีกของคอปเปอร์



รูปที่ 4.35 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (A) และค่า crystallite size (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) 40 องศาเซลเซียส, (c) 45 องศาเซลเซียส, (d) 50 องศาเซลเซียส, (e) 55 องศาเซลเซียส และ (f) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

จากรูปที่ 4.36 เป็นภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5000X ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายที่ใช้แตกต่างกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 4.0 โวลต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ ที่อุณหภูมิของสารละลายเป็น 40 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.36A) จะเกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.3-0.5 ไมโครเมตร อยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน เหมือนกับกรณีผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.36B) พบว่าอนุภาคทรงกลมจะมีขนาดใหญ่ขึ้นประมาณ 0.5-0.7 ไมโครเมตร กระจายสม่ำเสมอบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.36C) พบว่าอนุภาคทรงกลมจะเกิดการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ เนื่องจากพลังงานในการก่อตัวของอนุภาคเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการโตของอนุภาคมากขึ้น [41-43]



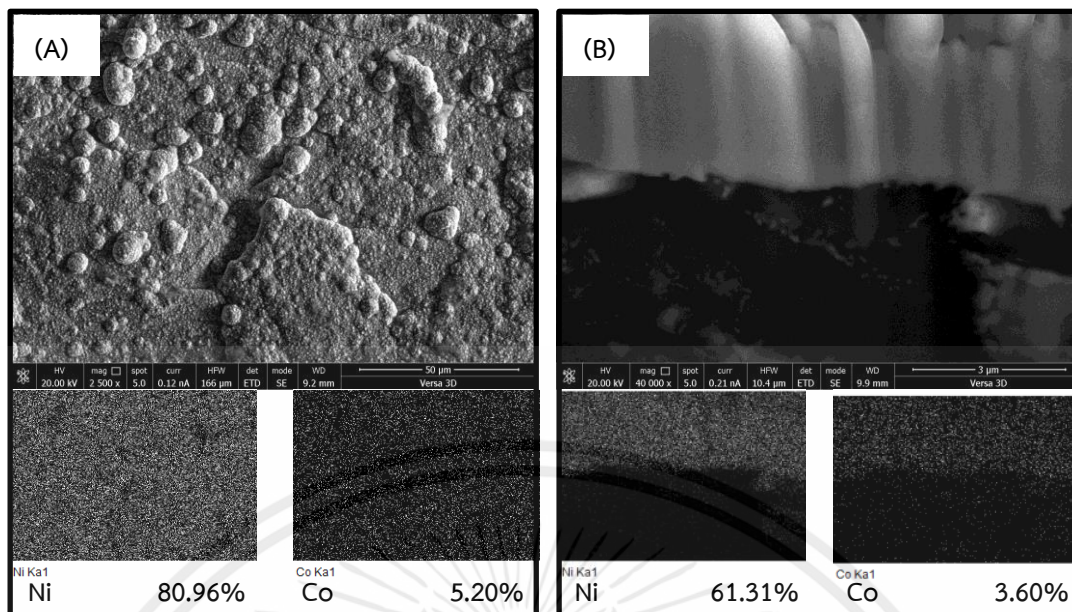
รูปที่ 4.36 ภาพ SEM (กำลังขยาย 5000X) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าโดยอุณหภูมิของสารละลายที่แตกต่างกันดังนี้ (A) 40 องศาเซลเซียส, (B) 50 องศาเซลเซียส และ (C) 60 องศาเซลเซียส (ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.1.3 ผลเพิ่มเติมของเงื่อนไขที่ดีที่สุด

เงื่อนไขที่ดีที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ คืออุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส และการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ เนื่องจากมีค่าความเข้มข้นและค่า crystallite size ของนิกเกิลในรูปแบบของโลหะอิสระและโคบอลต์ออกไซด์มากที่สุด แต่อาจจะไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน เนื่องจากมีโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอยู่พอสมควร และไม่ปรากฏฟิสิกของคอปเปอร์ จากรูปที่ 4.37 เป็นภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จาก (A) ด้านบน (Top view) และ (B) ภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ แสดงให้เห็นว่าโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นมีแค่โลหะนิกเกิลและโคบอลต์ ไม่ปรากฏโลหะคอปเปอร์ เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0_{cell}) ของโลหะทั้งสามชนิดแตกต่างกัน ดังนั้นการควบคุมความเข้มข้นของสารละลายที่จะให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการแพร่ไปยังขั้วแคโทดของโลหะทั้งสามชนิดนั้นมีความเร็วที่ใกล้เคียงกันค่อนข้างยาก จึงทำให้โลหะบางตัวไม่ได้เคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด นั่นก็คือโลหะคอปเปอร์ และอีกเหตุผลหนึ่งที่คอปเปอร์ไม่ได้เคลื่อนที่ไปเกาะที่ขั้วแคโทดนั้นอาจจะเนื่องจากกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้านั้นเป็นการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการแตกตัวของไอออนบวกและไอออนลบ (e^-) ซึ่งคอปเปอร์มีการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในชั้น d ออร์บิทัลเต็ม ส่งผลให้การทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาหรือการแตกตัวเป็นไอออนบวกและไอออนลบนั้นทำได้ยากกว่านิกเกิลและโคบอลต์ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้น d ออร์บิทัลไม่เต็ม ซึ่งเป็นไปตามผลของ XRD ที่กล่าวข้างต้น โดยกรณีภาพถ่ายจากด้านบน (Top view) พบว่าโลหะนิกเกิลและโคบอลต์จะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งจะมีปริมาณของนิกเกิล 80.96 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีปริมาณโคบอลต์ 5.20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อศึกษาแบบภาพตัดขวาง (Cross section) จะพบว่าโลหะนิกเกิลและโคบอลต์จะกระจายอยู่ทั่วพื้นผิว โดยทั้งหมดในภาพตัดขวางจะมีปริมาณโลหะนิกเกิล 61.31 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณโคบอลต์ 3.60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากมีแค่โลหะนิกเกิลและโคบอลต์ที่ไปเกาะบนตัวรองรับคาร์บอนที่ขั้วแคโทด ซึ่งโลหะทั้งสองมีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0_{cell}) ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) รวมทั้งการแพร่ (Diffused) ไปยังขั้วแคโทดของทั้งสองโลหะนั้นค่อนข้างใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดช่องว่าง (Vacancies หรือ Void) ที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) น้อย สอดคล้องกับผลของค่าความต้านทานไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แสดงในตารางที่ 4.4 [41,113]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.37 ภาพ FE-SEM และปริมาณของโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ทั้งแบบวิเคราะห์จากด้านบน (Top view) และภาพตัดขวาง (Cross section) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์

4.5 กรณีศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าที่ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิว (Surface area), ค่าความต้านทาน (Electrical resistance) และสภาพความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity)

จากตารางที่ 4.3 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (ชนิดแตกต่างกัน) บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40-50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ เปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน และจากรูปที่ 4.38 แสดงไอโซเทอม (Isotherm) การดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอนเช่นกัน แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนจะมีพื้นที่ผิวประมาณ 615 ตารางเมตรต่อกรัม และมีไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบ Type IV ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลางหรือ mesoporous มีขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความดันสัมพันธ์ต่ำ เส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 (Type II) จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพันธ์สูงขึ้น เนื่องจากการควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วงการคายซับ (Desorption) การควบแน่นแคปิลลารีทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน แต่เมื่อทำการเคลือบโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ พบว่ามีลักษณะไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบ Type IV เหมือนกับกรณีของตัวรองรับคาร์บอน แต่จะมีปริมาณดูดซับที่ต่ำกว่า ส่งผลให้มีค่าพื้นที่ผิวต่ำกว่า เนื่องจากเมื่อ

ทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแล้ว โลหะจะกระจายอยู่ด้านบนของตัวรองรับคาร์บอนและมีโลหะบางส่วนแทรกเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน สังเกตได้จากภาพ FE-SEM ทั้งด้านบนและภาพตัดขวาง ทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวลดลง ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวลดลง

โดยกรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแบบโลหะชนิดเดียวกันนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล, คอปเปอร์ และโคบอลต์ พบว่าปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์จะน้อยที่สุด ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวน้อยที่สุดเช่นกัน รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์ ตามลำดับ น่าจะเนื่องมาจากโลหะคอปเปอร์จะกระจายอยู่ด้านบนของตัวรองรับคาร์บอน แต่โลหะคอปเปอร์ส่วนใหญ่จะแทรกเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน โดยที่ปริมาณโลหะที่แทรกเข้าไบนั้นมากกว่ากรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์ จึงทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ลดลง ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์ เนื่องจากไอออนโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันไปเป็นอนุภาคโลหะ (Metallic phase) ในบริเวณที่เป็นรูพรุนที่ขั้วแคโทดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์ จึงทำให้ค่าพื้นที่ผิวต่ำกว่า สังเกตได้จากภาพ FESEM และปริมาณโลหะ (Elemental composition) กรณีภาพตัดขวางของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดเดียวทั้งสามโลหะ

กรณีเปรียบเทียบโลหะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแบบสองชนิดดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์, นิกเกิล-คอปเปอร์ และคอปเปอร์-โคบอลต์ โดยกรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์จะมีปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวน้อยที่สุด ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวต่ำที่สุด น่าจะเนื่องมาจากอะตอมของโลหะทั้งโคบอลต์และนิกเกิลมีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) รวมทั้งการแพร่ (Diffused) ไปยังขั้วแคโทด นั้นค่อนข้างใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดช่องว่าง (Vacancies หรือ Void) ที่รอยต่อระหว่างสองโลหะ สังเกตได้จากภาพตัดขวางของภาพ FE-SEM และการเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนก็จะเพิ่มขึ้นอีกด้วย ซึ่งการที่โลหะทั้งสองและตัวรองรับมีการเกาะติดมาก จะทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวลดลง ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวต่ำ [45] แต่ถ้านิกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ และคอปเปอร์-โคบอลต์ มีปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวสูงกว่า ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวมากกว่ากรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ น่าจะเนื่องมาจากทั้งสองโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) แตกต่างกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการแพร่ไปยังขั้วแคโทดแตกต่างกัน โดยอะตอมของโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) มากกว่า จะมีความสามารถในการเคลื่อนที่รวมทั้งการแพร่ไปยังขั้วแคโทดเร็วกว่ากรณีของโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ต่ำกว่า ซึ่งความไม่สมดุลนี้ทำให้เกิดช่องว่างที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน ส่งผลให้การเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนลดลง ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวจึงมากขึ้น ค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น [41]

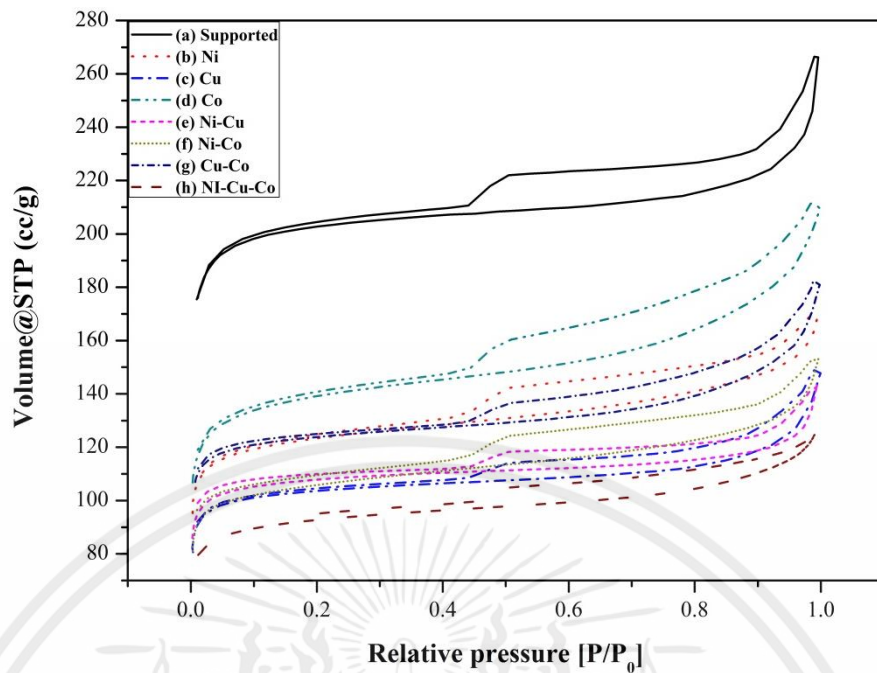
กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสามชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ มีปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวน้อยกว่า เนื่องมาจากโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นมีแคโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ ซึ่งไม่ปรากฏโลหะคอปเปอร์ และเนื่องด้วยโลหะนิกเกิลและโคบอลต์มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) รวมทั้งการแพร่ (Diffused) ไปยังขั้วแคโทดของทั้งสองโลหะนั้นค่อนข้างใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดช่องว่าง (Vacancies

หรือ Void) ที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน สังเกตได้จากภาพ FE-SEM กรณีภาพตัดขวาง และการเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนก็เพิ่มขึ้น จึงทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวลดลง ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวดำ

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40-50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ เปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน

