



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต
ร่วมกับเอทานอล สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

Development of Nano-nickel Catalyst by Using Supercritical Carbon Dioxide
with Ethanol for Methane Cracking Reaction

นามผู้วิจัย นางสาวพรประภา สายทองสุข

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์มานพ เจริญไชยตระกูล, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ _____ เดือน _____ พ.ศ. _____

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต
ร่วมกับเอทานอล สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

Development of Nano-nickel Catalyst by Using Supercritical Carbon Dioxide
with Ethanol for Methane Cracking Reaction

โดย

นางสาวพรประภา สายทองสุข

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

พรประภา สายทองสุข 2557: การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตร่วมกับเอทานอล สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์มานพ เจริญไชยตระกูล, Ph.D. 123 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน ในการดำเนินงานได้ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วม ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$) และใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวดำเนินการละลาย หรือ Gas Anti-Solvent (GAS) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ทำการศึกษาผลของปริมาณโลหะนิกเกิล ความดัน อุณหภูมิ และปริมาณตัวทำละลายร่วม ที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และปริมาณและชนิดของคาร์บอน โดยนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness จากผลการทดลองพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ ทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่ดี มีขนาดเล็ก และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness โดยสำหรับวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33}$ โมล% EtOH พบว่าการเพิ่มความดัน ทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับมากขึ้น และการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง ในส่วนการทดสอบปฏิกิริยา พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงต้นดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33}$ โมล% EtOH แต่มีอายุการใช้งานที่สั้นกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำที่สุดและมีอายุการใช้งานที่สั้นที่สุด สำหรับวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33}$ โมล% EtOH ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด นอกจากนี้พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะ ทำให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และในส่วนของปริมาณและชนิดของคาร์บอน พบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี ทำให้คาร์บอนเกิดขึ้น 3 ชนิดด้วยกัน คือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs โดยปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณโลหะนิกเกิลและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา สำหรับการลดปริมาณตัวทำละลายร่วมจาก 7.33 โมล% เป็น 2.5 โมล% พบว่าไม่มีผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ

Pornprapa Saithongsuk 2014: Development of Nano-nickel Catalyst by Using Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol for Methane Cracking Reaction. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Manop Charoenchaitrakool, Ph.D. 123 pages.

Various preparation methods of nano-Ni/SBA-15 catalyst were developed by using supercritical carbon dioxide with ethanol as a co-solvent ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$) and Gas Anti Solvent (GAS) techniques. The prepared catalysts were then used for methane cracking reaction. In this study, the effects of nickel loading, pressure, temperature and amount of co-solvent on the catalyst size and size distribution, hydrogen uptake, catalyst activity, amount and type of carbon formed were investigated. The obtained results were compared to the Ni/SBA-15 catalyst prepared by incipient wetness impregnation. It was found that the catalysts prepared by $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ method had better size distribution, smaller particle size and higher hydrogen uptake compared to the incipient wetness impregnation. For the $\text{SCCO}_2\text{-7.33 mol\% EtOH}$ method, it was found that an increase in pressure resulted in a better dispersion of catalysts inside the porous support. In addition, an increase in temperature caused a reduction in catalyst size. In the catalytic activity studies, it was found that at the beginning of the reaction the catalyst prepared by the incipient wetness impregnation method had a higher activity but shorter lifetime compared to those prepared by the $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ method. The catalysts prepared by the GAS method had the lowest catalytic activity and shortest lifetime, whereas the catalyst prepared by the $\text{SCCO}_2\text{-7.33 mol\% EtOH}$ method at 120 bar and 45 °C had the highest catalytic activity. In addition, it was found that increasing the nickel metal loading could prolong the lifetime of the catalyst. In the studies of amount and type of carbon formed, three types of carbon, namely, amorphous carbon, less-stable SWCNTs and carbon nano-fiber were observed at the end of the reaction for all catalyst preparation methods. As the amount of nickel was increased, the amount of carbon formed and the catalytic performance were also increased. For tests in which a reduced amount of ethanol was used as a co-solvent (2.5 mol%) to prepare catalysts, it was found that a reduction in the amount of co-solvent had no significant effect on the particle size and size distribution.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.มานพ เจริญไชยตระกูล ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลักที่คอยช่วยเหลือในการวางแผนวิจัย ตลอดจนการให้คำปรึกษาแนะนำในงานวิจัย และตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รศ.ดร.ไพศาล คงคาอุยฉาย ประธานการสอบ และ ดร.ปริญญา คงพรม ผู้ทรงคุณวุฒิ ที่สละเวลามาเป็นกรรมการในการสอบปากเปล่าวิทยานิพนธ์ และกรุณาให้คำปรึกษาแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ศูนย์วิทยการขั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรมเคมี อาหาร และการเกษตร ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์ และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ สำหรับสถานที่ในงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการ และเจ้าหน้าที่ธุรการของภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่คอยช่วยเหลือและประสานงานต่างๆ ทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบคุณ พี่ ๆ และเพื่อน ๆ ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ชี้แนะ สนับสนุน และให้กำลังใจ

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ นายวุฒิรัตน์ สายทองสุข นางดวงพร สายทองสุข และญาติพี่น้องทุกคน ที่คอยให้กำลังใจ และสนับสนุน จนข้าพเจ้าประสบความสำเร็จในการทำวิทยานิพนธ์

พรประภา สายทองสุข

พฤษภาคม 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(9)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	31
ผลและวิจารณ์	43
สรุปและข้อเสนอแนะ	90
สรุป	90
ข้อเสนอแนะ	92
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	94
ภาคผนวก	100
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาตรตัวทำละลายร่วม (EtOH) และปริมาณ นิกเกิลไนเตรท ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่ใช้โหลดลงบนตัวรองรับ	101
ภาคผนวก ข การคำนวณหาปริมาณผลิตภัณฑ์ (H_2) และปริมาณสาร ตั้งต้น (CH_4) ที่ใช้ไป	104
ภาคผนวก ค ตารางค่าร้อยละการแปรผันของมีเทน	107
ภาคผนวก ง ตารางค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน	115
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	123

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ลักษณะทางกายภาพของซิลิกาเมโซพอร์ชนิดต่าง ๆ	10
2	คุณสมบัติทางกายภาพของก๊าซ ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (SCF) และของเหลว	17
3	สรุปการสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตระหว่างโลหะกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	26
4	ค่าพื้นที่ผิวบีเอต ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดของอนุภาคโลหะ निकเกิดออกไซด์	49
5	ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์	58
ตารางผนวกที่		
ข1	สมการมาตรฐานของ H_2 , CH_4 และ N_2	105
ค1	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness	108
ค2	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS	109
ค3	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $SCCO_2$ -7.33 โมล% EtOH	110
ค4	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $SCCO_2$ -EtOH (7.33 โมล% และ 2.5 โมล%) ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส	112
ค5	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $SCCO_2$ -EtOH (7.33 โมล% และ 2.5 โมล%) ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส	113

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ค6 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO ₂ -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส	114
ง1 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่ม แบบ incipient wetness	116
ง2 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS	117
ง3 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO ₂ -7.33 โมล% EtOH	118
ง4 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO ₂ - EtOH (7.33 โมล% และ 2.5 โมล%) ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส	120
ง5 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO ₂ - 7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศา เซลเซียส	121
ง6 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO ₂ - 7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส	122

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนสำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนบน 5-90 % Ni/SiO ₂ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	7
2	ร้อยละการแปลงผันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	12
3	กลไกการเกิดของฟิลาเมนต์คาร์บอน	14
4	แผนภาพความดัน – อุณหภูมิ สำหรับสารบริสุทธิ์	18
5	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นลด (ρ_r) ของคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิลด (T_r) และความดันลด (P_r)	19
6	สภาพการแพร่ในตัวเอง (Self-diffusivity) ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ	19
7	a) การแสดงการรวมตัวของ Ru/MOF ในสารละลายของ SC-CO ₂ -methanal b) ภาพ TEM ของ Ru/MOF นาโนคอมพอสิต	22
8	เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการไหลดัดนาโน निकเกลลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (SBA-15) โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมในการจุ่มชุ่ม	36
9	เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการไหลดัดนาโน निकเกลลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (SBA-15) โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวดำเนินการละลายหรือ Gas Anti-Solvent (GAS)	37
10	ชุดทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 ระบบป้อนสาร และควบคุมปริมาณสาร 2 ระบบปฏิกรณ์แบบ fixed-bed และ 3 ระบบเก็บสารตัวอย่าง	39
11	การแพคตัวเร่งปฏิกิริยา	39
12	XRD pattern (Low angle) ของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15	45

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
13	XRD pattern (Wide angle) ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี ก) GAS ข) incipient wetness ค)-ง) SCCO_2 -2.5 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จ)-ฉ) SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 90 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ช)-ซ) SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ	46
14	a) ไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจน b) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ ก) SBA-15 ข) 10% incipient ค)-ง) 10% SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส จ)-ฉ) 10% SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ช)-ซ) 10% SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ	48
15	ภาพ TEM ของตัวรองรับซิลิกาเมโซพอร์ SBA-15 ก่อนโหลดตัวเร่งปฏิกิริยา	51
16	ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจาก ก) วิธีจุ่มแบบ incipient wetness ข) วิธี GAS	52
17	ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 90 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส	53
18	ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส	53
19	ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส	54

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
20	ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส	54
21	Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15	56
22	Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ni/SBA-15	57
23	Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมที่ความดัน 90-180 บาร์ ที่อุณหภูมิ ก) 35 องศาเซลเซียส ข) 45 องศาเซลเซียส	61
24	Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมวิธี SCCO_2 -EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ 7.33 โมล% และ 2.5 โมล%	64
25	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมทั้ง 3 วิธี โดยที่ปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะนิกเกิล ก) 5%Ni/SBA-15 ข) 10%Ni/SBA-15 ค) 20%Ni/SBA-15	67
26	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของ 10% Ni/SBA-15 จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH โดยปรับเปลี่ยนความดัน 120-180 บาร์ ที่อุณหภูมิ ก) 35 องศาเซลเซียส ข) 45 องศาเซลเซียส	70

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
27	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของ 10% Ni/SBA-15 จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH โดยปรับเปลี่ยนความดัน 120-180 บาร์ ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม จากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness	71
28	ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของ 10% Ni/SBA-15 จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารววิธี SCCO_2 -EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายรวมที่ 7.33 โมล% และ 2.5 โมล% และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness	74
29	ภาพ TEM ของลักษณะคาร์บอนที่เกิดขึ้นหลังผ่านการทดสอบปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจาก ก) วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ข) วิธี GAS ค)-ง)วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และ 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จ) รูปร่างของโลหะนิกเกิล	76
30	ภาพ SEM เส้นใยคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก ก) วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness (10% Ni/SBA-15) ข)-ง) วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส 5%, 10% และ 20%Ni/SBA-15 ตามลำดับ	78
31	ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Ni/SBA-15 จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี	80
32	ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี	82
33	ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ni/SBA-15 จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี	84

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
34	ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 จากวิธี SCCO ₂ -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120,150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส	86
35	ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 จากวิธี SCCO ₂ -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120,150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส	88
ภาพผนวกที่		
ข1	กราฟมาตรฐานของไฮโดรเจน	106
ข2	กราฟมาตรฐานของมีเทน	106
ข3	กราฟมาตรฐานของไนโตรเจน	106

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

CH ₄	=	Methane
DTA	=	Differential Thermal Analysis
DTG	=	Derivative Thermogravimetry
EtOH	=	Ethanol
GAS	=	Gas Anti-Solvent
GC	=	Gas Chromatography
H ₂	=	Hydrogen
P _r	=	Reduced Pressure
TEM	=	Transmission Electron Microscopy
TGA	=	Thermogravimetric Analysis
TPR	=	Temperature Program Reduction
T _r	=	Reduced Temperature
SCCO ₂ -EtOH	=	Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol as a Co-solvent
SCF	=	Supercritical Fluid
SEM	=	Scanning Electron Microscopy
XRD	=	X-Ray Diffraction

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตร่วมกับเอทานอล สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

Development of Nano-nickel Catalyst by Using Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol for Methane Cracking Reaction

คำนำ

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการเปลี่ยนแปลงและการพัฒนาอย่างรวดเร็วในด้านอุตสาหกรรม เพื่อพัฒนาระบบเศรษฐกิจของประเทศให้เติบโตขึ้น จากการขยายตัวในส่วนของภาคอุตสาหกรรม ส่งผลต่อปริมาณการใช้พลังงานจากน้ำมันปิโตรเลียม โดยน้ำมันปิโตรเลียมเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป (Non-renewable energy sources) และนับวันราคาก็เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนั้นการเผาผลาญเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuel) ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการเผาผลาญเชื้อเพลิงฟอสซิลจะปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกโดยเฉพาะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุของปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) ดังนั้นจากความต้องการพลังงานที่เพิ่มสูงขึ้น และเพื่อลดปริมาณของก๊าซเรือนกระจก จึงได้มีการพัฒนาพลังงานทางเลือก เพื่อนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล (Malaikav *et al.*, 2010) โดยพลังงานไฮโดรเจนถือเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ถึงแม้ว่าไฮโดรเจนจะมีมากในธรรมชาติ แต่ก็ไม่สามารถสร้างขึ้นใหม่ได้ด้วยตัวมันเอง โดยต้องเกิดจากการรวมตัวหรือการแตกตัวของสาร เช่น ไฮโดรคาร์บอน น้ำ เป็นต้น (Abbas and Daud, 2010) อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนโดยส่วนใหญ่เกิดจากการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลและการรีฟอร์มมิงของเชื้อเพลิงฟอสซิล นอกจากนั้นยังมีปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน (Methane cracking reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผลิตไฮโดรเจนและคาร์บอน โดยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยานี้เป็นไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ ส่วนคาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ เป็นต้น แต่ปฏิกิริยานี้ยังไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ เนื่องจากต้นทุนทางการผลิตสูง เมื่อเทียบกับวิธีในการผลิตไฮโดรเจนวิธีอื่น เช่น รีฟอร์มมิงด้วยน้ำ (Steam reforming) รีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming) ออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) แต่ปฏิกิริยาเหล่านี้มีคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) หรือคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เป็นผลพลอยได้ จึงต้องมีกระบวนการกำจัดออกจากไฮโดรเจนซึ่งซับซ้อนและเป็นการเพิ่มต้นทุนในกระบวนการแยก นอกจากนั้นยังใช้

อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงและพัฒนาปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน ทั้งทางด้านต้นทุนและปัจจัยทางกระบวนการผลิต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง มีความเสถียร มีสภาวะและเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนเป็นปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส (Abbas and Daud, 2010) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงมาก จึงได้นำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำลง โดยโลหะนิกเกิล (Ni) เป็นโลหะทรานซิชันที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน เนื่องจากมีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่สูงและราคาถูก (Naito, 2000) นอกจากนั้นยังมี เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) โครเมียม (Cr) เป็นต้น ที่นำมาใช้ศึกษาในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Support) มีคุณสมบัติที่สำคัญที่สุดคือการมีพื้นที่ผิวที่สูงสำหรับการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนคือ โลหะออกไซด์ (Metal oxides) เช่น SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 เป็นต้น งานวิจัยนี้ได้ใช้ซิลิกาเมโซพอร์ SBA-15 เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดย SBA-15 เป็นซิลิกาชนิดหนึ่ง และมีคุณสมบัติดังนี้คือ มีปริมาณของพื้นที่ผิวสูง ปริมาตรของรูพรุนสูง ทำให้ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี เป็นผลทำให้เพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น นอกจากนั้นโครงสร้างของ SBA-15 มีผนังที่หนา จึงทำให้มีความเสถียรต่อความร้อนที่สูงอีกด้วย

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการโหลดโลหะลงบนตัวรองรับ เช่น การจุ่มชุ่ม (Impregnation) การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นต้น แต่เทคนิคเหล่านี้มีข้อด้อยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ เทคนิคการตกตะกอนร่วม ต้องทำการปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) หรือระเหยตัวทำละลายออกจากโลหะที่โหลดลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Metal support catalyst) ทำให้มีความยุ่งยาก ส่วนเทคนิคการจุ่มชุ่มนั้นก็ยังมีข้อจำกัดเช่นกัน กล่าวคือ ตัวทำละลายที่ใช้ละลายสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Precursor) โดยทั่วไปมีความหนืดสูง เป็นสาเหตุที่ทำให้การแพร่ของโลหะไปยังรูพรุนของตัวรองรับได้ช้า มีการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับต่ำและไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Non homogeneous materials) นอกจากนั้นกระบวนการทำให้แห้ง (Drying) อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้โครงสร้างของตัวรองรับเปลี่ยนแปลงไปและที่สำคัญอาจทำให้พื้นที่ผิวและ

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพัฒนาวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
 ขึ้นใหม่ ซึ่งก็คือการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางในการจุ่มชุ่มจาก
 งานวิจัยของ Zhao *et al.* (2011) ได้ใช้ของผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลที่สภาวะ
 เหนือจุดวิกฤตเป็นวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ของผสมระหว่าง
 คาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้โลหะที่
 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิลบนตัว
 รองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่มีเอทานอลเป็น
 ตัวทำละลายร่วม ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$) และใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวต้าน
 การละลาย หรือ Gas Anti-Solvent (GAS) สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน และ
 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ การกระจายตัว และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ อีกทั้งยัง
 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness กับวิธี
 ที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ และ GAS) และศึกษาปริมาณและ
 ชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้น

วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤต ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ และ GAS) สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวแปรต่าง ๆ คือ ความดัน อุณหภูมิ และปริมาณตัวทำละลายร่วม ที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพ การกระจายตัว ขนาดของโลหะบนตัวรองรับ SBA-15 และปริมาณและชนิดของคาร์บอน
3. เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤต ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ และ GAS)

ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล โดยศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ 1) วิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness 2) วิธี $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ และ 3) วิธี GAS โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาสำหรับวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness คือศึกษาที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ส่วนปัจจัยที่ทำการศึกษาสำหรับวิธี $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ คือศึกษาผลของความดันในช่วง 90-180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวทำละลายร่วม (EtOH) 7.33 โมล% และ 2.5 โมล% และปัจจัยที่ทำการศึกษาสำหรับวิธี GAS คือศึกษาที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนจะทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม อัตราส่วนการไหลของมีเทนต่อไนโตรเจนคือ 1 ต่อ 4 และทำการพิจารณาปริมาณการแปลงผัน (Conversion) ของมีเทนในการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์

การตรวจเอกสาร

จากความต้องการไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการผลิตไฮโดรเจน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยานี้คือไฮโดรเจนและคาร์บอน นอกจากนี้ตัวคาร์บอนเองก็สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ เป็นต้น โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้เองที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส (Abbas and Daud, 2010) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงมาก จึงได้นำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำลง ในงานวิจัยนี้ใช้โลหะนิกเกิล (Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน เนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและราคาถูก (Naito, 2000) และใช้ SBA-15 เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มการกระจายตัวและโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิล ในการศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยใช้วิธีที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ และ GAS) และวิธีจุ่มชุบแบบ Incipient wetness โดยข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน และวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา รวบรวมจากบทความต่าง ๆ ดังนี้

ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไฮโดรเจนกับคาร์บอน นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาอื่นที่สามารถสังเคราะห์ไฮโดรเจนได้เช่นกัน เช่น ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยน้ำและมีเทน (Steam reforming of methane, MSR) ออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (Partial oxidation of methane, POM) เป็นต้น โดยระหว่างปฏิกิริยาเหล่านี้ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนเป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจที่สุดในการสังเคราะห์ไฮโดรเจน เนื่องจากได้ไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์และใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ ซึ่งพิจารณาได้จากค่าเอนทัลปีของแต่ละปฏิกิริยาดังนี้

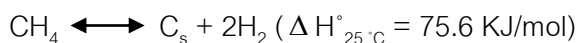
1. ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยน้ำและมีเทน (Mohamed *et al.*, 2011)

$$(\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = 206 \text{ KJ/mol})$$

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (Deutschmann and Schmidt, 1998)

$$(\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = -36 \text{ KJ/mol})$$

3. ปฏิริยาการแตกตัวของมีเทน (Muradov *et al.*, 2007)



ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

โดยทั่วไปแล้วการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยานั้น ไม่เพียงแต่ต้องคำนึงถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity) ค่าการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) ยังต้องคำนึงถึงอายุการใช้งาน (Lifetime) การทำให้คืนสภาพ (Regeneration) ต้นทุน และความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาส่วนใหญ่สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน เช่น นิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นต้น นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแล้ว ยังมีตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อค่าการแปลงผัน (Conversion) และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Deactivation) อีกด้วย ดังนั้นในหัวข้อนี้จะแยกเป็น 2 ส่วนย่อย คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) และตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Support)

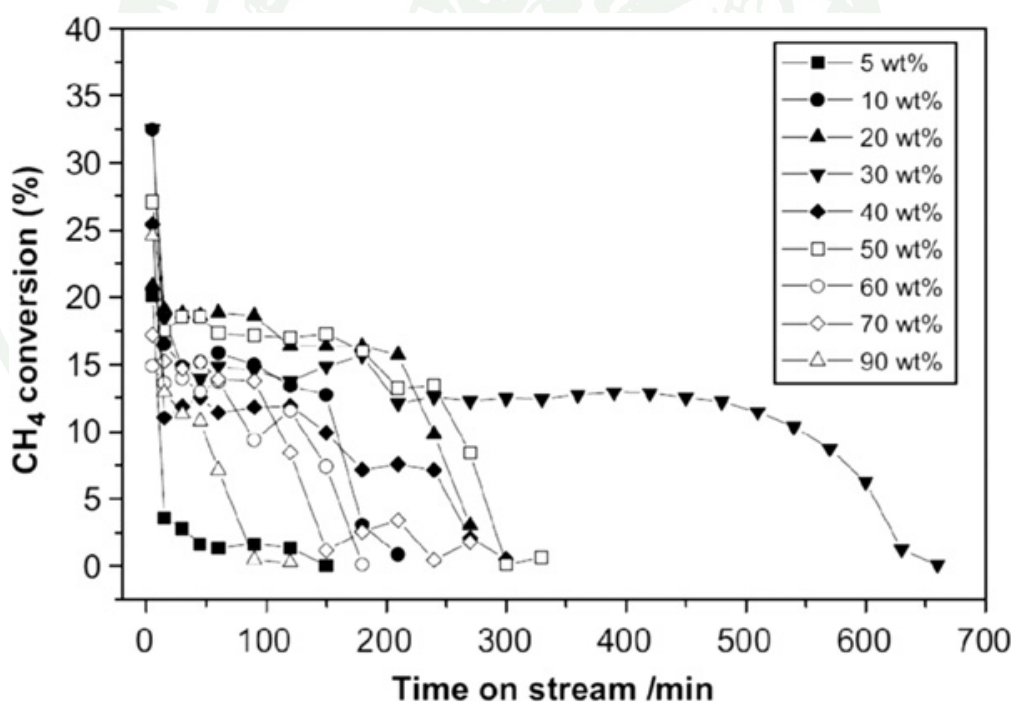
1. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่ที่สำคัญคือช่วยลดพลังงานที่ต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลทำให้อุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงด้วย สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน ถ้าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นเองได้ช้าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (Ermakova *et al.*, 2000) นอกจากนั้น Ermakova และคณะ ยังพบว่าโลหะนิกเกิลมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการแตกตัวของมีเทนมากกว่าเหล็ก

Avdeeva *et al.* (2002) ได้เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนจากคาร์บอนที่เกิดขึ้น พบว่า นิกเกิล มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า โคบอลต์ และเหล็ก ตามลำดับ

Zhang and Amiridis (1998) ได้ใช้ $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน พบว่า อุณหภูมิ 500-550 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา

Venugopal *et al.* (2007) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณโหลดดิ่ง (Loading) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและอายุการใช้งานสำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้ Ni/SiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและปรับเปลี่ยนปริมาณโหลดดิ่งของนิกเกิลตั้งแต่ 5-90 wt% พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและอายุการใช้งานมีความสัมพันธ์ไม่เป็นเส้นตรงกับปริมาณโหลดดิ่งของโลหะนิกเกิล โดยพบว่า 30 wt% Ni/SiO_2 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและอายุการใช้งานสูงที่สุดเมื่อเทียบกับปริมาณโหลดดิ่งอื่น แสดงดังภาพที่ 1 นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถผลิตเส้นใยนาโนคาร์บอนได้ 303 mol/mol Ni



ภาพที่ 1 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนสำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนบน 5-90 % Ni/SiO_2 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ที่มา: Venugopal *et al.* (2007)

เนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงจากงานวิจัยของ Chesnokov and Chichkan (2009) ได้เติมเหล็กลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Cu/Al₂O₃ เพื่อเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน โดยใช้ 70%Ni-10%Cu-10%Fe/ Al₂O₃ ในการศึกษาพบว่า การเติมเหล็กเข้าไปช่วยทำให้อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงจาก 600-675 องศาเซลเซียส เพิ่มขึ้นเป็น 700-750 องศาเซลเซียส โดยที่ค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงที่

Echegoyen *et al.* (2007) ศึกษาอิทธิพลของการเคลือบชั้นที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ Ni-Al และ Ni-Cu-Al สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน และพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิของการเคลือบชั้นที่ 600 องศาเซลเซียส และยังพบว่าการมีทองแดงอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น

2. ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Support)

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติที่สำคัญ คือการมีพื้นที่ผิวสูงสำหรับเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยลดการเกิดซินเทอริง (Sintering) หรือ การที่อนุภาคของโลหะรวมตัวกันเป็นก้อน โดยตัวรองรับที่นิยมใช้คือ ซิลิกา (Silica, SiO₂) อะลูมินา (Alumina, Al₂O₃) ซีโอไลต์ (Zeolites) เป็นต้น ซึ่งแต่ละชนิดของตัวรองรับนั้นจะมีขนาดของรูพรุนที่แตกต่างกันและขนาดของรูพรุนที่ต่างกันนั้น ทำให้ปริมาณพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนที่แตกต่างกันด้วย โดยปริมาตรของรูพรุนมีผลกระทบต่อปริมาณการถ่ายเทความร้อน นอกจากนี้ในการเลือกใช้ตัวรองรับต้องคำนึงถึงสมบัติเชิงกลของตัวรองรับด้วย เช่น ความแข็งแรง ความสามารถในการทนต่อความร้อน เป็นต้น ขนาดของรูพรุนแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงดังนี้

1. ไมโครพอร์ (Micropore) มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
2. เมโซพอร์ (Mesopore) มีขนาดของรูพรุนอยู่ระหว่าง 2-50 นาโนเมตร
3. มาโครพอร์ (Macropore) มีขนาดของรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร

งานวิจัยนี้ใช้ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด Santa Barbara Amorphous type material 15 (SBA-15) เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา จากงานวิจัยของ Guari *et al.* (2001); Konya *et al.* (2002); Mirji *et al.* (2007) กล่าวว่า SBA-15 มีคุณสมบัติเฉพาะดังนี้ คือ มีผนังของรูพรุนที่หนาจึงทำให้ SBA-15 มีความเสถียรทางความร้อนที่สูง และยังมีโครงสร้างของรูพรุนจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบแบบ 2D hexagonal ทำให้ SBA-15 ถูกนำมาประยุกต์ใช้กับการเร่งปฏิกิริยาและการคัดขนาดและรูปร่างของโมเลกุล ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันทั่วไป เนื่องจากมีโครงสร้างคล้ายกับซีโอไลต์แต่ไม่เป็นผลึก (อสัณฐาน) มีการกระจายตัวของรูพรุนแคบมีความเป็นระเบียบของรูพรุนที่สูง มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุนสูง โดยทั่วไปซิลิกาเมโซพอร์ มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร ปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.8 – 1.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวประมาณ 700-1500 ตารางเมตรต่อกรัม จากคุณสมบัติดังกล่าวจึงทำให้ซิลิกาเมโซพอร์ เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นขนาดรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์มีขนาดใหญ่กว่าซีโอไลต์ จึงมีประโยชน์มากในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยเฉพาะในปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับสารโมเลกุลใหญ่ และจากงานวิจัยของ Ermakova *et al.* (2000) พบว่าการที่ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนกว้างทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่สูงโดยมีค่าการแปลงผันของมีเทนสูงและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยาวนานอีกด้วย จากคุณสมบัติดังกล่าวของซิลิกาเมโซพอร์ที่ใช้เป็นตัวรองรับแล้ว ยังสามารถนำไปใช้เป็น molecular sieves ในการคัดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์ ประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ (Drug delivery) และ biosensor เป็นต้น

สำหรับโครงสร้างที่แตกต่างกันของซิลิกาเมโซพอร์นั้นขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ สารตั้งต้น สารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นแม่แบบ (Template) อีกทั้งสภาวะที่ทำการสังเคราะห์ ปัจจัยเหล่านี้ล้วนทำให้โครงสร้างของซิลิกาเมโซพอร์นั้นมีความแตกต่างกัน ตารางที่ 1 แสดงลักษณะทางกายภาพของซิลิกาเมโซพอร์ชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 1 ลักษณะทางกายภาพของซิลิกาเมโซพอร์ชนิดต่าง ๆ

sample code	structural data		
	dimensionality, crystal system	unit cell dimension (nm)	mean pore size (nm)
MCM-41	2D hexagonal	a = 3.70	3.7
MCM-48	cubic	a = 8.08	3.49
FSM-16	2D hexagonal	a = 4.38	2.8
SBA-1	cubic	a = 7.92	2
SBA-2	3D hexagonal	a = 5.40, c = 8.70	2.22
SBA-3	2D hexagonal	a = 4.75	2.77
SBA-8	2D rectangular	a = 7.57, b = 4.92	1.87
SBA-11	cubic	a = 10.64	2.5
SBA-12	3D hexagonal	a = 5.40, b = 8.70	3.1
SBA-14	cubic	a = 4.47	2.4
SBA-15	2D hexagonal	a = 11.6	7.8
SBA-16	cubic	a = 17.6	5.4
HMM	2D hexagonal	a = 5.70	3.1
HMM	3D hexagonal	a = 8.86, c = 5.54	2.7
MSU-1	hexagonal	a = 4.73	3.1
MSU-2	hexagonal	a = 7.16	3.5
MSU-3	hexagonal	a = 7.04	5.8
MSU-4	hexagonal	a = 6.01	-
MSU-V	lamellar	a = 3.87	-
MSU-G	lamellar	a = 6.54	3.2
HMS	hexagonal	a = 4.55	2.8
KIT-1	hexagonal	a = 4.80	3.52

ตารางที่ 1 (ต่อ)

sample code	structural data		mean pore size (nm)
	dimensionality, crystal system	unit cell dimension (nm)	
CMK-1	cubic	a = 8.33	3
APO	2D hexagonal	a = 4.27	2.8

ที่มา: Selvam *et al.* (2001)

