

การศึกษาเปรียบเทียบของคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวโคบอลต์  
และนิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

นายชศักดิ์ ยูพารณ์โสภา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2555  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและเพิ่มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นเพิ่มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

A COMPARATIVE STUDY OF CARBON DIOXIDE HYDROGENATION  
OVER CLAY SUPPORTED SOLE COBALT AND NICKEL CATALYST

Mr. Kotchasak Yupapornsopa

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2012  
Copyright of Chulalongkorn University



กชศักดิ์ ยูพากรณ์โสภา : การศึกษาเปรียบเทียบของคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวโคบอลต์และนิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (A COMPARATIVE STUDY OF CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER CLAY SUPPORTED SOLE COBALT AND NICKEL CATALYST) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 77 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคูณลักษณะและสมบัติของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (TOB<sub>3</sub>) โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ซึ่งการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนดังต่อไปนี้ ส่วนที่ 1 จะเป็นการศึกษาคูณลักษณะของตัวรองรับเคลย์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาคูณลักษณะ, ค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนิกเกิล โดยมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะโคบอลต์และปริมาณโลหะนิกเกิลเป็น 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ผลการศึกษาคูณลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถเกิดออกไซด์ได้เพียงลักษณะเดี่ยว ผลการศึกษาคูณลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลเท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดเท่ากับ 40.15 เปอร์เซ็นต์และค่าการเลือกเกิดมีเทนคือ 100 เปอร์เซ็นต์ สำหรับการศึกษาในส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาคูณลักษณะของตัวรองรับเบนโทไนต์ (SAC) ผลการศึกษาคูณลักษณะพบว่า ตัวรองรับเบนโทไนต์มีความเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่าตัวรองรับเคลย์ นอกจากนี้ยังศึกษาคูณลักษณะ, ค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ผลการศึกษาคูณลักษณะและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า จะมีค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 34.67 เปอร์เซ็นต์และค่าการเลือกเกิดมีเทนคือ 100 เปอร์เซ็นต์

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....  
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
ปีการศึกษา.....2555.....

##5371495321: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: CLAY/ COBALT CATALYST/ NICKEL CATALYST/ CARBON DIOXIDE HYDROGENATION

KOTCHASAK YUPAPORNSOPA: A COMPARATIVE STUDY OF CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER CLAY SUPPORTED SLOE COBALT AND NICKEL CATALYSTS. ADVISOR: ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 75 pp.

This research focused on characteristics and catalytic properties of clay supported cobalt catalysts and nickel catalyst using carbon dioxide hydrogenation reaction. The study was divided into two parts. In the first part, the study was characterization of clay supported, activity and selectivity of the catalyst, difference amount of cobalt and nickel loadings, i.e., 5%wt, 10%wt, 15%wt and 20%wt. The result characteristics and properties of the catalyst showed that the nickel catalyst has reduction easily than the cobalt catalyst, because the nickel catalyst can be only type of nickel oxide. In addition, the result catalytic activity and selectivity of catalyst shown as 20%wt of nickel catalysts has conversion of carbon dioxide is 40.15% and selectivity of methane is 100%. In the second part, focused on the characteristics of bentonite (SAC) supported and nickel catalyst on bentonite. The study found that bentonite has good thermal stability than clay (TOB<sub>3</sub>). In addition, the result of activity and the selectivity of nickel catalysts has conversion of carbon dioxide is 34.67% and the selectivity of methane is 100%

Department : .....Chemical Engineering.... Student's Signature.....  
Field of Study : ...Chemical Engineering.... Advisor's Signature.....  
Academic Year : .....2012.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดีด้วยความช่วยเหลือของ รศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ, ความรู้และข้อคิดเห็นต่างๆของงานวิจัย มาโดยตลอดอันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณต่ออาจารย์กรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. จุงใจ ปั้นประณต, ผศ. ดร.มนตรี วงศ์ศรี และ ดร. เอกราชันย์ ไชยชนะ ที่ให้ความสนใจและความกรุณาในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ของงานวิจัยนี้