Parameter	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Pore Volume ($cm^3 g^{-1}$)	Pore diameter (nm)
Conductive carbon supported	615.9	0.115	3.671
Ni/Conductive carbon supported (50°C 4V)	380.5	0.088	3.707
Cu/Conductive carbon supported (40°C 4V)	316.8	0.080	3.681
Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	431.5	0.137	3.697
Ni-Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	328.1	0.083	3.701
Ni-Cu/Conductive carbon supported (50°C 4V)	328.7	0.063	3.691
Cu-Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	379.1	0.107	3.694
Ni-Cu-Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	324.9	0.065	5.514

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.38 ไอโซเทอม (Isotherm) การดูดซับของตัวรองรับคาร์บอน (a), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (b), ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (c), ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (d), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ (e), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ (f), ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-โคบอลต์ (g) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ (h) ที่ผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าโดยอุณหภูมิของสารละลายระหว่าง 40-50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4 โวลต์

จากผลของค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แสดงในตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนจะมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) ประมาณ 3.34 โอห์ม และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) 1.2854 โอห์มเซนติเมตร แต่เมื่อทำการเคลือบโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง เนื่องจากเมื่อทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแล้ว โลหะจะเกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน และมีโลหะบางส่วนแทรกเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน สังเกตได้จากภาพ FE-SEM ทั้งด้านบนและภาพตัดขวาง ส่งผลให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ความต้านทานลดลง

กรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแบบโลหะชนิดเดียวดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล, คอปเปอร์ และโคบอลต์ จะพบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะน้อยที่สุด แสดงว่านำไฟฟ้าได้ดีที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และคอปเปอร์ ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของค่าความต้านทานและการนำไฟฟ้าของโลหะ

กรณีเปรียบเทียบโลหะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแบบสองชนิดดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์, นิกเกิล-คอปเปอร์ และคอปเปอร์-โคบอลต์ โดยกรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-

โคบอลต์จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) น้อยที่สุด น่าจะเนื่องมาจากอะตอมของโลหะทั้งโคบอลต์และนิกเกิลมีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) รวมทั้งการแพร่ (Diffused) ไปยังขั้วแคโทด นั้นค่อนข้างใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดช่องว่าง (Vacancies หรือ Void) ที่รอยต่อระหว่างสองโลหะ สังเกตได้จากภาพตัดขวางของ FE-SEM ซึ่งการที่ไม่เกิดช่องว่างหรือเกิดในจำนวนน้อย จะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) น้อย และในขณะเดียวกันก็จะเพิ่มการเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนอีกด้วย ซึ่งการที่โลหะทั้งสองและตัวรองรับมีการเกาะติดมาก จะทำให้ค่าพื้นที่ผิวที่น้อยเช่นกัน [41] ซึ่งสามารถยืนยันด้วยผลของค่าพื้นที่ผิว (S_{BET}) ดังตารางที่ 4.3 แต่ถ้าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ และโคบอลต์-โคบอลต์ มีค่าความต้านทานมากกว่ากรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ น่าจะเนื่องมาจากทั้งสองโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) แตกต่างกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการแพร่ ไปยังขั้วแคโทดแตกต่างกัน โดยอะตอมของโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) มากกว่า จะมีความสามารถในการเคลื่อนที่รวมทั้งการแพร่ไปยังขั้วแคโทดเร็วกว่ากรณีของโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ต่ำกว่า ซึ่งความไม่สมดุลนี้จะทำให้เกิดช่องว่างที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งการเกิดช่องว่างระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับ จะทำให้การเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนลดลง ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) มากขึ้น รวมทั้งค่าพื้นที่ผิวก็จะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน [41]

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสามชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์-โคบอลต์ มีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) น้อย เนื่องจากโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นมีแค่โลหะนิกเกิลและโคบอลต์ซึ่งไม่ปรากฏโลหะโคบอลต์ และเนื่องด้วยโลหะนิกเกิลและโคบอลต์มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) รวมทั้งการแพร่ (Diffused) ไปยังขั้วแคโทดของทั้งสองโลหะนั้นค่อนข้างใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดช่องว่าง (Vacancies หรือ Void) ที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน และการเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนก็เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) น้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าผ่านกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยอุณหภูมิของสารละลายเป็น 40-50 องศาเซลเซียส ภายใต้การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.0 โวลต์ เปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน

Metal	Electrical Resistance (R, Ω)		Electrical Resistivity (ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$)
	Circle	Edge	
Conductive carbon supported	3.34 ± 0.1	6.7 ± 0.1	1.2854
Ni/Conductive carbon supported (50°C 4V)	0.6 ± 0.12	0.8 ± 0.1	0.2311
Cu/Conductive carbon supported (40°C 4V)	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.09	0.4629
Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.11	0.3084
Ni-Cu/Conductive carbon supported (50°C 4V)	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.3854
Ni-Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.2695
Cu-Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	1.2 ± 0.1	1.34 ± 0.11	0.4592
Ni-Cu-Co/Conductive carbon supported (50°C 4V)	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.2698

*Circle → วัดจุดศูนย์กลางของเม็ดคาร์บอนทั้งสองด้าน

*Edge → วัดจากขอบด้านหนึ่งไปอีกด้านหนึ่ง (ขอบตรงข้ามกัน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 ผลการเร่งปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน (Catalytic transfer hydrogenation) เพื่อการผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

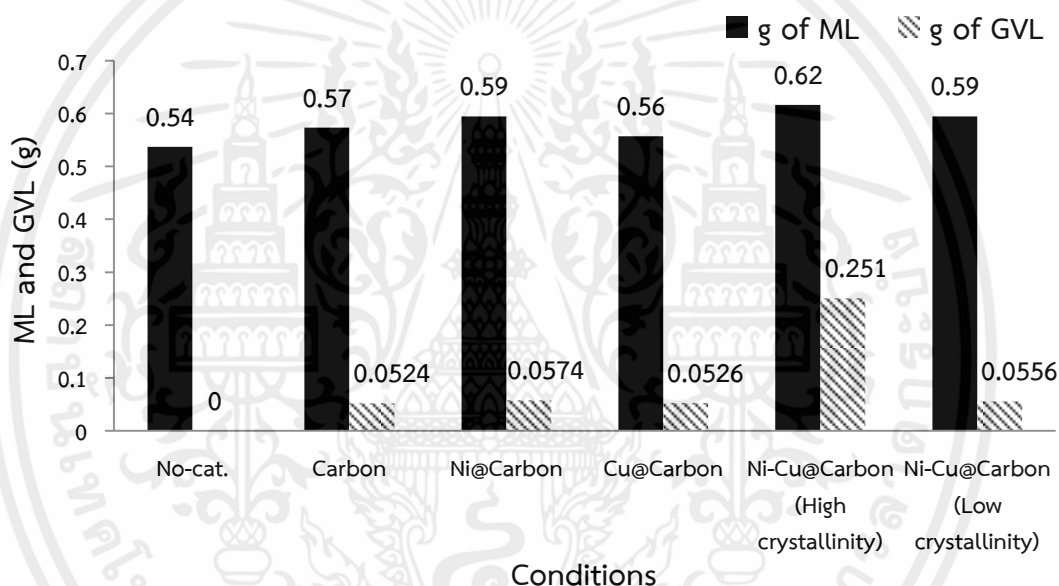
4.6.1 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ต่างกันเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและที่ใส่แค่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว

จากรูปที่ 4.39 แสดงจำนวนสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนตที่ใช้ (Methyl levulinate, ML) และผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ต่างกันดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni), ตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ (Cu), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง (Ni-Cu_High crystallinity) และที่มีความเป็นผลึกต่ำ (Ni-Cu_Low crystallinity) เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (No-cat.) และกรณีใส่แค่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว (Supported) โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส

โดยในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันนั้นได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิดนั้นก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ เพราะมีพีคของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระเกิดขึ้นแค่เงื่อนไขเดียว อีกทั้งค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของนิกเกิลมาก ส่วนค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์น้อย ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูงซึ่งเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์-โคบอลต์นั้นมีโลหะออกไซด์เป็นส่วนประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จึงไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสามชนิด (นิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์) นั้นมีโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอยู่พอสมควร และไม่ปรากฏพีคของคอปเปอร์ จึงไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันเช่นกัน ทั้งนี้ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียวมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ นั่นก็คือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ เนื่องจากมีค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของโลหะอิสระมาก ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง ซึ่งเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์นั้นมีโคบอลต์ออกไซด์เป็นส่วนประกอบหลักในตัวเร่งปฏิกิริยา จึงไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชัน

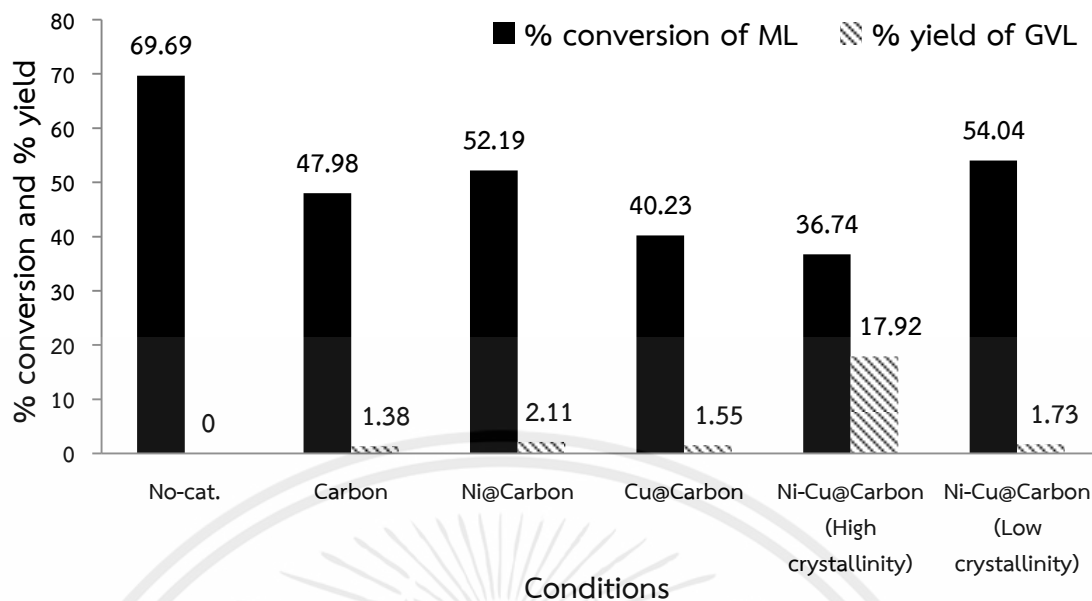
จากรูปที่ 4.39 พบว่ากรณีที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดแกมมาวาเลโรแลคโตน ส่วนกรณีใส่แค่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว นั้นเกิดแกมมาวาเลโรแลคโตนจำนวน 0.0524 กรัม, ได้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงจากเมทิลเลวูลิเนตไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน (% Conversion) 47.98 เปอร์เซ็นต์ และร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (% Yield) 1.38 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่า ตัวรองรับคาร์บอนมีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนได้ และกรณีที่เคลือบโลหะลงบนตัวรองรับนั้นเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้ปริมาณแกมมาวาเลโรแลคโตน รวมทั้งได้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงจากเมทิลเลวูลิเนตไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนและร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้มากที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงซึ่งมีการให้อุณหภูมิของสารละลาย 50 องศาเซลเซียส ภายใต้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 4.0 โวลต์ จำนวน 0.251 กรัม, Conversion 36.74 เปอร์เซ็นต์ และ Yield 17.92 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล, ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่มีความเป็นผลึกต่ำซึ่งมีการให้อุณหภูมิของสารละลาย 50

องศาเซลเซียส ภายใต้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.0 โวลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ตามลำดับ การที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงนั้นสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดแกมมาวาเลโรแลคต์ที่มากกว่ากรณีอื่น ๆ นั้นเนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด (Bimetallic catalyst) ซึ่งมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียว (Monometallic catalyst) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ เป็นต้น ตามทฤษฎีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่กล่าวในบทที่ 2 และอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีก็คือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีเฟสของโลหะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metallic phase, M^0) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน โดยจะมีพีคของคอปเปอร์ในรูปแบบของโลหะอิสระเกิดขึ้นแค่เงื่อนไขเดียว อีกทั้งค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของนิกเกิลมาก ส่วนค่าความเข้มพีคและค่า crystallite size ของคอปเปอร์ออกไซด์น้อย ส่งผลให้มีความเป็นผลึกสูง [42-42,103]



รูปที่ 4.39 จำนวนสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนตที่ใช้ (Methyl levulinate, ML) และผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและกรณีที่ไม่ใส่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.40 % conversion ของสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนต (Methyl levulinate, ML) และ % yield ของผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและกรณีที่ใช้แค่ตัวรองรับคาร์บอนเพียงอย่างเดียว โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส