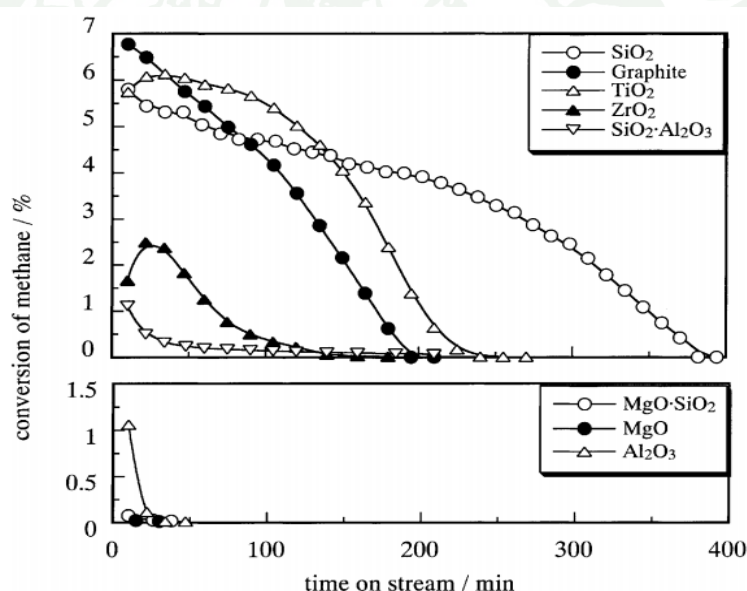
ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

Salmones *et al.* (2009) ได้ศึกษาผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของโลหะนิกเกิลสำหรับการผลิตไฮโดรเจนและนาโนคาร์บอน โดย Salmones และคณะใช้ Ni/Mg-Al-O เป็นตัวเร่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส และปรับเปลี่ยนปริมาณโพลีเมอร์ที่ 15, 25 และ 50 wt.%Ni เพื่อศึกษาผลของขนาดรูพรุน จากการทดลองพบว่าปริมาณโพลีเมอร์ของนิกเกิลมีผลต่อขนาดของรูพรุน โดยเมื่อปริมาณโพลีเมอร์ของนิกเกิลต่ำจะทำให้ได้รูพรุนที่มีการกระจายตัวเป็นรูพรุนรูปทรงกระบอก 1 หรือ 2 ขนาด (Mono- หรือ bimodal pore) และที่ปริมาณโพลีเมอร์ของนิกเกิลสูง (50 wt%) จะทำให้การกระจายตัวของรูพรุนกว้างและเป็นรูปคอคขวด (Ink-bottle pore) นอกจากนี้ Salmones และคณะ ยังพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโพลีเมอร์ที่ 15 wt.% และ 25 wt.% จะเกิดขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไปแล้ว 15 ชั่วโมง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากนิกเกิลอยู่ตำแหน่งรูพรุนที่เปิด (Pore opening) ทำให้เหมาะกับการผลิตท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากนิกเกิลสามารถเคลื่อนที่อยู่ปลายสุด แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโพลีเมอร์ที่ 50 wt.% การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นภายใน 2 ชั่วโมง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณของนิกเกิลอยู่ภายในรูพรุนที่เป็นรูปคอคขวดจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่ายต่อการปิดหรือคลุมโดยคาร์บอน ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเสื่อมสภาพเร็ว

Takenaka *et al.* (2001) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันดังนี้ SiO₂, TiO₂, graphite, Al₂O₃, MgO และ SiO₂·MgO โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเคลือบที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และวัดอัตราตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจน

ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน มีอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลกับตัวรองรับตัวที่ปฏิกิริยาที่ต่ำ และมีความการแปลงผันของมีเทนที่สูงโดยตัวรองรับชนิด SiO_2 และ TiO_2 มีความการแปลงผันของมีเทนที่สูงที่สุด ดังภาพที่ 2

Guevara *et al.* (2010) ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ Ce-MCM-41 ซึ่งเป็นเมโซพอร์ สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 540, 560 และ 580 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-MCM-41 มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนโดยแทบไม่เปลี่ยนแปลงค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 1400 นาที นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการแปลงผันของมีเทนที่ 60-75% มีความการเลือกเกิดของไฮโดรเจนถึง 100%

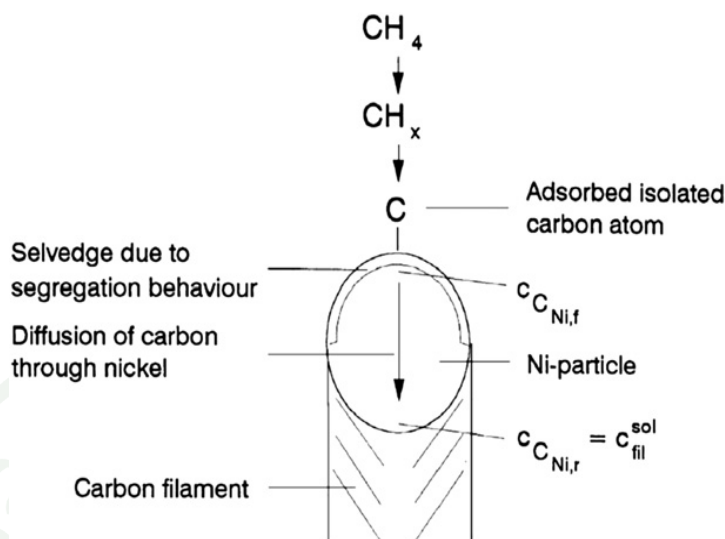


ภาพที่ 2 ร้อยละการแปลงผันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ที่มา: Takenaka *et al.* (2001)

การเกิดและการโตของคาร์บอนที่เกิดขึ้นระหว่างเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

คาร์บอนหรือโค้กที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนมีอยู่ 3 ประเภท ดังนี้ พอลิเมอร์ (Polymeric) ฟิลาเมนต์ (Filament) และกราไฟต์ (Graphite) โดยโค้กชนิดพอลิเมอร์จะผลิตขึ้นระหว่างการสลายตัวด้วยความร้อนของไฮโดรคาร์บอน ส่วนโค้กชนิดฟิลาเมนต์และกราไฟต์เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน โดยการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) ของคาร์บอนเป็นลำดับแรก และจากนั้นตามด้วยการโต (Growth) จากงานวิจัยของ Snoeck *et al.* (1997) ได้แสดงกลไกของการเกิดคาร์บอนฟิลาเมนต์จากปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเริ่มจากการที่โมเลกุลของมีเทนดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณเฟสก๊าซ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) ต่อด้วยการเกิดของคาร์บอน โดยคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะละลายในโลหะและแพร่ผ่านอนุภาคโลหะออกมา จากนั้นจะเกิดการตกตะกอนระหว่างผิวของโลหะกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาดังภาพที่ 3 นอกจากนี้ Snoeck และคณะ กล่าวว่าฟิลาเมนต์คาร์บอนที่เกิดขึ้นอาจเกิดเป็นทรงตันหรือกลวงขึ้นกับอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะเป็นทรงตัน เนื่องจากการแพร่ของคาร์บอนออกจากนิกเกิลช้ากว่าอัตราการเกิดนิวเคลียสและอัตราการตกตะกอนของคาร์บอน ทำให้การเกิดและการตกตะกอนของคาร์บอนเกิดขึ้นบริเวณผิวของโลหะกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับที่อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสูง คาร์บอนที่เกิดขึ้นจะเป็นคาร์บอนทรงกลวง เนื่องจากอัตราการเกิดนิวเคลียสเร็วกว่าอัตราการแพร่ ทำให้การเกิดนิวเคลียสและการตกตะกอนของคาร์บอนเกิดขึ้นบริเวณผิวของโลหะกับเฟสก๊าซ นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสูงทำให้โลหะเกิดการบิดเบี้ยวได้



ภาพที่ 3 กลไกการเกิดของฟิลาเมนต์คาร์บอน

ที่มา: Snoeck *et al.* (1997)

Kock *et al.* (1985) ได้เสนอกลไกการเกิดของคาร์บอน จากปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน บนตัวเร่งปฏิกิริยา 50 wt% Ni/SiO₂ โดยเริ่มแรกเกิดการอาบคาร์บอน (Carburization) เพื่อเกิดเป็นคาร์ไบด์ ต่อมาคาร์ไบด์เกิดการสลายตัวจึงทำให้เกิดคาร์บอนกราไฟต์ขึ้น จากนั้นเกิดการตกตะกอนของชั้นกราไฟต์ (Graphite layer) บริเวณผิวของนิกเกิลกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้นิกเกิลหลุดจากการดูดซับบนผิวของ SiO₂

Ginsburg *et al.* (2005) ได้กล่าวว่าคาร์บอนหรือโค้กที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน อาจไปปกคลุมรูพรุน ห่อหุ้มโลหะ ทำลายโครงสร้างของตัวรองรับ หรือแม้กระทั่งทำให้ท่อ Fixed bed reactor อุดตัน เป็นสาเหตุทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว

วิธีดั้งเดิมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ

วิธีการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวลงบนตัวรองรับที่นิยม มีอยู่ 4 วิธี โดยแต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อด้อย ซึ่งต้องพิจารณาจากการนำไปใช้ ดังนี้

1. การตกตะกอน

วิธีนี้เหมาะกับการเตรียมเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะ 10-20 % บนตัวรองรับ โดยเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับเกลือของสารละลาย เช่น ออกซาเลต ซัลเฟต และไนเตรต เป็นต้น ในตัวกลางที่เป็นเบส การเตรียมทำโดยการนำตัวรองรับกับสารละลายเกลือตามปริมาณที่ต้องการมาคละเคล้ากันก่อนทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นเติมสารละลายเบสเพื่อทำให้เกิดตะกอน ต่อมาทำการกรองและล้างตามลำดับ หลังจากล้างแล้ว ทำการอบแห้งเพื่อไล่น้ำที่อยู่ในรูพรุนออก ขั้นตอนถัดมาคือแคลไซน์เพื่อให้ได้โลหะที่เสถียรซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ นอกจากนั้นควรระวังการเกิดนิวคลีเอชันและการเพิ่มขนาดของอนุภาคอย่างรวดเร็ว เพราะจะทำให้โลหะไม่สามารถเข้าไปอยู่ในรูพรุนได้ โดยอาจอยู่ที่ผิวของตัวรองรับเท่านั้น

2. การดูดซับ

วิธีนี้เหมาะสมเมื่อต้องการปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ โดยเป็นการนำเอาตัวรองรับไปแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการดูดซับ โดยเทคนิคนี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั้งที่ผิวนอกและภายในรูพรุนของตัวรองรับ แต่ข้อด้อยของเทคนิคนี้คือสามารถเตรียมปริมาณโลหะได้เพียง 2-3 % เท่านั้น การทำการดูดซับหลายครั้งทำให้ได้ปริมาณโลหะที่สูงขึ้น แต่เสียเวลามาก

3. การแลกเปลี่ยนไอออน

วิธีนี้ทำโดยนำเอาตัวรองรับแช่ลงในสารละลายของเกลือโลหะที่ต้องการแลกเปลี่ยน จากนั้นรอจนได้ปริมาณการแลกเปลี่ยนที่ต้องการ โดยข้อดีของเทคนิคนี้คือได้ไอออนของโลหะที่ต้องการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับและเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ข้อด้อยสำหรับเทคนิคนี้คือใช้เวลาในการเตรียมนานและเมื่อการแลกเปลี่ยนไอออนอิ่มตัวแล้วจะไม่สามารถเพิ่มปริมาณได้อีก

4. การจุ่มซุ่ม

วิธีนี้เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุด โดยเทคนิคนี้มีวัตถุประสงค์ในการเติมสารละลายของเกลือโลหะให้มีความเข้มข้นเพียงพอกับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการลงในรูพรุนของตัวรองรับได้พอดี ซึ่งเรียกว่า Incipient wetness เทคนิคนี้ทำโดยนำเอาตัวรองรับไปให้ความร้อนหรือดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นภายในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายเกลือลงบนตัวรองรับในปริมาณที่พอดีที่จะเติมลงในรูพรุน และทำให้ผิวบนของตัวรองรับเปียกพอดี ขั้นตอนต่อมาคือการทำให้แห้งซึ่งขั้นตอนนี้จะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือโลหะบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ควรระมัดระวังเนื่องจากอาจทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นควรใช้อัตราเร็วในการทำแห้งที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ขนาดของผลึกใกล้เคียงกัน แต่ขนาดและรูปร่างของรูพรุนก็มีขนาดที่แตกต่างกันไป จึงยากที่จะทราบสภาวะที่เหมาะสมในการทำแห้ง เมื่ออบแห้งเสร็จ ต่อจากนั้นทำการเคลือบชั้นซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญ กล่าวคือ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอความชื้นในอากาศ ผลึกของเกลือภายในรูพรุนอาจละลายในน้ำที่เกิดจากการควบแน่นได้

จากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีพื้นฐานแบบดั้งเดิมที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันออกไป จึงได้มีการพัฒนาวิธีจุ่มซุ่มในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นใหม่ โดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางในการจุ่มซุ่ม เนื่องจากตัวทำละลายของเหลวของวิธีจุ่มซุ่มแบบดั้งเดิมมีความหนืดและแรงตึงผิวที่มาก เป็นสาเหตุที่ทำให้มีสภาพการแพร่เข้าไปในรูพรุนที่ต่ำ ดังนั้นบ่อยครั้งทำให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงต่ำและไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Non homogeneous materials) นอกจากนั้นกระบวนการทำให้แห้งก็อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง จากปัญหาดังกล่าวจึงมีแนวคิดในการนำเอาคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมาใช้เป็นตัวกลางในการจุ่มซุ่ม เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต มีความหนืดต่ำ สภาพการแพร่สูง แรงตึงผิวต่ำ และมีความสามารถในการละลายกับสารตั้งต้นที่เป็นออร์แกนโนเมทัลลิก (Organometallic precursors) ที่สูง นอกจากนั้นคาร์บอนไดออกไซด์ยังราคาถูก ไม่มีพิษ ไม่ติดไฟ มีอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตที่ต่ำ ($T_c = 31.2^\circ\text{C}$, $P_c = 7.38\text{ MPa}$) อีกด้วย

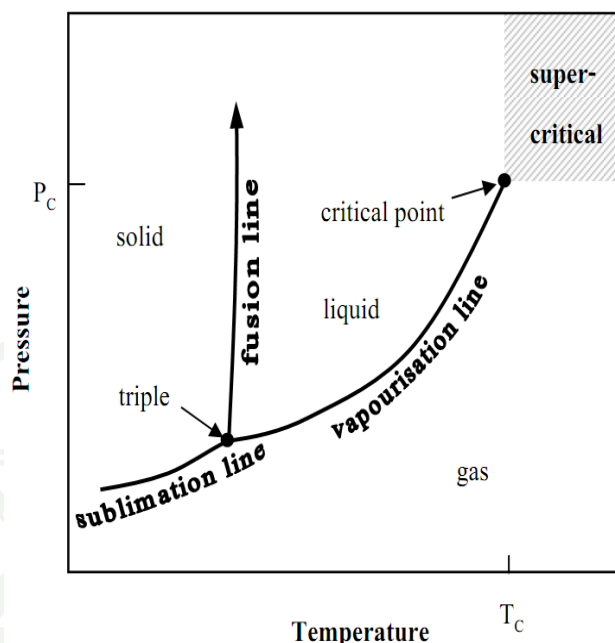
ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

โดยทั่วไปสารบริสุทธิ์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ เมื่อพิจารณาจากแผนภาพความดันและอุณหภูมิสำหรับสารบริสุทธิ์ ดังแสดงในภาพที่ 4 เส้นทึบจะแสดงถึงสถานะต่าง ๆ ของสาร โดยเส้นทึบแต่ละเส้นที่อยู่ในกราฟจะแสดงถึงสภาวะสมดุลระหว่าง 2 เฟส ได้แก่ เส้นสมดุลระหว่างของแข็งกับของเหลวเรียกว่า Fusion line เส้นสมดุลระหว่างของแข็งกับก๊าซเรียกว่า Sublimation line และเส้นสมดุลระหว่างของเหลวกับก๊าซเรียกว่า Vapourisation line และสารทั้ง 3 สถานะ (ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ) จะอยู่ร่วมกันที่จุดร่วมสาม (Triple point, TP) เมื่อพิจารณาเส้นสมดุลระหว่างของเหลวกับก๊าซ (Vapourisation line) ที่ปลายเส้นจะมีจุดอยู่ที่จุดวิกฤต (Critical point) เป็นจุดที่อุณหภูมิและความดันสูงสุด ที่สารสามารถอยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างของเหลวและก๊าซ และบริเวณที่เหนือจากจุดวิกฤตนี้ขึ้นไป สารจะมีเพียงสถานะเดียวซึ่งเรียกว่า ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical fluid, SCF) ดังแสดงในบริเวณที่แรงเงาของภาพที่ 4 (มานพ, 2553) โดยของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีคุณสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างของเหลวและก๊าซ กล่าวคือมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว (Liquid-like density) ซึ่งทำให้เป็นตัวทำละลายที่ดี มีค่าความหนืดใกล้เคียงกับก๊าซ นอกจากนี้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีแรงตึงผิวต่ำ ทำให้สามารถแทรกซึมผ่านเมทริกซ์ที่เป็นของแข็งได้ดีหรือมีอัตราการถ่ายเทมวลสารที่สูง และยังมีสภาพแพร่ (Diffusivity) สูงกว่าของเหลวด้วย ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 คุณสมบัติทางกายภาพของก๊าซ ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (SCF) และของเหลว

สถานะ	ความหนาแน่น (g/cm ³)	การแพร่ (cm ² /s)	ความหนืด (cp)	แรงตึงผิว (dynes/cm)
ก๊าซ	$0.6 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}$	0.1-0.4	0.01-0.03	0
SCF	0.2-1.0	$2 \times 10^{-4} - 7 \times 10^{-4}$	0.01-0.09	0
ของเหลว	0.6-1.6	$0.2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}$	0.2-0.3	30-60

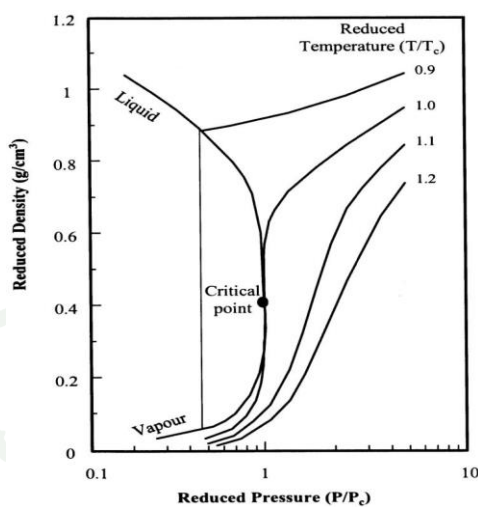
ที่มา: มานพ (2553)



ภาพที่ 4 แผนภาพความดัน – อุณหภูมิ สำหรับสารบริสุทธิ์

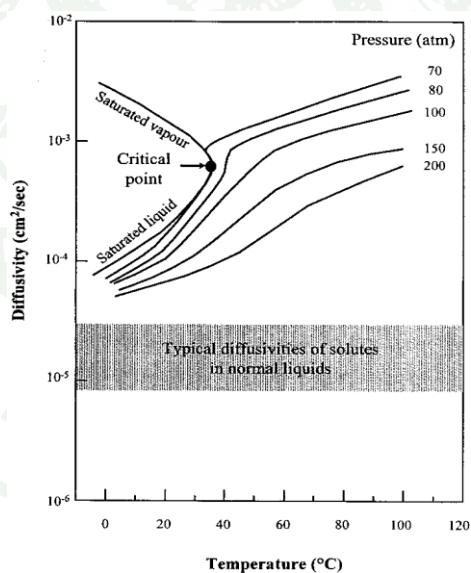
ที่มา: มานพ (2553)

การเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิเพียงเล็กน้อย จะส่งผลถึงคุณสมบัติทางกายภาพของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต เนื่องจากของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความสามารถในการอัดตัวสูง (High compressibility) จากภาพที่ 5 แสดงให้เห็นว่าบริเวณใกล้จุดวิกฤต เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความดันเล็กน้อย ที่อุณหภูมิคงที่ จะทำให้ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากโดยความหนาแน่นลด (Reduced pressure P/P_c) ของคาร์บอนไดออกไซด์จะเปลี่ยนจากความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกับก๊าซไปเป็นความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกับของเหลว ดังนั้นจึงสามารถใช้อุณหภูมิและความดันเป็นตัวแปรในการปรับความสามารถในการทำละลายของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตได้ ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการทำละลายของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตแปรผันตรงกับความหนาแน่น (มานพ, 2553)



ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นลด (ρ_r) ของคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิลด (T_r) และความดันลด (P_r)

ที่มา: มานพ (2553)



ภาพที่ 6 สภาพการแพร่ในตัวเอง (Self-diffusivity) ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ช่วงความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ

ที่มา: McHugh and Krukonis (1986)

จากภาพที่ 6 เป็นการเปรียบเทียบสภาพแพร่ในตัวเอง (Self diffusivity) ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ช่วงอุณหภูมิและความดันต่าง ๆ กับสภาพแพร่ของตัวถูกละลายในของเหลวอินทรีย์ แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในตัวเองของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงกว่าการแพร่ของตัวถูกละลายในของเหลวอินทรีย์ อย่างน้อย 1-2 อันดับของขนาด (Order of magnitude)

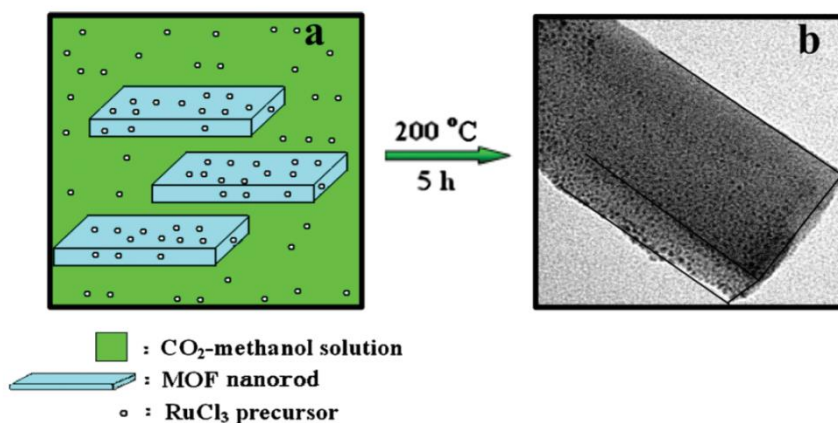
โดยทั่วไปการประยุกต์ใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตนั้นจะนิยมใช้ก๊าซที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำเพราะสามารถเข้าจุดวิกฤตของของไหลได้ง่าย โดยของไหลที่นิยมนำมาใช้เป็นของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมากที่สุด คือ คาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากมีจุดวิกฤตต่ำ ($T_c = 31.2^\circ\text{C}$, $P_c = 7.38 \text{ MPa}$) ไม่ติดไฟ ไม่เป็นพิษ ไม่กัดกร่อน สามารถหาได้ง่ายและราคาถูก (มานพ, 2553)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์โลหะลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

Zhao et al. (2011) ได้ใช้ของผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในการสังเคราะห์นาโนคอมพอสิต Ru/MOFs (Ruthenium/Metal-organic frameworks) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของไซโคลเบนซีนและเบนซีน แสดงดังภาพที่ 7 โดยสภาวะการทดลองที่ใช้ในการสังเคราะห์ Ru/MOFs คือ ใช้ MOFs 0.15 กรัม ใส่ลงใน 5 มิลลิลิตรของ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่ละลายอยู่ในเมทานอลที่มีความเข้มข้น 0.8 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นปรับอุณหภูมิและความดันของระบบให้เป็น 35 องศาเซลเซียส และ 5.0 MPa ตามลำดับ ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิเป็น 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นทำให้อุณหภูมิเย็นลงเป็น 35 องศาเซลเซียส และทำการกำจัดของเหลวโดยการใช้ CO_2 ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ความดัน 9.0 MPa หลังจากนั้นลดความดันระบบโดยการปล่อย CO_2 ออกจากระบบ ทำให้ได้ Ru/MOFs ที่แห้ง จากผลการทดลองพบว่า Ru มีกระจายตัวได้ดีมากบน MOFs เป็นผลทำให้ศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของไซโคลเบนซีนและเบนซีนสูงมาก และแทบจะไม่มี การสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการใช้งานไปแล้วถึง 5 ครั้ง นอกจากนั้น Zhao และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ Ru/MOFs ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous solution) เปรียบเทียบกับเทคนิคที่ใช้ของผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ผลการทดลองพบว่า Ru/MOFs ที่เตรียมในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่า Ru/MOFs ที่เตรียมในของผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมาก เนื่องจากอนุภาค Ru เกาะรวมตัวกันเป็นก้อน

ขนาดใหญ่บน MOFs และจากการทดลองนี้ทำให้ทราบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/MOFs โดยใช้ของผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ของเหลวเป็นตัวทำละลาย

Wang *et al.* (2010) ได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคแขวนลอยของโลหะแพลเลเดียม (Palladium, Pd) ลงบนตัวรองรับ 2 ชนิด คือ ซิลิกาและคาร์บอน โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวดำเนินการละลาย หรือ Gas Anti-Solvent (GAS) สำหรับเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ maleic anhydride (MAH) ให้เปลี่ยนไปเป็น succinic anhydride (SAH) จากการทดลองได้ใช้ H_2PdCl_4 ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของโลหะแพลเลเดียมผสมเข้ากับ poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) ในสารละลายเอทานอล โดย PVP เป็นสารให้ความคงตัว (Stabilizer) เพื่อป้องกันการเกาะรวมกันของอนุภาคแขวนลอยนาโนแพลเลเดียม ส่วน EG ใช้เป็นรีดิคิงเอเจนต์ จากการทดลองพบว่าอนุภาคแขวนลอยนาโนแพลเลเดียมจะสามารถกระจายตัวลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างสม่ำเสมอ ถ้าสามารถกำจัด poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) ออกจากอนุภาคโลหะนาโนได้ และยังพบว่าการใช้เทคนิค GAS ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อนุภาคแขวนลอยของโลหะแพลเลเดียมสามารถแพร่และดูดซับบนผิวชั้นในของตัวรองรับได้ดี นอกจากนั้นยังมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของแพลเลเดียมบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาของทั้งซิลิกาและคาร์บอน ซึ่งเป็นผลทำให้ร้อยละการแปลงผันของ MAH มีค่าสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคโลหะนาโนแพลเลเดียมที่มี PVP เหลืออยู่และอนุภาคโลหะนาโนที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต



ภาพที่ 7 a) การแสดงการรวมตัวของ Ru/MOF ในสารละลายของ SC-CO₂-methanol
b) ภาพ TEM ของ Ru/MOF นาโนคอมพอสิต

ที่มา: Zhao *et al.* (2011)

Morère *et al.* (2011) ทำการตกตะกอน (Deposit) โลหะแพลเลเดียม (Palladium, Pd) ลงบน SBA-15 (Pd/SBA-15) โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตและทำการรีดิวซ์โลหะกับไฮโดรเจนด้วย 2 วิธีที่แตกต่างกันคือ 1) ทำปฏิกิริยารีดักชันกับของผสมระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนไดออกไซด์ 2) ทำการลดความดันระบบก่อน จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชันกับไฮโดรเจนที่ความดันสูง และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ 4-nitrophenol ไปเป็น 4-aminophenol โดยใช้ NaBH₄ เป็นแหล่งในการให้ไฮโดรเจน พบว่าอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบน SBA-15 เมื่อทำการรีดิวซ์โลหะด้วยวิธีที่ 2 นอกจากนั้นยังพบว่าเวลาในการจุ่มจุ่ม (Impregnation) ที่นานเกินไป ทำให้ปริมาณการดูดซับของโลหะบนตัวรองรับลดลง

การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปที่ว่องไว

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนนี้ทำหลังจากการโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับเรียบร้อยแล้ว โดยมากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะอยู่ในรูปของออกไซด์ และถ้าต้องการให้อยู่ในรูปที่ว่องไวหรืออยู่ในรูปของโลหะนั้นสามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยารีดักชัน โดยก๊าซที่นิยมใช้ในการทำปฏิกิริยารีดักชันคือ ก๊าซไฮโดรเจน จากงานวิจัยของ

Zhang and Erkey (2006) ได้รวบรวมบทความเกี่ยวกับการเตรียมอนุภาคโลหะขนาดนาโนลงบนตัวรองรับโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตและสรุปงานวิจัยที่ทำการสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตระหว่างโลหะกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ดังตารางที่ 3 นอกจากนี้ยังได้อธิบายวิธีในการทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปที่ว่องไวซึ่งมีอยู่ 3 วิธีดังนี้

1. เคมีคอลรีดักชันในของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

วิธีนี้ถูกเรียกว่า Chemical fluid deposition (CFD) โดย Watkins and McCarthy (1995) เนื่องจากวิธีนี้เกี่ยวข้องกับเคมีคอลรีดักชันของสารประกอบออร์แกนโนเมทัลลิกที่ใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในการตกตะกอน (Deposit) และทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เมื่อเติมรีดิวซ์เอเจนต์ผสมกับของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ซึ่งรีดิวซ์เอเจนต์ที่นิยมใช้คือ ไฮโดรเจน และแอลกอฮอล์ จากงานวิจัยของ Ye et al. (2004) สามารถเตรียมอนุภาคนาโนของโลหะแพลเลเดียม โรเดียม และรูทีเนียมลงบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น โดยใช้ไฮโดรเจนเป็นรีดิวซ์เอเจนต์ในการทำปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าขนาดอนุภาคของโลหะแพลเลเดียม โรเดียม และรูทีเนียมเท่ากับ 5-10, 3-5 และ 1 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการกระจายตัวของโลหะที่สูงอีกด้วย

2. เทอร์มอลรีดักชันในของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

วิธีนี้เป็นวิธีที่ให้ความร้อนกับของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในการเปลี่ยนสารตั้งต้นของโลหะให้กลายเป็นโลหะ จากงานวิจัยของ Watkin and McCarthy (1995) สามารถเปลี่ยนสารประกอบ $\text{PtMe}_2(\text{cod})$ ไปเป็น Pt ในคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ความดัน 26.5 มิลลิปาสกาล ซึ่งเป็นการใช้อุณหภูมิในการเปลี่ยนไปเป็นโลหะที่ต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับสลายตัวของ $\text{PtMe}_2(\text{cod})$ ที่ความดันบรรยากาศ (208 องศาเซลเซียส)

3. การสลายตัวด้วยความร้อนในก๊าซเฉื่อย หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมีด้วยไฮโดรเจน หรือในอากาศหลังการลดความดัน