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากการเขียนวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของท่าน ดังกล่าวข้างต้น ผู้วิจัยขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 บทความและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์.....	5
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล.....	7
2.3 ตัวรองรับเคลย์.....	9
บทที่ 3 ทฤษฎี.....	11
3.1 โคบอลต์.....	11
3.1.1 ทั่วไป.....	11
3.1.2 คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์.....	11
3.2 นิกเกิล.....	13
3.2.1 ทั่วไป.....	13
3.2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของนิกเกิล.....	13
3.3 เคลย์.....	14
3.3.1 แผ่นทรอตตะฮีตรอล.....	14
3.3.2 แผ่นออกตะฮีตรอล.....	14
3.3.3 โครงสร้างและองค์ประกอบของเคลย์.....	15
3.3.4 คุณสมบัติของเคลย์.....	17
3.4 ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน.....	18

	หน้า
บทที่ 4 วิธีการทดลอง.....	19
4.1 ระเบียบขั้นตอนการวิจัย.....	19
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
4.2.1 สารเคมี.....	21
4.2.2 การเตรียมตัวรองรับเคลย์.....	21
4.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โดยใช้เคลย์เป็นตัวรองรับ.....	21
4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยใช้เคลย์เป็นตัวรองรับ.....	22
4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยใช้เบนโทไนต์เป็นตัวรองรับ.....	22
4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
4.3.1 X-Ray Diffraction (XRD).....	23
4.3.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	23
4.3.3 Thermo Gravimetric Analysis (TGA).....	23
4.3.4 Inductively Coupled Plasma (ICP) .....	23
4.3.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) .....	24
4.3.6 N <sub>2</sub> Physisorption (BET surface area single point) .....	24
4.3.7 Temperature Programmed Reduction (TPR) .....	24
4.4 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน.....	25
4.4.1 สารเคมี.....	25
4.4.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	25
4.3.3 วิธีการทดลอง.....	27
บทที่ 5 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	29
5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวรองรับเคลย์.....	29
5.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
5.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ บนตัวรองรับเคลย์.....	33
5.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเคลย์.....	41



5.3 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเคลย์.....	49
5.3.1 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์.....	49
5.3.2 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์.....	50
5.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวรองรับเบนโทไนต์.....	52
5.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์.....	55
5.6 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์.....	59
บทที่ 6 สรุปผลการทดลอง.....	61
6.1 สรุปผลการทดลอง.....	61
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	62
รายการอ้างอิง.....	63
ภาคผนวก.....	66
ภาคผนวก ก: การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
ภาคผนวก ข: เส้นกราฟของการสอบเทียบ.....	69
ภาคผนวก ค: การคำนวณค่าสูญเสียการรีดิวส์ (Reducibility).....	72
ภาคผนวก ง: การคำนวณค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์, ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา.....	76
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	77

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์.....	12
3.2	คุณสมบัติทางกายภาพของนิกเกิล.....	13
4.1	Operation Condition for Gas Chromatography.....	26
5.1	แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับเคลย์...	32
5.2	แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ โดยใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	38
5.3	แสดงปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ บนตัวรองรับเคลย์.....	38
5.4	แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์.....	39
5.5	แสดงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจน จากรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์..	40
5.6	แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ โดยใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	46
5.7	แสดงปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเคลย์.....	46
5.8	แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์.....	47
5.9	แสดงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจน จากรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์....	48
5.10	แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ บนตัวรองรับเคลย์.....	49
5.11	แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเคลย์.....	51
5.12	แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ เบนโทไนต์ (SAC).....	55

ตารางที่	หน้า
5.13 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์ โดยใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	57
5.14 แสดงปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเบนโทไนด์.....	57
5.15 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์.....	58
5.16 แสดงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจน จากรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเบนโทไนด์.....	59
5.17 แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเบนโทไนด์.....	59
ข.1 Conditions use in Shimadzu modal GC-8A and GC-14B. ....	68