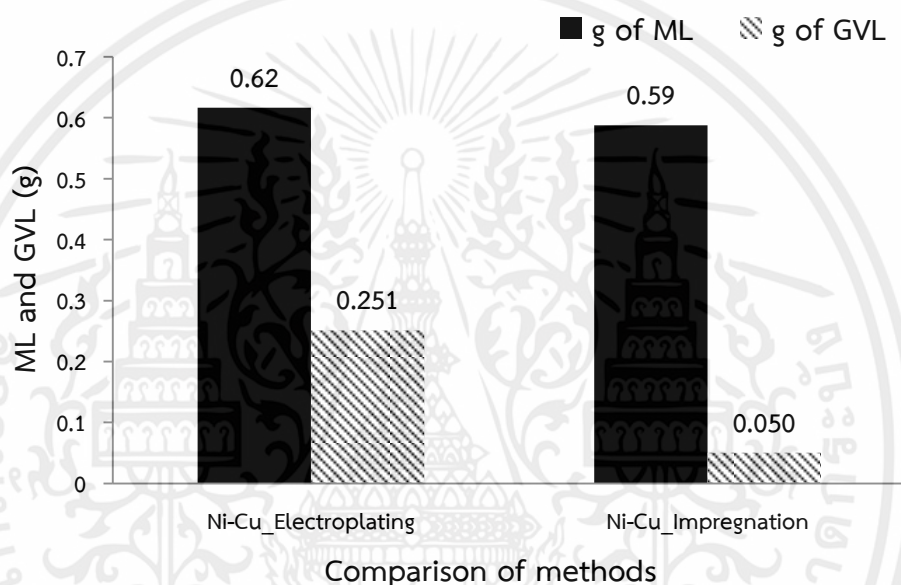
4.6.2 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน

จากรูปที่ 4.41 เป็นกรณีที่เปรียบเทียบจำนวนสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนตที่ใช้ และแกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้เป็นกรัม และรูปที่ 4.42 แสดง % conversion ของสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนตและ % yield ของผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกันคือ กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating process) และกระบวนการชุบเปียก (Impregnation process) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันเป็น 200 องศาเซลเซียส โดยขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะของทั้งสองกระบวนการนั้นได้กล่าวไปในบทที่ 3 ดังนี้

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า จะมีปริมาณของโลหะ 1 กรัม โดยที่ไม่รวมน้ำหนักของตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับคาร์บอนเป็น 0.6:1 (น้ำหนักโลหะ 1 กรัมต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอน 1.66 กรัม) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบเปียกนั้นก็ได้มีการเตรียมในอัตราส่วนที่เท่ากันเพื่อจะได้นำไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าได้ โดยอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับชีวมวลจากดอกธูปฤาษีเป็น 0.6:1 (น้ำหนักโลหะในตรรก 9 กรัมต่อน้ำหนักตัวรองรับชีวมวล 15 กรัม)

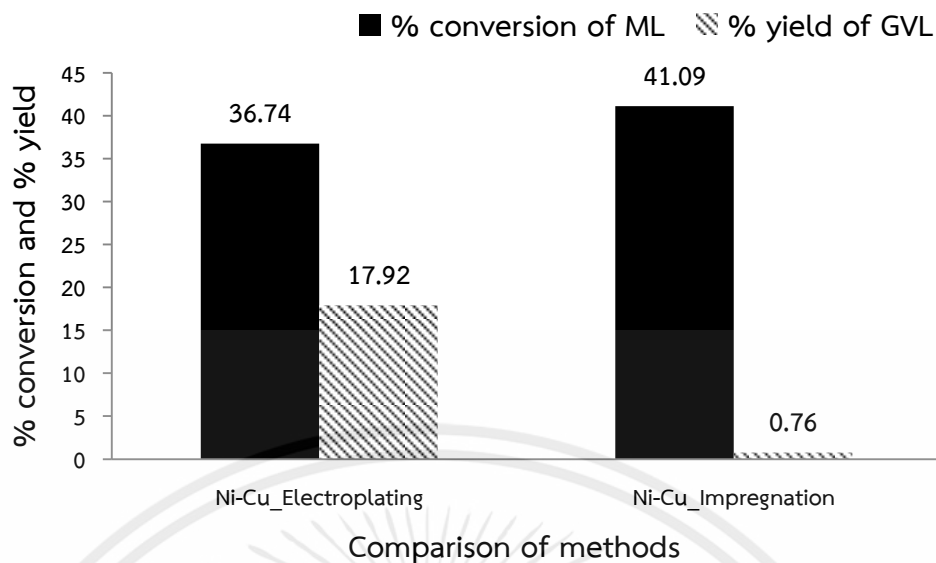
นอกจากนี้เป็นการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น พบว่า กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า จะช่วยเร่งปฏิกิริยาโดยจะสามารถผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนได้ประมาณ 0.251 กรัม ด้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงจากเมทิลเลวูลิเนตไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน (% Conversion) 36.74

เปอร์เซ็นต์ และร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (% Yield) 17.92 เปอร์เซ็นต์ มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบเปียก เนื่องมาจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้จะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metallic phase) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน และการกระจายตัวของโลหะ (Active site) บนตัวรองรับนั้นค่อนข้างสม่ำเสมอ แตกต่างจากกระบวนการอิมเพรคเนชันที่จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับนั้นค่อนข้างต่ำกว่ากระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า และอาจเกิดการเกาะรวมกันของโลหะในบางส่วน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการอิมเพรคเนชันนั้นเร่งปฏิกิริยาได้ต่ำกว่า



รูปที่ 4.41 จำนวนสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนตที่ใช้ (Methyl levulinate, ML) และผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกันดังนี้ กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) เปรียบเทียบกับกระบวนการชุบเปียก (Impregnation) โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.42 % conversion ของสารตั้งต้นเมทิลเลวูลิเนต (Methyl levulinate, ML) และ % yield ของผลิตภัณฑ์แกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ (Gamma valerolactone, GVL) จากการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานส์เฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกันดังนี้ กระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) เปรียบเทียบกับกระบวนการชุบเปียก (Impregnation) โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา

5.1 สรุปผลการทดลอง

กรณีศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าในการทำปฏิกิริยา 3.0 โวลต์ นั้นค่าความเป็นผลึกหรือค่าความเข้มของพีคโลหะที่เป็นเฟสโลหะ (Metallic phase) และค่า crystallite size จะน้อย ส่วนค่าพื้นที่ผิวจะมาก เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเป็น 4.0 โวลต์ ความเป็นผลึกจะมากขึ้น ส่วนค่าพื้นที่ผิวจะลดลง เนื่องจากเกิดการก่อตัวและการโตของอนุภาคดีกว่า กรณีที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ อีกทั้งการเกาะติดบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นก็ดีขึ้น เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 5.0 โวลต์ ความเป็นผลึกลดลง ส่วนค่าพื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการก่อตัวและการโตของอนุภาคนั้นเกิดเร็วขึ้น ทำให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของอนุภาคมากขึ้น ซึ่งในภาพ SEM จะมีขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น อีกทั้งยังเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดมากขึ้น ทำให้เกิดรูพรุนภายในชั้นของโลหะ ส่งผลให้อนุภาคโลหะไม่สามารถแทรกไปตามรูพรุนได้หรืออาจจะแทรกได้น้อย ค่าพื้นที่ผิวจึงเพิ่มขึ้น และทำให้ความเป็นผลึกลดลง

กรณีศึกษาผลของอุณหภูมิของสารละลาย โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ หรือที่อุณหภูมิห้อง ความเป็นผลึกจะน้อย ส่วนค่าพื้นที่ผิวจะมาก เมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 องศาเซลเซียส ความเป็นผลึกจะมากขึ้น และค่าพื้นที่ผิวจะลดลง เนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิของสารละลายมากขึ้น อัตราในการก่อตัวของนิวเคลียสลดลง เกิดการโต (Growth) ของผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกไปในทิศทางเดียวกันเป็นส่วนใหญ่ ส่งผลให้ความเป็นผลึกมากขึ้น อีกทั้งการแพร่ของไอออนโลหะภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากกว่า ไอออนโลหะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดได้มาก ทำให้จำนวนอนุภาคของโลหะที่แทรกไปตามรูพรุนมากกว่า ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวน้อยกว่า แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายเป็น 60 องศาเซลเซียส พบว่าความเป็นผลึกจะลดลง ส่วนค่าพื้นที่ผิวจะเพิ่มมากขึ้น เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนไอออนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดมากขึ้น โดยอาจจะเกิดขึ้นที่รูพรุนของขอบเกรนหรือช่องว่างของขอบเกรน ขัดขวางรูพรุนอยู่ ในขณะที่ไอออนโลหะที่จะมาเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดนั้นไม่สามารถแทรกไปตามรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนได้ ซึ่งโลหะจะกระจายอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับเป็นส่วนใหญ่ แล้วเกิดการโตของอนุภาคหรือเกรน (Grains) บนพื้นผิวมากขึ้น ทำให้ความเป็นผลึกลดลง อีกทั้งช่องว่าง (Voids) จะเพิ่มมากขึ้นและเกิดการเชื่อมต่อกันที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้มีความเป็นรูพรุน (Porosity) มากขึ้น ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวสูง

กรณีศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอน ตัวรองรับคาร์บอนจะมีค่าความต้านทานไฟฟ้า, สภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด แต่เมื่อเคลือบโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอน จะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า, สภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าพื้นที่ผิวลดลง เนื่องจากเมื่อทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแล้ว โลหะจะเกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน และมีโลหะบางส่วนแทรกเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน ส่งผลให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ความต้านทานลดลง และค่าพื้นที่ผิวก็ลดลงเช่นเดียวกัน

กรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแบบโลหะชนิดเดียว โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistance) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) น้อยที่สุด แสดงว่านำไฟฟ้าได้ดีที่สุด ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของค่าความต้านทานและการนำไฟฟ้าของโลหะ ส่วนผลของค่าพื้นที่ผิว จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์มีค่าพื้นที่ผิวน้อยที่สุด เนื่องจากจากโลหะคอปเปอร์ส่วนใหญ่จะแทรกเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์มีค่าพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์

กรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแบบโลหะสองชนิด โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ และคอปเปอร์-โคบอลต์ มีค่าความต้านทานและค่าพื้นที่ผิวมากกว่ากรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์ เนื่องจากทั้งสองโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) แตกต่างกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการแพร่ไปยังขั้วแคโทดแตกต่างกัน ซึ่งจะทำให้เกิดช่องว่างที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน และการเกิดช่องว่างระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน จะทำให้การเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนลดลง ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า และสภาพต้านทานไฟฟ้ามากขึ้น รวมทั้งค่าพื้นที่ผิวก็จะเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกัน

กรณีทำปฏิกิริยาชุบโลหะด้วยไฟฟ้าแบบโลหะสามชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์-โคบอลต์ มีค่าความต้านทานน้อย และมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิด ส่งผลให้มีค่าพื้นที่ผิวน้อยกว่า เนื่องจากโลหะที่เคลือบบนตัวรองรับคาร์บอนนั้นมีแค่โลหะนิกเกิลและโคบอลต์ ซึ่งไม่ปรากฏโลหะคอปเปอร์ และเนื่องด้วยโลหะนิกเกิลและโคบอลต์มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน (E^0 cell) ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่รวมทั้งการแพร่ไปยังขั้วแคโทดของทั้งสองโลหะนั้นค่อนข้างใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดช่องว่างหรือการแตกที่รอยต่อระหว่างสองโลหะหรือตัวรองรับคาร์บอน และการเกาะติด (Adhesion) ของโลหะทั้งสองและตัวรองรับคาร์บอนก็มาก ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า และสภาพต้านทานไฟฟ้าน้อย รวมทั้งค่าพื้นที่ผิวก็น้อยเช่นกัน

ผลของการเร่งปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงนั้นสามารถผลิตแกมมาวาลेरโรแลคได้มากกว่ากรณีอื่นๆ เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Bimetallic ซึ่งมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Monometallic และการที่มีเฟสของโลหะอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metallic phase, M^0) เป็นส่วนใหญ่ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี กรณีเปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยกรณีที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าจะช่วยเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่ากรณีสังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบเปียกเนื่องจากกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้จะอยู่ในรูปของโลหะอิสระเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน และการกระจายตัวของโลหะ (Active site) บนตัวรองรับนั้นค่อนข้างสม่ำเสมอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 แนวทางการพัฒนา

ควรจะศึกษาชนิดของโลหะที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเพิ่มเติม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีชนิดของโลหะที่ต่างกัันก็จะช่วยเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกััน และในการทำปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้านั้น ปริมาณแกมมาวาเลโรแลคโตนที่ได้ค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นที่ใส่ไป ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้อาจจะเหมาะในการเร่งปฏิกิริยาอื่นๆที่นอกเหนือจากการเร่งปฏิกิริยาแคตตาไลติกทรานสเฟอร์ไฮโดรจีเนชัน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสามชนิดนั้น ถ้าจะให้โลหะทั้งสามชนิดเกาะติดบนตัวรองรับนั้นสามารถทำได้โดยการควบคุมความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโลหะทั้งสามชนิด เลือกโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐานที่ใกล้เคียงกันเพื่อให้ความสามารถในการเคลื่อนที่รวมทั้งการแพร่ไปยังขั้วแคโทดของโลหะทั้งสามชนิดมีความเร็วที่ใกล้เคียงกัน และเลือกโลหะที่มีสมบัติที่ใกล้เคียงกันเช่น การจัดเรียงของอิเล็กตรอน ขนาดอะตอมของโลหะ เป็นต้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] R. Kaewmeesri, A. Srifa, V. Itthibenchapong, and K. Faungnawakij, "Deoxygenation of Waste Chicken Fats to Green Diesel over Ni/Al₂O₃: Effect of Water and Free Fatty Acid Content", *Energy Fuels*, vol. 29, pp. 833-840, 2015.
- [2] Y. Liu, R.S. Boyás, K. Murata, T. Minowa, and K. Sakanishi, "Hydrotreatment of vegetable oils to produce bio-hydrogenated diesel and liquefied petroleum gas fuel over catalysts containing sulfided Ni-Mo and solid acids", *Energy Fuels*, vol. 25, pp. 4675-4685, 2011.
- [3] I.T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, and L.T. Mika, "γ-Valerolactone a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals", *Green Chemistry*, vol. 10, pp. 238-242, 2008.
- [4] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, and J.A. Dumesic, "Integrated catalytic conversion of γ-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels", *Science*, vol. 327, pp. 1110-1114, 2010.
- [5] M. Chalid, H.J. Heeres, and A.A. Broekhuis, "Green Polymer Precursors from Biomass-Based Levulinic Acid", *Procedia Chemistry*, vol. 4, pp. 260-267, 2012.
- [6] G.M.G. Maldonado, R.S. Assary, J. Dumesic, and L.A. Curtiss, "Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution", *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 6981-6989, 2012.
- [7] J.P. Lange, W.D. van de graaf, and R.J. Haan, "Conversion of furfuryl alcohol into ethyl levulinate using solid acid catalysts", *ChemSusChem.*, vol. 2, pp. 437-441, 2009.
- [8] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, and J.A. Dumesic, "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass", *Green Chemistry*, vol. 15, pp. 584-595, 2013.
- [9] M.J. Climent, A. Corma, and S. Iborra, "Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels", *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 516-547, 2014.
- [10] L.E. Manzer, Production of 5-methylbutyrolactone from levulinic acid, US patent US6617464, 2003.
- [11] Z.P. Yan, L. Lin, and S. Liu, "Synthesis of γ-Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst", *Energy Fuels*, vol. 23, pp. 3853-3858, 2009.