วิธีนี้ทำโดยการปล่อยของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตออกจากระบบหลังจากการจุ่มของสารประกอบออร์แกนโนเมทัลลิกบนตัวรองรับ ตามด้วยการให้ความร้อนเพื่อสลายสารประกอบออร์แกนโนเมทัลลิกในก๊าซเฉื่อย โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของตัวสารประกอบเอง หรือตามด้วยการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิสูง หรือตามด้วยการใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำ ความดันสูง จากงานวิจัยของ Yoda *et al.* (2004) ได้เตรียมนาโนคอมพอสิตระหว่างโลหะแพลทินัมกับซิลิกาแอโรเจล ในคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต และนำไปแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสเพื่อเปลี่ยนเป็นโลหะ นอกจากนี้ Yoda และคณะได้ศึกษาการเพิ่มปริมาณโหลดดิ่งของแพลทินัมบนซิลิกาแอโรเจล 3 วิธีดังนี้ 1) ลดเวลาในการแช่ในชั้นเตรียมซิลิกาแอลกอฮอล์ (Silica alcogel) ให้สั้นลง เพื่อเพิ่มพื้นผิวขรุขระและปริมาณพื้นผิวของ Silanol groups 2) เติมสารจำพวก Silane-coupling เพื่อเพิ่มคุณสมบัติไม่ชอบน้ำบนผิวของซิลิกา 3) ใช้ของผสมระหว่างเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) กับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวทำละลายในการจุ่มเพื่อเพิ่มการละลายของ Platinum(II) acetylacetonate พบว่าความแตกต่างของวิธีเหล่านี้ส่งผลให้ปริมาณโหลดดิ่งและขนาดของอนุภาค โดยภายใต้การละลายของสารตั้งต้นของโลหะที่ต่ำ การลดเวลาในการแช่ในชั้นเตรียมซิลิกาแอลกอฮอล์และการเพิ่มคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำบนผิวซิลิกามีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคโลหะและปริมาณโหลดดิ่งของแพลทินัม นอกจากนี้ยังพบว่า การจุ่มโดยใช้ THF เป็นตัวทำละลายทำให้ได้ปริมาณโหลดดิ่งของโลหะน้อยที่สุดคือ 0.03 wt% ขณะที่การจุ่มโลหะแพลทินัมบนซิลิกาที่ถูกเตรียมโดยลดเวลาในการแช่โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ทำให้ได้ปริมาณโหลดดิ่งของแพลทินัมมากที่สุดคือ 1.59 wt% และมีขนาดอนุภาคโลหะประมาณ 67 นาโนเมตร แต่ถ้าเตรียมด้วยของผสมระหว่างเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) กับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตอนุภาคของโลหะแพลทินัมจะมีขนาดเท่ากับ 3.1 นาโนเมตร

นอกจากนี้ Zhang and Erkey (2006) ยังได้รวบรวมบทความที่ศึกษาเกี่ยวกับความสามารถในการละลายของโลหะลงบนตัวรองรับ กลไกการเกิดของอนุภาค ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค พบว่าชนิดของสารตั้งต้นที่ละลายในของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีผลกระทบต่อปริมาณของโลหะ ขนาดของอนุภาคโลหะ และการกระจายตัวของโลหะลงบนตัวรองรับ โดยถ้าสารตั้งต้นของโลหะที่สามารถละลายได้ดีในของไหลที่สภาวะเหนือ

จุดวิกฤต และของผสมระหว่างสารตั้งต้นกับของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตสามารถดูดซับได้ดีบนตัวรองรับ จะทำให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับสูง สำหรับสารตั้งต้นของโลหะบางชนิด ถึงแม้จะละลายได้ดีกับของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต แต่เป็นสารที่ระเหยได้ง่าย จะทำให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับต่ำ เป็นผลทำให้อนุภาคของโลหะเกาะรวมตัวกัน และมีปริมาณของโลหะที่ดูดซับบนตัวรองรับต่ำด้วย นอกจากนี้พบว่าชนิดของสารตั้งต้นของโลหะ ชนิดของตัวรองรับ ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยารีดักชัน โครงสร้างของรูพรุน และวิธีในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ล้วนแล้วแต่มีผลต่อการเกิดของอนุภาค ขนาดของอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค

Wong *et al.* (2007) ได้เตรียมคอมพอสิตของอนุภาคนาโนของทองบนตัวรองรับซิลิกาและพอลิเมอร์ (Polyamide, polypropylene, poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)) โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวทำละลายในการจุ่มที่ความดัน 27.58 MPa อุณหภูมิ 313 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และตามด้วยปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนที่ความดัน 10.34 MPa อุณหภูมิ 353 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยการทดลอง Wong และคณะได้เปรียบเทียบปริมาณการไหลของโลหะบนตัวรองรับและขนาดของอนุภาคของสารตั้งต้นของทอง 2 ชนิดคือ $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ และ $\text{Au}(\text{hfac})\text{Me}_2$ ที่ไหลลงบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน พบว่า $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ สามารถไหลลงบนซิลิกาได้ 2-3 %wt ซึ่งมากกว่า $\text{Au}(\text{hfac})\text{Me}_2$ ซึ่งสามารถไหลลงบนตัวรองรับซิลิกาได้น้อยกว่า 0.5 %wt ทั้งนี้เนื่องจาก $\text{Au}(\text{hfac})\text{Me}_2$ มีกลุ่มของ fluorinate group เป็นสารที่ระเหยได้ง่าย ส่งผลทำให้ปริมาณไหลลดลงต่ำและทำให้ขนาดของอนุภาคทองบนตัวรองรับมีขนาดเท่ากับ 6.6 นาโนเมตร สำหรับตัวรองรับที่เป็นพอลิเมอร์นั้น พบว่าขนาดและรูปร่างของทองมีลักษณะที่แตกต่างกัน กล่าวคือมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยบน PTFE เท่ากับ 4.4 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ยบน polypropylene เท่ากับ 23.1 นาโนเมตร และขนาดอนุภาคขนาดเล็กและขนาดใหญ่เฉลี่ยบน Polyamide เท่ากับ 3.2 นาโนเมตรและ 18.7 นาโนเมตร ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากผลกระทบของอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์และสารตั้งต้น และการแพร่ของของผสมระหว่างสารตั้งต้นกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตภายในพอลิเมอร์

ตารางที่ 3 สรุปการสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตระหว่างโลหะกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

สารตั้งต้นของโลหะ	ตัวรองรับ	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	วิธีการ เกิดปฏิกิริยา รีดักชัน	อุณหภูมิใน การรีดักชัน (°C)	ความดันใน การรีดักชัน (MPa)	เวลาใน การรีดักชัน (h)	wt% ของโลหะ	ขนาดของอนุภาค (nm)
PtMe ₂ (cod)	PMP, PTFE	80	15.5	1	80	15.5	4	1.8-2.0	<100
				3	60	7	24		<15
Pd(hfac) ₂ ·xH ₂ O				2	140	26.5	20	10	<50
Rh(acac) ₂ ·xH ₂ O	MWCNTs	-	-		80			-	5 - 10
Ru(acac) ₃ ·xH ₂ O		-	-	1	250	8.1	0.083- 0.167	-	3 - 6
PtMe ₂ (cod)		-	-		250			50	~1
	CA-22	80	27.6	1	80	27.6	6	-	4.7 และ 1000
Pd(hfac) ₂	Nafion [®] 117	80	13.6	1	80	11	8	73	5 - 10
PtMe ₂ (cod)	CA-22	80	18.6	2	140	31	6	15.3-30.7	3.7 และ 4.7
				3	60	7	24		<15

ตารางที่ 3 (ต่อ)

สารตั้งต้นของโลหะ	ตัวรองรับ	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	วิธีการ เกิดปฏิกิริยา รีดักชัน	อุณหภูมิใน การรีดักชัน (°C)	ความดันใน การรีดักชัน (MPa)	เวลาใน การรีดักชัน (h)	wt% ของโลหะ	ขนาดของอนุภาค (nm)
RuCl ₃ ·H ₂ O	CNTs	-		2	400/450	-	2	23	5 และ >5
(in scH ₂ O)	Carbon	-		2	400	-	2	30	5
PtMe ₂ (cod)	CA-22	80	27.6	3	200	0.101	6	30	2.3
					400			30	2.7
					600			30	3.6
					1050			10	17.1
PtMe ₂ (cod)	CA-4	80	27.6	3	350	0.101	6	20	1
					300			30	2.5
					300			40	3
	CA-22				300			12	3
	SA				300			20	3.9
	CB				200			10	2

ตารางที่ 3 (ต่อ)

สารตั้งต้นของโลหะ	ตัวรองรับ	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	วิธีการ เกิดปฏิกิริยา รีดักชัน	อุณหภูมิใน การรีดักชัน (°C)	ความดันใน การรีดักชัน (MPa)	เวลาใน การรีดักชัน (h)	wt% ของโลหะ	ขนาดของอนุภาค (nm)	
PtMe2(cod)	Al2O3	80	27.6	3	300	27.6	6	3	2.7	
					300			10	1.2	
	SiO2				300			5	6.4	
Ru(cod)(tmhd)2	Nafion	80	27.6	3	300	27.6	6	8.8	4.6	
								200	8	2.5
								400	8	1.7
	CA-22				500			6.7	2.4	
								1000	3.9	3.8
					CA-4			400	3.5	2.8
Ru(acac)3	CA-22	80	27.6	3	400	27.6	6	1.2	1.8	
					400			1.7	2.6	

ตารางที่ 3 (ต่อ)

สารตั้งต้นของโลหะ	ตัวรองรับ	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	วิธีการ เกิดปฏิกิริยา รีดักชัน	อุณหภูมิใน การรีดักชัน (°C)	ความดันใน การรีดักชัน (MPa)	เวลาใน การรีดักชัน (h)	wt% ของ โลหะ	ขนาดของ อนุภาค (nm)
	CA-4				400			2	2.5
Ru(cod)(tmhd) ₂	SA			3	400	27.6	6	8	4
Pd(hfpd) ₂	SA	40	27.5	3	40	6.9	48	1.9-3.1	<6, 15-20
Ag(hfpd)(hmte)	PSDB,SA	40	27.5	3	60	6.9	48	8.8-10.2	10-100
Ag(hfpd)(tegme)	BTDA-ODA							-	
Ag(cod)(hfac)	Polymide	110	34.5	3	300	0.101	-	0.03-1.59	-
Pt(acac) ₂	SA	80	20	3	500	0.101	2	-	3.1-67
	Polymide film	40-200	19.6	3	300	0.101	12	-	12
Pd(acac) ₂	KP, SY								4.6

ตารางที่ 3 (ต่อ)

หมายเหตุ สารตั้งต้น—acac: acetylacetonate; cod: 1,5 cyclooctadiene; hfac: hexafluoroacetylacetonate; hfpd: 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione; hmte: hexamethyltriethylene; Me: methyl; tegme: tetraethylene glycol dimethyl ether; tmhd: tetramethylheptanedionate. Supports— Al_2O_3 : γ -alumina; BTDA-ODA: 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride-4,4'-oxydianiline; CA-4: carbon aerogel with pore diameter of 4 nm; CA-22: carbon aerogel with pore diameter of 22 nm; CB: carbon black; MWCNT: multi-walled carbon nanotube; Nafion: Nafion[®] 112 film; PMP: poly(4-methylpent-1-ene); PSDB: poly(styrene-divinylbenzene); PTFE: poly(tetrafluoroethylene); SA: silica aerogel; SiO_2 : silica.

ที่มา: Zhang and Erkey (2006)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์และสารเคมี

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิลสำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาเมโซพอร์ซิด SBA-15 ด้วยเทคนิคการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ และ GAS) และเทคนิคจุ่มแบบ incipient wetness ใช้อุปกรณ์และสารเคมีดังนี้

1. อุปกรณ์และสารเคมีในการเตรียมตัวรองรับและการโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ

- 1.1 เครื่องชั่งน้ำหนัก ทศนิยม 3 ตำแหน่ง (Ohaus Corp. Pine Brook, NJ, USA รุ่น AR3130)
- 1.2 ตู้อบ (ยี่ห้อ Memmert รุ่น 100-800)
- 1.3 ตู้ดูดความชื้น (บริษัท Thai Victory Company Limited)
- 1.4 Magnetic Stirrer (บริษัท IKA RCT Basic Safety Control)
- 1.5 เครื่อง Ultrasonic bath (บริษัท Mettler Electronics Crop รุ่น ME11)
- 1.6 เตาเผาอุณหภูมิสูง
- 1.7 คาร์บอนไดออกไซด์ (High Purity Grade จากบริษัท TIG)
- 1.8 นิกเกิลไนเตรท ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (ความบริสุทธิ์ 97.0% จากบริษัท UNILAB)
- 1.9 เอทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.8% จากบริษัท Carlo Erba)
- 1.10 อะซีโตน (ความบริสุทธิ์ 99.9% จากบริษัท Carlo Erba)
- 1.11 กรดไฮโดรคลอริก (ความบริสุทธิ์ 37.0% บริษัท QRĖC)
- 1.12 โซเดียมซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 29% SiO_2)
- 1.13 Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) (บริษัท Aldrich)
- 1.14 กระดาษกรองเบอร์ 2 (บริษัท WhatmanTM)
- 1.15 กระดาษลิตมัส
- 1.16 น้ำกลั่น (Distilled water)

2. อุปกรณ์และสารเคมีสำหรับการทดสอบปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

- 2.1 ท่อปฏิกรณ์ขนาด 3/8 นิ้ว (Tube reactor)
- 2.2 อุปกรณ์วัดความดัน
- 2.3 เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (รุ่น GFC117 ยี่ห้อ Aalborg และ รุ่น 8300 ยี่ห้อ Kofloc)
- 2.4 เครื่องวัดอุณหภูมิ (Type K thermocouple)
- 2.5 สายฮีตเตอร์ (Flexible heating tape)
- 2.6 เข็มฉีดยาก๊าซ (Gas-tight syringe ยี่ห้อ VICI Precision Sampling จากบริษัท Inc.)
- 2.7 อุปกรณ์ให้ความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (ขนาด 0-260 V)
- 2.8 เตาเผา (รุ่น MTF 12/38/250 ยี่ห้อ Carbolite)
- 2.9 ก๊าซมาตรฐาน (25% CO, 25% CH₄, 25% CO₂, 25% H₂ จากบริษัท TIG)
- 2.10 ก๊าซไฮโดรเจน (ความบริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัท TIG)
- 2.11 ก๊าซไนโตรเจน (ความบริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัท TIG)
- 2.12 ก๊าซมีเทน (ความบริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัท TIG)
- 2.13 ก๊าซอาร์กอน (ความบริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัท TIG)
- 2.14 ใยแก้ว (Quartz wool จากบริษัท Alltech)

เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่อง Autosorb (ยี่ห้อ Quantachrome Corporation รุ่น Autosorb-1®-C)
 2. เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas chromatograph, GC) (ยี่ห้อ Shimaizu รุ่น GC-2014)
- ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด TCD (Thermal Conductivity Detector)
3. เครื่อง X-ray Diffraction (XRD) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JDX-3530)
 4. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410LV)
 5. เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) (ยี่ห้อ HITACHI รุ่น HT7700)
 6. เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) (ยี่ห้อ TA instrument รุ่น SDT 2960)

วิธีการ

1. การสังเคราะห์ SBA-15

สังเคราะห์ SBA-15 โดยมีอัตราส่วนของเจลโดยน้ำหนัก ดังนี้ SiO_2 1 g : P123 0.845 g : H_2O 60 mL : HCl 5.4 mL

1.1 เตรียมสารละลาย Pluronic P123 โดยชั่ง Pluronic 0.845 กรัม (± 0.004 กรัม) เติมน้ำกลั่นลงในบีกเกอร์ที่ชั่ง Pluronic P123 60 มิลลิลิตร กวนสารโดยใช้ magnetic bar (ระวังอย่าให้เกิดฟอง) ด้วยอัตรา 300 rpm จากนั้นปิดปากบีกเกอร์ด้วยพลาสติก กวนจนกว่าสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

1.2 เตรียมซิลิกาโดยชั่งสารละลายโซเดียมซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) ปริมาณ 3.125 กรัม หยดลงในสารผสมที่ได้จากข้อ 1 จากนั้นกวนสารให้เข้ากัน และปิดด้วยพลาสติกไว้เป็นเวลา 5 นาที ระวังอย่าให้เกิดฟอง

1.3 ตั้งเครื่องกวนสารให้ความร้อนไว้ที่อุณหภูมิ 42°C รอจนอุณหภูมิได้ตามที่ตั้งค่าไว้ จากนั้นนำ บีกเกอร์ที่ได้จากข้อ 1.2 ไปตั้งบนเครื่องกวนสารให้ความร้อน และกวนด้วยอัตราเร็ว 300 rpm เป็นเวลา 5 นาที

1.4 เพิ่มอัตราเร็วในการกวนเป็น 400 rpm พร้อมกับใส่กรดไฮโดรคลอริก 5.4 มิลลิลิตร และกวนต่อเป็นเวลา 15 นาที

1.5 ลดอัตราเร็วในการกวนสารเป็น 300 rpm ทำการกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.6 นำสารที่ได้จากข้อ 1.5 เทใส่ลงในบีกเกอร์เทฟลอน (Teflon beaker)

1.7 นำบีกเกอร์เทฟลอนเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.8 นำสารออกจากบีกเกอร์เทฟลอน จากนั้นตั้งเครื่องกรองสารโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 2 และล้างสารที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลางหรือมี pH เท่ากับน้ำกลั่น นำกระดาษกรองออกจากเครื่องกรองออกมาวางบนถ้วยกระเบื้อง

1.9 นำเอาสารที่อยู่บนถ้วยกระเบื้องที่ได้จากข้อ 1.8 ใส่เข้าตู้อบ ที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้มาบดก่อนเข้าเครื่องเตาเผาอุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2. การโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 เสร็จแล้วนั้น ขั้นตอนต่อไปเป็นการโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับที่สังเคราะห์ได้ โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของโลหะนิกเกิลเริ่มต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 5 wt%, 10 wt% และ 20 wt % บน SBA-15 ปริมาณ 0.5 กรัม โดยใช้ 3 วิธีด้วยขั้นตอนต่อไปนี้

2.1 การโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วม ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$)

2.1.1 ประกอบเครื่องดังภาพที่ 8

2.1.2 โดยนำนิกเกิลในเตรทในรูปของแข็งและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอกกลวงขนาด 150 มิลลิลิตร โดยบรรจุ glass beads ก่อน จากนั้นบรรจุตัวรองรับและนิกเกิลในเตรทที่ซั่งแล้ว โดยมี glass wool ชั้นระหว่าง glass beads กับตัวรองรับและนิกเกิลในเตรท

2.1.3 เติมน้ำลงในอ่าง (Water bath) แล้วใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Polystat) เพื่อปรับอุณหภูมิภายในอ่างน้ำ ให้ได้อุณหภูมิตามสภาวะที่ต้องการในการทดลอง

2.1.4 เติมเอทานอลที่เป็นตัวทำละลายร่วมเข้าปั๊ม ต่อมาเปิดวาล์ว V-1 เพื่อให้คาร์บอนไดออกไซด์ไหลเข้าปั๊ม จากนั้นทำการผสมเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์

2.1.5 เพิ่มความดันโดยใช้ปั๊มโหมดอัดตราไหลคงที่ จนถึงค่าความดันที่ต้องการ จากนั้นเปลี่ยนเป็นโหมดความดันคงที่และค่อย ๆ เปิด V-2 เพื่อให้ $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ ไหลเข้าระบบ จากนั้นเปิดวาล์ว V-3 (Metering value) เพื่อให้ $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ ทำละลายและพาโมเลกุลของนิกเกิลในเตรทแพร่ลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 โดยใช้ปริมาณ $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ 90 มิลลิลิตร ด้วยอัตราการไหลประมาณ 0.7-0.9 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นทำการแยกระบบเพื่อทำการจุ่มชุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยปิดวาล์ว V-2 และวาล์ว V-3 ต่อมาใช้ $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ ในการไหลผ่านระบบปริมาณ 50 มิลลิลิตร ด้วยอัตราการไหลประมาณ 0.5-0.6 มิลลิลิตรต่อนาที

2.1.6 เมื่อล้างเสร็จ ปิดวาล์ว V-2 จากนั้นเปิดวาล์ว V-3 เพื่อไล่คาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบ

2.1.7 ทำการทดลองซ้ำตามสภาวะการทดลองที่ต้องการตั้งแต่ข้อ 2.1.2 – 2.1.6

2.2 การไหลดตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัว
ด้านการละลาย หรือ Gas Anti-Solvent (GAS)

2.2.1 ประกอบเครื่องดังภาพที่ 9

2.2.2 นำเอทานอลมาละลายนิกเกิลไนเตรทในรูปของแข็งด้วยปริมาตร 5
มิลลิลิตร และฉีดลงใน Precipitator Chamber ซึ่งมี SBA-15 อยู่ปริมาณ 0.5 กรัม

2.2.3 ทำการเติมคาร์บอนไดออกไซด์เข้าปั๊มให้ได้ปริมาตรที่ต้องการโดยการเปิด
วาล์ว V-1 และเมื่อได้ปริมาตรตามต้องการแล้วจึงปิดวาล์ว V-1

2.2.4 ตรวจสอบอุปกรณ์และดูทิศทางการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)
จากนั้นเปิดวาล์ว V-3 เพื่อให้ทิศทางการไหลของ CO_2 เป็นการไหลแบบบนลงล่าง และเปิดวาล์ว V-
4 ให้มีทิศทางการไหลเข้าของ CO_2 ไปยัง Precipitator Chamber

2.2.5 เติมน้ำลงใน (Water bath) และปรับอุณหภูมิให้ได้ตามที่ต้องการด้วยเครื่อง
ควบคุมอุณหภูมิ เมื่อได้อุณหภูมิตามต้องการแล้ว จึงเริ่มทำการทดลองโดยการเปิดวาล์ว V-2 ให้
 CO_2 ไหลเข้าไปในระบบ โดยมีอัตราการไหลคงที่ที่ 10 มิลลิลิตรต่อนาที

2.2.6 เมื่อ SCCO_2 ไหลเข้าสัมผัสกับสารละลายที่อยู่ใน Precipitator Chamber เพิ่ม
มากขึ้น จึงทำให้สารละลายเข้าใกล้จุดอิ่มตัวมากขึ้น โดยสังเกตจากการขยายตัวของสารละลาย
เมื่อสารละลายเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดจะเกิดการตกตะกอนของนิกเกิลไนเตรทออกมา

2.2.7 เพิ่มความดันจนถึง 120 บาร์ และเปลี่ยนการทำงานของปั๊มไปที่ความดันคงที่
ณ ความดัน 120 บาร์ และทำการจุ่มชั่งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.2.8 ทำการเปลี่ยนทิศทางการไหลของวาล์ว V-3 เพื่อให้ SCCO_2 ไหลเข้าด้านบน
ของ Precipitator Chamber เพื่อล้างตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์

2.2.9 เปลี่ยนการทำงานของปั๊มเป็นโหมดความดันคงที่ จากนั้นปรับทิศทางของ
วาล์ว V-4 ให้มีทิศทางการไหลออกไปทางด้านวาล์ว V-5 เพื่อให้ SCCO_2 และเอทานอลไหลออก
จากระบบ โดยปรับวาล์ว V-5 ให้มีอัตราการไหลประมาณ 0.7-0.9 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้ CO_2
ปริมาตร 90 มิลลิลิตร ในการล้างและใช้เวลาในการล้างประมาณ 1.30 ชั่วโมง

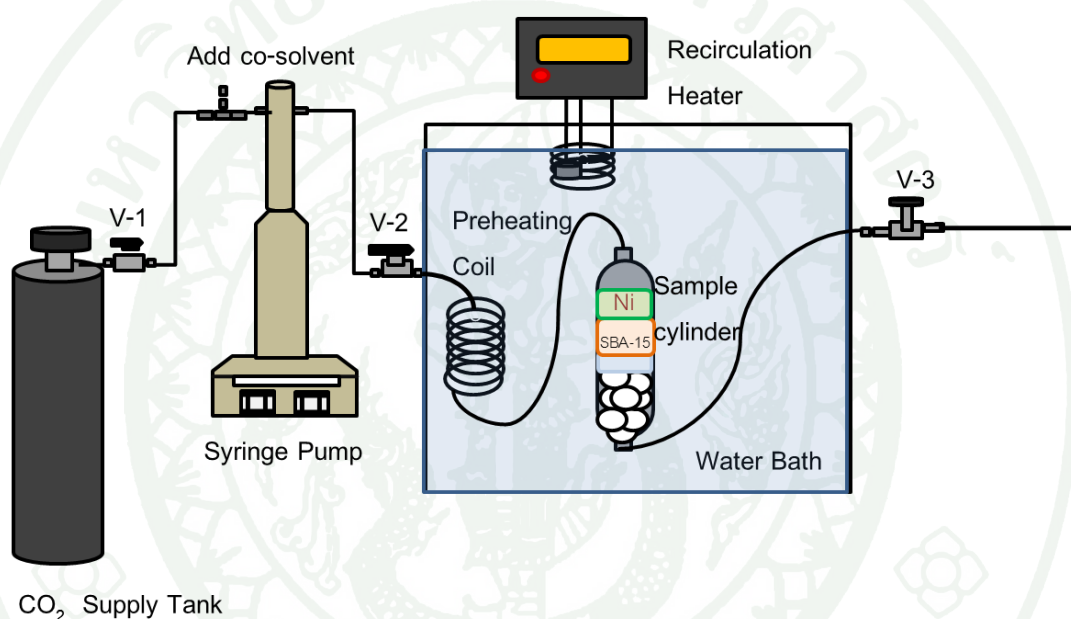
2.2.10 ลดความดันของระบบลงสู่ความดันบรรยากาศและเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งอยู่
ภายใน Precipitator Chamber

2.3 การไหลตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคจุ่มแบบ incipient wetness

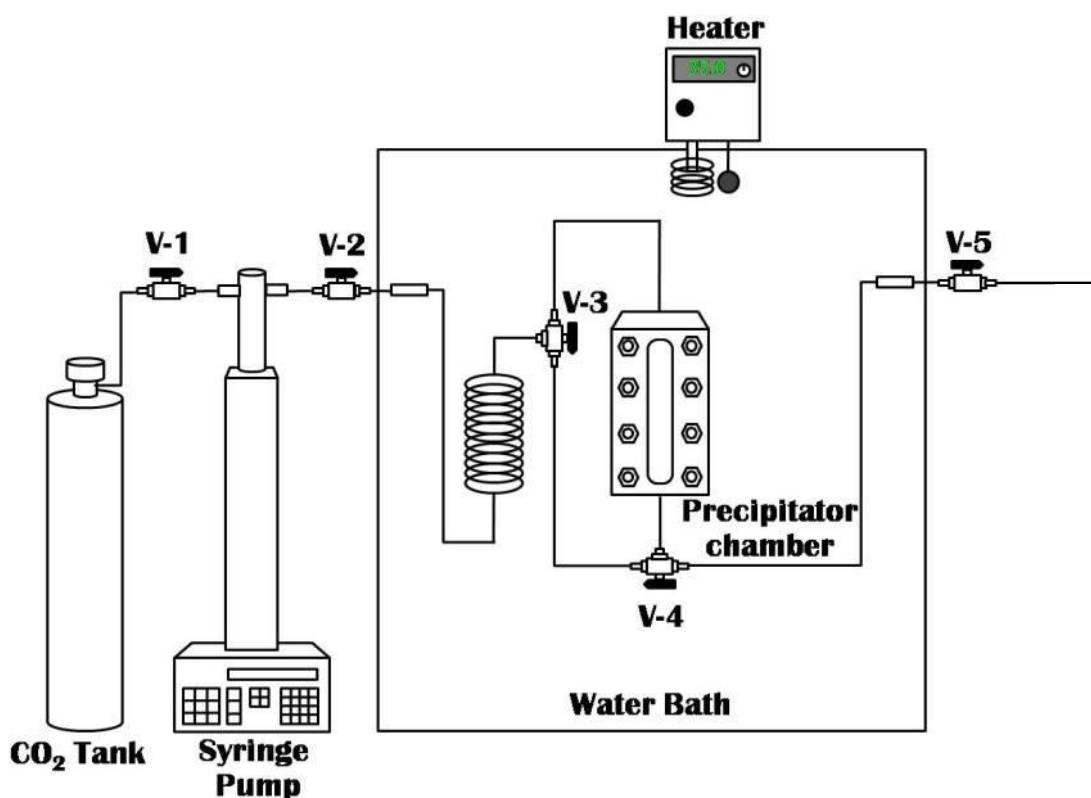
2.3.1 ชั่งนิกเกิลไนเตรท ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ตามปริมาณที่ต้องการ จากนั้นเติมน้ำลงไป 2 – 3 มิลลิลิตร เพื่อละลายนิกเกิล โดยปริมาณน้ำดังกล่าวพอดีกับ pore volume ของตัวรองรับ

2.3.2 ค่อย ๆ เท SBA-15 0.5 กรัมลงไปยังสารผสมที่ได้จากข้อ 2.3.1

2.3.3 นำของผสมที่เกิดขึ้นไปกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 8 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการไหลของนาโนนิกเกิลลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (SBA-15) โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมในการจุ่ม



ภาพที่ 9 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการไหลคานาในนิกเกลลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (SBA-15) โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวดำเนินการละลาย หรือ Gas Anti-Solvent (GAS)

3. การทดสอบการเกิดปฏิกิริยา

ก่อนการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาทำการแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ เพื่อกำจัดน้ำและสิ่งเจือปนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาตามขั้นตอนดังนี้

3.1 เครื่องทดสอบการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ระบบ คือ 1. ระบบป้อนสารและควบคุมปริมาณสาร 2. ระบบปฏิกรณ์แบบ fixed-bed และ 3. ระบบเก็บสารตัวอย่าง ดังภาพที่ 10 และนำท่อปฏิกรณ์อินโคเนลขนาด 3/8 นิ้ว ยาว 44 เซนติเมตร ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม โดยมีแก็วปิดหัวท้าย ดังภาพที่ 11 จากนั้นนำท่อใส่เข้าไปยังเตาเผา

3.2 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปที่ว่องไวโดยรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อนาที

3.3 ทำการไล่ก๊าซไฮโดรเจนออกจากระบบด้วยก๊าซไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 45 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง

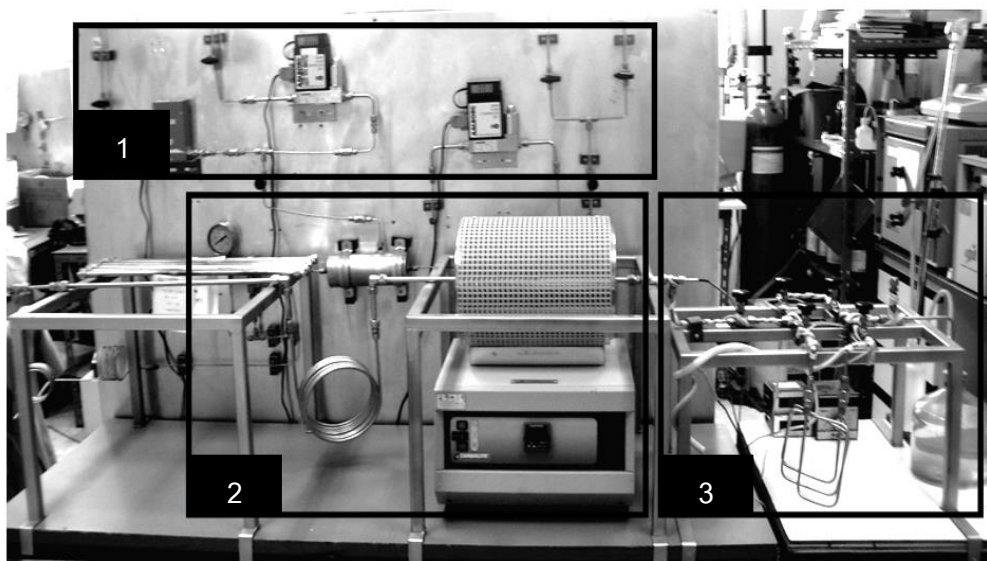
3.4 ควบคุมปริมาณของก๊าซไนโตรเจนและก๊าซมีเทนเข้าระบบ โดยใช้อัตราการไหลเชิงปริมาตรของก๊าซเข้ารวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที และปรับอัตราส่วนของก๊าซไนโตรเจนต่อก๊าซมีเทนให้เป็น 4 : 1 ด้วยเครื่องวัดและเครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล ก๊าซไนโตรเจนและก๊าซมีเทนจะผสมกันที่เครื่องผสมก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ นำท่อปฏิกรณ์อินโคเนล (Inconel tube) ขนาด 3/8 นิ้ว ยาว 44 เซนติเมตร ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม โดยมีใยแก้วปิดหัวท้าย จากนั้นนำท่อใส่เข้าไปยังเตาเผา