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
3.1	(a) A Single Silica Tetrahedral unit (b) Sheet Structure of silica tetrahedral arranged in a hexagonal network.....	14
3.2	(a) A Single Octahedral unit (b) Sheet Structure of octahedral arranged in a hexagonal network.....	15
3.3	Structure of Kaolinite.....	15
3.4	Structure of Pyrophyllite.....	16
3.5	Structure of Sodium Montmorillonite.....	17
3.6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน.....	18
4.1	แผนภูมิแสดงระเบียบขั้นตอนการวิจัยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์.....	20
4.2	แผนภูมิแสดงระเบียบขั้นตอนการวิจัยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์.....	20
4.3	แผนภาพระบบการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน.....	28
5.1	แสดงคุณลักษณะของตัวรองรับเคลย์ เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	29
5.2	แสดงภาพของตัวรองรับเคลย์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	30
5.3	แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับเคลย์.....	31
5.4	แสดงปริมาณการดูดซับรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับเคลย์.....	32
5.5	แสดงผลการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์.....	33
5.6	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (5%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	34
5.7	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (10%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	35
5.8	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (15%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	36
5.9	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (20%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	37
5.10	แสดงภาพการวิเคราะห์การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์.....	40

รูปที่	หน้า
5.11	แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์..... 41
5.12	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (5%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 42
5.13	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (10%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 43
5.14	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (15%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 44
5.15	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (20%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 45
5.16	แสดงภาพการวิเคราะห์การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์..... 48
5.17	แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บน ตัวรองรับเคลย์..... 50
5.18	แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์...51
5.19	แสดงคุณลักษณะของตัวรองรับเบนโทไนด์ เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง..... 52
5.20	แสดงภาพของตัวรองรับเบนโทไนด์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.. 53
5.21	แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับเบนโทไนด์..... 54
5.22	แสดงปริมาณการดูดซับรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับเบนโทไนด์..... 54
5.23	แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์...55
5.24	แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์ (20%Ni/SAC) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 56
5.25	แสดงภาพการวิเคราะห์การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์..... 58
5.26	แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเบนโทไนด์..... 60
ข.1	แสดงกราฟเส้นของการสอบเทียบความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์..... 69
ข.2	แสดงกราฟเส้นของการสอบเทียบความเข้มข้นของก๊าซมีเทน..... 70

# บทที่ 1

## บทนำ

จากกิจกรรมของมนุษย์ที่ดำรงชีวิตในปัจจุบัน เช่น การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล, การตัดต้นไม้ทำลายป่า รวมถึงก๊าซของเสียที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรม เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) รวมถึงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกที่ไม่เพียงประสงค์ มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นประมาณ 35% ซึ่งจะส่งผลให้ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศเพิ่มมากขึ้น โดยนับตั้งแต่ยุคเริ่มต้นของอุตสาหกรรมเป็นต้นมาซึ่งจะส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมมากมาย ด้วยเหตุนี้จึงเป็นปัญหาที่เห็นชัดว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ยังเป็นต้นเหตุสำคัญของสภาวะเรือนกระจก (Green House Effect) และปัญหาโลกร้อน (Global Warming) ซึ่งเป็นปัญหาที่กล่าวถึงกันมากในปัจจุบัน [1]

ในวงการอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี มีการใช้ปฏิกิริยาที่สำคัญเป็นจำนวนมาก เช่น ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO<sub>2</sub> Hydrogenation) [2-3], ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทนชัน (CO<sub>2</sub> Methanation) [4-6] และปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch) [7] ซึ่งในปัจจุบันปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีความน่าสนใจและน่าศึกษาเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจาก ใช้ในการรีไซเคิลก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ โดยผลิตภัณฑ์มีความหลากหลายตั้งแต่ มีเทน (Methane), เมทานอล (Methanol), แอลเคน (Alkane), แอลคีน (Alkene) และแอลกอฮอล์ (Alcohol) รวมถึงกระบวนการที่ต้องมีการสร้างพันธะคาร์บอนสายยาว หรือพอลิเมอร์ประเภทโอลิโกเมอร์ไรเซชัน (Oligomerization) [8] ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงพลังงานทดแทนที่มีประสิทธิภาพสูง, มีความสะอาดไม่มีสิ่งเจือปนที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นการแก้ปัญหาการขาดแคลนพลังงานอีกด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Co) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เนื่องจากมีค่าความว่องไว (Activity) สูงในการเร่งการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งโดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะใช้ตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้ได้การกระจายตัวของโลหะโคบอลต์ที่สูงตามไปด้วย โดยตัวรองรับต่างๆสำหรับโลหะโคบอลต์ที่นิยมใช้ ได้แก่ ซิลิกา (SiO<sub>2</sub>), อะลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ไททานียา (TiO<sub>2</sub>) และซีโอไลท์ (CeO<sub>2</sub>) รวมถึงมีการแสดงให้เห็นว่า ค่าการสูญเสียการรีดิวซ์ (Reducibility) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และการกระจายตัวของเฟสของโลหะที่เกิดขึ้น จะขึ้นอยู่กับตัวรองรับที่ใช้, สารตั้งต้น (Precursors), การใส่โลหะ (Metal Loading) ฯลฯ นอกจากนี้การปรับเปลี่ยนตัวรองรับยังมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญในลักษณะและพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เนื่องจาก มีค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิด (Selectivity) มากกว่าโลหะชนิดอื่นๆ และมีประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาดีกว่าโลหะมีตระกูล เช่น ทองคำ (Au), แพลททินัม (Pt), พัลลาเดียม (Pd) เป็นต้น รวมถึงโลหะมีตระกูลดังกล่าวมีราคาแพง [10] ซึ่งมีงานวิจัยในปัจจุบันนี้มีการพยายามและวิจัยการดำเนินการปรับปรุงทั้งประสิทธิภาพการทำงานและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา และลดอัตราการสะสมของโค้ก

ตัวรองรับ (Support) มีหน้าที่สำคัญคือ ช่วยในการเพิ่มพื้นที่ผิวของส่วนที่ว่องไว เช่น พื้นที่ผิวของโลหะ จะช่วยทำให้โลหะมีการกระจายตัวที่ดี รวมถึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มค่าความว่องไว และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ [11] ที่ผ่านมาเคลย์ (Clay) เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในการใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก หาซื้อได้ง่าย มีราคาถูก มีคุณสมบัติทางเคมีและทางฟิสิกส์ที่เฉพาะเจาะจง มีความเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวค่อนข้างเหมาะสม [12,13] ด้วยคุณสมบัติทั้งหลายเหล่านี้ตัวรองรับเคลย์ จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันอย่างแพร่หลายในภาคอุตสาหกรรม แต่เคลย์บางชนิดก็มีข้อเสียหลักคือ ไม่มีความเสถียรภาพทางอุณหภูมิ รวมถึงมีจุดหลอมเหลวต่ำ

เหตุผลที่งานวิจัยนี้เลือกใช้ โลหะโคบอลต์และโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนิกเกิล มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดสูง ในขณะที่ตัวรองรับเคลย์มีพื้นที่ผิวและโครงสร้างของรูพรุนเหมาะสม ทำให้ป้องกันการเกิดการสะสมของโค้กได้ และป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

การวิจัยที่นำเสนอนี้ มุ่งเน้นไปที่การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์เอกลักษณ์ดังนี้ X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), N<sub>2</sub> Physisorption (BET surface area), Inductivity Coupled Plasma (ICP) และ Temperature Programmed Reduction (TPR)

## มูลเหตุจูงใจ

เนื่องจาก ยังไม่มีการศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดเดียวกันบนตัวรองรับชนิดอื่นๆ

## วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์งานวิจัยนี้คือ เพื่อศึกษาคุณลักษณะและโครงสร้างของตัวรองรับเคลือบ รวมถึงศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลือบ โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