- [12] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, and J.A. Dumesic, "Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals", *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 8075-8098, 2012.
- [13] A. Martínez, C. López, F. Márquez, and I. Díaz, "Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters", *Journal of Catalysis*, vol. 220, pp. 486-499, 2003.
- [14] K. Klaigaew, C. Samart, C. Chaiya, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, and P. Reubroycharoen, "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.
- [15] S. Karimi, A. Tavasoli, Y. Mortazavi, and A. Karimi, "Enhancement of Cobalt Catalyst Stability in Fischer-Tropsch Synthesis Using Graphene Nanosheets as Catalyst Support", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 104, pp. 713-722, 2015.
- [16] H.M.T. Galvis, A.C.J. Koeken, J.H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan, and K.P. de Jong, "Effect of precursor on the catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins", *Catalysis today*, vol. 215, pp. 95-102, 2013.
- [17] D. Song, J. Li, "Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 247, pp. 206-212, 2006.
- [18] A. Martínez, C. López, F. Márquez, and I. Díaz, "Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters", *Journal of Catalysis*, vol. 220, pp. 486-499, 2003.
- [19] Y. Shen, A.C. Lua, "Sol-gel synthesis of titanium oxide supported nickel catalysts for hydrogen and carbon production by methane decomposition", *Journal of Power Sources*, vol. 280, pp. 467-475, 2015.
- [20] A.A. Mirzaei, R. Sarani, H.R. Azizi, S. Vahid, and H.O. Torshizi, "Kinetics modeling of Fischer-Tropsch synthesis on the unsupported Fe-Ni-Co (ternary) catalyst prepared using co-precipitation procedure", *Fuel*, vol. 140, pp. 701-710, 2015.
- [21] S.S.R. Putluru, L. Schill, A.D. Jensen, B. Siret, F. Tabaries, and R. Fehrmann, "Mn/TiO₂ and Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation-promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, pp. 628-635, 2015.

- [22] T. Zhai, B. Liu, C. HuiDing, L.X. Lu, C. Zhang, K.G. Xue, and D. AnYang, “Ni-P electroless deposition directly induced by sodium borohydride at interconnected pores of poly (ether ether ketone)/multiwalled carbon nanotubes composites surface”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 272, pp. 140-148, 2015.
- [23] Y.J. Song, J.R. Monnier, P.T. Fanson, and C.T. Williams, “Bimetallic Ag-Ir/Al₂O₃ catalysts prepared by electroless deposition: Characterization and kinetic evaluation”, *Journal of Catalysis*, vol. 315, pp. 59-66, 2014.
- [24] W. Wanga, L. Li, K. Wua, K. Zhang, J. Jie and Y. Yang, “Preparation of Ni-Mo-S catalysts by hydrothermal method and their hydrodeoxygenation properties”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 495, pp. 8-16, 2015.
- [25] สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2558. ดอกตันรูปภาชีวัชพืชกำจัดคราบน้ำมัน. [Online] เข้าถึงได้จาก : <http://teen.mthai.com>.
- [26] สำนักงานหอพรรณไม้ สำนักวิจัยการอนุรักษ์ป่าไม้และพันธุ์พืช กรมอุทยานแห่งชาติ สัตว์ป่า และพันธุ์พืช. 2558. รูปภาชี. [Online]. เข้าถึงได้จาก : web3.dnp.go.th.
- [27] นพพล ประสาท หน่วยอนุรักษ์และใช้ประโยชน์พืชพรรณ ฝ่ายปฏิบัติการวิจัยและเรือนปลูกพืชทดลอง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2558. รูปภาชี. [Online]. เข้าถึงได้จาก : clgc.rdi.ku.ac.th.
- [28] นพพล เกตุประสาท ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ. 2558. การผลิตกระดาษจากรูปภาชีและผักตบชวา. [Online]. เข้าถึงได้จาก : www.nectec.or.th.
- [29] วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. 2558. ดอกตันรูปภาชีวัชพืชกำจัดคราบน้ำมัน. [Online]. เข้าถึงได้จาก : www.nano.kmitl.ac.th.
- [30] ระบบฐานข้อมูลองค์ความรู้ด้านวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี ดาราศาสตร์และสิ่งแวดลอม ศูนย์วิทยาศาสตร์เพื่อการศึกษา. 2558. ต้นรูปภาชี. [Online]. เข้าถึงได้จาก : www.nano.kmitl.ac.th.
- [31] 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.
- [32] T. Ogi. Biomass Handbook. (2002) Japan Institute of Ed. Ohm-sha. pp. 12-15.
- [33] 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.
- [34] T.P. Fellerger. Hydrothermal and Ionothermal Carbon Structures: From carbon negative materials to energy applications. (2011) Institutional Repository of the University of Potsdam.
- [35] M. Sevilla, A.B. Fuertes, “The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose”, *CARBON*, vol. 47, pp. 2281-2289, 2009.

- [36] A.V. Bridgwater, S.A. Bridge, "Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization", *Elsevier Applied Science*, pp. 2, 1991.
- [37] 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.
- [38] S.S. Sofer, O.R. Zaborsky, "Biomass Conversion processes for Energy and Fuels", pp. 201-211, 1981.
- [39] T. Suzuki, M. Miyamoto, W.M. Luo, T. Yamada, and T. Yoshida, "Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion", vol. 2, pp. 1580-1591, 2006.
- [40] K.S. Maitry. "Electrocrystallization of metallic thin films on different substrates: effect of operating parameters." Department of Metallurgical and Materials Engineering of National Institute of Technology Rourkela. 2014.
- [41] J.W. Dini. *Electrodeposition: The Material Science of Coatings and Substrates*. Noyes Publications. New Jersey. 1993.
- [42] A.M. Rashidi, A. Amadeh, "Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings", *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 82-86, 2010.
- [43] A.M. Rashidi, A. Amadeh, "The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings", *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, pp. 3772-3776, 2008.
- [44] ดร.ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์ หนังสือสารานุกรมธาตุ. 2558. นิกเกิล. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://web.ku.ac.th/schoolnet/snet5/topic2/Ni.html>.
- [45] ดร.ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์ หนังสือสารานุกรมธาตุ. 2558. ทองแดง. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://web.ku.ac.th/schoolnet/snet5/topic2/Cu.html>.
- [46] ดร.ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์ หนังสือสารานุกรมธาตุ. 2558. โคบอลต์. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://web.ku.ac.th/schoolnet/snet5/topic2/Co.html>.
- [47] Wikipedia. 2015. Catalyst support. [Online]. Available : https://en.wikipedia.org/wiki/Catalyst_support.
- [48] Wikipedia. 2015. Carbon. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>.
- [49] Wikipedia. 2015. Alumina. [Online]. Available : <https://th.wikipedia.org/wiki/Alumina>.
- [50] Siamchemi. 2558. ซิลิกา (silica/SiO₂). [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.siamchemi.com>
- [51] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป, 2546
- [52] ชนิกานต์ เล็กขาว. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลตินัมสำหรับออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

- [53] 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.
- [54] วีนิตย์ บุญเทียร. ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [55] Wikipedia. 2015. Gamma-Valerolactone. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Gamma-Valerolactone>.
- [56] Z. Yang, Y.B. Huang, Q.X. Guo, and Y. Fu, "RANEY Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to γ -valerolactone at room temperature", *Chem. Commun.*, vol. 49, pp. 5328-5330, 2013.
- [57] A. Demirbas, "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol", *Energy Convers Manage*, vol. 43, pp. 2349-2356, 2002.
- [58] อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย. 2549. ไบโอดีเซล (Biodiesel). [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://nstda.or.th/rural/public>.
- [59] F. Ma, L.D. Clements, and M.A. Hanna, "The effect of mixing on transesterification of beef tallow", *Bioresource Technology*, vol. 69, pp. 289-293, 1999.
- [60] H. Fukuda, A. Kondo, and H. Noda, "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 92, pp. 405-416, 2001.
- [61] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, and P. Jenvanitpanjakul, "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts", *Chemical Engineering Journal*, vol. 116, pp. 61-66, 2005.
- [62] L.C. Meher, D. Sagar, and S.N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by Transesterification-a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, pp. 1-21, 2004.
- [63] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, and A.F. Errazu, "Possible methods for biodiesel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 280-288, 2005.
- [64] A. Srivastava, R. Prasad, "Triglycerides-based diesel fuels", *Renewable and Sustainable Energy Review*, vol. 4, pp. 111-133, 1999.
- [65] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, and C. Muraleecharan, "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil", *Fuel*, vol. 84, pp. 335-340, 2005.
- [66] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 2558. เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD Techniques) [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.mtec.or.th/mcu/phcl/index.php/th>.

- [67] หัสวีภา หมายมั่น. Scanning Electron Microscope : SEM. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.mfu.ac.th>
- [68] ศูนย์วิจัยทางฟิสิกส์ของฟิล์มบางศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์. 2558. Field Emission Scanning Electron Microscope JSM-7001F. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.thep-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf>.
- [69] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. สำนักพิมพ์วารสาร กรมวิทยาศาสตร์บริการ.
- [70] Gas sorption-principles of operation. 2544. [Online] [cite dated April 2014] Available from: Internet :<http://www.quantachrome.com/GasSorption/index.htm>.
- [71] S.L Lowel, and J.E Shields, Powder surface area and porosity. 3 rd. ed, London: Chapman & Hall, pp. 1-40, 1991.
- [72] G. Q. Lu and X.S. Zhao, Nanoporous materials: an overview. (2004) Nanoporous Materials: Science and Engineering, Imperial College Press.
- [73] Hoa Andy. “Adsorption Isotherm.” [Online]. Available from Internet : <http://particlessciences.blogspot.com>. 2013.
- [74] รังสรรค์ ศรีสาคร สาขาวิชาฟิสิกส์ สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กระทรวงศึกษาธิการ กรมวิชาการ. 2529. ความรู้เกี่ยวกับงานวิจัยและการตรวจซ่อม. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์การศาสนา.
- [75] มหาวิทยาลัยรามคำแหง. 2558. ก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography). [Online]. เข้าถึงได้จาก : www.e-book.ram.edu/e-book/c/CM334/CM334-6.pdf.
- [76] ดร. สุภาพร แสงศรีจันทร์. 2558. CH 210 Chromatography. [Online]. เข้าถึงได้จาก : www.science.mju.ac.th/chemistry/.
- [77] M. Li, W. Li, and S. Liu, “Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose”, *Carbohydrate Research*, vol. 346, pp. 999-1004, 2011.
- [78] Y. Gao, X. Wang, J. Wang, X. Li, J. Cheng, H. Yang, and H. Chen, “Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth”, *Energy*, vol. 58, pp. 376-383, 2013.
- [79] C. He, A. Giannis, and J.Y. Wang, “Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior”, *Applied Energy*, vol. 111, pp. 257-266, 2013.
- [80] D. Kim, K. Lee, and K.Y. Park, “Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery”, *Fuel*, vol. 130, pp. 120-125, 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [81] G. Pari, S. Darmawan, and B. Prihandoko, "Porous Carbon Spheres from Hydrothermal Carbonization and KOH Activation on Cassava and Tapioca Flour Raw Material", *Procedia Environmental Sciences*, vol. 20, pp. 342-351, 2014.
- [82] W. Wang, K. Zhang, Y. Yang, H. Liu, Z. Qiao, and H. Luo, "Synthesis of mesoporous Al₂O₃ with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 193, pp. 47-53, 2014.
- [83] A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong, N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul, and S. Assabumrungrat, "Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst", *Bioresource Technology*, vol. 158, pp. 81-90, 2014.
- [84] Y. Jiao, J. Zhang, Y. Du, D. Sun, J. Wang, Y. Chen, and J. Lu, "Steam reforming of hydrocarbon fuels over M (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) - Ce bimetal catalysts supported on Al₂O₃", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015.
- [85] R.G. Kukushkin, O.A. Bulavchenko, V.V. Kaichev, and V.A. Yakovlev, "Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 163, pp. 531-538, 2015.
- [86] T.M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C.O. Hernández, I. Moreno, P. Jana, J.M. Coronado, D.P. Serrano, and P. Pizarro, "Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties", *Catalysis Today*, vol. 243, pp. 163-172, 2015.
- [87] C.L. Ye, C.L. Guo, and J.L. Zhang, "Highly active and stable CeO₂-SiO₂ supported Cu catalysts for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol", *Fuel Processing Technology*, vol. 143, pp. 219-224, 2016.
- [88] K. Hengst, M. Schubert, H.W.P. Carvalho, C. Lu, W. Kleista, and J.D. Grunwaldt, "Synthesis of γ-valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 18-26, 2015.
- [89] M. Sudhakara, V.V. Kumar, G. Naresh, M.L. Kantam, S.K. Bhargava, and A. Venugopal, "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, 2016.
- [90] S. Shao, A.W. Shi, C.L. Liu, R.Z. Yang, and W.S. Dong, "Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts", *Fuel Processing Technology*, vol. 125, pp. 1-7, 2014.