3.5 ทำการวัดอุณหภูมิภายในท่อปฏิกรณ์ ด้วยเครื่องวัดอุณหภูมิ (Type K thermocouple) โดยให้ Thermocouple วัดอุณหภูมิตรงกลางท่อพอดี

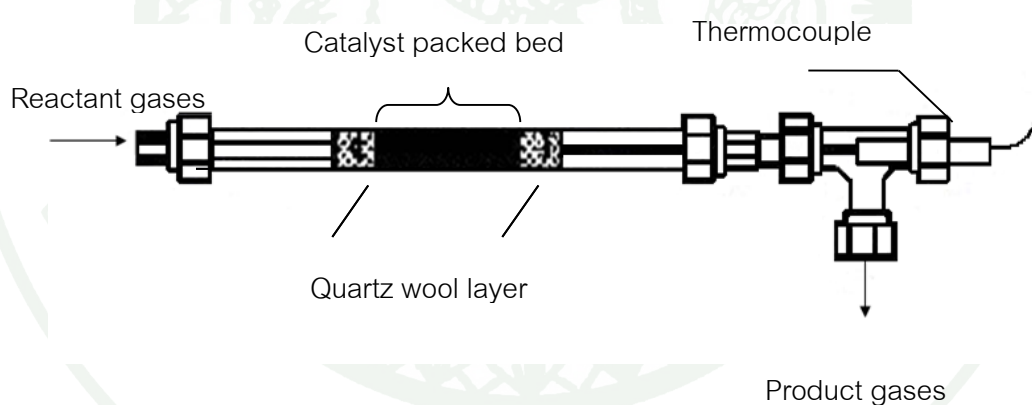
3.6 ปรับสภาวะสำหรับการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

3.7 เก็บสารตัวอย่างโดยใช้เข็มฉีดก๊าซ จากนั้นนำก๊าซไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี โดยสภาวะของดีเทคเตอร์ TCD สำหรับวิเคราะห์ H_2 และ CH_4 มีดังนี้

อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนขาเข้า	25 มิลลิลิตรต่อนาที
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนขาออก	25 มิลลิลิตรต่อนาที
อุณหภูมิฉีดก๊าซ (Injection temperature)	150 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิกอลัมน์ทั้งเริ่มต้นและสุดท้าย	150 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิดีเทคเตอร์	150 องศาเซลเซียส
กระแสไฟ	60 มิลลิแอมแปร์



ภาพที่ 10 ชุดทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 ระบบป้อนสารและควบคุมปริมาณสาร 2 ระบบปฏิกรณ์แบบ fixed-bed และ 3 ระบบเก็บสารตัวอย่าง



ภาพที่ 11 การแพคตัวเร่งปฏิกิริยา

4. เทคนิคการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ

4.1 เทคนิค N_2 -sorption

เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ปริมาตรรูพรุน ไอโซเทอรั่มของการดูดและการคาย ของ SBA-15 ทั้งก่อนและหลังโหลดตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างจะต้องทำการกำจัดก๊าซและสารระเหยออกจากตัวอย่างก่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะสุญญากาศ และนำสารตัวอย่างออกมาซึ่งน้ำหนักภายใต้ก๊าซไนโตรเจน เพื่อหาน้ำหนักของสารตัวอย่างเริ่มต้น จากนั้นทำการวิเคราะห์โดยใช้ของเหลวไนโตรเจนที่ดูดและคายซับบนตัวอย่าง

4.2 เทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์รูปร่างของรูพรุน ลักษณะการเกาะรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวของตัวรองรับ และดูลักษณะของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังผ่านการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

4.3 เทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์รูปร่างของรูพรุน ลักษณะการเกาะรวมตัวกันและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวและภายในรูพรุนของตัวรองรับ นอกจากนั้นดูลักษณะของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังผ่านการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

4.4 เทคนิค X-ray Powder Diffraction (XRD) spectroscopy

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาขนาด และเอกลักษณ์ของโลหะนิกเกิลออกไซด์กับตัวรองรับ SBA-15 ซึ่งการวิเคราะห์ความเป็นเอกลักษณ์ของ SBA-15 ใช้ Low – angle ในการวิเคราะห์ เนื่องจากลักษณะโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ส่วนขนาด และเอกลักษณ์ของโลหะนิกเกิลออกไซด์ ใช้ Wide – angle ในการวิเคราะห์ โดยใช้ $Cu-K\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดของรังสีเอกซ์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจากสารตัวอย่างแสดงออกมาเป็นกราฟ ซึ่งกราฟที่เกิดขึ้นนำมาใช้ในการหาขนาด

และหาเอกลักษณ์ชนิดสาร โดยใช้ Scherrer's equation และใช้กราฟการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (The International Centre for Diffraction Data, ICDD) ตามลำดับ

$$d = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \times \frac{180^\circ}{\pi} \quad (1)$$

โดยที่

d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคโลหะ (อังสตรอม)

B คือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคที่สูงที่สุด (Full width half maximum, FWHM) (เรเดียน)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å) (อังสตรอม)

4.5 เทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) และ Differential Thermal Analysis (DTA)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาปริมาณและชนิดของคาร์บอนหรือโค้กที่เกิดขึ้น ทำโดยการให้ความร้อนกับคาร์บอนอย่างต่อเนื่องด้วยการเพิ่มอุณหภูมิในอัตราคงที่ที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 800-1000 องศาเซลเซียส (ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการสลายตัวของคาร์บอน) ภายใต้การไหลอากาศ (Air) ที่อัตราคงที่ที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

4.6 เทคนิค Gas Chromatography (GC)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์ (H_2) และ ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ไป (CH_4) ที่เกิดขึ้นและใช้ไปตามเวลา ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำไปทดสอบกับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

4.7 เทคนิค Temperature Program Reduction (TPR)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์ขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ ผ่านกลไกการรีดิวซ์โลหะออกไซด์ให้เป็นโลหะ ที่สภาวะการเพิ่มอุณหภูมิอย่างคงที่ ทำโดยการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องในอัตราคงที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึง

อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนและอาร์กอน ($9.6\% \text{H}_2$ และ $90.4\% \text{Ar}$)



ผลและวิจารณ์

ผลการทดลองของงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกคือ ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโน निकเกิดที่แตกต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ 1) วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness 2) วิธีที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่มีเอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วม ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$) และ 3) วิธีที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวดำเนินการละลาย (GAS) ส่วนที่สองคือ ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนสุดท้ายคือ ปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้น

จากการทดลองในส่วนแรก ซึ่งทำการศึกษาวิธีการเตรียมต่าง ๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวและการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ โดยในงานวิจัยนี้ได้มีการปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะ निकเกิดเป็น 5%, 10% และ 20% โดยแต่ละวิธีมีสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

- วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness เตรียมที่ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิห้อง
- วิธี $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ เตรียมที่ความดัน 90, 120, 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส โดยให้ปริมาณตัวทำละลายร่วม (EtOH) 7.33 โมล% นอกจากนั้นผู้วิจัยได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายร่วม (EtOH) จาก 7.33 โมล% เป็น 2.5 โมล% ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส
- วิธี GAS เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ในแต่ละสภาวะ มาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวและการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ โดยใช้เทคนิค N_2 sorption, X-Ray Diffraction (XRD), Temperature Program Reduction (TPR), Transmission Electron Microscopy (TEM) และ Scanning Electron Microscopy (SEM)

การทดลองในส่วนที่สอง เป็นการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีที่

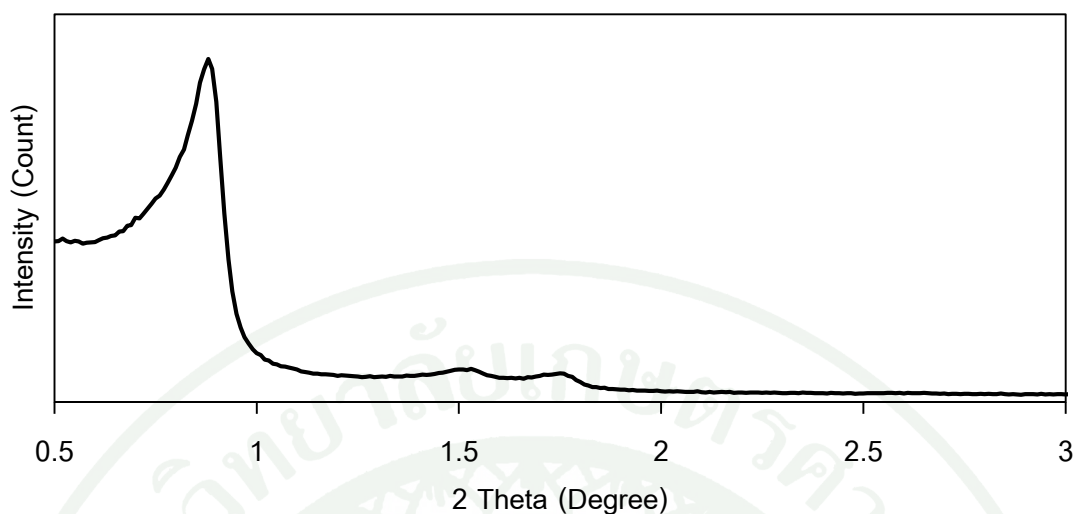
ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (SCCO_2 -EtOH และ GAS) กับวิธีจุ่มชุ่ม (incipient wetness) โดยทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน (H_2) และสารตั้งต้นที่ใช้ไป (CH_4) ด้วยเทคนิค Gas Chromatography (GC) ทั้งนี้ในระหว่างที่ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา จะมี Coke เกิดขึ้น เป็นผลทำให้ความดันในระบบเพิ่มขึ้น โดยงานวิจัยนี้จะหยุดทำการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความดันในระบบเพิ่มขึ้นสูงกว่า 6 bar

การทดลองในส่วนที่สาม เป็นการศึกษาปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้นหลังผ่านการทดสอบปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีที่แตกต่างกันทั้ง 3 วิธี โดยใช้เทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) และ Differential Thermal Analysis (DTA)

ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

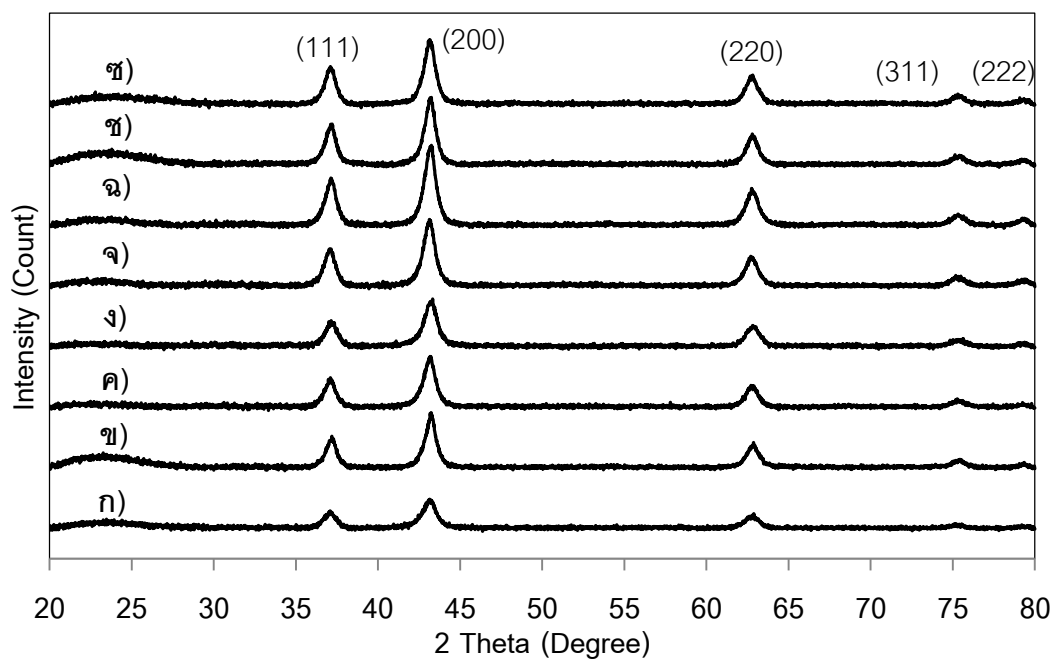
เอกลักษณ์ของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 และเอกลักษณ์ของโลหะนิกเกิลออกไซด์จากเทคนิค Low angle X-ray diffraction และ Powder X-ray diffraction (Wide angle) แสดงดังภาพที่ 12 และ 13 ตามลำดับ

ภาพที่ 12 แสดงเอกลักษณ์ของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 โดยทำการวิเคราะห์ตั้งแต่ 0.5 ถึง 3 องศา (2θ) ด้วยอัตรา 0.5 องศาต่อวินาที พบพีคของการหักเหเกิดขึ้น 3 พีค คือที่ 0.88° , 1.54° และ 1.78° โดยสอดคล้องกับระนาบ (100), (110) และ (200) ตามลำดับ และโครงสร้างของ SBA-15 ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นแบบ 2D hexagonal ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jullaphan *et al.* (2009) และ Morère *et al.* (2011)



ภาพที่ 12 XRD pattern (Low angle) ของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15

จากภาพที่ 13 แสดงเอกลักษณ์โครงสร้างผลึกของโลหะนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่เตรียมจากวิธีเตรียมทั้ง 3 วิธี โดยทำการวิเคราะห์ตั้งแต่ 20 ถึง 80 องศา (2θ) ด้วยอัตรา 0.5 องศาต่อวินาที พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทุกวิธี ทำให้พีคของการหักเห NiO เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 37.25° , 43.28° , 62.88° , 75.42° และ 79.41° เหมือนกันหมด โดยสอดคล้องกับระนาบ (111), (200), (220), (311) และ (222) ตามลำดับ แต่มีความเข้มของรังสีที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคของโลหะนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งสามารถคำนวณหาขนาดของอนุภาคโลหะนิกเกิลออกไซด์ด้วย Scherrer's equation เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Borchert *et al.* (2005) ผลแสดงดังตารางที่ 4 และเมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐานของ The International Centre for Diffraction Data, ICDD พบว่าโลหะนิกเกิลออกไซด์มีระบบผลึกแบบลูกบาศก์

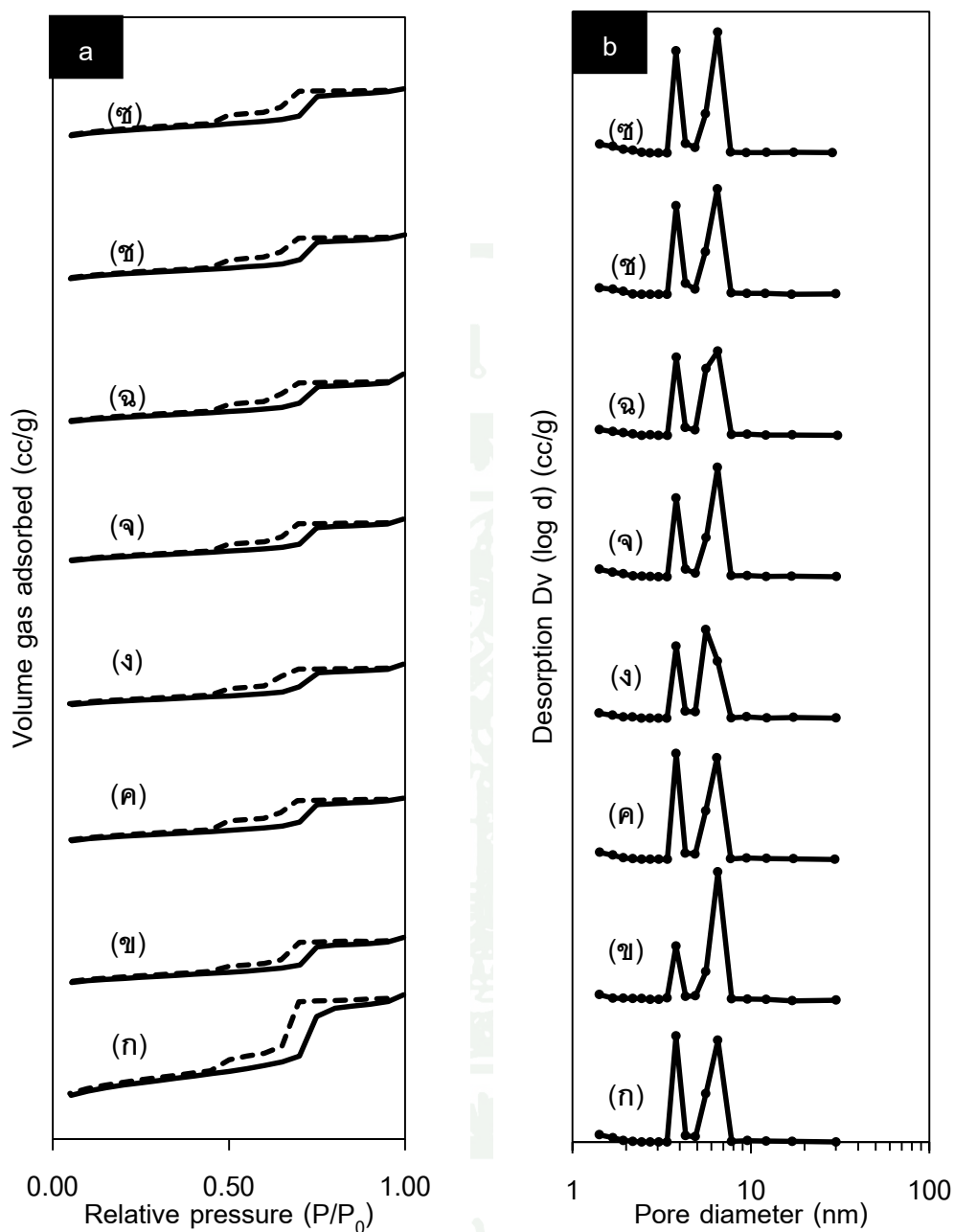


ภาพที่ 13 XRD pattern (Wide angle) ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี ก) GAS
 ข) incipient wetness ค)-ง) SCCO_2 -2.5 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์
 ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จ)-ฉ) SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH
 ที่ความดัน 90 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ช)-ซ) SCCO_2 -
 7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส
 ตามลำดับ

ในการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิเคราะห์ได้จากไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจน การกระจายตัวของขนาดรูพรุน พื้นที่ผิวปฏิกิริยา ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดของอนุภาคโลหะนิกเกิลออกไซด์ โดยทำการศึกษาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากทั้ง 3 วิธี ผลไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนแสดงดังภาพที่ 14 โดยผลของพื้นที่ผิวปฏิกิริยา ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดผลึกของโลหะนิกเกิลออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4

จากภาพที่ 14 a) แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจนของตัวรองรับซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 และโลหะนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ SBA-15 (NiO/SBA-15) ที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH พบว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีไอโซเทอร์มแบบที่ IV และมีฮิสเทอรีซิสลูปเป็นแบบ H1 (Hysteresis Type H1) ซึ่งยืนยันได้ว่าทั้งก่อนและหลังโหลดโลหะนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ ขนาดของรูพรุนยังเป็นเมโซพอร์และมีโครงสร้างเป็นรูทรงกระบอกเหมือนก่อนโหลดโลหะนิกเกิล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการมีอยู่ของโลหะนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับไม่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 อย่างไรก็ตาม ปริมาตรการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวรองรับที่โหลดโลหะนิกเกิลออกไซด์ลงป็นั้นลดลงเมื่อเทียบกับปริมาตรการดูดซับก๊าซไนโตรเจนก่อนโหลดโลหะนิกเกิล ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมีอนุภาคของโลหะนิกเกิลบางส่วนอยู่ภายในรูพรุน ซึ่งสอดคล้องกับภาพ TEM ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ SBA-15 (NiO/SBA-15)

จากภาพที่ 14 b) พบว่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ศึกษาด้วยวิธี BJH desorption ของตัวรองรับ SBA-15 มีการกระจายตัวที่แคบในช่วง 6.5 นาโนเมตร และยังพบว่าตัวรองรับมีความหนาของผนังเฉลี่ยประมาณ 3.8 นาโนเมตร ซึ่งความหนาของผนังท่อเฉลี่ยดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Morère *et al.* (2011) ส่วนการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของโลหะนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ SBA-15 (NiO/SBA-15) ที่เตรียมจากทั้ง 3 วิธี พบว่ามีขนาดรูพรุนเท่าเดิมคือประมาณ 6.5 นาโนเมตร และมีความหนาของผนังเฉลี่ยประมาณ 3.8 นาโนเมตร เช่นเดียวกับก่อนโหลดโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ



ภาพที่ 14 a) ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายของไนโตรเจน b) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ ก) SBA-15 ข) 10% incipient ค)-ง) 10% SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส จ)-ฉ) 10% SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ช)-ซ) 10% SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตารางที่ 4 ค่าพื้นที่ผิวบีบอัด ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดของอนุภาคโลหะนิกเกิลออกไซด์

ตัวอย่าง	BET (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cm ³ /g)	เส้นผ่านศูนย์กลางของผลึก NiO *(nm)
SBA-15	1279	1.59	-
10% incipient	489	0.68	11.4
10% GAS	-	-	8.7
กรณี 10% SCCO ₂ -7.33 โมล% EtOH			
90 bar 35 °C	-	-	10.5
90 bar 45 °C	-	-	10.9
120 bar 35 °C	532	0.66	-
120 bar 45 °C	416	0.60	-
150 bar 35 °C	510	0.65	-
150 bar 45 °C	494	0.70	-
180 bar 35 °C	566	0.69	11.6
180 bar 45 °C	637	0.76	11.4
กรณี 10% SCCO ₂ -2.5 โมล% EtOH			
120 bar 35 °C	-	-	10.5
120 bar 45 °C	-	-	10.1

หมายเหตุ * คำนวณจากสมการ Scherrer's equation

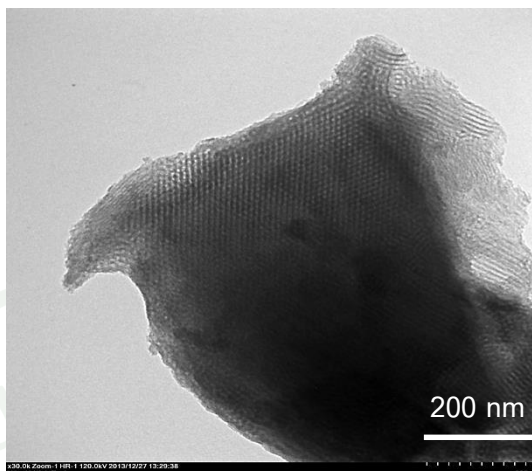
จากตารางที่ 4 พบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ด้วยวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับก่อนโหลดตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งยืนยันได้ว่าการดูดซับของโลหะนิกเกิลออกไซด์ลงบนตัวรองรับ โดยพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH เกือบทุกตัวมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และที่เตรียมที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนต่ำสุดและ

สูงสุด ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ทำให้อนุภาคของโลหะนิกเกิลออกไซด์ที่ผิวเกาะรวมตัวกันและปิดปกคลุมรูพรุน นอกจากนั้นแล้วยังมีอนุภาคของโลหะนิกเกิลออกไซด์บางส่วนอยู่ภายในรูพรุนอีกด้วย และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ทำให้อนุภาคภายในรูพรุนส่วนใหญ่มีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดี ซึ่งยืนยันได้จากภาพ TEM และ TPR โดยรายละเอียดแสดงในหัวข้อผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ SBA-15 (NiO/SBA-15) และผลของปริมาณโลหะและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ ตามลำดับ

ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ SBA-15 (NiO/SBA-15)

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันทั้ง 3 วิธี โดยวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM) โดยทำการศึกษาขนาดและการกระจายตัวของ 10%NiO/SBA-15 ทั้งก่อนและหลังโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ ผลแสดงดังภาพที่ 15-20

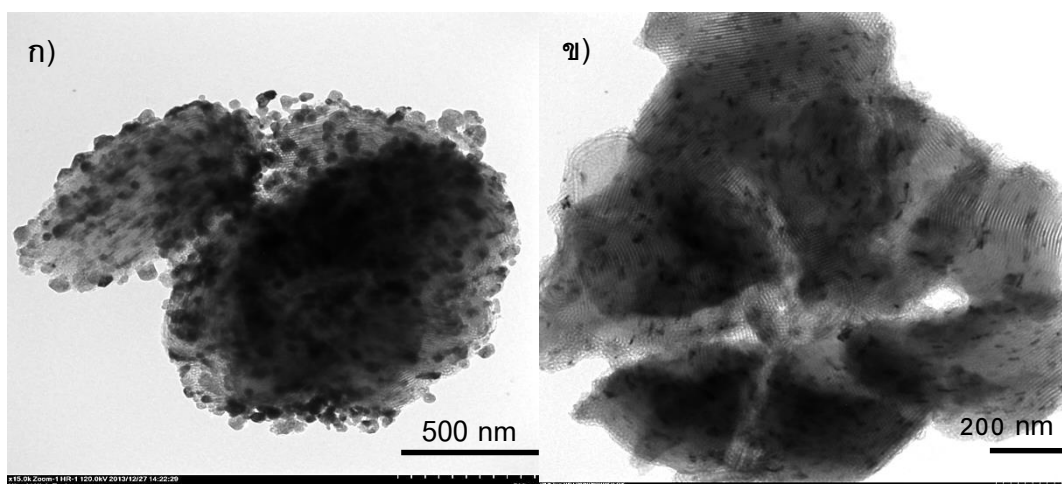
จากภาพที่ 15 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับ SBA-15 ก่อนโหลดตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ารูพรุนของตัวรองรับ SBA-15 มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal)



ภาพที่ 15 ภาพ TEM ของตัวรองรับซิลิกาเมโซพอร์ SBA-15 ก่อนโหลดตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 16 ก) แสดงขนาดและการกระจายตัวของ 10%NiO บน SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness พบว่าอนุภาคของ NiO มีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอบนตัวรองรับ กล่าวคืออนุภาคส่วนใหญ่ของ NiO อยู่ผิวและบางส่วนอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับ โดยอนุภาคที่อยู่ผิวของตัวรองรับมีลักษณะค่อนข้างกลมและมีขนาดค่อนข้างใหญ่คือประมาณ 20-80 นาโนเมตร ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอนุภาคที่อยู่ผิวเกิดการเกาะรวมตัวกันจึงทำให้ขนาดอนุภาคของ NiO มีขนาดใหญ่ ส่วนอนุภาคที่อยู่ภายในรูพรุนมีลักษณะเป็นท่อตามแนวท่อของ SBA-15 ซึ่งขนาดของท่อ SBA-15 มีขนาดประมาณ 6 นาโนเมตร ดังนั้นขนาดอนุภาคที่อยู่ภายในจึงมีขนาดประมาณ 6 นาโนเมตร

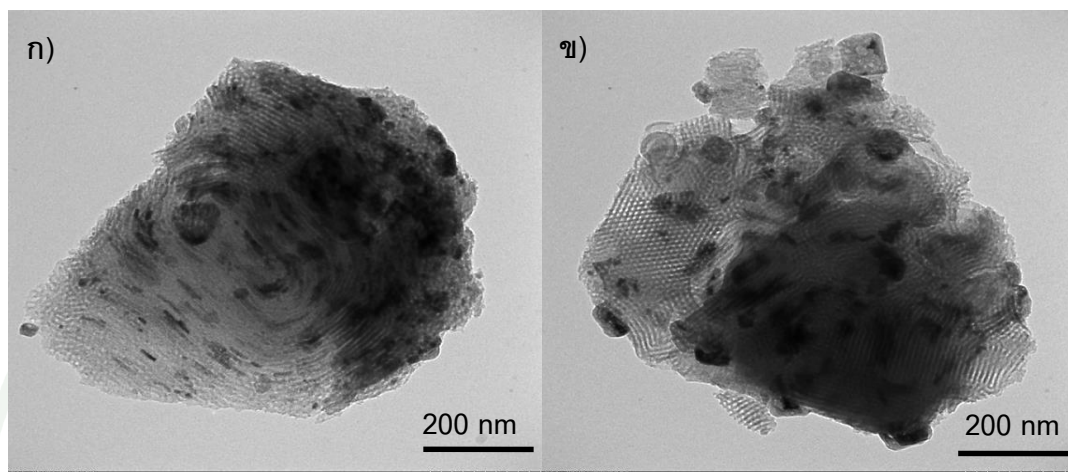
จากภาพที่ 16 ข) แสดงขนาดและการกระจายตัวของ 10%NiO บน SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี GAS พบว่าวิธี GAS ทำให้อนุภาคส่วนใหญ่ของ NiO การกระจายตัวได้ดีภายในรูพรุน โดยอนุภาคที่อยู่ภายในรูพรุนมีลักษณะเป็นท่อสั้นและมีขนาดประมาณ 6 นาโนเมตร ส่วนที่ผิวของตัวรองรับมีอนุภาคโลหะที่มีลักษณะกลมอยู่ปริมาณเล็กน้อยและมีขนาดอยู่ในช่วง 10-30 นาโนเมตร



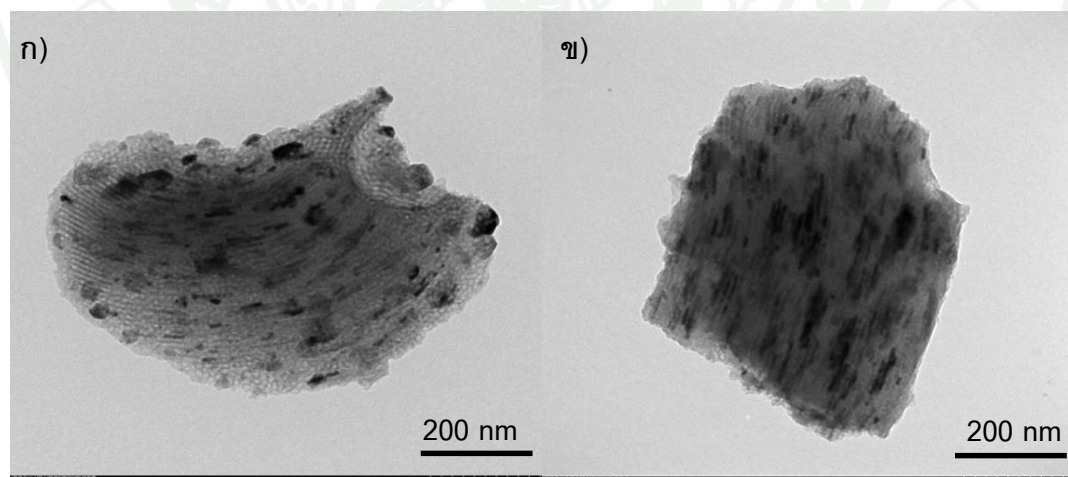
ภาพที่ 16 ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจาก ก) วิธีจุ่มแบบ incipient wetness
ข) วิธี GAS