## ขอบเขตงานวิจัย

### Part 1: ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลือบ

1. พิสูจน์เอกลักษณ์ของเคลือบ (TOB<sub>3</sub>) โดยใช้วิธี X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ N<sub>2</sub> Physisorption (BET Surface area)
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โดยใช้ตัวรองรับเคลือบ โดยให้ความเข้มข้นของโลหะโคบอลต์เป็นร้อยละ 5, 10, 15, 20 โดยมวล โดยใช้วิธีเคลือบฝัง (Impregnation)
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยใช้ตัวรองรับเคลือบ โดยให้ความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลเป็นร้อยละ 5, 10, 15, 20 โดยมวล โดยใช้วิธีเคลือบฝัง
4. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลือบ โดยใช้วิธี X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), N<sub>2</sub> Physisorption (BET Surface Area), Inductively Coupled Plasma (ICP), Temperature Programmed Reduction (TPR)
5. ศึกษาค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลือบ ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ที่สภาวะอุณหภูมิ 220 °C ที่ความดันบรรยากาศ



## Part 2: ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลือบชนิดอื่นๆ

1. พิสูจน์เอกลักษณ์ของเคลือบ (Bentonite SAC) โดยใช้วิธี X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ  $N_2$  Physisorption (BET Surface area)
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยใช้ตัวรองรับเคลือบชนิดอื่น โดยให้ความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลเป็นร้อยละ 20 โดยมวล โดยใช้วิธีเคลือบผง
3. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลือบชนิดอื่นๆ โดยใช้วิธี X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX),  $N_2$  Physisorption (BET Surface Area), Inductivity Coupled Plasma (ICP) และ Temperature Programmed Reduction (TPR)
4. ศึกษาค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลือบ ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ที่สภาวะอุณหภูมิ 220 °C ที่ความดันบรรยากาศ

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ทราบถึงค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลือบ โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน และเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการเปรียบเทียบค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันเหมือนกัน และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาต่างๆ หรือด้านอื่นๆ ได้อีกด้วย

## บทที่ 2

### บทความและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

Janlamool [1] ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/TiSSP, Co/TiMCM41, Ni/TiSSP, NiMCM41 ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบผง ผลการศึกษาพบว่า วัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมกับซิลิกาชนิด MCM41 หรือ TiMCM41 มีความเสถียรภาพทางความร้อนและการกระจายตัวของไทเทเนียมดีกว่าวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมกับซิลิกาชนิดทรงกลม หรือ TiSSP นอกจากนี้ การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมกับซิลิกาทั้งสองชนิด พบว่าความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนิกเกิลเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวรองรับชนิดวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมกับซิลิกาทั้งสองชนิด จากผลการศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิด MCM41 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นสูงสุดคือ 82.77 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดมีเทนคือ 92.74 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมกับซิลิกายังคงมีค่าการเลือกเกิดมีเทนเป็น 100 เปอร์เซ็นต์ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิด TiSSP650 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นสูงสุดคือ 82.77 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส

Hewararak [9] ศึกษาคุณลักษณะและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/ZrO<sub>2</sub>, Co/Ce-ZrO<sub>2</sub>, Co-Ce/ZrO<sub>2</sub> สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทนชัน ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบผง, วิธีการเคลือบผงแบบลำดับขั้นตอนและวิธีเคลือบผงร่วม จากผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Co/ZrO<sub>2</sub> มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า เนื่องจากมีปริมาณโลหะที่ว่องไวที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งที่สูงที่สุด แสดงถึงปริมาณโคบอลต์ที่ไต่ลงไปบนตัวรองรับเซอร์โคเนียในปริมาณที่แตกต่างกัน มีผลที่เด่นชัดต่อคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทนชัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในทั้งสองแบบมีลักษณะทางกายภาพที่คล้ายคลึงกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบลำดับขั้นตอนมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับซีเรียม-เซอร์โคเนียที่สูงกว่าและมีบริเวณเร่งบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สูงกว่าการเตรียมแบบเคลือบผงร่วม นอกจากนี้ยังพบว่า โลหะซีเรียมยังมีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียทรงกลมนี้มีคุณสมบัติในการรีดิวส์ได้ง่ายขึ้น