- [91] B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, and Y. Xu, "Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel by product glycerol: issues and challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 950-960, 2014.
- [92] E. Budevski, G. Staikov, and W.J. Lorenz, "Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena", *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2559-2574, 2000.
- [93] I. Bakonyi, E. Toth-Kadar, L. Pogany, A. Cziraki, I. GerÄocs, K. Varga-Josepovits, B. Arnold, and K. Wetig, "Preparation and characterization of d.c.-plated nanocrystalline nickel electrodeposits", *Surface and Coatings Technology*, vol. 78, pp. 124-136, 1996.
- [94] N. Zaimah, A. Nurain, and S. Hussain, "Effects of current density on size and surface morphology of high speed direct nano-crystalline nickel plating on titanium surface", *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 10, pp. 7864-7869, 2015.
- [95] W. Gunpum, P. Changsuwan, A. Eiad-ua, and N. Viriya-empikul: Effect of hydrothermal temperature and time of carbon nano-villi from *Typha Angustifolia* Flower: International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology), 14-17 Oct 2014
- [96] G. D. BARI. Electrodeposition of nickel, *Modern Electroplating*. Fifth Edition Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic Copyright John Wiley & Sons, Inc. 2010.
- [97] ยงยุทธ แก้วจรัส, อธิโรจน์ มะโน, สันติ ชาตรุประชีวิน, วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง. การควบคุมขนาดผลึกของวัสดุสารแม่เหล็กเฟอร์โรชนิด CoFe ด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมีสำหรับหัวอ่านเขียนข้อมูลฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์. ภาควิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [98] F. Cai, C. Jiang, and X. Wu, "X-ray diffraction characterization of electrodeposited Ni-Al composite coatings prepared at different current densities", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 604, pp. 292-297, 2014.
- [99] Z. Zhang, C. Jiang, P. Fu, F. Cai, and N. Ma, "Microstructure and texture of electrodeposited Ni-ZrC composite coatings investigated by Rietveld XRD line profile analysis", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 626, pp. 118-123, 2015.
- [100] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, and F.C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 371-383, 2006.

- [101] S. Cheng, G. Chen, Y. Chen, and C. Huang, "Effect of deposition potential and bath temperature on the electrodeposition of SnS film", *Optical Materials*, vol. 29, pp. 439-444, 2006.
- [102] C. Ramirez, E.M. Arce, M.R. Romo, and M.P. Pardave, "The effect of temperature on the kinetics and mechanism of silver electrodeposition", *Solid State Ionics*, vol. 169, pp. 81-85, 2004.
- [103] D.R. GABE, "The role of hydrogen in metal electrodeposition processes", *Journal of applied electrochemistry*, vol. 27, pp. 908-915, 1997.
- [104] Z. Wang, L. Wang, C. Qin, J. Liu, Y. Li, and W. Zhao, "Tailored dealloying products of Cu-based metallic glasses in hydrochloric acid solutions", *Mater. Res.*, vol. 17, pp. 1003-1009, 2014.
- [105] Z. Wang, J. Liu, C. Qin, H. Yu, X. Xia, C. Wang, Y. Zhang, Q. Hu, and W. Zhao, "Dealloying of Cu-Based metallic glasses in acidic solutions: products and energy storage applications", *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 697-721, 2015.
- [106] K. Ye, D. Zhang, H. Zhang, K. Cheng, G. Wang, D. Cao, "Platinum-modified cobalt nanosheets supported on three-dimensional carbon sponge as a high-performance catalyst for hydrogen peroxide electroreduction", *Electrochimica Acta*, S0013-4686(15)30184-5, 2015.
- [107] L. Wang, Z. Li, X. Liu, P. Zhang, and G. Xie, "Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using electroless-deposited Co-W-P supported on γ -Al₂O₃", *International journal of hydrogen energy*, vol. 40, pp. 7965-7973, 2015.
- [108] S.R. Yahyavi, M. Haghghi, S. Shafiei, M. Abdollahifar, and F. Rahmani, "Ultrasound-assisted synthesis and physicochemical characterization of Ni-Co/Al₂O₃-MgO nanocatalysts enhanced by different amounts of MgO used for CH₄/CO₂ reforming", *Energy Conversion and Management*, vol. 97, pp. 273-281, 2015.
- [109] K.K. Pant, P. Mohanty, S. Agarwal, and A.K. Dalai, "Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over bifunctional Ni-Co catalysts", *Catalysis Today*, vol. 207, pp. 36-43, 2013.
- [110] S. SRIKOMOL, P. JANETAISONG, Y. BOONYONGMANEERAT, and R. TECHAPIESANCHAROENKIJ, "Morphology and hardness of electrochemically-codeposited ti-dispersed ni-matrix composite coatings", *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 59, pp. 1287-1292, 2014.
- [111] S. Srikomol, Y. Boonyongmaneerat, and R. Techapiesancharoenkij, "Electrochemical Codeposition and Heat Treatment of Nickel-Titanium Alloy Layers", *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 44, pp. 53-62, 2013.

- [112] L. Yan, L. Liang, L.G. long, H.Z. wu, L.J. dan, and Y. Si-rong, “Fractal characteristics and wettability of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Co}$ composite coating prepared by electrodeposition”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21, pp. 380-383, 2011.
- [113] P. de Lima-Neto, A.N. Correia, G.L. Vaz, and P.N.S. Casciano, “Morphological, Structural, Microhardness and Corrosion Characterisations of Electrodeposited Ni-Mo and Cr Coatings”, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, pp. 1968-1976, 2010.
- [114] H. Jung, S.H. Lee, J. Yang, and M.C.Y. Lee, “Ni $(\text{OH})_2$ @Cu dendrite structure for highly sensitive glucose determination”, *RSC Adv*, vol. 4, pp. 47714-47720, 2014.
- [115] P. De Lima-Neto, A.N. Correia, R.P. Colares, and W.S. Araujo, “Corrosion Study of Electrodeposited Zn and Zn-Co Coatings in Chloride Medium”, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, pp. 1164-1175, 2007.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis of carbon pellet from Cattail Flower

Wachiraporn Gunpum¹, Nawin Viriya-empikul² and Apiluck Eiad-ua^{1,*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL),
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA),
111, Thailand Science Park, Klongluang, Pathumthani, 12120 Thailand

*Corresponding author: keapiluc@kmitl.ac.th

Abstract — Carbon pellet was successfully synthesized from Cattail Flower; CF (*Typha angustifolia*) by 2 stage process: hydrothermal and carbonization process. In the first stage, the reaction temperature and time of hydrothermal process were varied from 140 to 220°C and from 2 to 24 h, respectively. In the next stage, the 5 and 8 mm-pellet sample was carbonized at 900°C for 2 h under nitrogen (N₂) atmosphere to improve surface area and form the carbon pellet structure. The final product shows the generating of electrically conductivity which could apply in several fields: sensor, support catalyst, adsorbent, and so on. The %yield, %contraction, density, resistance, morphology, and S_{BET} of each sample were investigated. The highest S_{BET} (586 m²g⁻¹) was obtained under condition hydrothermal process (180°C for 8h) and then carbonization process of 900°C for 2h. This condition suitable for compressed into pellet.

Keywords: Carbon pellet, Cattail Flower, Hydrothermal and Carbonization

I. INTRODUCTION

Carbon materials are widespread with a large range of technologically important application, including energy generation and storage applications [1-2]. The preparation of carbon material from renewable resources is a growing area of research such as biomass and so on [3]. Support catalyst application is interested because fuels oil from renewable resources is important due to progressive depletion of petroleum-based fuels has led to the global energy crisis [4]. Thus catalyst for synthesis fuels oil need to support. Carbon material is important material for fabricate support catalyst because it have large surface area and good electrically conductivity [5].

Hydrothermal carbonization (HTC) is a most effective process to convert lignocellulosic biomass into carbon products. HTC method has interested because it uses water which is naturally present in green biomass, non-toxic, eco-

friendly, and low cost [6-7]. HTC is normally performed at a temperature of 180-250°C under saturated pressures (2-10 MPa). The process may last 1 min to several hours [8-9]. The fabrication of carbon support in form pellet is simple, low cost and to use less pressure drop in the flow of reactant through catalyst [10].

Cattail (*Typha Angustifolia*) is native to North America and Europe, currently spread worldwide [11-12]. In Thailand, Cattail can behave like aggressive introduced weeds, but are native elements found in a variety of natural communities. Cattail Flower (CF) is lignocellulosic biomass; including cellulose, hemicellulose and lignin. CF have hydrophobicity and nanometer scale suitable for synthesize the carbon pellet [13].

The objective of this work is to synthesize the carbon pellet for support catalyst from CF via hydrothermal (compress into pellet) and carbonization process. The effect of temperature and time of hydrothermal, the effect of different size of carbon pellet affected to %yield, %contraction, density and resistance were investigated. The investigation focused on the analysis of surface morphology and specific surface area of product sample by SEM and nitrogen sorption.

II. MATERIALS AND METHODS

1. Materials

Cattail Flower (CF) was collected from stagnant water areas and beside the railway at Nakhon sawan province, Thailand and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, Thailand. CF was dried in oven at 80°C for 12 h to remove water and consecutively weighed until no further weight loss. Reagent used in this experiment was De-ionized water (conductivity @ 25°C = 0.056 μs cm⁻¹). Water molecule diffusion into the biomass to break the polymer bond inside the biomass.

2. Hydrothermal carbonization (HTC)

Initially, the mixture of 30 g of dried Cattail Flower (CF), 60 ml of de-ionized water was transferred to glass liner and put into the stainless steel reactor. Hydrothermal reaction was performed at the reaction temperature of 140, 160, 180, 200 and 220°C for 2, 4, 8, 12 and 24h. After 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 12 h to completely remove moisture and then compressed into the diameter of 5 and 8 mm pellet. To process the carbonization process, the samples (hydrothermal process and compress into pellet) were put into the horizontal tube furnace reactor under nitrogen (N₂) atmosphere. The carbonization temperature was 900°C for 2 h. After the reaction, the tube furnace reactor was naturally cooled to room temperature and obtained to carbon pellet which good electrical conductivity. The high heat treatment in order to increase electrical conductivity.

3. Characterization of hydrothermal product and carbon pellet

The hydrothermal product samples obtained from HTC were brought to characterize for surface morphology and specific surface area by Scanning electron microscopy; SEM (Hitachi, s3400N), and nitrogen sorption (Quantachrome NOVA 2000e), respectively. Magnification of SEM images were 1000X, 5000X, and 10000X. Nitrogen adsorption-desorption were collected at 77°K using a N₂ adsorption analyzer. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was utilized to calculate the specific surface areas (S_{BET}) using adsorption data [14]. A 10 mg carbon material sample was placed in a BET holder. Temperature of degas station was performed at 105°C for 3h. To find the high specific surface area condition for compress into pellet. The %yield, %contraction, and density of carbon pellet sample were investigated.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Cattail Flower (CF) was mixed with de-ionized water at the weight ratio of 1:2 put into the autoclave to process the hydrothermal reaction at 140-220°C for 2-24h, then compressed into pellet size was 5 and 8 mm. The hydrothermal CF was carbonized at 900°C for 2h in N₂ atmosphere improving surface morphology and surface area.

By the nitrogen sorption results, S_{BET} of hydrothermal (at reaction temperature of 140, 160, 180, 200 and 220°C for 2, 4, 8, 12 and 24h), Cattail Flower, and non-hydrothermal were investigated and compared as shown in Fig 1 and 2, respectively. The S_{BET} of Cattail Flower

(Pure) was ~0 m²g⁻¹. Without applying hydrothermal process (only carbonization process), the improving of S_{BET} (~2 m²g⁻¹). On the other way, when the hydrothermal reaction temperature and time increased to 180°C and 8h, the S_{BET} of carbon product could be increased because of the increasing of water molecule diffusion into the CF matrix to break the polymer bond inside the CF matrix (shorten the biomass molecule). The weakling or short biomass molecule was easily removed from the biomass matrix by the carbonization process [15]. However, when the hydrothermal reaction temperature and time increased to 220°C and 24h, the S_{BET} was decreased because a lot of water molecule diffused into the CF matrix and broke several parts of CF matrix. Then the biomass molecule at 220°C and 24h could be removed more than the lower one. The high S_{BET} of carbon pellet resulted in applied to several fields such as good support catalysts and the catalyst can be in many forms.