จากภาพที่ 17-20 แสดงขนาดและการกระจายตัวของ 10%NiO บน SBA-15 ที่เตรียมจาก วิธี SCCO_2 - 7.33 โมล% EtOH โดยในงานวิจัยได้ทำการเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิที่ความดัน 90-180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของ NiO บน SBA-15 และจากผลของความดัน พบว่าการเพิ่มความดันในช่วง 90-180 บาร์ ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 35 และ 45 องศาเซลเซียส มีผลทำให้อนุภาคของ NiO เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับเพิ่มมากขึ้น โดยอนุภาคที่อยู่ภายในรูพรุนนั้นมีลักษณะเป็นท่อและมีขนาดประมาณ 6 นาโนเมตร ส่วนอนุภาคที่อยู่ผิวของตัวรองรับอนุภาคมีการเกาะรวมตัวกันและมีลักษณะค่อนข้างกลม โดยอนุภาคที่อยู่ผิวของตัวรองรับมีขนาดอยู่ในช่วง 20-60 นาโนเมตร นอกจากนั้นการเพิ่มความดันทำให้อนุภาคที่มีลักษณะที่เป็นท่อที่อยู่ในรูพรุนยาวมากขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเพิ่มความดันทำให้ความสามารถในการทำละลายของตัวทำละลาย (SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH) เพิ่มขึ้น เป็นผลทำให้เกิดของไหลวิกฤตยิ่งยวดในตัวทำละลายได้ดีขึ้น ดังนั้นเกลือของโลหะหนักจึงสามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนได้มากขึ้น สำหรับผลของอุณหภูมิ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจาก 35 เป็น 45 องศาเซลเซียส ที่ความดันคงที่ที่ 90, 120, 150 และ 180 บาร์นั้น ลักษณะการกระจายตัวของ NiO บนตัวรองรับไม่แตกต่างกัน แต่โดยทั่วไปแล้วการที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ความหนืดตัวทำละลายลดลง สภาพการแพร่ของตัวทำละลายจึงเพิ่มขึ้น ดังนั้นอนุภาคของเกลือโลหะหนักจึงควรแพร่และกระจายตัวได้ดีขึ้นบนตัวรองรับ แต่จากภาพ TEM ที่ 17-20 ไม่สามารถเห็นความแตกต่างของขนาดและการกระจายตัวของ NiO บนตัวรองรับจากผลของอุณหภูมิได้

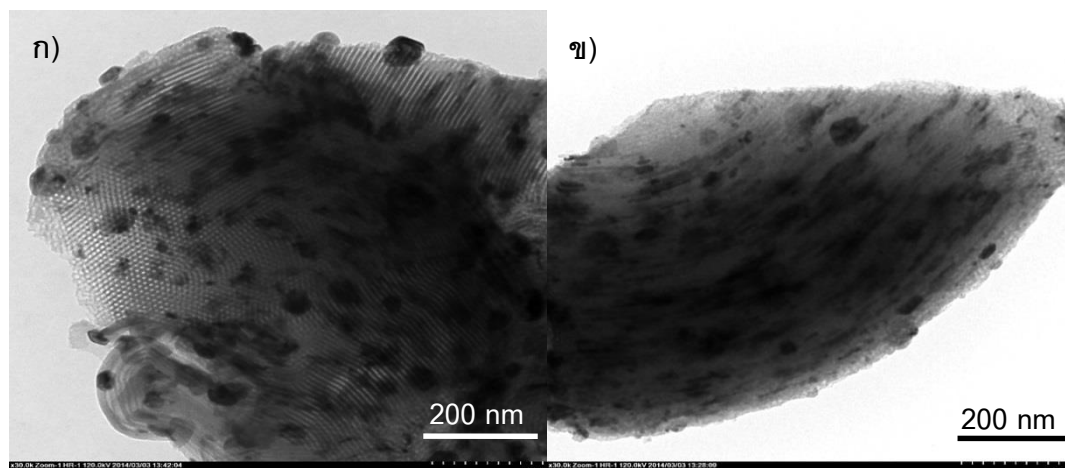
ผู้วิจัยจึงนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/SBA-15 ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Temperature program reduction (TPR) ทำให้ทราบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจาก 35 เป็น 45 องศาเซลเซียส ทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง ซึ่งอธิบายไว้ในหัวข้อถัดไป



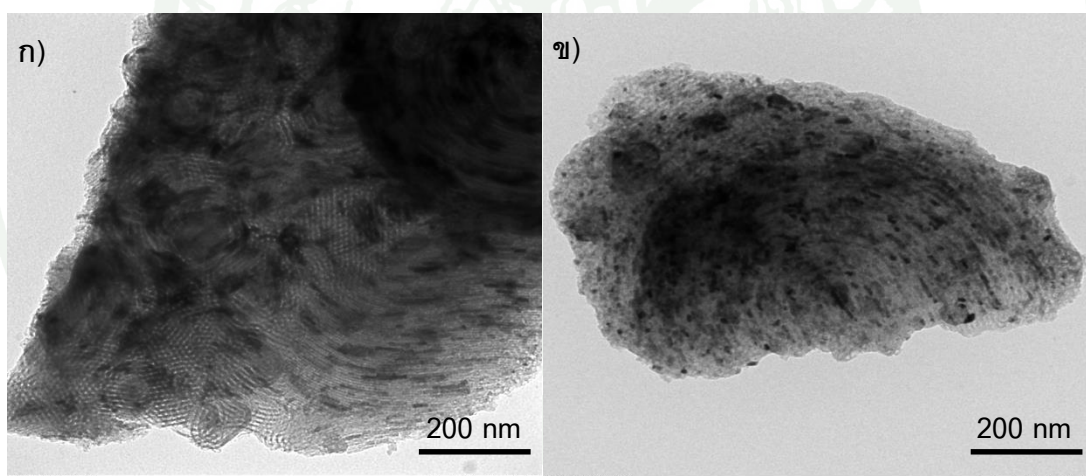
ภาพที่ 17 ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 90 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 18 ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 19 ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 20 ภาพ TEM ของ 10%NiO/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ ก) อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ SBA-15 (NiO/SBA-15) สามารถสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี incipient wetness ทำให้ขนาดอนุภาคที่ผิวของ NiO บนตัวรองรับมีขนาดใหญ่ที่สุด รองลงมาคือวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH และวิธี GAS ตามลำดับ แต่สำหรับขนาดอนุภาค

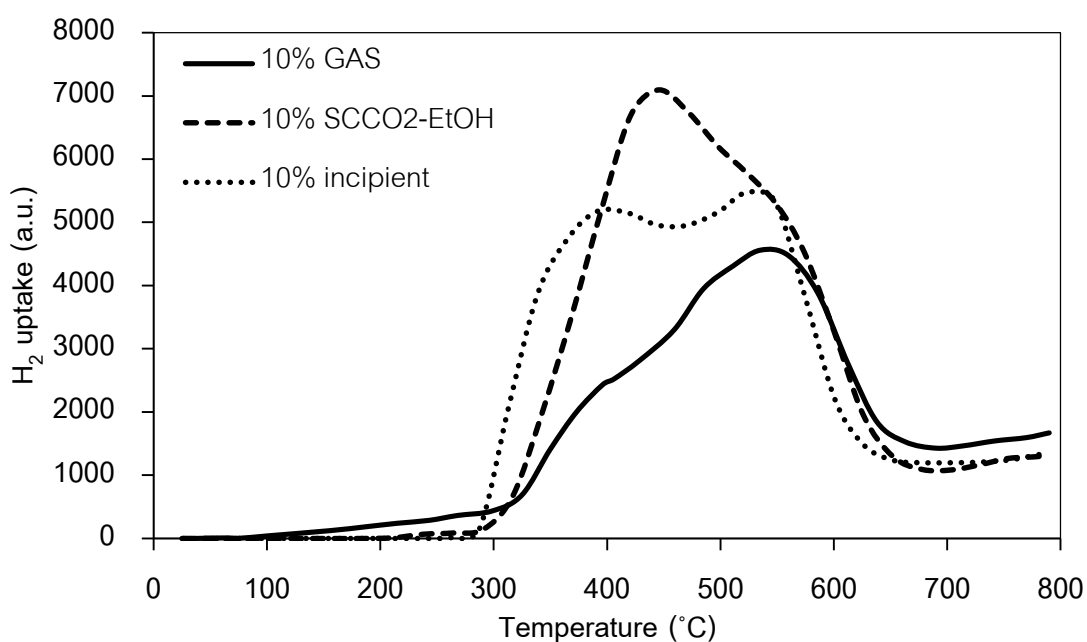
ภายในรูพรุนของ NiO จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธีนั้นให้ขนาดที่เท่ากันคือประมาณ 6 นาโนเมตร ส่วนวิธีที่ทำให้อนุภาคกระจายตัวดีที่สุดคือวิธี GAS รองลงมาคือวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH และวิธี incipient wetness ตามลำดับ โดยวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH การกระจายตัวของอนุภาคขึ้นอยู่กับความดัน กล่าวคือการเพิ่มความดัน ทำให้อนุภาคของ NiO เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับมากขึ้น

ผลของปริมาณโลหะและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์

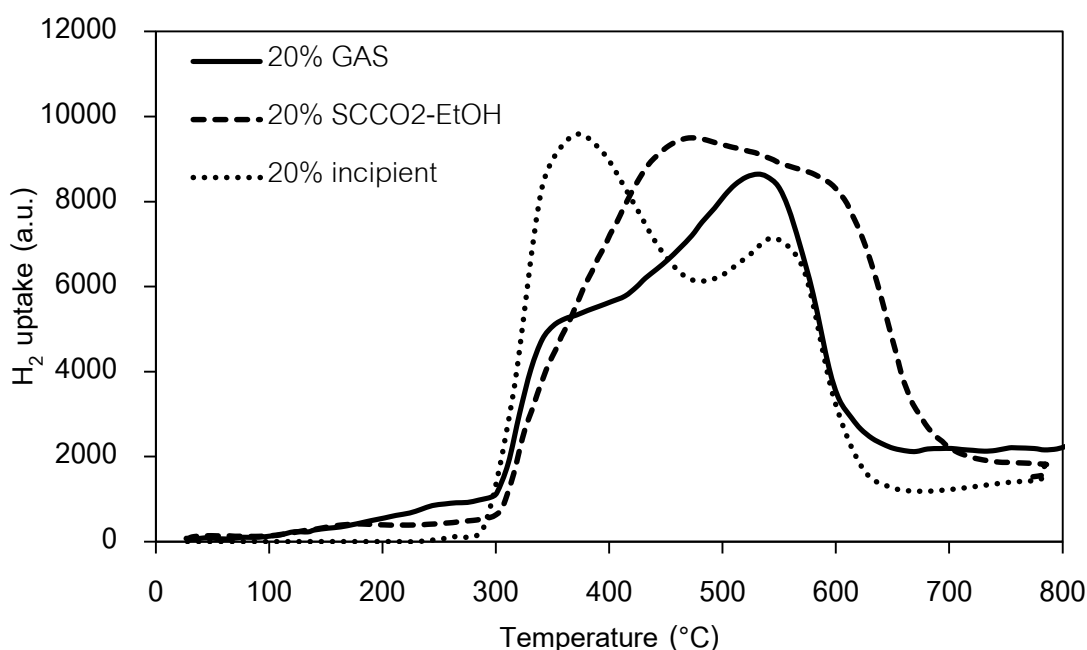
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ โดยใช้เทคนิค Temperature program reduction (TPR) จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับเปลี่ยนปริมาณของโลหะนิกเกิลที่ 10% และ 20% และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 วิธีคือ 1) วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness 2) วิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH (150 บาร์ 35 องศาเซลเซียส) และ 3) วิธี GAS ผลแสดงดังภาพที่ 21-22

จากภาพที่ 21 เป็นพิกัด TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีที่แตกต่างกัน ซึ่งจากพิกัด TPR สามารถอธิบายขนาดและการกระจายตัวของขนาด โดยใช้ข้อมูลจากอุณหภูมิในการรีดิวซ์ ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่สูงที่สุด ส่วน วิธี GAS และ วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกัน และพบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทุกวิธีนั้นมีพีคของอุณหภูมิในการรีดิวซ์เกิดขึ้น 2 พีคด้วยกัน จากงานวิจัยของ Salmones *et al.* (2009) ได้อธิบายว่าการใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูง ขนาดอนุภาคโลหะออกไซด์จะมีขนาดเล็ก และในทางกลับกันการใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำอนุภาคของโลหะออกไซด์จะมีขนาดใหญ่ และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gonçalves *et al.* (2006) ที่พบว่าพิกัด TPR ในการรีดิวซ์ NiO/SiO₂ มีพีคของอุณหภูมิในการรีดิวซ์เกิดขึ้นพีค 2 พีค โดยพีคแรกที่ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำ อนุภาคของโลหะนิกเกิลออกไซด์จะมีขนาดใหญ่ ส่วนพีคที่สองที่ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูง ขนาดของอนุภาคโลหะนิกเกิลออกไซด์จะมีขนาดเล็ก ดังนั้นจากภาพที่ 21 จะเห็นได้ว่าวิธีการเตรียมทั้ง 3 วิธีนั้น มีขนาดของนิกเกิลออกไซด์ทั้งขนาดเล็กและใหญ่ เนื่องจากมีพีคของอุณหภูมิในการรีดิวซ์เกิดขึ้น 2 พีคในช่วงอุณหภูมิประมาณ 390-590 องศาเซลเซียส และสาเหตุที่วิธีเตรียมแบบ SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงนั้น อาจเป็นเพราะอนุภาคโลหะนิกเกิลออกไซด์ส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนและมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS และ วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และเมื่อพิจารณาภาพที่ 22 ซึ่งเป็นพีค TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีที่แตกต่างกัน พบว่าให้ผลเช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 คือวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทุกวิธีทำให้อนุภาคโลหะ निकเกิดออกไซด์มีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ และวิธีการเตรียมแบบ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH เป็นวิธีที่ใช้คุณสมบัติในการรีดิวซ์สูงสุด ซึ่งอาจเป็นเพราะอนุภาคโลหะ निकเกิดออกไซด์มีขนาดเล็กและเข้าไปอยู่ในรูพรุนได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS และ วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะจาก 10% เป็น 20% ช่วงคุณสมบัติในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS และ วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ลดลง จาก 390-570 เป็น 360-520 และ 360-540 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคของโลหะ निकเกิดออกไซด์มีการเกาะรวมกันและมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่สำหรับช่วงคุณสมบัติในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ยังคงใกล้เคียงเดิมคือ 450-590 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอนุภาคโลหะ निकเกิดออกไซด์ส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนและอนุภาคมีขนาดเล็ก



ภาพที่ 21 Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15



ภาพที่ 22 Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ni/SBA-15

จากตารางที่ 5 พบว่าปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิลสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของพีค TPR ที่ปริมาณโลหะ 10% และ 20% จากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ใช้ปริมาณไฮโดรเจนในการรีดิวซ์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness และวิธี GAS ตามลำดับ (พิจารณาที่ปริมาณโลหะเริ่มต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากัน) โดยการใช้ปริมาณไฮโดรเจนในการรีดิวซ์มากนั้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไวต่อการเร่งปฏิกิริยามาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH จึงมีตำแหน่งที่ว่างไวต่อการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness และวิธี GAS ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH อนุภาคของโลหะนิกเกิลออกไซด์ส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนและมีขนาดเล็ก ซึ่งสามารถยืนยันลักษณะการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลออกไซด์ได้จากภาพ TEM

ตารางที่ 5 ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์

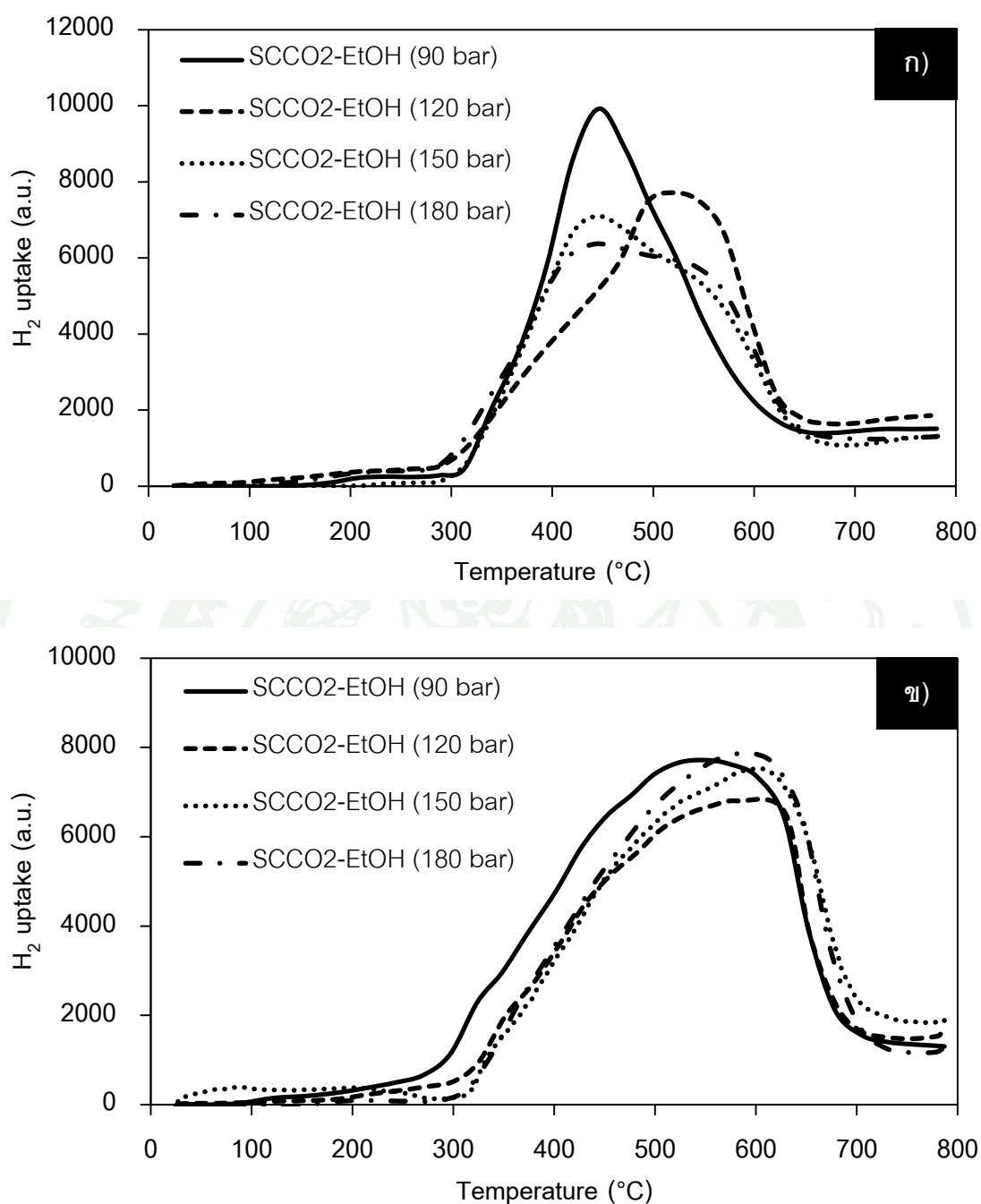
ตัวอย่าง	ปริมาณ H_2 ที่ใช้ไปในปฏิกิริยารีดักชัน	
	mol H_2	mmol g-cat ⁻¹
10% GAS	2.4×10^{-4}	2.38
10% SCCO ₂ -7.33 โมล %EtOH (150 bar 35 °C)	4.6×10^{-4}	4.54
10% incipient	4.2×10^{-4}	4.14
20% GAS	5.9×10^{-4}	5.91
20% SCCO ₂ -7.33 โมล %EtOH (150 bar 35 °C)	8.5×10^{-4}	8.42
20% incipient	6.8×10^{-4}	6.71
กรณี 10% SCCO ₂ -7.33 โมล% EtOH		
90 bar 35°C	5.1×10^{-4}	5.09
90 bar 45°C	7.0×10^{-4}	6.93
120 bar 35°C	4.5×10^{-4}	4.45
120 bar 45°C	5.0×10^{-4}	5.04
150 bar 35°C	4.6×10^{-4}	4.56
150 bar 45°C	5.4×10^{-4}	5.35
180 bar 35°C	4.9×10^{-4}	4.85
180 bar 45°C	6.2×10^{-4}	6.18
กรณี 10% SCCO ₂ -2.5 โมล% EtOH		
120 bar 35°C	4.2×10^{-4}	4.10
120 bar 45°C	4.5×10^{-4}	4.45

ผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ปริมาณโลหะนิกเกิล 10% งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดัน 90-180 บาร์ และอุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส เพื่อเป็นการศึกษาผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 23 ก) และ ข)

ภาพที่ 23 ก) แสดงผลของความดันที่เปลี่ยนแปลงในช่วง 90-180 บาร์ ที่มีต่อขนาดการกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 90 บาร์ มีอุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำที่สุด โดยมีพีคของอุณหภูมิในการรีดิวซ์อยู่เพียงพีคเดียวที่ประมาณ 450 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงว่าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120-180 บาร์นั้น พบว่ามีช่วงอุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกันคือ ประมาณ 450-540 องศาเซลเซียส และมีพีคของอุณหภูมิในการรีดิวซ์อยู่ 2 พีคเหมือนกัน ดังนั้นขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120-180 บาร์ จึงมีทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเพิ่มความดันทำให้ความหนาแน่นของตัวทำละลาย (SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH) เพิ่มขึ้น เป็นผลทำให้ความสามารถในการทำละลายของตัวทำละลายเพิ่มขึ้น อนุภาคของนิกเกิลในเตาจึงสามารถแพร่เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับได้มากขึ้น สำหรับที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 23 ข) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 90-180 บาร์ ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงแทบจะไม่แตกต่างกัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ความหนืดของตัวทำละลายลดลง จึงทำให้นิกเกิลในเตาสามารถแพร่กระจายเข้าไปภายในรูพรุนของตัวรองรับได้มากขึ้น และไม่เกาะรวมตัวกัน และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิที่ความดันคงที่ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง เนื่องจากอุณหภูมิในการรีดิวซ์เพิ่มสูงขึ้นจาก 450-540 เป็น 550-600 องศาเซลเซียส

จากตารางที่ 5 เมื่อพิจารณาผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ สำหรับผลของความดันพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดัน 90 บาร์ มีปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์สูงที่สุด รองลงมาเป็นที่ความดัน 180, 150 และ 120 บาร์ ตามลำดับ ทั้งนี้ อาจเป็นเพราะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันต่ำ (90 bar) ทำให้ตัวทำละลายมีความสามารถในการทำละลายลดลง ดังนั้นการใช้ตัวทำละลายที่มีความสามารถในการทำละลายต่ำในการไหลผ่านระบบในขณะที่ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อาจทำให้ปริมาณนิเกิลในเตรทหลุดออกจากระบบน้อย เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดันสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 90 บาร์ จึงมีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด ส่วนสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 บาร์ มีปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 150 และ 120 บาร์ นั้น อาจเป็นเพราะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันสูง ทำให้ตัวทำละลายมีความสามารถในการทำละลายสูง อนุภาคของนิเกิลในเตรทจึงสามารถแพร่เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับได้มากขึ้นและมีขนาดเล็ก จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 บาร์ มีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากที่ความดัน 150 และ 120 บาร์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถยืนยันลักษณะการกระจายตัวของโลหะนิเกิลออกไซด์ได้จากภาพ TEM และสำหรับผลของอุณหภูมิ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ อาจเป็นเพราะการเพิ่มอุณหภูมิในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวทำละลายมีความหนืดลดลง อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงสามารถแพร่กระจายตัวเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้ดีและมีขนาดเล็กลง เป็นผลทำให้มีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น



ภาพที่ 23 Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมที่ความดัน 90-180 บาร์ ที่อุณหภูมิ ก) 35 องศาเซลเซียส ข) 45 องศาเซลเซียส

ผลของปริมาณตัวทำละลายร่วมที่มีต่อขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์

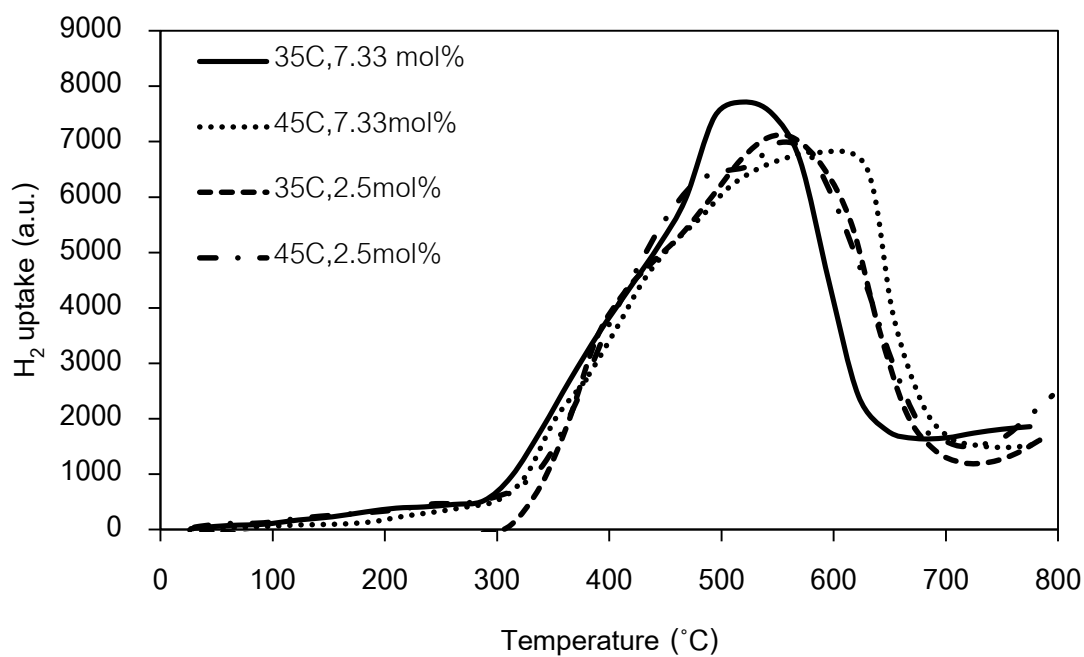
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายร่วม (EtOH) ที่มีต่อขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ โดยทำการศึกษาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายร่วมจาก 7.33 โมล% เป็น 2.5 โมล% ผลแสดงดังภาพที่ 24

จากภาพที่ 24 เมื่อปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายร่วมจาก 7.33 โมล% เป็น 2.5 โมล% ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วม 7.33 โมล% ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ (450-540 องศาเซลเซียส) ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วม 2.5 โมล% (470-560 องศาเซลเซียส) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการใช้อุณหภูมิต่ำในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (35 องศาเซลเซียส) ทำให้ตัวทำละลายมีความหนืดมากขึ้นเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และการใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่สูง (7.33 โมล%) ก็จะทำให้ตัวทำละลายมีขั้วสูงขึ้นด้วย อนุภาคของนิกเกิลในเตตระทังสเตนจะละลายอยู่ในตัวทำละลายได้มากขึ้น ดังนั้นการที่ตัวทำละลายมีความหนืดสูงจึงอาจทำให้อนุภาคนิกเกิลในเตตระทังสเตนเกิดการเกาะรวมตัวกันและมีขนาดใหญ่ขึ้น สำหรับที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วม 7.33 โมล% ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ (600 องศาเซลเซียส) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วม 2.5 โมล% (470-560 องศาเซลเซียส) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวทำละลายมีความหนืดต่ำลงและการใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่สูง (7.33 โมล%) ก็จะทำให้อนุภาคของนิกเกิลในเตตระทังสเตนละลายอยู่ในตัวทำละลายได้เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นจากการที่ตัวทำละลายมีความหนืดต่ำจึงทำให้ตัวทำละลายมีสภาพการแพร่เพิ่มสูงขึ้น อนุภาคนิกเกิลในเตตระทังสเตนจึงสามารถแพร่กระจายเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับได้มากขึ้นและมีขนาดเล็กลง อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมทั้งที่ 7.33 โมล% และ 2.5 โมล% ทำให้ขนาดของอนุภาคโลหะนิกเกิลออกไซด์มีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่

เมื่อพิจารณาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ 2.5 โมล% EtOH ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส พบว่ามีการใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่ใกล้เคียงกัน และมีพีคของอุณหภูมิในการรีดิวซ์

เกิดขึ้น 2 พีก ดังนั้นขนาดของอนุภาคโลหะ निकเกิลออกไซด์มีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการใช้ปริมาณ EtOH น้อย ทำให้ไม่สามารถเห็นความแตกต่างของขนาดอนุภาคโลหะ निकเกิลออกไซด์และการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ถึงแม้ว่าตัวทำละลายมีความหนืดลดลง เมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก็คตาม แต่สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ 7.33 โมล% EtOH ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ดังนั้นอนุภาคของ निकเกิลออกไซด์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียสจึงมีขนาดเล็กลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้ตัวทำละลายมีความหนืดลดลง ทำให้ निकเกิลในเตาสามารถแพร่กระจายเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับได้มากขึ้น และไม่เกาะรวมตัวกัน

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณตัวทำละลายร่วมที่มีต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ จากตารางที่ 5 พบว่าปริมาณการใช้ไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ลดลง เมื่อปริมาณตัวทำละลายร่วมลดลง ดังนั้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมต่ำนั้น มีตำแหน่งที่ว่างไว้ต่อการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมสูง



ภาพที่ 24 Temperature program reduction (TPR) peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวี่ $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายรวมที่ 7.33 โมล% และ 2.5 โมล%

การทดสอบปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

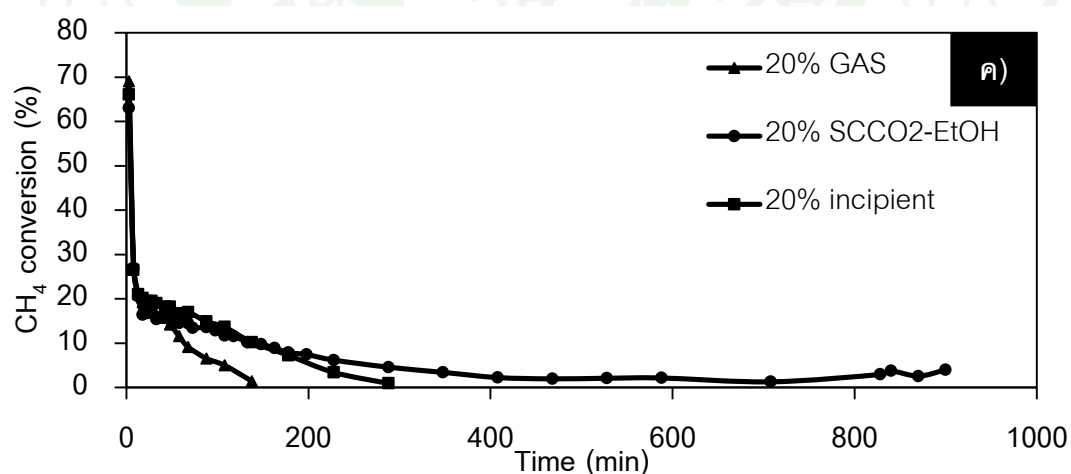
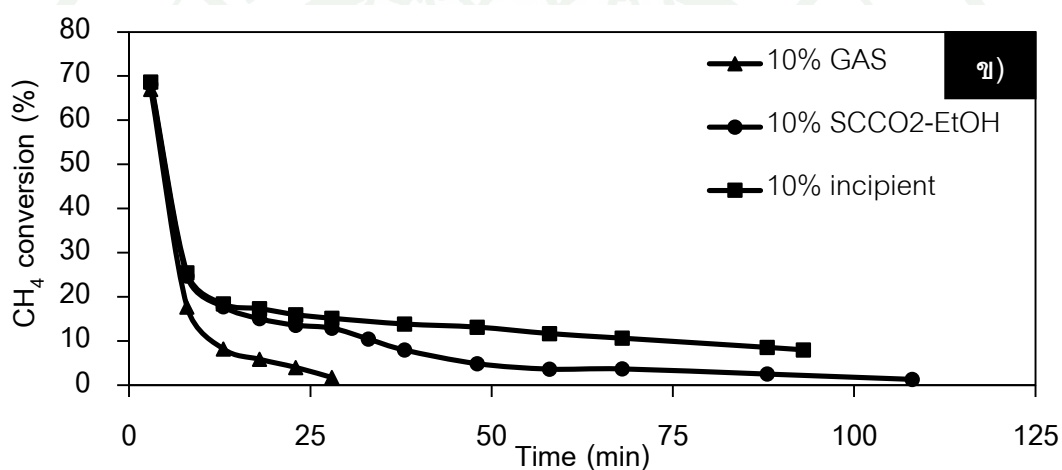
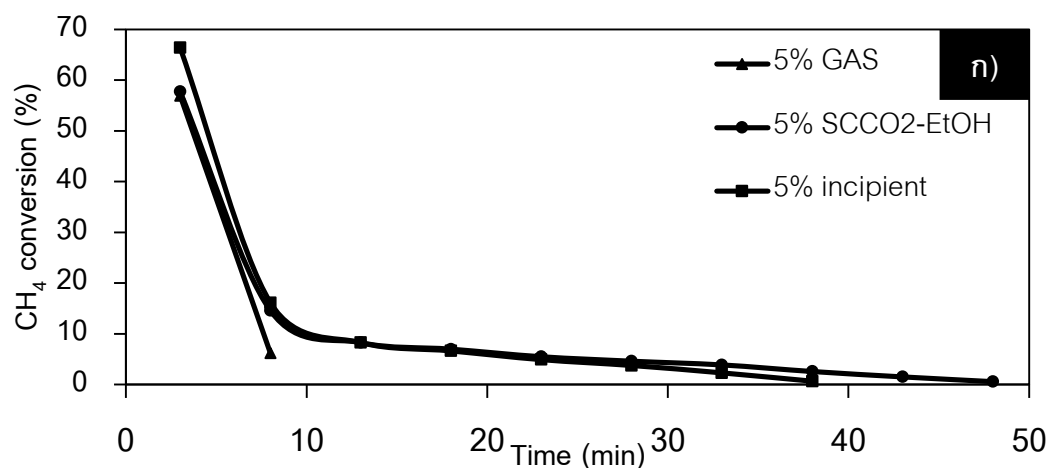
ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีต่าง ๆ มาทำการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ โดยมีอัตราส่วนการไหลของไนโตรเจนต่อมีเทนคือ 4 ต่อ 1 โดยทำการทดสอบปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณของโลหะ निकเกิดจาก 5%, 10% และ 20% และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธีคือ 1) วิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness 2) วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH (150 บาร์ 35 องศาเซลเซียส) และ 3) วิธี GAS และวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิด (H_2) กับสารตั้งต้นที่ใช้ไป (CH_4) ด้วยเทคนิค Gas Chromatography (GC) ผลแสดงดังภาพที่ 25

จากภาพที่ 25 ก) เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness กับวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงต้นดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH เล็กน้อย แต่มีอายุการใช้งานที่สั้นกว่า ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH อนุภาคโลหะส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุน เมื่อนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนที่เกิดขึ้นจะปิดกั้นรูพรุน ซึ่งเป็นผลทำให้ก๊าซมีเทนสามารถเข้าไปดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้เพียงบางส่วน จึงทำให้ค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของคุณสมบัติทางกายภาพและงานวิจัยของ Amin *et al.* (2011) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงและมีอายุการใช้งานที่สั้นที่สุด และเมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 และ 20%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี ผลแสดงดังภาพที่ 25 ข) และ ค) ตามลำดับ พบว่าให้ผลเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Ni/SBA-15 กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุบแบบ incipient wetness มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงต้นดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH แต่มีอายุการใช้งานที่สั้นกว่า ส่วนตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค่ำที่สุดและมีอายุการใช้งานที่สั้นที่สุด โดยสาเหตุที่ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ในช่วงต้นนั้น อาจเป็นเพราะอนุภาคของโลหะนิกเกิลมีขนาดแตกต่างกัน ซึ่งผู้วิจัยได้ยกตัวอย่างผลของขนาดอนุภาคโลหะนิกเกิลจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอนุภาคโลหะนิกเกิลที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ส่วนใหญ่อยู่ที่ผิวและมีขนาดที่ใหญ่คือประมาณ 20-80 นาโนเมตร และใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่มีขนาดประมาณ 20-60 นาโนเมตร จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Takenaka *et al.* (2003) ที่รายงานว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา 40%Ni/SiO₂ มีขนาดเหมาะสมอยู่ในช่วง 60-100 นาโนเมตร ที่ทำให้ได้ปริมาณคาร์บอนสูงที่สุด และจากผลการวิเคราะห์ TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH มีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness จึงเป็นผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Krzyżyński and Kozłowski (2008) ที่รายงานว่า การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวของตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาและการเพิ่มขึ้นของปริมาตรรูพรุน จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค่ำที่สุดและมีอายุการใช้งานที่สั้นที่สุด ทั้งนี้ อาจเป็นเพราะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี GAS นั้นทำให้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าที่ควรจะเป็น จึงเป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค่ำและมีอายุการใช้งานที่สั้น และเมื่อพิจารณาอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณโลหะต่าง ๆ พบว่าเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้น อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพิ่มขึ้นด้วย

จากการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงต้นดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH แต่มีอายุการใช้งานที่สั้นกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค่ำที่สุดและมีอายุการใช้งานที่สั้นที่สุด และเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้น อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพิ่มขึ้นด้วย



ภาพที่ 25 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทน จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี โดยที่
ปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะนิกเกิล ก) 5%Ni/SBA-15 ข) 10%Ni/SBA-15
ค) 20%Ni/SBA-15

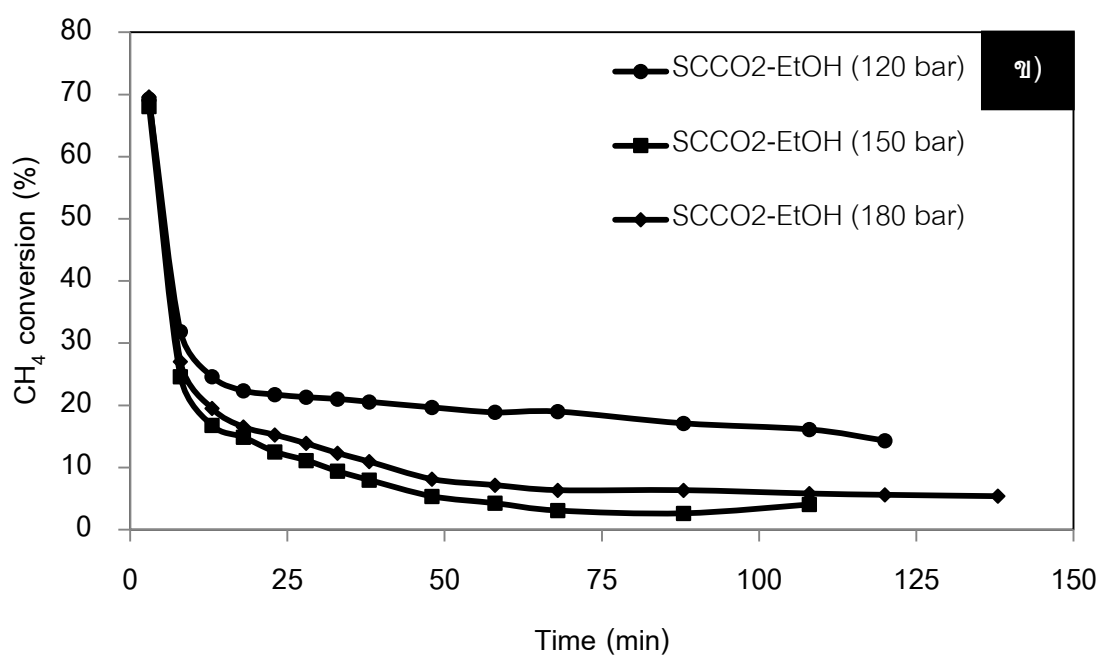
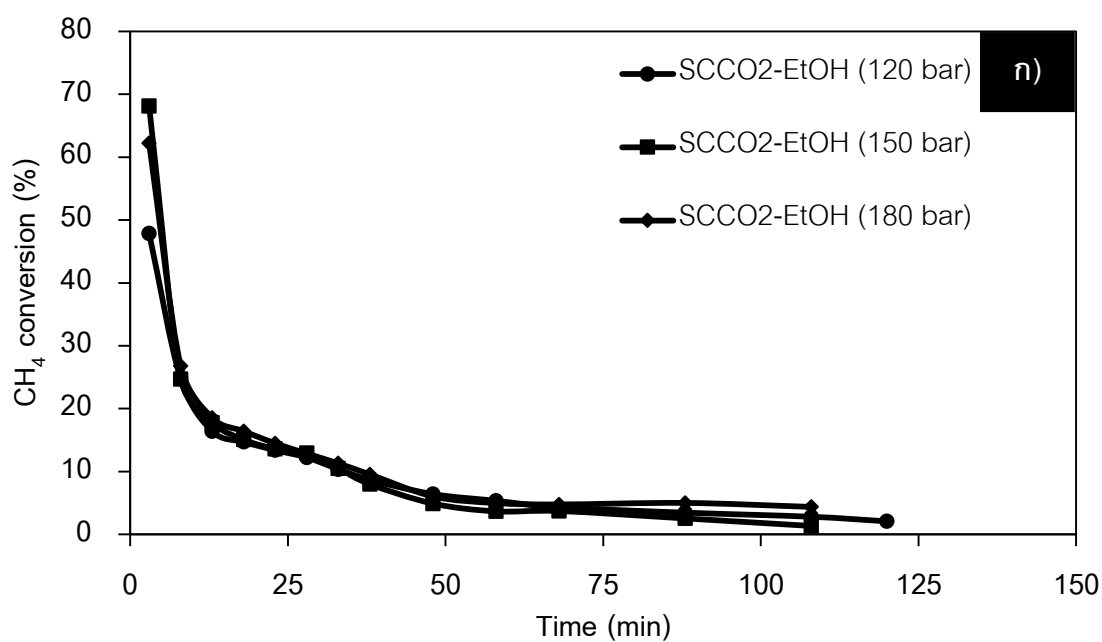
ผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ด้วยวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120-180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ด้วยเทคนิค TEM และ TPR พบว่าความดันส่งผลต่อการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ ส่วนอุณหภูมิส่งผลต่อขนาดของโลหะนิกเกิล ดังนั้นจากลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันนี้ ผู้วิจัยจึงนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน และนำมาเปรียบเทียบกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness โดยผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 26 และผลการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากทั้ง 2 วิธีแสดงดังภาพที่ 27

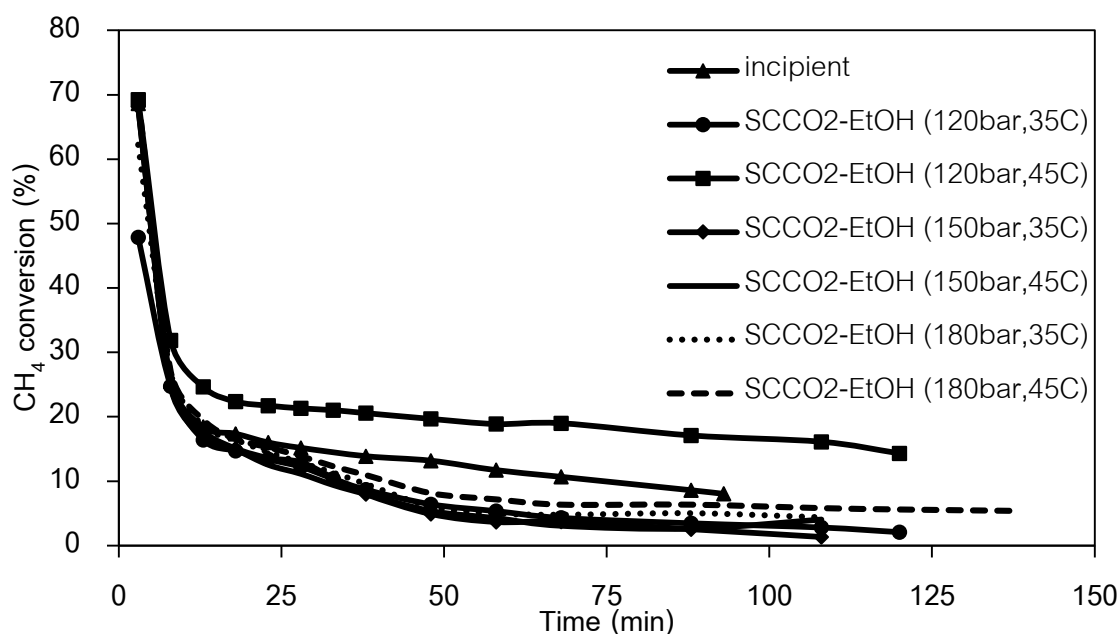
จากภาพที่ 26 ก) พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงความดันที่ 120-180 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ไม่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีค่าร้อยละการแปลงผันของมีเทนใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 26 ข) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าที่ความดัน 180 และ 150 บาร์ ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อนุภาคของโลหะนิกเกิลมีอยู่ทั้งที่ผิวและภายในรูพรุนของตัวรองรับ ซึ่งขนาดอนุภาคมีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ เมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยา จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าที่ความดัน 180 และ 150 บาร์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 และ 150 บาร์ อนุภาคของโลหะนิกเกิลส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับ และการที่อนุภาคส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนนั้น เมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะปิดปกคลุมรูพรุน ซึ่งเป็นผลทำให้ก๊าซมีเทนสามารถเข้าไปดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้เพียงบางส่วน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 และ 150 บาร์ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ ส่วนสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 บาร์ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าที่เตรียมที่ความดัน 150 บาร์นั้น อาจเป็นเพราะการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 บาร์ ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 150 บาร์ ถึงแม้จะมีขนาดของอนุภาคโลหะนิกเกิลที่ใกล้เคียงกัน จึงทำให้มีค่าความสามารถใน

การเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า ซึ่งยืนยันลักษณะการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคโลหะนิกเกิลได้จากภาพ TEM และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิ ดังภาพที่ 27 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ทำให้ความหนืดของตัวทำละลาย (SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH) ลดลง อนุภาคของโลหะนิกเกิลจึงกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียสสูงกว่า

จากภาพที่ 27 เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120-180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส กับวิธีจุ่มแบบ incipient wetness พบว่ามีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มแบบ incipient wetness ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอนุภาคของโลหะนิกเกิลที่เตรียมจากที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส มีการกระจายตัวได้ดีทั้งที่ผิวและภายในรูพรุนของตัวรองรับ และขนาดอนุภาคโลหะมีทั้งเล็กและใหญ่ ดังนั้นเมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาจึงทำให้ก๊าซมีเทนดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีทั้งภายนอกและภายในรูพรุน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มแบบ incipient wetness อนุภาคของโลหะนิกเกิลส่วนใหญ่อยู่ที่ผิวและมีขนาดใหญ่ เนื่องจากอนุภาคเกิดการเกาะรวมตัวกัน ดังนั้นเมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาจึงทำให้ก๊าซมีเทนเกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ผิวเป็นส่วนใหญ่ คาร์บอนที่เกิดขึ้นจะปิดปกคลุมรูพรุน ซึ่งเป็นผลทำให้ก๊าซมีเทนสามารถเข้าไปดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ภายในรูพรุนได้เพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงเป็นผลทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มแบบ incipient wetness ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่สภาวะที่เหลือ พบว่ามีค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะปริมาณของโลหะนิกเกิลส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนและมีขนาดใกล้เคียงกัน แต่มีลักษณะการกระจายตัวที่แตกต่างกัน จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันเล็กน้อย โดยถ้าการกระจายตัวของโลหะดีก็ จะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 26 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของ 10%Ni/SBA-15 จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH โดยปรับเปลี่ยนความดัน 120-180 บาร์ ที่อุณหภูมิ ก) 35 องศาเซลเซียส ข) 45 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 27 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของ 10%Ni/SBA-15 จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH โดยปรับเปลี่ยนความดัน 120-180 บาร์ ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness

จากการศึกษาผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด รองลงมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 และ 150 บาร์ ตามลำดับ (โดยผู้วิจัยได้ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส 2 ครั้ง เพื่อยืนยันว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ 35 องศาเซลเซียส ที่ปรับเปลี่ยนความดันที่ 120-180 บาร์นั้น มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน นอกจากนี้พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าที่เตรียมที่ 35 องศาเซลเซียส ส่วนการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120-180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness สามารถสรุปได้ว่า

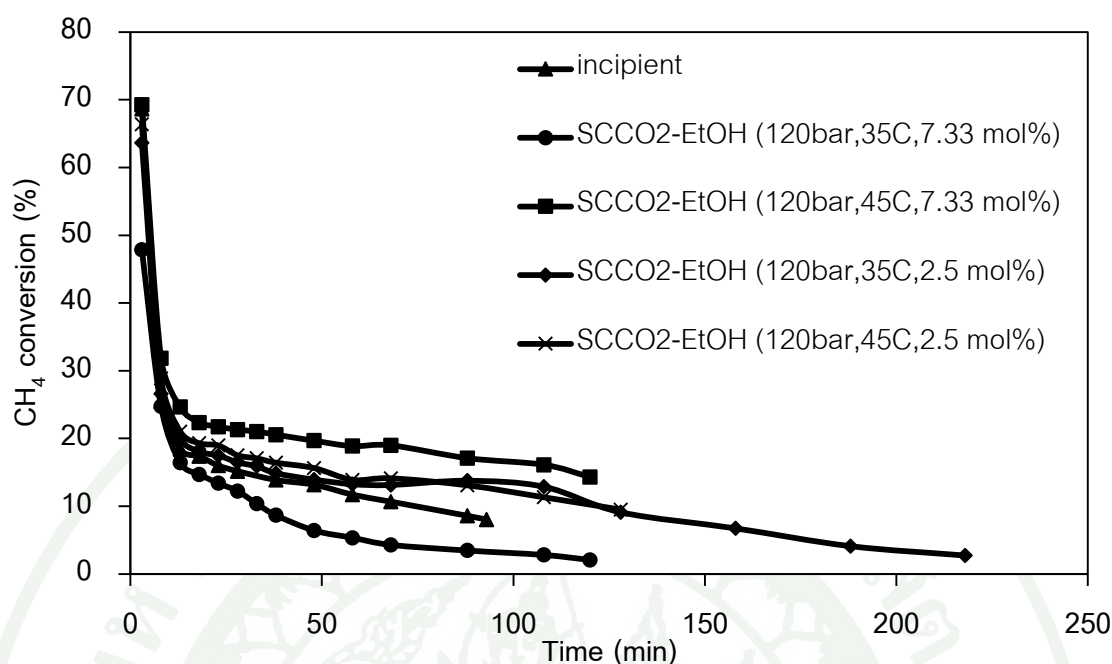
มีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่สภาวะอื่นทุกตัว ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมีขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของโลหะที่เหมาะสมที่สุด

ผลของปริมาณตัวทำละลายร่วมที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายร่วม (EtOH) ที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายร่วมจาก 7.33 โมล% เป็น 2.5 โมล% และทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ผลแสดงดังภาพที่ 28

จากภาพที่ 28 พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเรียงลำดับจากมากสุดไปน้อยสุดได้ดังนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส > ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -2.5 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส > ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -2.5 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส > ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness > ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ใช้ปริมาณ EtOH ที่สูง ทำให้ความเข้มข้นของตัวทำละลาย (SCCO_2 -EtOH) เพิ่มสูงขึ้น จึงทำให้ตัวทำละลายสามารถละลายเกลือโลหะนิกเกิลได้ดี และการที่ใช้อุณหภูมิที่สูงก็ทำให้ความหนืดของตัวทำละลายลดลง จึงทำให้เกลือโลหะแพร่ได้ดีทั้งที่ผิวและภายในรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาจึงทำให้ก๊าซมีเทนดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีทั้งภายนอกและภายในรูพรุน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก 2.5 โมล% EtOH มีค่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการใช้ปริมาณ EtOH ลดลง

ทำให้ความมีขี้ของตัวทำละลาย ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$) ลดลงด้วย จึงเป็นผลทำให้ตัวทำละลายสามารถละลายเกลือโลหะนิกเกิลได้ลดลง นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ทำให้ความหนืดของตัวทำละลายลดต่ำลง และต่ำกว่าที่เตรียมที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส จึงทำให้การแพร่ของเกลือโลหะสามารถแพร่ได้ดีทั้งที่ผิวและภายในรูพรุนของตัวรองรับ และดีกว่าที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ส่วนสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำที่สุด อาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ ใช้อุณหภูมิที่ต่ำในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่ามีปริมาณของตัวทำละลายรวมที่มากก็ตาม โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำนั้น ทำให้ความหนืดของตัวทำละลายเพิ่มสูงขึ้น เกลือโลหะจึงมีการแพร่ไปยังที่ผิวและภายในรูพรุนของตัวรองรับได้ไม่สม่ำเสมอ โดยปริมาณอนุภาคโลหะส่วนใหญ่อยู่ที่ผิวของตัวรองรับและมีขนาดค่อนข้างใหญ่ แต่ก็ยังมีขนาดเล็กกว่าและมีปริมาณของโลหะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส มีปริมาณอนุภาคของโลหะภายในรูพรุนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบปฏิกิริยา คาร์บอนที่เกิดขึ้นจะปิดปกคลุมรูพรุน ซึ่งเป็นผลทำให้ก๊าซมีเทนไม่สามารถเข้าไปดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จึงทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness



ภาพที่ 28 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของ 10%Ni/SBA-15 จากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธี SCCO₂-EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ 7.33 โมล% และ 2.5 โมล% และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness

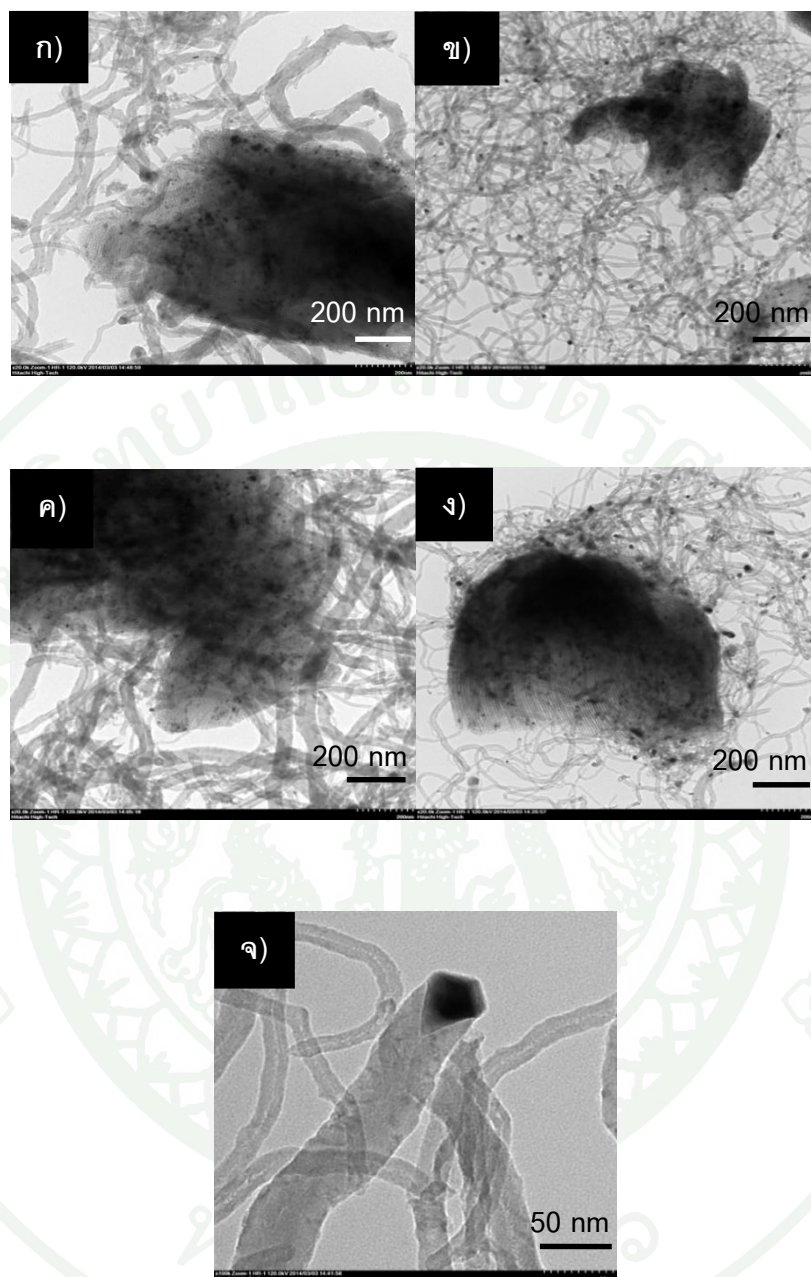
ลักษณะของคาร์บอนที่เกิดขึ้น

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะของคาร์บอนหรือโค้กที่เกิดขึ้นระหว่างการทดสอบปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีทั้ง 3 วิธีที่แตกต่างกัน โดยวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) และเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) โดยศึกษาลักษณะโค้กที่เกิดขึ้น จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบปฏิกิริยาผลแสดงดังภาพ TEM ที่ 29 และภาพ SEM ที่ 30

จากภาพที่ 29 ก)-ง) พบว่าลักษณะของคาร์บอนที่เกิดขึ้นหลังผ่านการทดสอบปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness (ภาพที่ 29 ก)) วิธี GAS (ภาพที่ 29 ข)) และวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH (ภาพที่ 29 ค) และ ง)) โดยภาพที่ 29 ค) และ ง) เป็นลักษณะของคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

มีลักษณะเป็นท่อนกลวงเหมือนกันหมด และจากภาพคาร์บอนที่เกิดขึ้นมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 10-80 นาโนเมตร ตามขนาดของอนุภาคของโลหะนิกเกิล โดยอนุภาคของโลหะนิกเกิลที่อยู่ปลายของเส้นใยคาร์บอนและมีรูปร่างเป็นเหมือนลูกแพร์ (Pear-shaped) แสดงดังภาพที่ 28 จ) โดยรูปร่างของโลหะนิกเกิลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Takenaka *et al.* (2003) ที่พบว่าโลหะนิกเกิลมีรูปร่างเป็นเหมือนลูกแพร์ เมื่อทำการศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากตัวเร่งปฏิกิริยา 40%Ni/SiO₂

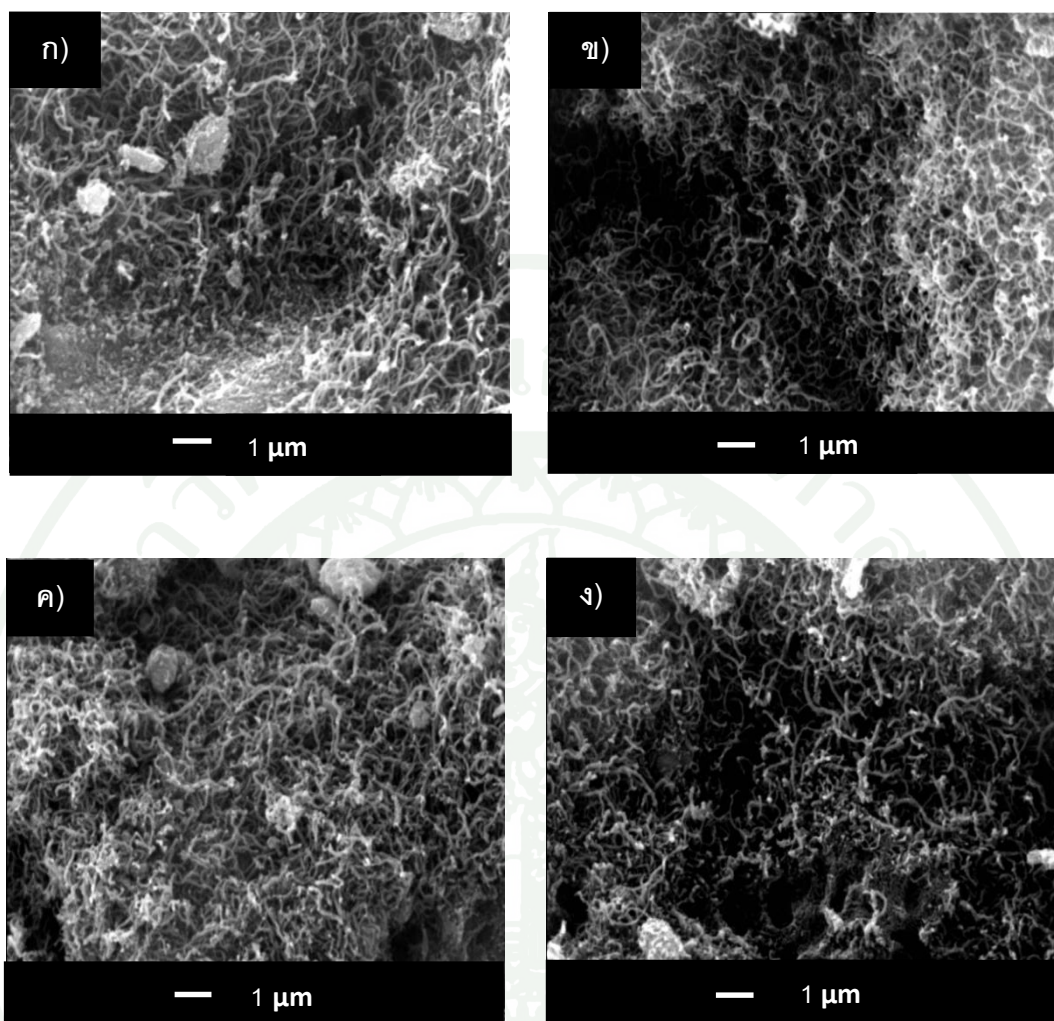
นอกจากนั้นแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะเหลือภายในรูพรุน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะคาร์บอนที่เกิดขึ้นปกคลุมรูพรุนเป็นผลทำให้ก๊าซมีเทนไม่สามารถแพร่เข้าไปดูดซับบนตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กยังคงอยู่เหลือภายในรูพรุน และเมื่อพิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังทดสอบปฏิกิริยา พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธี GAS ก่อนทดสอบปฏิกิริยามีปริมาณที่น้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH แต่หลังทดสอบปฏิกิริยาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี GAS ก็ยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กเหลืออยู่ภายในรูพรุน ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะคงเหลืออยู่หรือถูกใช้ไปเพียงบางส่วน ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีขนาดที่เหมาะสมคือไม่เล็กเกินไปและใหญ่เกินไป สำหรับนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน โดยจากงานวิจัยของ Takenaka *et al.* (2003) ได้รายงานว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 60-100 นาโนเมตร โดยงานวิจัยนี้พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี GAS วิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH และวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness มีขนาดอนุภาคโลหะที่อยู่ผิวอยู่ในช่วง 10-30, 20-60 และ 20-80 นาโนเมตร ตามลำดับ และอนุภาคที่อยู่ภายในรูพรุนมีขนาดประมาณ 6 นาโนเมตร