Leksomboon [14] ศึกษาการสังเคราะห์หอนุภาคซิลิกาให้มีโครงสร้างในลักษณะรูพรongกลมด้วยวิธีโซลเจลให้มีขนาดอนุภาคในช่วงไมโครเมตร เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน และศึกษาการประยุกต์ใช้ซิลิกาทรงกลมเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่า ค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์, ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เมื่อเวลาเริ่มต้นและเวลาที่คงตัวมีค่าที่ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา C1 มีส่วนที่ว่องไวสูงสุดแต่ค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และอัตราการเกิดปฏิกิริยากลับมีค่าน้อย ซึ่งอาจจะเกิดจากการกระจายขนาดอนุภาคและรูปร่างในขณะที่เกิดปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา C4 มีค่าความว่องไวสูงเนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กมากถูกกีดไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ ในขณะที่มีการดูดซับและเพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์

Zhang และคณะ [15] ทำการศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันและคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co/SiO}_2$ ,  $\text{Co-Pt/Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบผงและวิธีเคลือบผงแบบลำดับขั้นตอน ผลการศึกษาพบว่า ค่าความว่องไวของทั้งสองปฏิกิริยามีค่าที่ใกล้เคียงกันแต่ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีค่าแตกต่างกัน โดยที่ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันมีค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่มากกว่า โดยที่ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันมีค่าการเลือกเกิดเป็นมีเทนประมาณ 70% ในขณะที่ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันมีค่าการเลือกเกิดเป็นมีเทนประมาณ 80% และมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไวกว่าปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ซึ่งเกิดจากสภาวะขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาและสัดส่วนของ  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

Das และ Deo [16] ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co/SiO}_2$ ,  $\text{Co/MgO}_2$  รวมถึงศึกษาผลกระทบของปริมาณโลหะโคบอลต์ที่แตกต่างกันบนตัวรองรับที่แตกต่างกันด้วย จากการศึกษาพบว่า ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวส์ ปริมาณโลหะและชนิดของตัวรองรับ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินาและซิลิกาจะมีพื้นที่ผิวลดลงเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ตัวรองรับแมกนีเซียมมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มมากขึ้น โดยตัวรองรับทั้งสามชนิดสามารถใช้ได้ดีกับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน นอกจากนี้ยังพบว่าค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีเทนจะมีค่ามากที่สุด เมื่อทำการรีดิวส์ที่อุณหภูมิ  $873 \text{ K}^\circ$  และมีปริมาณโลหะโคบอลต์ 15% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับอะลูมินา, ซิลิกาและแมกนีเซียม โดยมีปริมาณโลหะโคบอลต์ 15% พบว่า ตัวรองรับอะลูมินาจะเกิดผลิตภัณฑ์มีเทนมากที่สุด

## 2.2. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

Chang และคณะ [2] ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/RHA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง โดยใช้อุณหภูมิของปฏิกิริยาตั้งแต่ 400-800°C ผลการศึกษาพบว่า เมื่อวิเคราะห์ผลด้วย TPR สามารถบ่งบอกได้ว่า มีแรงกระทำที่แข็งแรงระหว่างโลหะนิกเกิลกับตัวรองรับ ซึ่งทำให้ยากต่อการรีดิวส์ที่จะทำให้เกิดนิกเกิลออกไซด์ ผลการศึกษาพบว่า ค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/RHA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  พบว่า ค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดมีเทน จะขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะนิกเกิล รวมถึงอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาเป็น 500°C ซึ่งจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์และค่าการเลือกเกิดมีเทนมากที่สุด

Chang และคณะ (2001) [3] ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/RHA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) โดยใช้ อุณหภูมิของปฏิกิริยาตั้งแต่ 400-800°C รวมถึงศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการ แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณโลหะนิกเกิลและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับได้ดี โดยการกระจายตัวของโลหะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลลดลง จากผลการศึกษาค่าคอนเวอร์ชันของ คาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/RHA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  พบว่า ค่าคอนเวอร์ชัน ของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดมีเทน ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่ง ปฏิกิริยา