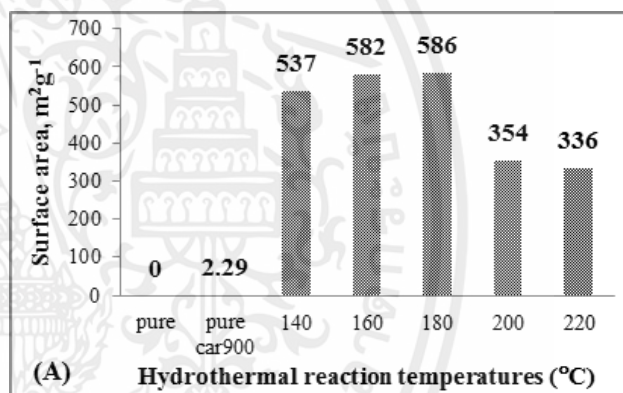


Figure 1 SBET of hydrothermal Cattail Flower at different temperatures (140, 160, 180, 200 and 220°C) for 8h and non-hydrothermal.

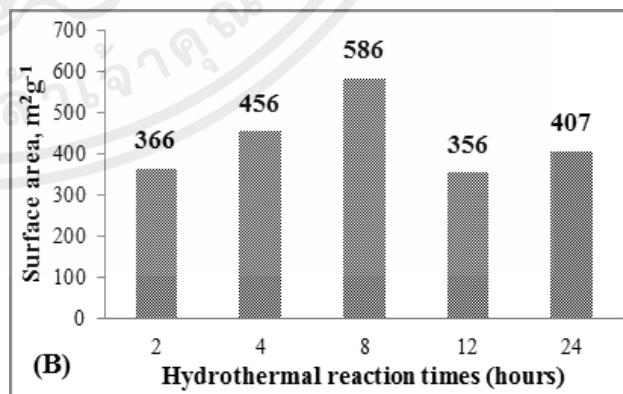


Figure 2 SBET of hydrothermal Cattail Flower at different times of 2, 4, 8, 12 and 24h (180°C).

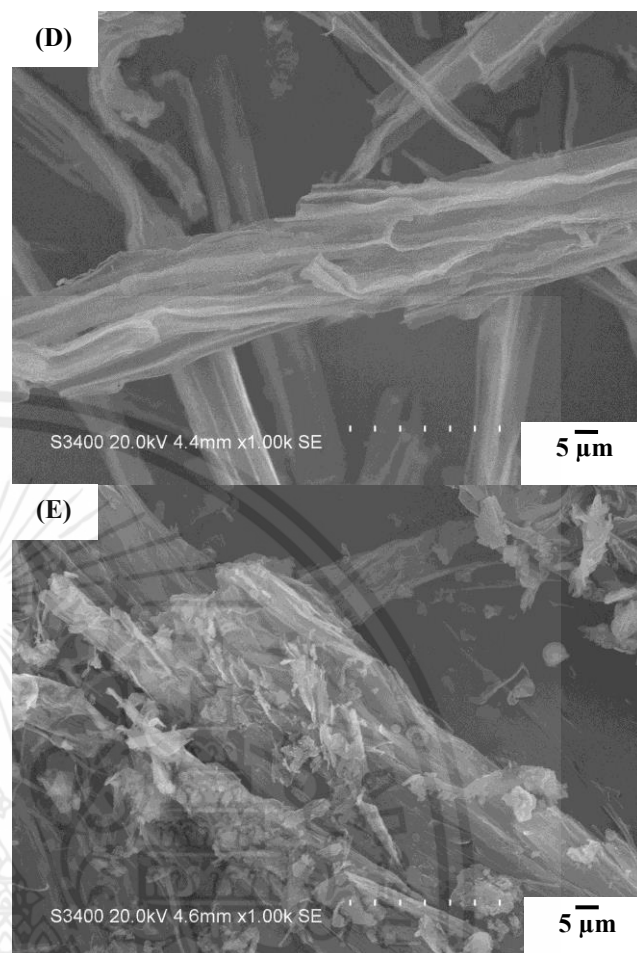
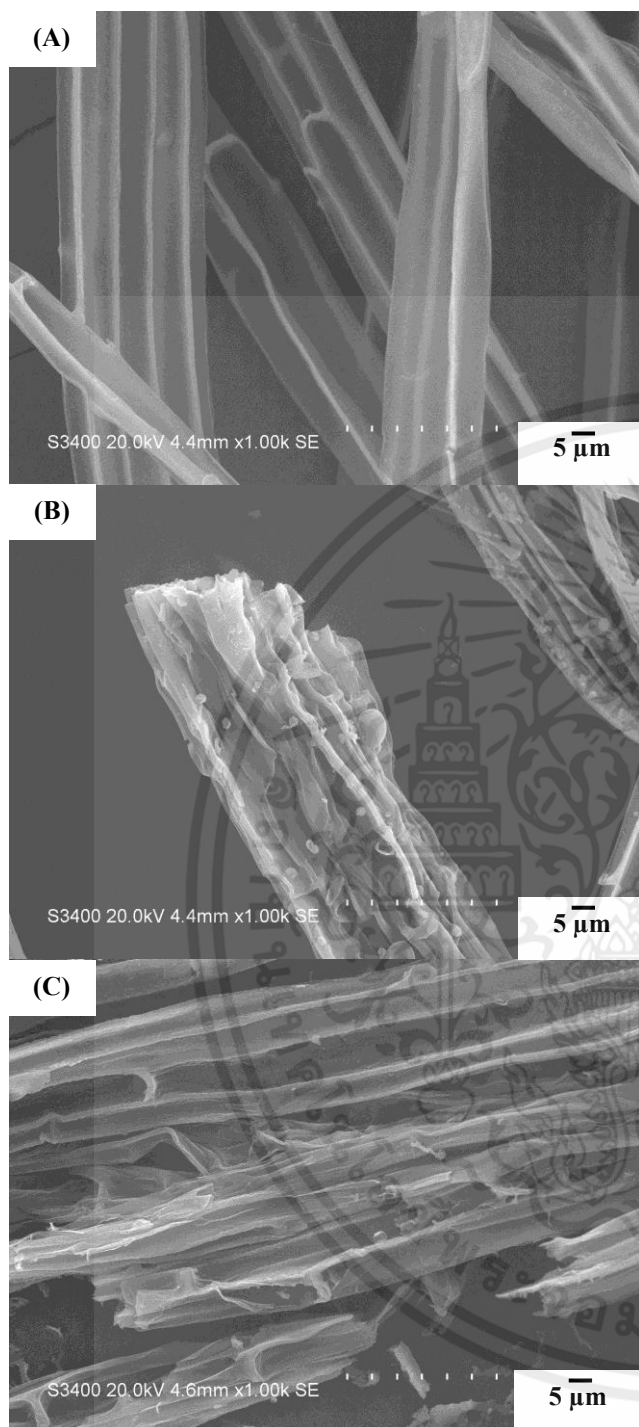


Figure 3 SEM images (1000x) of hydrothermal Cattail Flower at different temperatures ((A) 140°C, (B) 160°C, (C) 180°C, (D) 200°C, and (E) 220°C for 8h)

By the SEM images, the CF sample morphology with hydrothermal was investigated. Fig. 3 shows the SEM images of CF after hydrothermal process at different reaction temperatures (140, 160, 180, 200 and 220°C) for 8h. After hydrothermal at 140°C for 8h (Fig. 3A), the CF sample was a fiber structure with diameter range of 20 - 30 μm, and the cell wall including boundaries of the cell wall of the fiber was still clearly observed. However, when the hydrothermal reaction temperature increased (160,180, 200, and 220°C), the cluster of fiber (large diameter) was broken and spited. The smaller fiber diameter and sheet structure were found as shown in Fig. 3B, 3C, 3D and 3E. By the hydrothermal process, the water molecule and thermal diffusion into the CF matrix to break the polymer bond inside the CF matrix. The weakling or short biomass molecule was easily removed from the biomass matrix by the carbonization process [15]. However, hydrothermal process at 180°C for 8h was the highest surface area because of the water molecule to break more the CF matrix. The SEM results confirmed in S_{BET} results

Table 1 The %yield, %contraction, and density of carbon pellet of hydrothermal process at 180°C for 8h with carbonization temperature of 900°C for 2h.

Size	%yield	%contraction	density
5 mm	24.46	63.08	0.896
8 mm	44.83	49.08	0.783

By the %yield, %contraction, and density of carbon pellet (5 and 8 mm in diameter) of hydrothermal process at 180°C for 8h with carbonization temperature of 900°C for 2h was investigated and compared as shown in Table1. The %yield of 5 mm carbon pellet was 24.46% less than 8 mm carbon pellet and the density of 5 mm carbon pellet was 0.896 g/cm³ higher than 8 mm carbon pellet, the %contraction according to the density indicated that the weakling or short biomass molecule was removed from the biomass matrix by the carbonization process resulted in surface area of carbon pellet was increased suitable for synthesis carbon pellet.

IV. CONCLUSIONS

The condition of hydrothermal carbonization reaction process of 180°C for 8 h and carbonization process of 900°C for 2 h was the highest S_{BET} of carbon product sample (586 m²g⁻¹) resulted in good support catalysts and the catalyst can be in many forms. The density of 5 mm carbon pellet was a higher than 8 mm carbon pellet. The high density carbon pellet (5 mm) was a good react applied to several fields.

ACKNOWLEDGMENT(S)

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.

REFERENCES

- [1] White, R.J., Budarin, V., Luque, R., Clark, J.H. and Macquarrie, D.J. Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources, *Chem. Soc.* 38, 2009, 3401-3418.
- [2] Ganesh, K.P., S. Kent H., Rajasekhar, B. Chemical, structural and combustion characteristic of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches, *Bioresource Technology*, 135, 2013, 683-689.
- [3] Lehmann, J. Bio-energy in the black, *Front. Ecol. Environ.* 5, 2007, 381-387.
- [4] Quan, B., Hanwu L., Alan, H.Z., Lu, W., Shoujie, R., Jing, L., Yi, W., Yupeng, L., Juming, T., Qin, Z., Roger, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource Technology*, 124, 2012, 470-477.
- [5] Adedeji, A.A., Yun, H.L., Young, M.J. Surface oxidation of activated carbon pellets by hydrogen peroxide for preparation of CO₂ adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2014, 2130-2137.
- [6] Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fuhner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and application of wet and dry pyrolysis, *Biofuels*, 2, 2011, 71-106.
- [7] Ling-Ping, X., Zheng-Jun, S., Feng, X., Run-Cang, S. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 118, 2012, 619-623.
- [8] Funke, A., Ziegler, F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 4, 2010, 160-177.
- [9] Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakite, M., Rupp, F., Kern, J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage, *Bioresource Technology*, 102, 2011, 9255-9560.
- [10] Jin H.N. Effectiveness factor correlations for spherical nickel catalyst pellets used in small-scale steam methane reformers, *International journal of hydrogen energy*, 40, 2015, 5644-5652.
- [11] Sale, P.J.M., Wetzel, R.G. Growth and metabolism of *Typha* species in relation to cutting treatments, *Aquatic Botany*, 15(4), 1983, 321-334.
- [12] Ball, J.P. Influence of subsequent flooding depth on cattail control by burning and mowing, *Journal of Aquatic Plant Management*, 28, 1990, 32-36.
- [13] Ying, G., Xian-Hua, W., Hai-Ping, Y., Han-Ping, C. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose, *Energy*, 42, 2012, 457-465.
- [14] Ganesh, K., Parshetti, S., Kent, H., Rajasekhar B. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal

carbonization of palm empty fruit bunches,
Bioresource Technology, 135, 2013, 683-689.

- [15] Sevilla, M., Fuertes, A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, Carbon, 47, 2009, 2281-2289.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis of carbon-supported metal catalysts by HTC and electroplating processes from Cattail flower

Wachiraporn Gunpum^{1,a}, Kajornsak Faungnawakij^{2,b}, Nawin Viriya-empikul^{3,c}
and Apiluck Eiad-ua^{1,d*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL),
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency
(NSTDA), 111, Thailand Science Park, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand

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

^aying_gunpoom@hotmail.com, ^bkajornsak@nanotec.or.th, ^cv.nawin@gmail.com,
^dapiluck.ei@kmitl.ac.th

Keywords: Conductive carbon pellet, Carbon-supported metal catalyst, Cattail Flower, Hydrothermal Carbonization, Electroplating.

Abstract. Carbon-supported metal (nickel) catalysts has been synthesized from Cattail flower (CF) by two stage processes: hydrothermal carbonization (HTC) and electroplating technique. In the first stage, CF has been transformed in the HTC process with optimized condition at 180°C for 8h. Then the samples have been compressed into the 5 mm-pellet and calcined under nitrogen atmosphere at 900°C for 2 h to active-surface carbon which produced high surface area and good conductivity. In the second stage, the products obtained from HTC were subjected to produce the carbon-supported metal catalysts. Due to the good electrical conductivity of the carbon from HTC process, the metal can be effectively deposited on the carbon surface. Various parameters such as temperature of solution (40-60°C) and voltage (3.0-5.0V) have been studied. The results indicated that the electroplating process of solution temperature 50°C under applied voltages at 4.0V were the optimal conditions produced to mostly metallic phase.