ภาพที่ 29 ภาพ TEM แสดงลักษณะของคาร์บอนที่เกิดขึ้นหลังผ่านการทดสอบปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจาก ก) วิธีจุ่มแบบ incipient wetness ข) วิธี GAS ค)-ง)วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และ 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จ) รูปร่างของโลหะนิกเกิล

จากภาพที่ 30 ก) พบว่าลักษณะคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness มีลักษณะเป็นเส้นใยและอนุภาคของโลหะจะอยู่ที่ตำแหน่งปลายสุดของเส้นใยคาร์บอน

จากภาพที่ 30 ข)-ง) พบว่าลักษณะคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH (150 บาร์ 35 องศาเซลเซียส) โดยปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะนิกเกิลเป็น 5%, 10% และ 20% มีลักษณะเป็นเส้นใยเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยของคาร์บอนมีทั้งแคบและกว้างตามขนาดของโลหะ โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยคาร์บอนจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของโลหะเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเพิ่มปริมาณของโลหะทำให้อนุภาคของโลหะบางส่วนมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล TPR

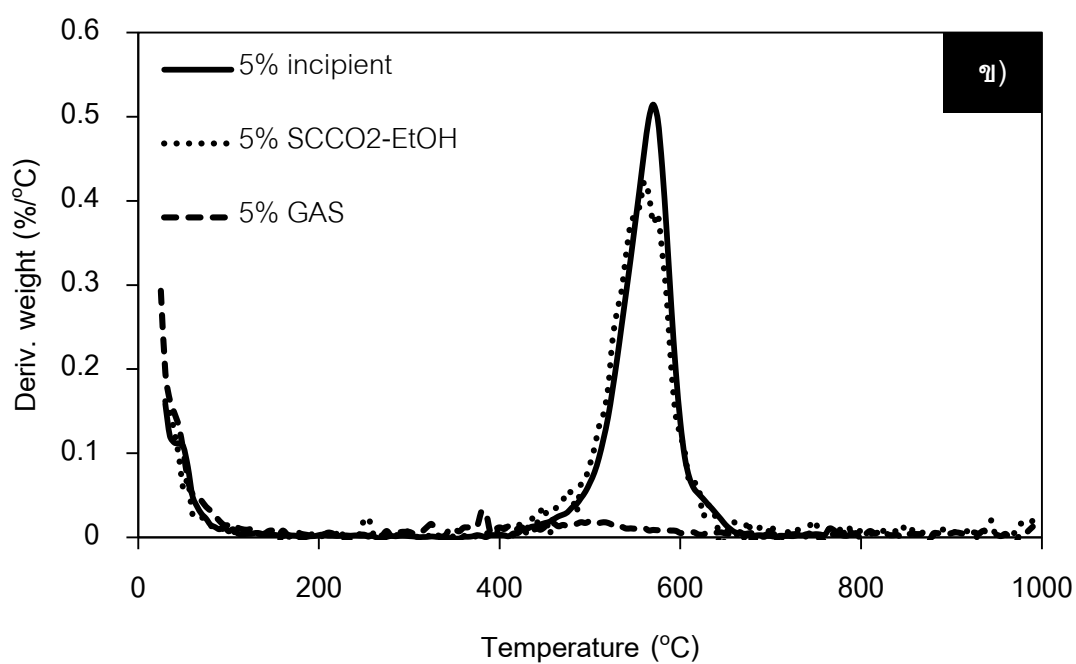
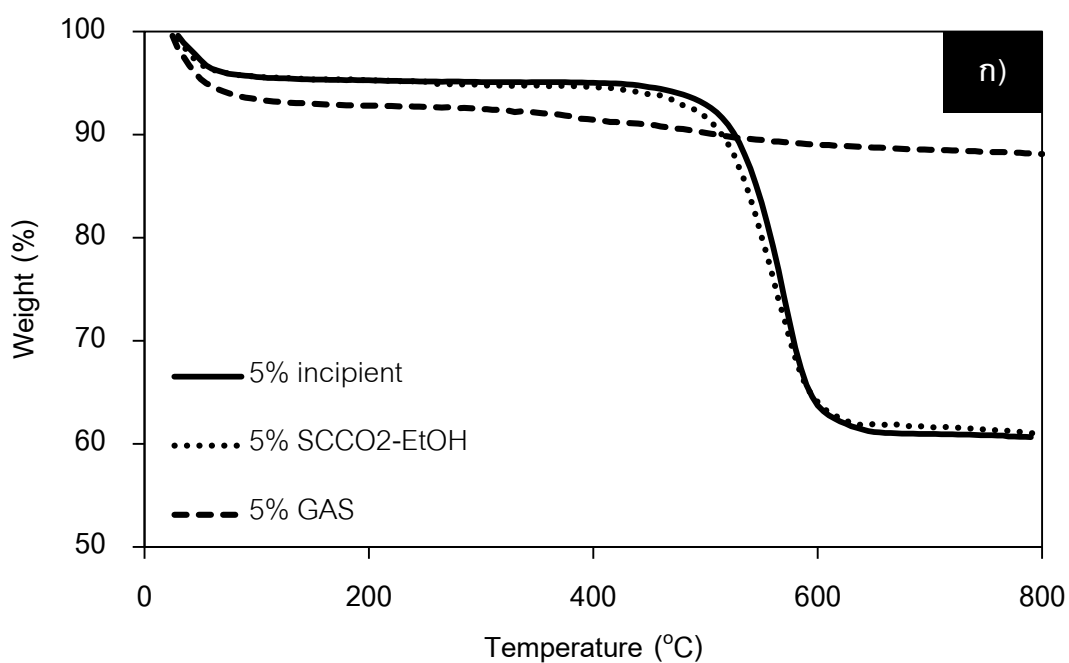


ภาพที่ 30 ภาพ SEM แสดงเส้นใยคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก ก) วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness (10% Ni/SBA-15) ข)-ง) วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส 5%, 10% และ 20%Ni/SBA-15 ตามลำดับ

ปริมาณและชนิดของคาร์บอน

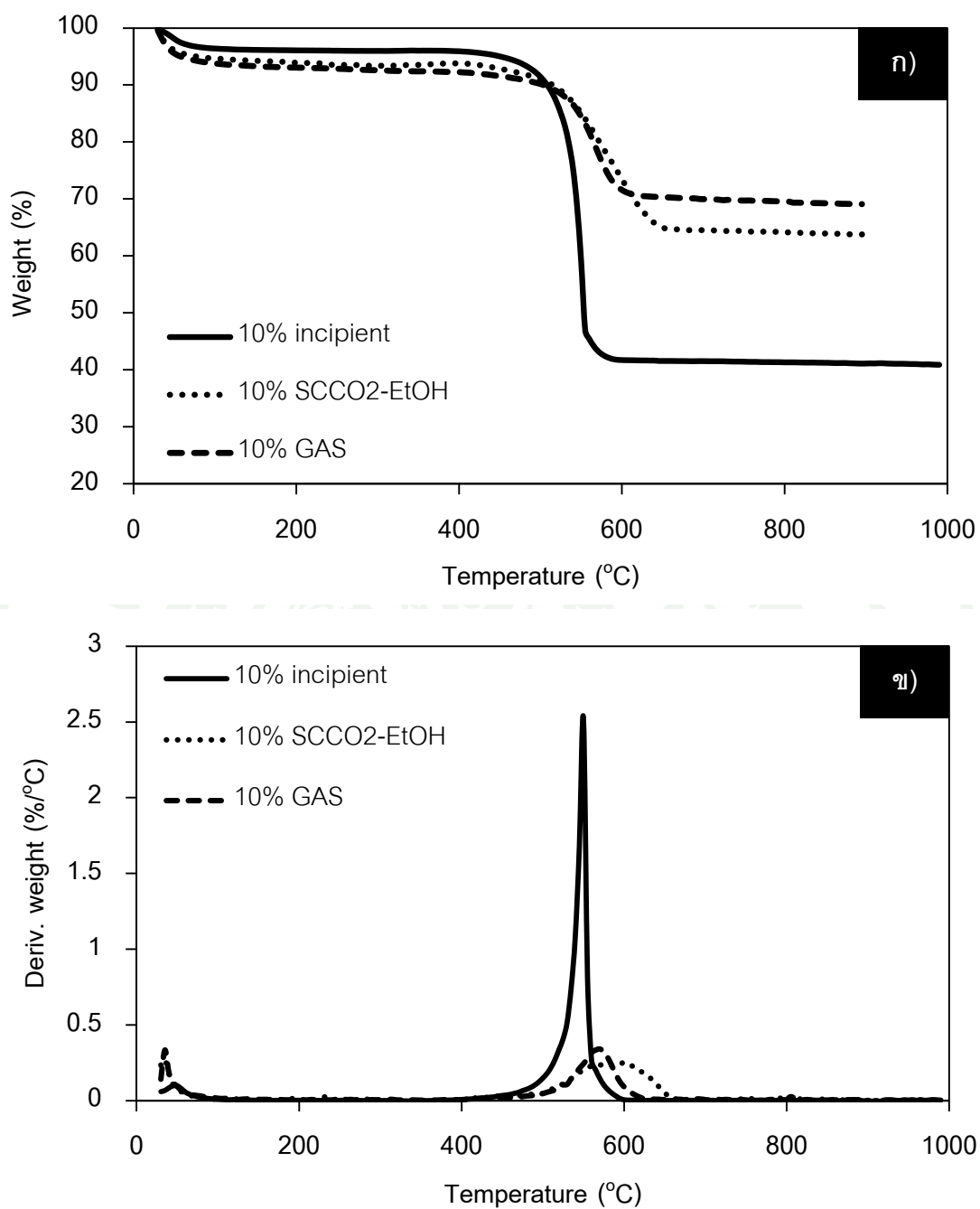
ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน มีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ คาร์บอนและไฮโดรเจน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และ Differential thermal analysis (DTA) ซึ่งผลการวิเคราะห์ปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้นหลังจากนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 31-33 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาศึกษาปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้น คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณของโลหะนิกเกิลจาก 5%, 10% และ 20% และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 วิธีคือ 1) วิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness 2) วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH (150 บาร์ 35 องศาเซลเซียส) และ 3) วิธี GAS

จากภาพที่ 31 ก) และ ข) เป็นพีค TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน พบว่าการสลายตัวของคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ 430-650 องศาเซลเซียส จากงานวิจัยของ Donphai *et al.* (2014) และ Hu *et al.* (2003) รายงานว่าช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของคาร์บอนที่ 430-650 องศาเซลเซียส คาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์บอนชนิดท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่ไม่เสถียร (Less-stable SWCNTs) สำหรับวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH การสลายตัวของคาร์บอนเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ 430-580 และ 580-650 องศาเซลเซียส จากงานวิจัยของ Ghosh *et al.* (2008) และ Kumar *et al.* (2007) รายงานว่าช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของคาร์บอนที่ 550-650 องศาเซลเซียส คาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์บอนชนิดเส้นใยนาโนคาร์บอน (CNFs) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH มีคาร์บอนเกิดขึ้น 2 ชนิดคือ Less-stable SWCNTs และ CNFs นอกจากนั้นแล้วพบว่าปริมาณร้อยละของคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากวิธีการเตรียมจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH นั้นมีค่าเท่ากับ 33.7% และ 32.4% ตามลำดับ และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS พบว่ามีช่วงการสลายตัวของอุณหภูมิอยู่ที่ 430-550 องศาเซลเซียส ดังนั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นคือ Less-stable SWCNTs แต่มีการสลายตัวของคาร์บอนน้อยมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่น้อย และปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นยังสอดคล้องกับร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทน



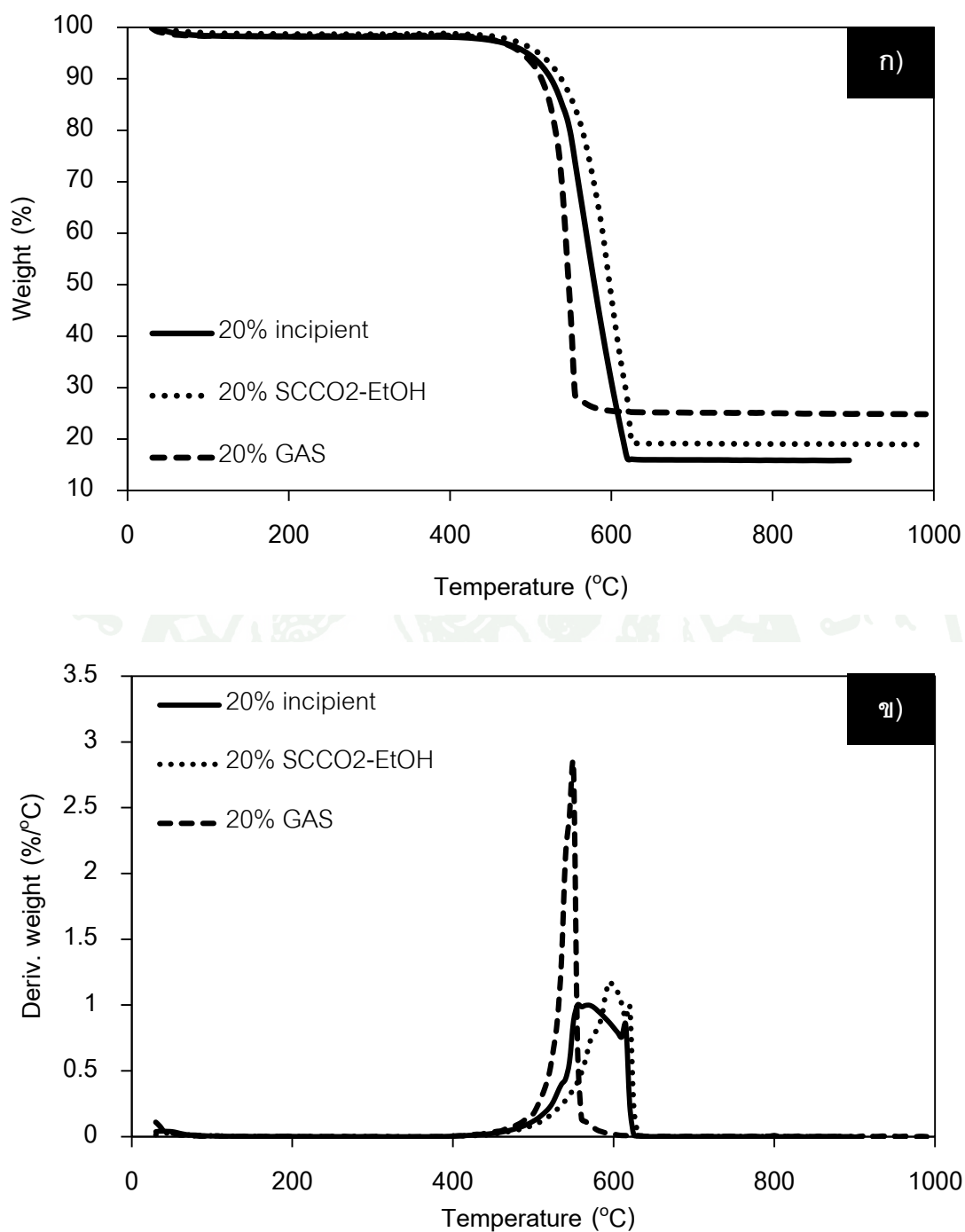
ภาพที่ 31 ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Ni/SBA-15 จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี

จากภาพที่ 32 ก) และ ข) เป็นพีค TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน พบว่าการสลายตัวของคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และวิธี GAS เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 430-600 องศาเซลเซียส และ 480-620 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังนั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากทั้ง 2 วิธีคือ Less-stable SWCNTs แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH คาร์บอนเกิดการสลายตัวใน 3 ช่วงอุณหภูมิ คือ 380-480, 480-560 และ 560-650 องศาเซลเซียส จากงานวิจัยของ Hu *et al.* (2003) รายงานว่าช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของคาร์บอนที่ 380-430 องศาเซลเซียส คาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (Amorphous carbon) ดังนั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นมี 3 ชนิดคือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs นอกจากนั้นแล้วพบว่าปริมาณร้อยละของคาร์บอนทั้งหมดที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ 53.8%, 26.9% และ 19.3% จากวิธีการเตรียมจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH และ วิธี GAS ตามลำดับ



ภาพที่ 32 ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี

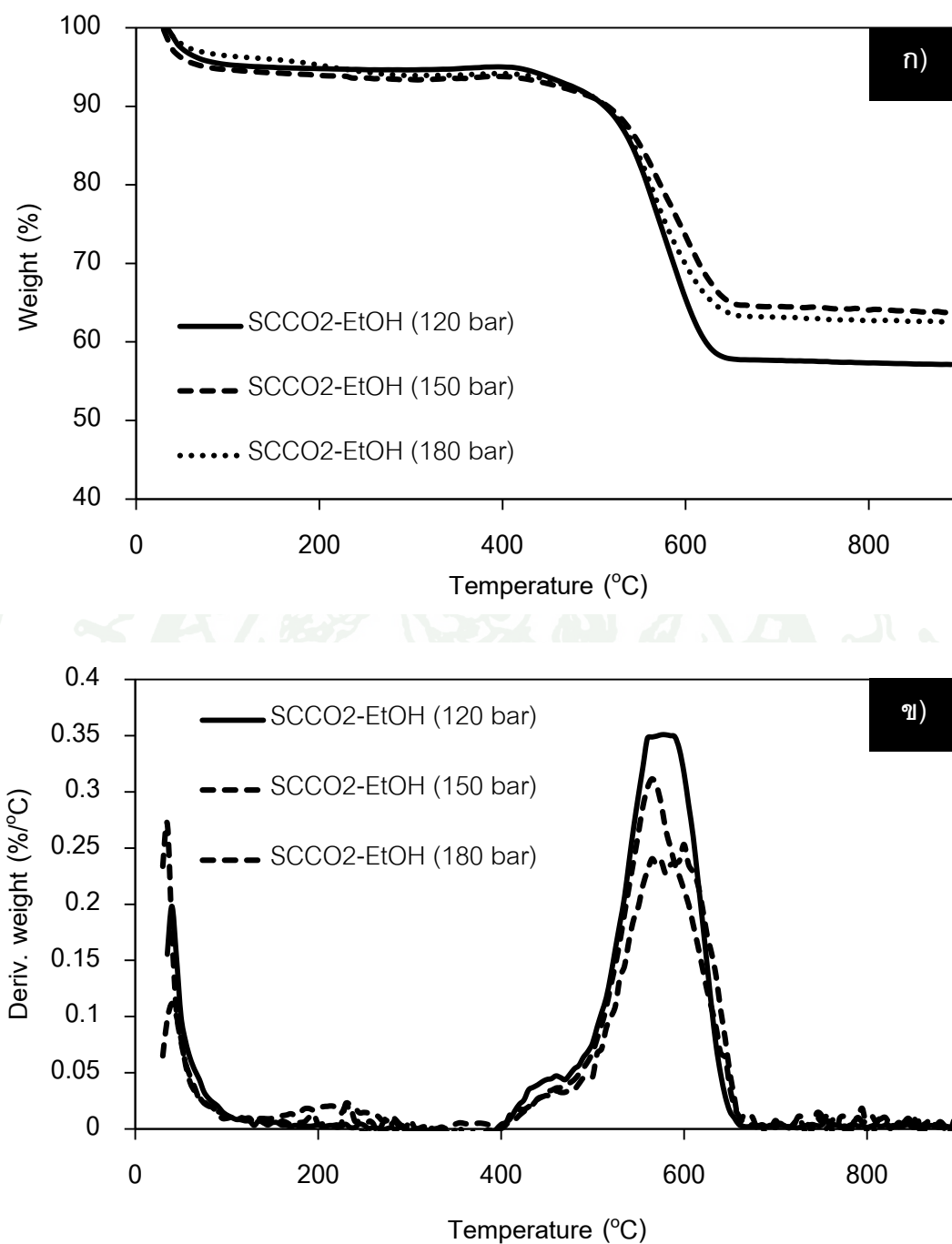
จากภาพที่ 33 ก) และ ข) เป็นพีค TGA และ DTG ของ 20%Ni/SBA-15 จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน พบว่าการสลายของคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ 430-550 และ 550-620 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH คาร์บอนเกิดการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่ 430-580 และ 580-625 องศาเซลเซียส ดังนั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness และวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH มี 2 ชนิดคือ Less-stable SWCNTs และ CNFs และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS คาร์บอนเกิดการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่ 430-620 องศาเซลเซียส ซึ่งยืนยันได้ว่าเป็นคาร์บอนชนิด Less-stable SWCNTs นอกจากนั้นแล้วพบว่าปริมาณร้อยละของคาร์บอนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 81.7%, 79.1% และ 72.9% จากวิธีการเตรียมจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness วิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH และ วิธี GAS ตามลำดับ



ภาพที่ 33 ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ni/SBA-15 จากวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้น จากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธีที่มีปริมาณโลหะที่แตกต่างกัน พบว่าคาร์บอนที่เกิดขึ้นมี 3 ชนิดด้วยกันคือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs ส่วนปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณโลหะนิกเกิล โดยวิธีเตรียมจุ่มแบบ incipient wetness เป็นวิธีที่ให้ปริมาณคาร์บอนมากที่สุด รองลงมาเป็นวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH และ วิธี GAS ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

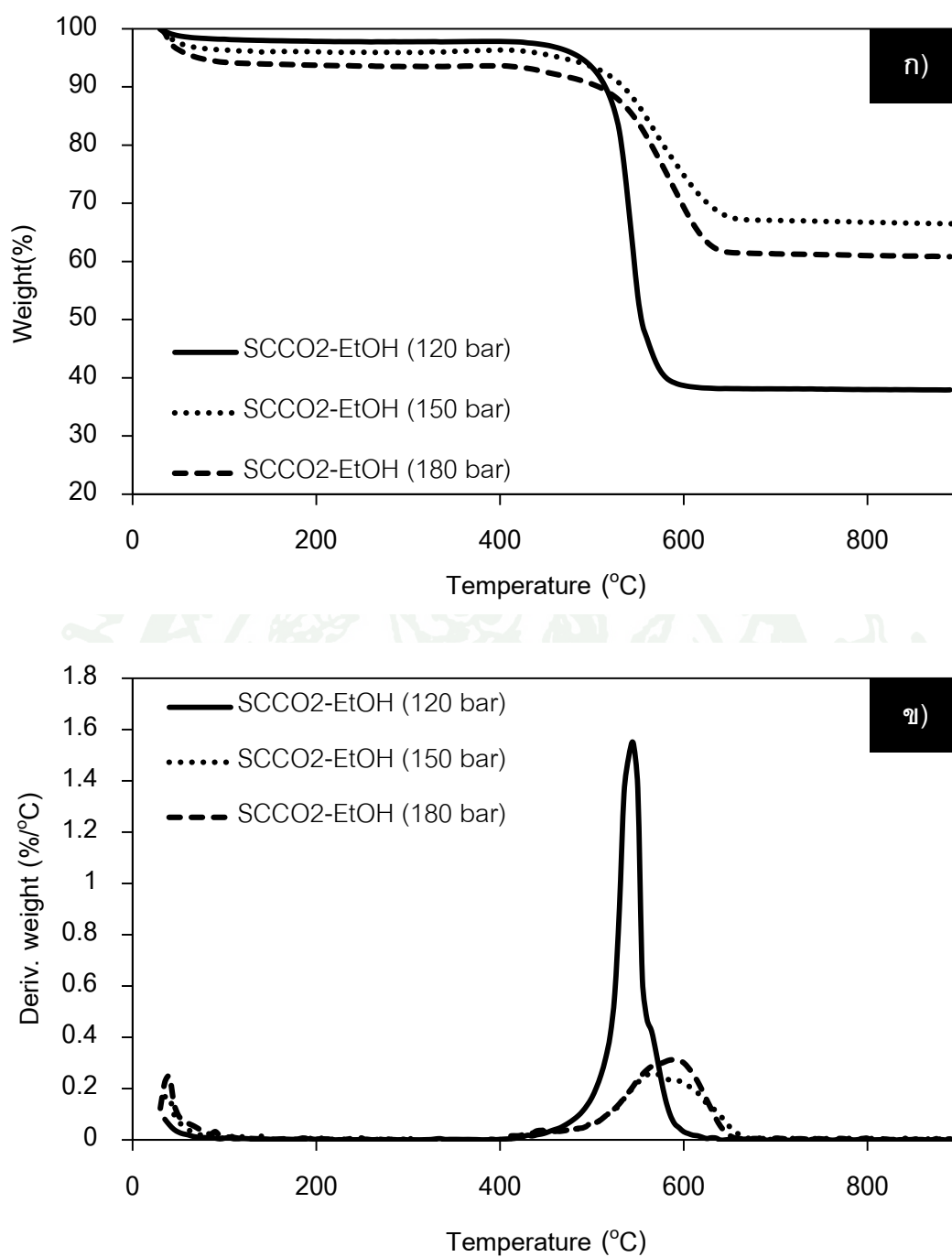
นอกจากนั้นแล้วได้ทำการศึกษาผลของความดันและอุณหภูมิจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่มีต่อปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้น โดยทำการศึกษาศักยภาพปฏิกิริยาที่เตรียมจากความดัน 120, 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ผลแสดงดังภาพที่ 34-35 โดยจากภาพที่ 34 ก) และ ข) เป็นการศึกษาผลของความดันที่มีต่อปริมาณและชนิดของคาร์บอน โดยทำที่อุณหภูมิคงที่ 35 องศาเซลเซียส พบว่าการสลายตัวของคาร์บอนเกิดขึ้นใน 3 ช่วงอุณหภูมิ คือ 380-480, 480-560 และ 560-650 องศาเซลเซียส ดังนั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นมี 3 ชนิดคือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs นอกจากนั้นพบว่าร้อยละปริมาณของคาร์บอนทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่ความดัน 120, 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 37.2%, 26.9% และ 30.4% ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 34 ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 จากวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 ,150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 35 ก) และ ข) เป็นการศึกษาผลของความดันที่มีต่อปริมาณและชนิดของคาร์บอน โดยทำที่อุณหภูมิคงที่ 45 องศาเซลเซียส พบว่าการสลายตัวของคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ เกิดขึ้นใน 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ 430-550 และ 550-620 องศาเซลเซียส ดังนั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นจึงเป็นคาร์บอนชนิด Less-stable SWCNTs และ CNFs สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 150 และ 180 บาร์ คาร์บอนเกิดการสลายตัว 3 ช่วงอุณหภูมิที่ 380-430, 430-560 และ 560-650 องศาเซลเซียส ดังนั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นจึงมี 3 ชนิดคือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs และพบว่าเปอร์เซ็นต์ปริมาณของคาร์บอนทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ที่ความดัน 120, 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 59.3%, 28.6% และ 32.0% ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิที่มีต่อชนิดของคาร์บอน พบว่าการใช้อุณหภูมิที่ 45 องศาเซลเซียส ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดัน 120 บาร์ จะเป็นสภาวะเดียวที่ไม่พบ Amorphous carbon แต่สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิอื่น ๆ ยังพบคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด อยู่คือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs



ภาพที่ 35 ก) TGA และ ข) DTG peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 จากวิธี SCCO₂-7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120, 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของความดันและอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณและชนิดของคาร์บอน สามารถสรุปได้ว่าที่ความดันที่ 120, 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส คาร์บอนที่เกิดขึ้นมี 3 ประเภทด้วยกันคือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs แต่ที่ความดัน 120 อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส คาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์บอนชนิดคือ Less-stable SWCNTs และ CNFs นอกจากนั้นแล้วพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดันต่ำ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส จะให้ปริมาณคาร์บอนที่มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส โดยปริมาณของคาร์บอนจะลดลงเมื่อความดันเปลี่ยนแปลงจาก 120 เป็น 180 และ 150 บาร์ ตามลำดับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส จึงให้ปริมาณของคาร์บอนมากที่สุด

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและพัฒนาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนนิกเกิล สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ($\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ และ GAS) โดยศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดันและปริมาณตัวทำละลายร่วม ที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวและการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน และทำการศึกษ ปริมาณและชนิดของคาร์บอนที่เกิดขึ้น ผลการทดลองที่ได้นำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มแบบ incipient wetness จากการศึกษาสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%\text{Ni/SBA-15}$ ด้วยวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ และวิธีจุ่มแบบ incipient wetness ทำให้ค่าพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนลดลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับก่อนโหลดตัวเร่งปฏิกิริยา โดยค่าพื้นที่ผิวลดลงจาก $1279 \text{ m}^2/\text{g}$ เป็นประมาณ $400\text{-}640 \text{ m}^2/\text{g}$ และปริมาณรูพรุนลดลงจาก $1.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ เป็นประมาณ $0.6\text{-}0.76 \text{ cm}^3/\text{g}$

2. จากการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดัน ที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับ SBA-15 (NiO/SBA-15) จากตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%\text{Ni/SBA-15}$ พบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีจุ่มแบบ incipient wetness ทำให้ขนาดอนุภาคที่ผิวของ NiO บนตัวรองรับมีขนาดใหญ่ที่สุด รองลงมาคือวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ และวิธี GAS ตามลำดับ โดยมีขนาดอนุภาคโลหะที่อยู่ผิวของตัวรองรับอยู่ในช่วง 20-80, 20-60 และ 10-30 นาโนเมตร ตามลำดับ และขนาดอนุภาคภายในรูพรุนของ NiO ที่เตรียมจากวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธีนั้นให้ขนาดที่เท่ากันคือประมาณ 6 นาโนเมตร ส่วนวิธีที่ทำให้อนุภาคกระจายตัวดีที่สุดคือวิธี GAS รองลงมาคือวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ และวิธีจุ่มแบบ incipient wetness ตามลำดับ นอกจากนี้สำหรับวิธี $\text{SCCO}_2\text{-7.33 โมล\% EtOH}$ พบว่าความดันเป็นตัวแปรที่มีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาค กล่าวคือการเพิ่มความดัน ทำให้อนุภาคของ NiO

เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับมากขึ้น และอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่มีผลต่อขนาด กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิทำให้อนุภาคโลหะมีขนาดเล็กลง

3. การศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธีที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะ ความดัน อุณหภูมิ และปริมาณตัวทำละลายร่วม ที่มีต่อขนาด การกระจายตัวของขนาด และปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ พบว่าขนาดอนุภาคของโลหะ निकิลออกไซด์จากวิธีการเตรียมทั้ง 3 วิธีนั้น มีทั้งขนาดเล็กและใหญ่ โดยวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH เป็นวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้มีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด และพบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะจาก 10% เป็น 20% ทำให้อนุภาคใหญ่ขึ้น สำหรับผลของความดันและอุณหภูมิ พบว่าการเพิ่มความดันทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแพร่เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับได้ดีขึ้น แต่การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อนุภาคเล็กลง และมีการกระจายตัวของขนาดที่กว้างขึ้น และสำหรับผลของปริมาณตัวทำละลายร่วม พบว่าการลดปริมาณตัวทำละลายร่วมจาก 7.33 โมล% เป็น 2.5 โมล% ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ทำให้อนุภาคของโลหะ निकิลออกไซด์มีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่

4. การเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน จากผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี พบว่าวิธีจุ่มแบบ incipient wetness มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงต้นดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH แต่มีอายุการใช้งานที่ต่ำกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำที่สุดและมีอายุการใช้งานที่สั้นที่สุด นอกจากนี้สำหรับวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH พบว่าเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้น อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพิ่มขึ้นด้วย สำหรับผลของความดันและอุณหภูมิ พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันต่ำและที่อุณหภูมิสูงจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด รองลงมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 180 และ 150 บาร์ ตามลำดับ และสำหรับผลของปริมาณตัวทำละลายร่วม พบว่าการลดปริมาณตัวทำละลายร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ความดัน 120 บาร์ 45 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วม 7.33 โมล% แต่ก็ยังสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มแบบ incipient wetness

5. การศึกษาลักษณะคาร์บอนหรือโค้กที่เกิดขึ้น จากผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี พบว่าลักษณะของคาร์บอนที่เกิดขึ้น มีลักษณะเป็นท่อนกลวงเหมือนกันหมด และคาร์บอนที่เกิดขึ้นมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 10-80 นาโนเมตร ตามขนาดของอนุภาคของโลหะนิกเกิล โดยการโตของคาร์บอนเป็นแบบ Tip growth นอกจากนั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะเหลือภายในรูพรุน เนื่องจากคาร์บอนที่เกิดขึ้นปิดปากคูลูมรูพรุน จึงทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กที่อยู่ภายในรูพรุนยังไม่ถูกใช้ไปในการเร่งปฏิกิริยา

6. การศึกษาปริมาณและชนิดของคาร์บอน จากผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี พบว่าคาร์บอนที่เกิดขึ้นมี 3 ชนิดด้วยกันคือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs และปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณโลหะนิกเกิล โดยวิธีเตรียมจุ่มชุบแบบ incipient wetness เป็นวิธีที่ให้ปริมาณคาร์บอนมากที่สุด รองลงมาเป็นวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH และ วิธี GAS ตามลำดับ สำหรับผลของความดันและอุณหภูมิ พบว่าการเปลี่ยนแปลงความดันที่ 120, 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 150 และ 180 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส คาร์บอนที่เกิดขึ้นมี 3 ประเภทด้วยกันคือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs ส่วนที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส คาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์บอนชนิดคือ Less-stable SWCNTs และ CNFs และยังพบว่าปริมาณของคาร์บอนแปรผันตรงต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และสำหรับผลของอุณหภูมิที่มีต่อชนิดของคาร์บอน พบว่าการใช้อุณหภูมิที่ 45 องศาเซลเซียส ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดัน 120 บาร์ จะเป็นสภาวะเดียวที่ไม่พบ Amorphous carbon แต่สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิอื่น ๆ ยังพบคาร์บอนทั้ง 3 ชนิดอยู่คือ Amorphous carbon, Less-stable SWCNTs และ CNFs

ข้อเสนอแนะ

1. ควรหาปริมาณของโลหะนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาให้แน่ชัดโดยใช้เทคนิค Inductive Coupled Plasma (ICP) เนื่องจากวิธี SCCO_2 -EtOH และ GAS เป็นวิธีการเตรียมที่ยังไม่ทราบปริมาณโลหะที่แท้จริง

2. การใช้วิธี SCCO_2 -EtOH ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนกิลบนตัวรองรับ SBA-15 ทำให้อนุภาคของโลหะส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุน เมื่อนำมาทดสอบกับปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน คาร์บอนที่เกิดขึ้นปิดปกคลุมรูพรุน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงเหลืออยู่ภายในรูพรุน ดังนั้นจึงควรเลือกตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนอยู่ด้วย เพื่อช่วยในการสลายคาร์บอนที่เกิดขึ้น แต่ถ้ายังคงเลือกใช้ตัวรองรับ SBA-15 เช่นเดิม ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาอื่น เพื่อจะได้ทราบถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดอย่างแท้จริง

3. จากงานวิจัยนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กที่อยู่ภายในรูพรุนไม่ได้ถูกใช้ไปจึงอาจมีข้อดีในการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำให้คืนสภาพ (Regeneration) เพื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้หลายครั้ง ซึ่งในงานวิจัยต่อไป อาจมีการศึกษาการทำให้คืนสภาพและความคุ้มค่าต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

4. การพิจารณาชนิดของคาร์บอนควรใช้เทคนิค Raman Spectroscopy และเทคนิค Transmission Electron Microscopy ที่มีความละเอียดสูง เพื่อยืนยันชนิดของคาร์บอนให้ชัดเจนยิ่งขึ้น

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

มานพ เจริญไชยตระกูล. 2553. เทคโนโลยีของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตกับอุตสาหกรรม
ยา. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักส่งเสริมและฝึกอบรม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

Abbas, H.F. and W. Daud. 2010. Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane using a fixed bed activated carbon in a pilot scale unit: apparent kinetic, deactivation and diffusional limitation studies. *Int. J. Hydrogen Energy*. 35: 12268-12276.