Chang และคณะ [4] ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ $\text{SiO}_2$ -RHA ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง โดยใช้อุณหภูมิของปฏิกิริยาตั้งแต่ 350-700°C รวมถึงศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณโลหะนิกเกิล และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่า การกระจายตัวของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นเมื่อ ปริมาณโลหะนิกเกิลลดลง และศึกษาผลของค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิด ของผลิตภัณฑ์มีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ $\text{SiO}_2$ -RHA พบว่าค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีเทน ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีเทนที่ได้จะมีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิ 500°C รวมถึงตัวรองรับ RHA สามารถใช้เป็นตัวรองรับได้ ดีกว่า Silica gel ซึ่งพิสูจน์ได้โดยใช้วิธี TPD

Tada และคณะ [5] ศึกษาการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์เมทานชัน, ผลกระทบของ ตัวรองรับที่มีผลต่อค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีเทน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ $\text{CeO}_2$ , 10%Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10%Ni/ $\text{TiO}_2$  และ 10% Ni/ $\text{MgO}_2$  ที่เตรียมด้วย วิธีการเคลือบฝัง โดยทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธี BET, XRD,  $\text{H}_2$ -TPR และ  $\text{CO}_2$ -TPD ผลการศึกษา

พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/CeO<sub>2</sub> เกิดค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และมีการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีเทนเกือบ 100%

Aksoylu และ Onsan [17] ทำการศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันและคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีเคลือบฝัง โดยมีปริมาณโลหะนิกเกิลที่ 0 - 16.5 %wt โดยผลการศึกษาปรากฏว่าการเตรียมตัวเร่งด้วยปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จะทำให้โลหะนิกเกิลกระจายตัวได้ดีในตัวรองรับและทำให้แรงกระทำภายในระหว่างโลหะกับตัวรองรับที่เกือบจะอยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์ สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันทั้งสองปฏิกิริยาจะให้ค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ใกล้เคียงกัน แต่ในการเกิดเมทานอลจากปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะให้ค่าความว่องไวของปฏิกิริยาที่สูงกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง

Yan Liu และ Dazhuang Liu [18] ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ผลการศึกษาพบว่า ค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอัตราการส่วนของโลหะผสมระหว่าง Cu/Ni ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 873°K ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของโลหะ Cu กับ Ni ที่แข็งแรง เมื่อปฏิกิริยามีอุณหภูมิสูงจะไม่เกิดเมทานอลขึ้น และมีค่าคอนเวอร์ชันคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าที่อุณหภูมิ 773°K รวมถึงอัตราการส่วนของโลหะผสมระหว่าง Cu/Ni ก็มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ด้วยเช่นกัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีอัตราส่วนของโลหะผสมสูง ก็จะมีประโยชน์ต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

L. Znak และคณะ [19] ศึกษาลักษณะผลกระทบของซีเรียม, แลนทานัมและเซอร์โคเนียมด้วยวิธี TPR, XRD, TPD เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ผลการศึกษาพบว่า อัตราการดูดซับ O<sub>2</sub> และ CO ของตัวโปรโมเตอร์ลดลงแต่ไม่ส่งผลกระทบต่อปริมาณการดูดซับ ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าโปรโมเตอร์ไม่ได้ปรับเปลี่ยนสถานะของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ดูดซับลงบนนิกเกิล แต่ผลกระทบที่ปรากฏคือ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน จะส่งผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่อแลนทานัมและซีเรียม เมื่อเปรียบเทียบกับผลกระทบของโปรโมเตอร์ บนความว่องไวที่ Steady - State ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