Introduction

Biodiesel is the methyl ester and glycerol from transesterification process of triglyceride. It is use in industry to reduce the use of diesel refined from petroleum. Bio-hydrogenated diesels (BHD) is biodiesel that adding the hydrogen to convert triglycerides to synthetic biodiesel which is similar to fossil diesel and has the properties better than biodiesel. The products obtained to BHD through 3 major reaction pathways including decarbonylation (DCO), decarboxylation (DCO₂) and hydrodeoxygenation (HDO) [1]. The BHD product is very low sulfur, high cetane and high heating value.

There are many metal catalysts used in BHD such as Co, Ni, Cu, and Mo [2]. Catalyst supports for BHD is Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ and graphene [3]. In this work, catalyst supports is the carbon pellet with good electrical conductivity and high specific surface area from Cattail Flower. Cattail Flower (*Typha Angustifolia*) is a nanofiber structure with hydrophobicity resulted in carbon graphite structure can be applied to several fields [4,5]. Cattail Flower is improving properties by hydrothermal carbonization (HTC) process. The advantage of HTC is simple, low temperature, low cost, no-pollution and eco-friendly [6,7]. The product from HTC is large surface area, high porosity and conductive carbon. The fabrication of carbon support in pellet form is simple, low cost and to use less pressure drop in the flow of reactant through catalyst.

The processes to synthesize carbon-supported metal catalysts such as impregnation method [8], sol-gel method [9], hydrothermal process, deposition precipitation method [10], electroless deposition [11] and so on. It is a complex process, no eco-friendly, unable to control the form of metal and the produce is a metal oxide [9]. With limitations, the synthesis of carbon-supported metal

catalysts by electroplating process is interesting because of its simple process, low cost, controlling the form of metals, free metals without a reduction and eco-friendly.

Weiyang Wang et al. [12] studied the synthesis of mesoporous Al_2O_3 as a supported catalyst by precipitation method. Then the NiMo-based sulfide catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of Al_2O_3 with an aqueous solution for the promoted catalyst in the hydrodeoxygenation (HDO) of p-cresol. The resulting materials indicated the mesoporous Al_2O_3 has large surface area ($412 \text{ m}^2/\text{g}$), the good mesoporous structure of the Al_2O_3 support resulted in the high dispersion of active species and the rapid diffusion of reactants and products in the pores, hence, improved the HDO activity of NiMoS/ Al_2O_3 catalysts. The supported carbon in this research has the higher surface area than the review, expected that we will have a better HDO reaction.

The objective of the present work is to synthesize the carbon-supported metal catalysts from CF via hydrothermal carbonization (HTC) to active surface area and electroplating process (control metallic phase) under the effect of solution temperature and voltage on the characteristics of carbon-supported metal catalysts.

Materials and methods

Hydrothermal carbonization (HTC) and compress into pellet

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 (500mL) 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. Then the dried samples of hydrothermal process were compressed as pellet diameter of 5 mm. To process the carbonization process, the samples after compression pellet were put into the horizontal tube furnace reactor under nitrogen (N_2) atmosphere. The carbonization temperature was 900°C at heating rate 5°C min^{-1} under N_2 flow rate was 100 mL min^{-1} and maintained at this temperature for 2h. After the reaction, the tube furnace reactor was naturally cooled to room temperature to obtained conductive carbon pellet with the highest S_{BET} [13].

Electroplating process

The plating bath was placed on the hotplate stirrer. The conductive carbon pellet worked as the cathode. The anode was nickel plate (99.9% pure) with surface area of $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ and parallel to the cathode. The distance between anode and cathode was 50 mm. Magnetic bar with diameters of 2 mm was normally rotated in the electrolyte solution. Electroplating was done under applied voltage of 3.0, 4.0 and 5.0V with solution temperature of 50°C for a certain time (5 min) and temperature of solution were 40, 50, and 60°C with applied voltage of 4.0V for 5 min of certain time. Chemical composition of electroplating bath for coating nickel on conductive carbon pellet consisted of nickel sulfate (Ni_2SO_4), nickel chloride (NiCl_2) and boric acid (H_3BO_4). All chemicals used were laboratory (lab) grade.

Characterization of carbon-supported metal catalyst

The carbon-supported metal catalysts obtained from HTC and electroplating process was brought to characterize for the morphology and the elemental composition by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively.

Result and Discussion

By the XRD results, Fig. 1A shows the XRD patterns of the carbon-supported metal catalysts (Nickel, Ni) with electroplating process at different voltages ((a) 3.0, (b) 4.0, and (c) 5.0V) and solution temperature of 50°C . The XRD patterns at different solution temperature of 40, 50 and 60°C and applied voltage at 4.0V as shown in Fig. 1B. The XRD pattern of the Ni metallic phase

was found at 2θ of 44.5° , 51.8° , and 76.4° . The Ni oxide phase disappeared in the diffraction peak. At low of voltage (3.0V) and temperature (40°C) found that the small intensity of Ni peak. When the voltage and solution temperature of electroplating increased to 4.0V and 50°C , the intensity of Ni peak increased. However, when the voltage and solution temperature of electroplating increased to 5.0V and 60°C , the intensity of Ni peak decreased. The optimal electroplating condition was the solution temperature of 50°C and applied voltage at 4.0V resulted in the highest intensity of Ni peak (free metal form or metallic phase). The metallic phase of metal catalysts exhibit high BHD activity [14]. Thus the nickel catalysts at solution temperature of 50°C and applied voltage at 4.0V suitable for synthesize the bio-hydrogenated diesels (BHD).

By the SEM images, the carbon-supported nickel catalysts with electroplating process at different voltages (3.0, 4.0, and 5.0V) and solution temperature of 50°C as shown in Fig. 2. After electroplating at 3.0V (50°C) (Fig. 2A), the carbon-supported nickel catalysts have a pyramidal-like structure with size of $0.383\text{-}0.4\ \mu\text{m}$ diffuse on the sample surface [15]. When the voltage of electroplating increased (from 3.0V to 4.0V), the size of pyramidal-like structure increased ($0.499\text{-}0.54\ \mu\text{m}$) because of the increasing of voltage or current density lead to the nucleation rate increased. The grain size increased [16,17]. However, when the voltage of electroplating increased to 5.0V, the size of pyramidal-like structure decreased ($0.333\text{-}0.413\ \mu\text{m}$) because of the increasing of voltage up to 5.0V whereas further increase in voltage or current density has no significant effect on grain refining resulted in the grain size decreased [18].

Fig. 3 shows the SEM images at different solution temperature of 40, 50 and 60°C and applied voltage at 4.0V. After electroplating at 40°C (4.0V) (Fig. 3A), the carbon-supported nickel catalysts have a pyramidal-like structure with size of $0.413\text{-}0.521\ \mu\text{m}$. When the solution temperature of electroplating increased, the size of pyramidal-like structure increased. The nucleation rate increased by increasing the solution temperature related to the agglomeration of metals resulted in the grain size increased [19].

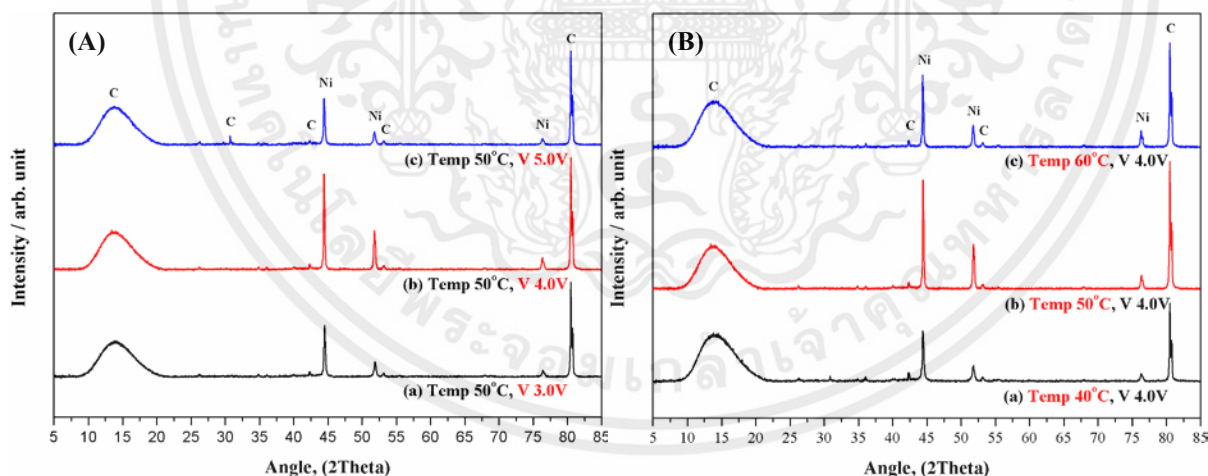


Fig. 1 XRD analysis of carbon-supported nickel catalysts from electroplating process: Fig. 1A under different applied voltage of (a) 3.0V, (b) 4.0V, and (c) 5.0V at solution temperature of 50°C and Fig. 1B at different solution temperature of (a) 40°C , (b) 50°C , and (c) 60°C under applied voltage at 4.0V.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

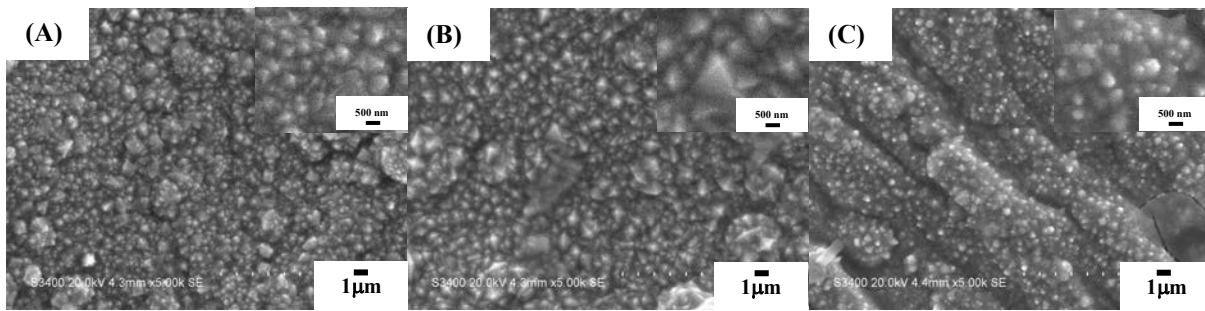


Fig. 2 SEM images (5000x) of carbon-supported nickel catalysts from electroplating process under different applied voltage of (A) 3.0V, (B) 4.0V, and (C) 5.0V at solution temperature of 50°C.

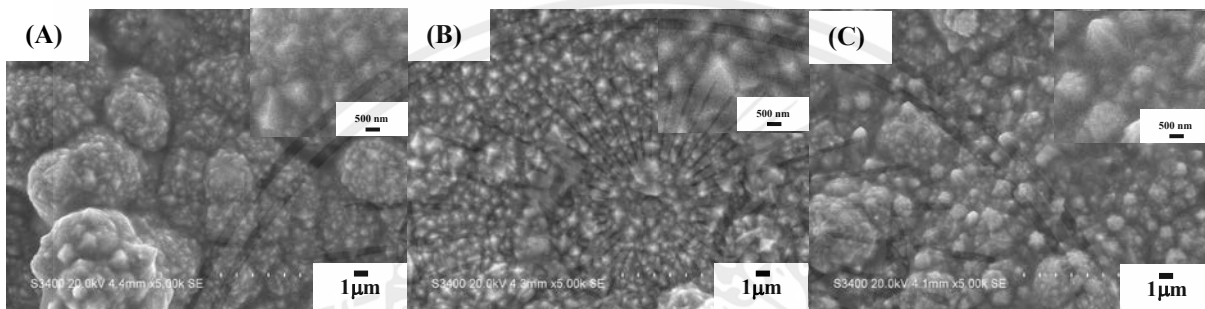


Fig. 3 SEM images (5000x) of carbon-supported nickel catalysts from electroplating process at different solution temperature of (A) 40°C, (B) 50°C, and (C) 60°C under applied voltage at 4.0V.

The EDS results confirmed in the dispersion of metal on the conductive carbon pellet surface in SEM images and the elemental composition of the carbon-supported nickel catalysts at solution temperature of 50°C under applied voltage at 4.0V as shown in Table 1. The metal catalysts (nickel) ordinarily dispersed on the conductive carbon pellet surface. The amount of nickel catalysts was 69.49 % by weight.

Table 1 EDS analysis of carbon-supported nickel catalysts from electroplating process at solution temperature of 50°C under applied voltage at 4.0V.

Conditions	Weight %
Ni	69.49

Summary





The hydrothermal carbonization (HTC) process, solution temperature and voltage in electroplating process were mainly effects on the morphology, specific surface area, and chemical composition of carbon-supported metal catalysts. The electroplating process of solution temperature of 50°C under applied voltages at 4.0V was the optimal conditions produced to mostly metallic phase suitable for synthesis of bio-hydrogenated diesels (BHD). The carbon-supported metal catalysts were the metallic phase without a reduction and could be controlled the form of metals by adjusted the solution temperature and applied voltages.