Amin, M. A., E. Croiset and W. Epling. 2011. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*. 36: 2904-2935.

Avdeeva, L.B., T.V. Reshetenko, Z.R. Ismagilov and V.A. Likholobov. 2002. Iron-containing catalyst of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. *Appl. Catal., A*. 228: 53-63.

Borchert, H., E. V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. GrÜbel and H. Weller. 2005. Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles. *Langmuir*. 21: 1931-1936.

Chesnokov, V.V. and A.S. Chichkan. 2009. Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni-Cu-Fe/Al₂O₃ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*. 34: 2979-2985.

Deutschmann, O. and L. D. Schmidt. 1998. Two-dimensional modeling of partial oxidation of methane on rhodium in a short contact time reactor. *Twenty-seventh Symposium (International) on Combustion*. The Combustion institute: 2283-2291.

- Donphai, W., K. Faungnawakij, M. Chareonpanich and J. Limtrakul. 2014. Effect of Ni-CNTs/mesocellular silica composite catalysts on carbon dioxide reforming of methane. **Appl. Catal., A.** 475: 16-26.
- Echegoyen, Y., I. Suelves, M.J. La´zaro, R. Moliner and J.M. Palacios. 2007. Hydrogen production by thermo-catalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: effect of calcination temperature. **J. Power Sources.** 169: 150-157.
- Ermakova, M.A., D.Y. Ermakov and G.G. Kuvshinov. 2000. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon: Part I. Nickel catalysts. **Appl. Catal., A.** 201: 61-70.
- Ghosh, P., T. Soga, K. Ghosh, T. Jimbo, R. Katoh, K. Sumiyama and Y. Ando. 2008. Effect of sulfur concentration on the morphology of carbon nanofibers produced from a botanical hydrocarbon. **Nanoscale Res. Lett.** 7: 242-248.
- Ginsburg, JM., J. Piña, T. E. Solh and H. I. de Lasa. 2005. Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models. **American Chemical Society.** 44: 4846-4854.
- Gonçalves G, Lenzi MK, Santos OAA, Jorge LMM. 2006 Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method. **J. Non-Cryst. Solids.** 352:3697-3704.
- Guari, Y., C. Thieuleux, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, S. Gomez-Gallardo, K. Philippot, B. Chaudret and R. Dutartre. 2001. In-situ formation of gold nanoparticles within functionalized ordered mesoporous silica via an organometallic chimie douce approach. **Chem. Commun.** 15: 1374-1375.

- Guevara, J.C., J.A. Wang, L.F. Chen, M.A. Valenzuela, P. Salas, A. García-Ruiz, J.A. Toledo, M.A. Cortes-Jácome, C. Angeles-Chavez, O. Novaro. 2010. Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon *via* methane decomposition. **Int. J. Hydrogen Energy**. 35: 3509-3521.
- Hu, H., B. Zhao, M. E. Itkis and R. C. Haddon. 2003. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. **J. Phys. Chem**, 107: 13838-13842.
- Jullaphan, O., T. Witoon and M. Chareonpanich. 2009. Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash. **Mater. Lett.** 63:1303-1306.
- Kock, A.J.H.M., P.K. de Bokx, E. Boellaard, W. Klop and J.W. Geus. 1985. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: II. Mechanism. **J. Catal.** 96: 468-480.
- Konya, Z., V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, P. Alivisatos and G.A. Somorjai. 2002. Novel Two-Step Synthesis of Controlled Size and Shape Platinum nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Silica. **Catal. Lett.** 81: 137-140.
- Krzyżyński, S. and M. Kozłowski. 2008. Activated carbons as catalysts for hydrogen production *via* methane decomposition. **Int. J. Hydrogen Energy**. 33: 6172-6177.
- Kumar, S., T. Rath, R.N. Mahaling, C.S. Reddy, C.K. Das, K.N. Pandey, R.B. Srivastava and S.B. Yadaw. 2007. Study on mechanical, morphological and electrical properties of carbon nanofiber/polyetherimide composites. **Mat. Sci. Eng., B-Solid**. 141: 61-70.

- Malalika, A., B. Krzyzyska and M. Kozlowski. 2010. Catalytic decomposition of methane in the presence of in situ obtained ethylene as a method of hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energy**. 35: 7470-7475.
- McHugh, M. A. and V. J. Krukonis. 1986. **Supercritical Fluid Extraction**. Butterworths, New York.
- Mohamed, A.N. 2011. Steam Reforming of Methane over Ni/Al₂O₃ Catalysts in a Probe Reactor. 2nd International Conference on Chemical Engineering and Applications. International Proceedings of Chemical, Biological & Environmental Engineering. International Proceedings of Computer Science and Information Technology. Singapore. vol. 23.
- Mirji, S.A., S.B. Halligudi, N. Mathew, N.E. Jacob, K.R. Patil and A.B. Gaikwad. 2007. Adsorption of methanol on mesoporous SBA-15. **Mater. Lett.** 61: 88-92.
- Morère, J., M.J. Tenorio, M.J. Torralvo, C. Pando, A.R. Renuncio and A. Cabañas. 2011. Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide. **J. Supercrit. Fluids**. 56: 213-222.
- Muradov, N., F. Smith, C. Huang and A. T-Raissi. 2006. Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions. **Catal. Today**. 116: 281-288.
- Naito, S. 2000. Methane conversion by various metal, metal oxide and metal carbide catalysts. **Catal. Surv JPN**. 4: 3-15.

- Salmones, J., J.A. Wang, M.A. Valenzuela, E. Sánchez and A. Garcia. 2009. Pore geometry influence on the deactivation behavior of Ni-based catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon. **Catal. Today**. 148: 134-139.
- Selvam, P., S. K. Bhatia and C. G. Sonwane. 2001. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. **Ind. Eng. Chem. Res.** 40: 3237-3261.
- Snoeck, J.W., G. F. Froment and M. Fowles. 1997. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst. **J. Catal.** 169: 250-262.
- Suelves, I., M.J. Lázaro, R. Moliner, J.L. Pinilla and H. Cubero. 2007. Hydrogen production by methane decarbonization: carbonaceous catalysts **Int. J. Hydrogen Energy**. 32: 3320-6.
- Takenaka, S., S. Kobayashi, H. Ogihara, and K. Otsuka. 2003. Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. **J. Catal.** 217: 79-87
- Takenaka, S., H. Ogihara, I. Yamanaka and K. Otsuka. 2001. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. **Appl. Catal., A**. 217: 101-110.
- Venugopal, A., K.S. Naveen, J. Ashok, P.D. Hari, K.V. Durga and K.B.S Prasad. 2007. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂. **Int. J. Hydrogen Energy**. 32: 1782-1788.

- Wang, Q., H. Cheng, R. Liu, J. Hao, Y. Yu and F. Zhao. 2010. A green and efficient route for preparation of supported metal colloidal nanoparticles in scCO_2 . **Green Chem.** 12: 1417–1422.
- Watkin, J.J. and T.J. McCarthy. 1995. Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO_2 . **Chem. Mater.** 7: 1991-1994.
- Wong, B., S. Yoda and S.M. Howdle. 2007. The preparation of gold nanoparticle composites using supercritical carbon dioxide. **J. Supercrit. Fluids.** 42: 282-287.
- Ye, X.R., Y. Lin and C.M. Wai. 2003. Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide. **Chem. Commun.** 5: 642-643.
- Yoda, S., Y. Takebayashi, T. Sugeta and K. Otake. 2004. Platinum-silica aerogels via supercritical drying and impregnation. **J. Non-Cryst. Solids.** 350: 320-325.
- Zhang, T. and M.D. Amiridis. 1998. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. **Appl. Catal., A.** 167: 161-172.
- Zhang, Y. and C. Erkey. 2006. Preparation of Supported Nanoparticles Using Supercritical Fluids: A Review. **J. Supercrit. Fluids.** 38: 252-267.
- Zhao, Y., J. Zhang, J. Song, J. Li, J. Liu, T. Wu, P. Zhang and B. Han. 2011. Ru nanoparticles immobilized on metal–organic framework nanorods by supercritical CO_2 -methanol solution: highly efficient catalyst. **Green Chem.** 13: 2078-2082.





การคำนวณหาปริมาตรตัวทำละลายร่วม (EtOH)

ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์

ความหนาแน่นของเอทานอล (EtOH) (ρ_e) เท่ากับ 0.785 กรัมต่อมิลลิลิตร

ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความดัน 60 บาร์

ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ (ρ_{CO_2}) เท่ากับ 0.948 กรัมต่อมิลลิลิตร

$$\begin{aligned}
 \text{จาก} \quad \text{โมลเปอร์เซ็นต์} &= \frac{\text{โมลเอทานอล}}{\text{โมลเอทานอล} + \text{โมลคาร์บอนไดออกไซด์}} \times 100\% \\
 2.5\% &= \frac{\frac{\rho_e V_e}{M_{we}}}{\frac{\rho_e V_e}{M_{we}} + \frac{\rho_{CO_2}(266.05 - V_e)}{M_{wCO_2}}} \times 100\% \\
 0.025 &= \frac{\frac{0.785 V_e}{46.07}}{\frac{0.785 V_e}{46.07} + \frac{0.948(266.05 - V_e)}{44.01}} \\
 0.025 &= \frac{0.017 V_e}{5.731 - 0.00454 V_e} \\
 0.025(5.731 - 0.00454 V_e) &= 0.017 V_e \\
 V_e &= 8.38 \text{ มิลลิลิตร}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น

ปริมาณของเอทานอลที่ต้องเติม เท่ากับ 8.38 มิลลิลิตร

ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 257.67 มิลลิลิตร

หมายเหตุ

ปริมาตรปัม เท่ากับ 266.05 มิลลิลิตร

การหาปริมาณนิกเกิลไนเตรท ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่ใช้โหลดลงบนตัวรองรับ

น้ำหนักโมเลกุลของเกลือโลหะนิกเกิล ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($M_{w\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$) เท่ากับ 290.81 กรัมต่อโมล

น้ำหนักโมเลกุลของโลหะนิกเกิล ($M_{w\text{Ni}}$) เท่ากับ 58.69 กรัมต่อโมล

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

$$= \frac{\% \text{โลหะ} \times M_{w(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \times \text{น้ำหนักของตัวรองรับ}}{M_{w\text{Ni}}}$$

ตัวอย่างเช่น พิจารณาปริมาณโลหะนิกเกิล 5% บนตัวรองรับ 0.5 กรัม

$$\text{น้ำหนักเกลือโลหะนิกเกิล } (\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.05 \times 290.81 \times 0.5}{58.69}$$

$$\text{น้ำหนักเกลือโลหะนิกเกิล } (\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.124 \text{ กรัม}$$

ดังนั้น ปริมาณนิกเกิลไนเตรทที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Ni/SBA-15 เท่ากับ 0.124 กรัมต่อตัวรองรับ 0.5 กรัม



การคำนวณหาปริมาณผลิตภัณฑ์ (H_2) และปริมาณสารตั้งต้น (CH_4) ที่ใช้ไป

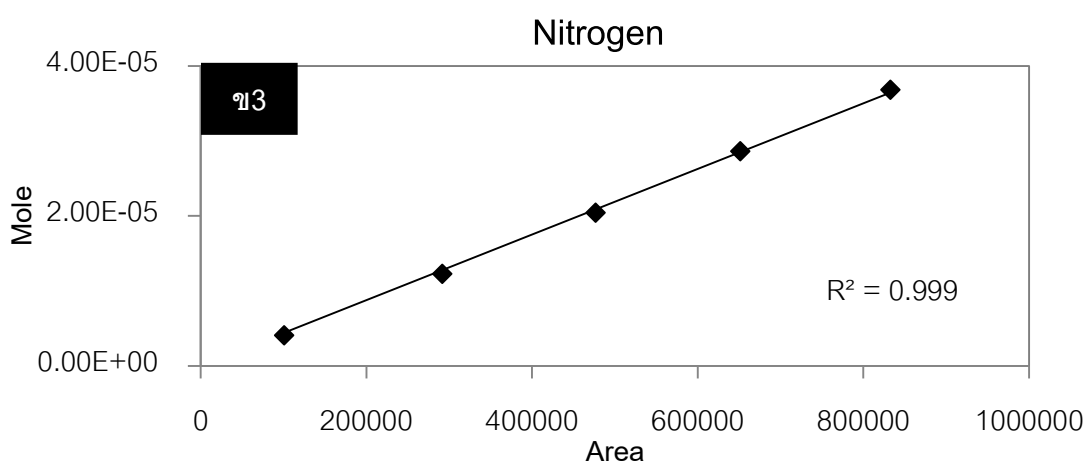
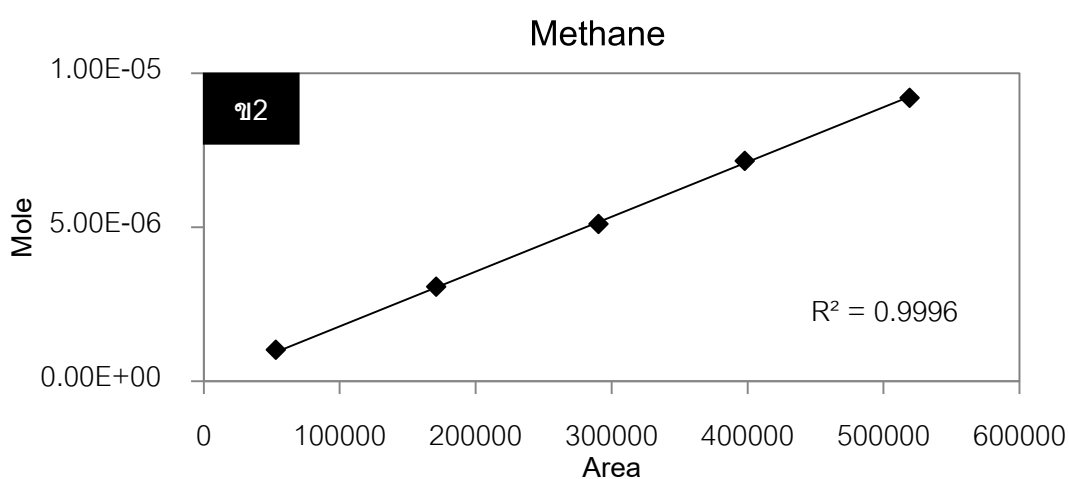
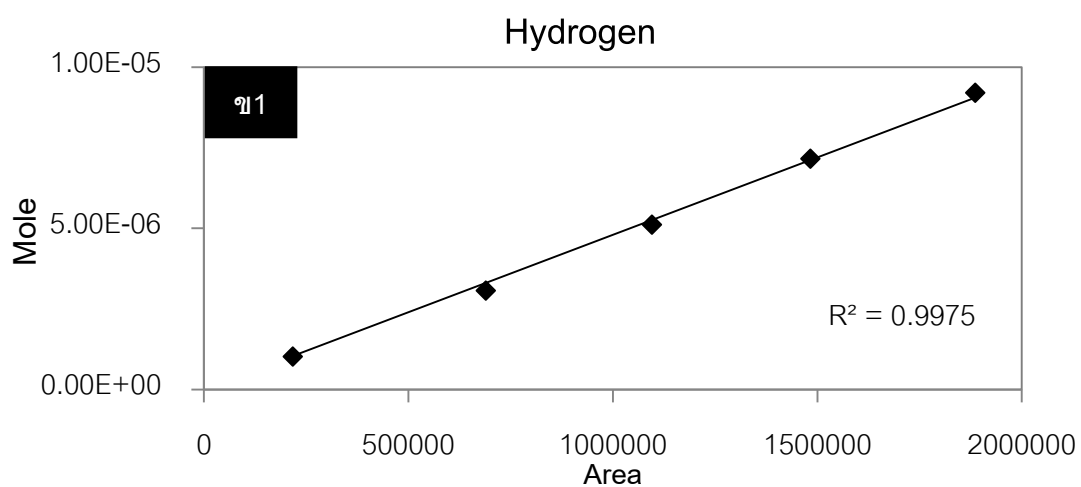
คำนวณหาปริมาณ H_2 และ CH_4 ได้โดยนำพื้นที่ใต้กราฟของ H_2 และ CH_4 ไปแทนลงในสมการที่ได้มาจากกราฟมาตรฐาน ดังแสดงไว้ในตารางที่ ข1 และภาพที่ ข1-ข3

ตารางผนวกที่ ข1 สมการมาตรฐานของ H_2 , CH_4 และ N_2

สาร	สมการ
H_2	$Y = (5 \times 10^{-12})X$
CH_4	$Y = (2 \times 10^{-11})X$
N_2	$Y = (4 \times 10^{-11})X$

โดยที่ Y คือ โมลของสารแต่ละชนิด

X คือ พื้นที่ใต้กราฟ



ภาพผนวกที่ ๑1-๑3 กราฟมาตรฐานของ ไฮโดรเจน มีเทน และไนโตรเจน ตามลำดับ



ตารางค่าร้อยละการแปลงผันของมีเทน

ตารางผนวกที่ ค1 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มชุ่มแบบ incipient wetness

5%		10%		20%	
Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)
3	66.37	3	68.62	3	66.11
8	16.13	8	25.48	8	26.55
13	8.29	13	18.44	13	21.07
18	6.64	18	17.36	18	20.16
23	4.92	23	16.00	23	19.53
28	3.77	28	15.17	28	19.52
33	2.31	38	13.88	33	18.99
38	0.68	48	13.18	43	18.26
		58	11.72	48	18.21
		68	10.67	58	16.68
		88	8.59	68	17.00
		93	8.03	88	14.90
				108	13.65
				138	10.22
				178	7.28
				228	3.41
				288	0.95

ตารางผนวกที่ ค2 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS

5%		10%		20%	
Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)
3	56.93	3	67.01	3	69.07
8	6.18	8	17.75	8	27.47
		13	8.24	13	21.22
		18	5.89	18	19.27
		23	4.05	23	18.16
		28	1.75	28	17.00
				33	16.35
				38	15.72
				48	14.21
				58	11.57
				68	9.14
				88	6.56
				108	5.01
				138	1.43

ตารางผนวกที่ ค3 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH

5%		10%		20%	
Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)
3	57.72	3	68.12	3	63.10
8	14.57	8	24.72	8	27.00
13	8.27	13	17.79	13	20.50
18	6.99	18	15.07	18	16.39
23	5.49	23	13.60	23	16.80
28	4.62	28	12.94	28	16.77
33	3.88	33	10.48	33	15.42
38	2.58	38	7.99	38	15.92
43	1.52	48	4.91	43	15.88
48	0.58	58	3.66	48	16.48
		68	3.72	53	15.74
		88	2.54	58	14.57
		108	1.34	68	14.46
				73	13.47
				88	13.59
				98	12.91
				108	11.72
				118	11.60
				133	10.23
				148	9.78
				163	8.90
				178	7.87
				198	7.45
				228	6.20

ตารางผนวกที่ ค3 (ต่อ)

5%		10%		20%	
Time	Conversion	Time	Conversion	Time	Conversion
(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)
				288	4.60
				348	3.44
				408	2.26
				468	1.97
				528	2.11
				588	2.17
				708	1.30
				828	2.96
				840	3.79
				870	2.60
				900	3.98

ตารางผนวกที่ ค4 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -EtOH (7.33 โมล% และ 2.5 โมล%) ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส

7.33%				2.50%			
120 bar, 35°C		120 bar, 45°C		120 bar, 35°C		120 bar, 45°C	
Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)	Time (min)	Conversion (%)
3	47.87	3	69.25	3	63.64	3	66.36
8	24.73	8	31.85	8	26.59	8	28.85
13	16.41	13	24.63	13	19.94	13	21.04
18	14.71	18	22.36	18	18.06	18	19.30
23	13.40	23	21.73	23	17.48	23	18.97
28	12.23	28	21.31	28	16.48	28	17.52
33	10.37	33	21.02	33	15.89	33	17.07
38	8.67	38	20.56	38	14.88	38	16.43
48	6.41	48	19.67	48	13.92	48	15.63
58	5.35	58	18.87	58	13.26	58	13.90
68	4.30	68	19.00	68	13.14	68	14.13
88	3.46	88	17.10	88	13.76	88	13.09
108	2.81	108	16.12	108	12.87	108	11.32
120	2.08	120	14.32	128	9.11	128	9.51
				158	6.73		
				188	4.11		
				218	2.72		
				248	0.17		

ตารางผนวกที่ ค5 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส

150 bar, 35°C		150 bar, 45°C	
Time(min)	Conversion(%)	Time(min)	Conversion(%)
3	68.12	3	68.10
8	24.72	8	24.62
13	17.79	13	16.79
18	15.07	18	14.86
23	13.60	23	12.54
28	12.94	28	11.14
33	10.48	33	9.40
38	7.99	38	7.99
48	4.91	48	5.37
58	3.66	58	4.26
68	3.72	68	3.07
88	2.54	88	2.63
108	1.34	108	4.05

ตารางผนวกที่ ค6 ร้อยละค่าการแปลงผันของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส

180 bar, 35°C		180 bar, 45°C	
Time(min)	Conversion(%)	Time(min)	Conversion(%)
3	62.24	3	69.63
8	26.80	8	27.01
13	18.56	13	19.53
18	16.42	18	16.53
23	14.49	23	15.26
28	12.86	28	13.87
33	11.29	33	12.30
38	9.54	38	10.95
48	6.04	48	8.13
58	4.98	58	7.17
68	4.77	68	6.35
88	5.01	88	6.35
108	4.37	108	5.81
		120	5.60
		138	5.38



ตารางผนวกที่ ง1 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีจุ่มแบบ
incipient wetness

5%		10%		20%	
time(min)	H ₂ yield (%)	time(min)	H ₂ yield (%)	time(min)	H ₂ yield (%)
3	10.98	3	10.92	3	13.08
8	11.33	8	14.53	8	17.37
13	10.94	13	14.59	13	17.45
18	10.16	18	14.26	18	17.32
23	9.28	23	13.57	23	17.34
28	8.79	28	13.38	28	17.14
33	8.13	38	12.47	33	16.80
38	6.83	48	12.16	43	16.53
		58	11.63	48	16.37
		68	11.11	58	16.36
		88	10.69	68	15.76
		93	10.64	88	15.21
				108	14.16
				138	12.68
				178	10.37
				228	8.38
				288	6.40

ตารางผนวกที่ ๒ ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี GAS

5%		10%		20%	
time(min)	H ₂ yield (%)	time(min)	H ₂ yield (%)	time(min)	H ₂ yield (%)
3	8.05	3	10.47	3	13.84
8	2.17	8	11.27	8	18.82
		13	10.28	13	18.49
		18	9.06	18	17.94
		23	7.78	23	17.29
		28	6.02	28	16.85
				33	16.15
				38	15.65
				48	14.53
				58	13.89
				68	12.61
				88	11.35
				108	9.83
				138	7.94

ตารางผนวกที่ 3 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33
โมล% EtOH

5%		10%		20%	
time(min)	H ₂ yield(%)	time(min)	H ₂ yield(%)	time(min)	H ₂ yield(%)
3	9.62	3	9.74	3	15.66
8	9.68	8	11.10	8	17.94
13	9.34	13	10.38	13	16.99
18	8.84	18	9.54	18	16.19
23	8.26	23	8.40	23	15.63
28	7.67	28	6.97	28	15.17
33	6.98	33	5.67	33	14.97
38	6.21	38	4.31	38	14.59
43	5.45	48	1.98	43	14.33
48	4.38	58	1.10	48	13.79
		68	0.72	53	13.42
		88	0.58	58	13.08
		108	0.44	68	12.39
				73	11.25
				88	11.02
				98	10.34
				108	10.07
				118	9.50
				133	8.79
				148	8.14
				163	7.38
				178	6.83
				198	6.29

ตารางผนวกที่ 3 (ต่อ)

5%		10%		20%	
time(min)	H ₂ yield (%)	time(min)	H ₂ yield (%)	time(min)	H ₂ yield (%)
				228	5.41
				288	4.12
				348	3.06
				408	2.42
				468	1.95
				528	1.59
				588	1.32
				708	0.97
				828	0.73
				840	0.71
				870	0.68
				900	0.63

ตารางผนวกที่ ๔ ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี $\text{SCCO}_2\text{-EtOH}$ (7.33 โมล% และ 2.5 โมล%) ที่ความดัน 120 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส

7.33%				2.50%			
120 bar, 35°C		120 bar, 45°C		120 bar, 35°C		120 bar, 45°C	
Time	H ₂	Time	H ₂	Time	H ₂	Time	H ₂
(min)	yield(%)	(min)	yield(%)	(min)	yield(%)	(min)	yield(%)
3	9.90	3	11.71	3	11.56	3	10.82
8	11.68	8	14.80	8	14.63	8	14.42
13	11.29	13	14.01	13	13.92	13	14.17
18	10.45	18	13.55	18	13.44	18	13.76
23	9.30	23	13.06	23	12.83	23	13.09
28	8.35	28	12.56	28	12.46	28	12.85
33	7.14	33	12.26	33	12.03	33	12.61
38	6.10	38	11.95	38	11.27	38	12.24
48	3.99	48	11.40	48	10.73	48	11.62
58	2.52	58	11.26	58	10.06	58	11.36
68	1.78	68	11.02	68	9.27	68	11.10
88	0.88	88	10.09	88	7.89	88	10.25
108	0.59	108	9.47	108	7.56	108	8.62
120	0.47	120	9.00	128	6.89	128	7.19
				158	5.45		
				188	4.27		
				218	3.10		
				248	1.68		

ตารางผนวกที่ 5 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส

150 bar, 35°C		150 bar, 45°C	
time(min)	H ₂ yield(%)	time(min)	H ₂ yield(%)
3	9.74	3	9.95
8	11.10	8	10.96
13	10.38	13	10.35
18	9.54	18	9.26
23	8.40	23	8.21
28	6.97	28	7.08
33	5.67	33	5.80
38	4.31	38	4.49
48	1.98	48	2.13
58	1.10	58	1.06
68	0.72	68	0.70
88	0.58	88	0.40
108	0.44	108	0.27

ตารางผนวกที่ ๖ ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี SCCO_2 -7.33 โมล% EtOH ที่ความดัน 180 บาร์ อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส

180 bar, 35°C		180 bar, 45°C	
time(min)	H ₂ yield(%)	time(min)	H ₂ yield(%)
3	8.49	3	8.94
8	11.35	8	10.70
13	10.43	13	10.35
18	9.47	18	9.51
23	8.30	23	8.52
28	7.09	28	7.52
33	5.88	33	6.37
38	4.63	38	5.28
48	2.10	48	3.2
58	0.92	58	1.91
68	0.56	68	1.29
88	0.35	88	0.72
108	0.25	108	0.48
		120	0.40
		138	0.32

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นางสาวพรประภา สายทองสุข
เกิดวันที่	07 กันยายน 2532
สถานที่เกิด	อำเภอเมืองชัยภูมิ จังหวัดชัยภูมิ
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ได้รับทุนจากศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรมเคมี อาหาร และการเกษตร