Acknowledgments

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.

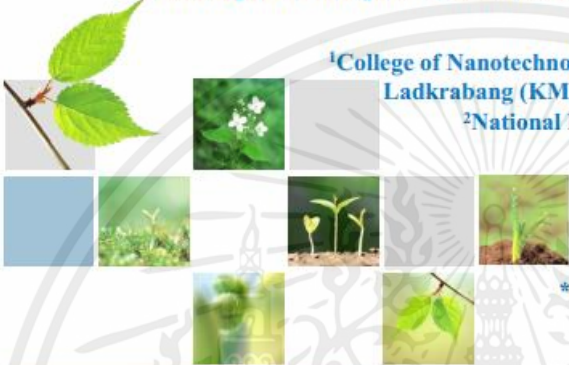
References

- [1] 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
- [2] D. M. Alonso, S. G. Wettstein and J. A. Dumesic: *Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals: Chemical Society Reviews* Vol. 41(2012), p. 8075-8098
- [3] A. Martínez, C. López, F. Márquez and I. Díaz: *Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters: Journal of Catalysis* Vol. 220 (2003), p. 486-499
- [4] Barry Arkles: *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes: Paint & Coatings Industry Magazine* 1992, 105
- [5] S. Irmak, M. Kurtuluş, A. Hasanoğlu (Hesenov) and O. Erbatur: *Gasification efficiencies of cellulose, hemicellulose and lignin fractions of biomass in aqueous media by using Pt on activated carbon catalyst: Biomass and Bioenergy* Vol. 49(2013), p.102-108
- [6] J. A. Libra, K. S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N. D. Berge, Y. Neubauer, M-M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern and K-H. Emmerich: *Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis: Biofuels* Vol. 2(2011), p. 89-124
- [7] M. Sevilla, J.A. Maciá-Agulló and AB. Fuertes: *Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products: Biomass and Bioenergy* Vol. 35(2011), p. 3152-3159
- [8] H.M. Torres Galvis, A.C.J. Koeken, J.H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan and K.P. de Jong: *Catal. Today* Vol. 215(2013), p. 95-102
- [9] K. Klaigaw, C. Samart, C. Chaiya, Y. Yoneyama, N. Tsubaki and P. Reubroycharoen: *Effect of preparation methods on activation of cobalt catalyst supported on silica fiber for Fischer-Tropsch synthesis: Chemical Engineering Journal* Vol. 278(2015), p. 166-173
- [10] Ali Akbar Mirzaei, Raziieh Sarani, Hamid Reza Azizi, Samaneh Vahid and Hasan Oliaei Torshizi: *Kinetics modeling of Fischer-Tropsch synthesis on the unsupported Fe-Co-Ni (ternary) catalyst prepared using co-precipitation procedure: Fuel* Vol. 140 (2015), p. 701-710
- [11] Tong Zhai, BinLiu, Chun-HuiDing, Li-Xia Lu, Chi Zhang, Kun-Guang Xue and De-AnYang: *Ni-P electroless deposition directly induced by sodium borohydride at interconnected pores of poly(ether ether ketone)/multiwalled carbon nanotubes composites surface: Surface & Coatings Technology* Vol. 272 (2015), p. 140-148
- [12] W. Wang, K. Zhang, Y. Yang, H. Liu, Z. Qiao and H. Luo: *Synthesis of mesoporous Al₂O₃ with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method: Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 193(2014), p. 47-53
- [13] W. Gunpum, P. Changsuwan, A. Eiad-ua and N. Viriya-empikul: *Effect of hydrothermal temperature and time of carbon nano-villi from Typha Angustifolia Flower: International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology)*, 14-17 Oct 2014
- [14] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, and S.T. Oyama: *Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: Applied Catalysis A: General* Vol. 391(2011), p. 305-310
- [15] A.M. Rashidi and A. Amadeh: *Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings: J. Mater. Sci. Technol* Vol. 26 (2010), p. 82-86
- [16] J.W. Dini: *Electrodeposition: The Material Science of Coatings and Substrates* (Noyes Publications, New Jersey 1993)
- [17] J.W. Dini: *Plat. Surf. Finish* Vol. 75(1988), p. 11
- [18] P.Q. Dai, Hui Yu and Q. Li: *Trans. Mater. Heat Treatment* Vol. 25(2004), p.1283 (in Chinese).
- [19] J. Vazquez-Arenas, R. Cruz and L.H. MendozaHuizar: *Electrochim. Acta* Vol. 52(2006), p. 892

Synthesis of carbon pellet from Cattail Flower

Wachiraporn Gunpum¹, Nawin Viriya-empikul² and Apiluck Eiad-ua^{1,*}



¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand


²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Thailand Science Park, Klounguang, Pathumthani, 12120 Thailand

*Corresponding author: keapiluc@kmitl.ac.th

September 24-25, 2015

รูปที่ 1 หน้าสไลด์เผยแพร่ผลงานวิจัยในงาน the 22nd Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2015) ระหว่างวันที่ 24 – 25 กันยายน 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้




Synthesis of carbon-supported metal catalysts by HTC and electroplating processes from Cattail flower

Wachiraporn Gunpum^{1,a}, Kajornsak Faungnawakij², Nawin Viriya-empikul³ and Apiluck Eiad-ua^{1,b*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
²National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Thailand Science Park, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand
³The Thailand Research Fund (TRF), Phaholyothin Road, Samsan Nai, Phayathai, Bangkok 10400, Thailand
 E-mail address : *yinggunpum@gmail.com, ^aapluck.et@kmitl.ac.th


Introduction



Object of this work

To study the effect of solution temperatures and voltages of electroplating process for carbon-supported nickel catalyst.

Experimental



Results and Discussion

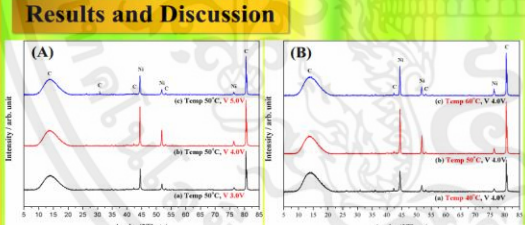


Table 1 EDS analysis of carbon-supported nickel catalyst from electroplating process at solution temperature of 50°C under applied voltage at 4.0V.

Conditions	Weight %
Ni	69.49

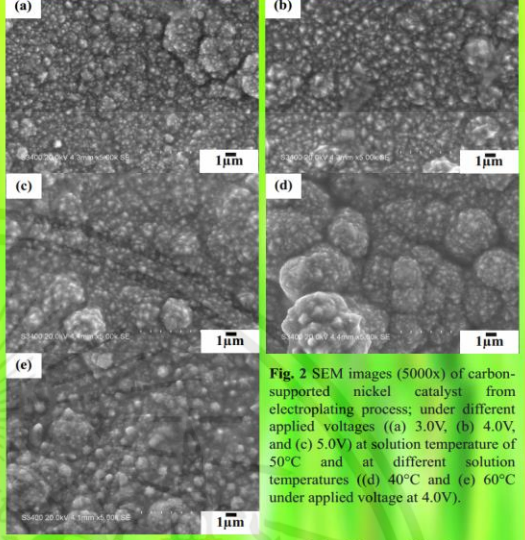


Fig. 2 SEM images (5000x) of carbon-supported nickel catalyst from electroplating process; under different applied voltages ((a) 3.0V, (b) 4.0V, and (c) 5.0V) at solution temperature of 50°C and at different solution temperatures ((d) 40°C and (e) 60°C under applied voltage at 4.0V).

From Fig. 1 shows the XRD pattern of the Ni metallic phase was found at 2θ of 44.5°, 51.8°, and 76.4°. The Ni oxide phase disappeared in the diffraction peak. The XRD intensity of nickel catalyst increased as the applied voltage and solution temperature increased up to 4.0V and 50°C, and then decreased by further increasing applied voltage and solution temperature.

At low of voltage (3.0V) and solution temperature (40°C) represented the nickel catalyst have a pyramidal-like structure with size range of 0.383-0.4 μm as shown in Fig. 2. When the voltage and temperature of electroplating increased leading to the size of pyramidal-like structure increased. The formation and growth of metal particles occurred faster by increasing the voltage. The increasing of energy of nucleus formation led to the metal particles grew up by increasing the temperature.

The nickel catalysts ordinarily dispersed on the conductive carbon supported surface. The amount of nickel catalysts was 69.49 % by weight as shown in Table 1.

Conclusion

The electroplating process of solution temperature of 50°C under applied voltages at 4.0V was the optimal conditions produced to mostly metallic phase without a reduction suitable for synthesis of bio-hydrogenated diesels (BHD).

Acknowledgment

The authors are thankful to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST, the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA and College of Nanotechnology, KMITL for their supporting.

Nanoporous Material Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

รูปที่ 2 โปสเตอร์เผยแพร่ในงานวิจัยในงาน 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016) ระหว่างวันที่ 14 - 16 พฤษภาคม 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติ



ชื่อ-นามสกุล นางสาวชัชราภรณ์ กันพุ่ม
วัน เดือน ปีเกิด 19 ตุลาคม 2535
ที่อยู่ 136/2 ม.15 ต.หนองกรด อ.บรรพตพิสัย จ.นครสวรรค์ 60180
E-mail address yinggunpum@gmail.com
ประวัติการศึกษา - ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนนวมินทราชูทิศ มัชฉิมิ จังหวัดนครสวรรค์

- ระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมวัสดุ นาโน คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประวัติการได้รับทุนการศึกษา - โครงการสร้างปัญญาวิทย์ ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Program : YSTP) ในระดับปริญญาตรีปี 4 สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)
- โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย Thailand graduate institute of science and Technology: TGIST) ในระดับปริญญาโท สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ประวัติการฝึกงาน ห้องปฏิบัติการวัสดุ นาโนเพื่อพลังงานและการเร่งปฏิกิริยา ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

[1] Wachiraporn Gunpum, Pattraporn Changsuwan, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Effect of hydrothermal temperature and time of carbon nano-villi from Typha Angustifolia Flower, Proceeding of International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (GTSNN 2014)

[2] Wachiraporn Gunpum, Pattraporn Changsuwan, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Influence of acid treatment and carbonization temperature on morphology of carbon nano-villi from Typha Angustifolia Flower, Proceeding of the 3rd Joint Conference in Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014)

[3] Wachiraporn Gunpum, Pattraporn Changsuwan, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Effect of acid treatment and hydrothermal-carbonization (HTC) of carbon nano-villi from Typha Angustifolia Flower, Proceeding of Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON 2015)

[4] **Wachiraporn Gunpum**, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Synthesis of carbon pellet from Cattail Flower, Proceeding of the 22nd Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2015) “Embracing the Opening of AEC Incorporating with Education, Research, and Industries in Chemical Engineering”

[5] **Wachiraporn Gunpum**, Kajornsak Faungnawakij, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Synthesis of carbon-supported metal catalysts by HTC and electroplating processes from Cattail flower, Proceeding of 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016)

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

[7] Apiluck Eiad-ua, Buntita Jomhataikool, **Wachiraporn Gunpum**, Nawin Viriya-empikul, and Kajornsak Faungnawakij, Synthesis of copper/carbon support catalyst from Cattail flower by calcination with hydrothermal carbonization, Proceeding of Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016) (In review)

ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

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

[2] **Wachiraporn Gunpum**, Pattraporn Changsuwan, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Effect of hydrothermal temperature and time of carbon nano-villi from Typha Angustifolia Flower, International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (GTSNN 2014), October 14-17, 2014, Phitsanulok, Thailand (Poster Presentation) (**Best Poster Presentation Award**)

[3] **Wachiraporn Gunpum**, Pattraporn Changsuwan, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Influence of acid treatment and carbonization temperature on morphology of carbon nano-villi from Typha Angustifolia Flower, the 3rd Joint Conference in Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014), December 22-23, 2014, Kanchanaburi, Thailand (Poster Presentation).

[4] **Wachiraporn Gunpum**, Pattraporn Changsuwan, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Effect of acid treatment and hydrothermal-carbonization (HTC) of carbon nano-villi from Typha Angustifolia Flower, Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON 2015), January 21-23, 2015, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).

[5] **Wachiraporn Gunpum**, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Synthesis of carbon pellet from Cattail Flower, The 22nd Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2015) “Embracing the Opening of AEC Incorporating with Education, Research, and Industries in Chemical Engineering”, September 24-25, 2015, Bangkok, Thailand (Oral presentation).

[6] **Wachiraporn Gunpum**, Kajornsak Faungnawakij, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Synthesis of carbon-supported metal catalysts by HTC and electroplating processes from Cattail flower, 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016), May 14-16, 2016, Chiang Mai, Thailand (Poster presentation).

[7] Buntita Jomhataikool, **Wachiraporn Gunpum**, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, Fantastic carbon material for metal/carbon support catalyst reducing via calcination enhanced with hydrothermal carbonization, 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016), May 14-16, 2016, Chiang Mai, Thailand (Poster presentation).

[8] Apiluck Eiad-ua, Buntita Jomhataikool, **Wachiraporn Gunpum**, Nawin Viriya-empikul, and Kajornsak Faungnawakij, Synthesis of copper/carbon support catalyst from Cattail flower by calcination with hydrothermal carbonization, Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), 27-29 July, 2016, Pattaya, Thailand (Poster presentation)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้