Aksoylu และคณะ [20] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5wt%, 11wt%, 16.5wt% และ 25wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว, ปริมาตรของรูพรุน, พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา, โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงค่าความว่องไวของปริมาณ โลหะที่แตกต่างกันสำหรับปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์มีเทน ผลการศึกษาพบว่า ค่าความว่องไวตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณของโลหะ นิกเกิลและระดับการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ แม้ว่า Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะไม่มีผลต่อค่าความว่องไวของ ปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์มีเทนแต่จะมีผลโดยตรงต่อการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์

### 2.3. ตัวรองรับเคลือบ

Gamba และคณะ (2011) [13] ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Pr บนตัวรองรับเคลือบ ที่ถูกปรับปรุงด้วยอะลูมิเนียมและ PVA โดยคลื่นใช้ไมโครเวฟ ในปฏิกิริยาการคืนรูปของก๊าซมีเทน (Reforming of Methane) รวมไปถึงศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C และ 800°C ที่ส่งผลกระทบต่อปริมาณของโลหะ Pr ผลการศึกษาพบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์มีผล ต่อการเกิดนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อค่าความว่องไวและการเกิดโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย โลหะ Pr เป็นตัวโปรโมเตอร์ซึ่งส่งผลโดยตรงกับค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ค่าคอนเวอร์ชัน คาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีเทนมีค่าสูงขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา เป็น 800°C จะไม่มีการเกิดการก่อตัวและการสะสมของโค้ก

Louloudi และ Papayannakos [21] ทำการศึกษาค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา La-Ni ที่ไม่มี ตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยา La และ Ni บนตัวรองรับเคลือบที่มีลักษณะ โครงสร้างแบบมอนต์โมลิโอลิต์ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเบนซีนที่อุณหภูมิ 70-170°C ภายใต้ความดันบรรยากาศ และศึกษา ผลกระทบที่มีต่อค่าความว่องไวของโลหะบนตัวรองรับเคลือบ ผลการทดลองพบว่า ในระหว่างที่ทำการ แคลไซน์ พบว่า โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา La-Ni ที่ไม่มีตัวรองรับ จะเป็นปัจจัยหลักที่มีผลกระทบต่อ ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเบนซีน ซึ่งจะทำให้ค่าความว่องไว จะลดลงอย่างเต็มที่หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลานาน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา La, Ni บนตัวรองรับ AZA มีแต่การใส่ปริมาณ โลหะและอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์เท่านั้นที่มีผลกระทบต่อค่าความว่องไว ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะนิกเกิลและผลจากการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยา La และ Ni บนตัวรองรับเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่า ความว่องไวมีค่าลดลง เนื่องจากมี แรงกระทำระหว่างโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับเคลือบ

Louloudi และ Papayannakos [22] ศึกษาค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al-Pillared Montmorillonite ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเบนซีนที่อุณหภูมิ 70-180 °C ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศ และศึกษาผลกระทบของปริมาณโลหะนิกเกิลที่มีต่อค่าความว่องไวบนตัวรองรับเคลย์ ผลการทดลองปรากฏว่า ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับโลหะนิกเกิลและแรงกระทำระหว่างโลหะกับตัวรองรับ รวมถึงการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสามารถกระจายลงในโครงสร้างที่เป็นแผ่นๆของตัวรองรับเคลย์ได้ดี และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความว่องไวมากที่สุด จะขึ้นอยู่กับ การแลกเปลี่ยนไอออน  $Al^{3+}$  ของ pillared montmorillonite และมีปริมาณโลหะนิกเกิลเริ่มต้นที่ 12%wt

Daza และคณะ [23] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni – Ce บนตัวรองรับดินเหนียวที่ถูกปรับปรุงด้วยอะลูมิเนียมและ PVA โดยคลื่นใช้ไมโครเวฟ และศึกษาผลกระทบต่อปริมาณของโลหะ Ce (3, 5 และ 10wt%) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C และตรวจสอบคุณลักษณะด้วยวิธี XRD,  $H_2$ -TPR, TPO และ TEM และศึกษาค่าความว่องไวและการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทนระหว่างอุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 500°C และ 800°C ผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Ce บนตัวรองรับดินเหนียวที่ถูกปรับปรุงด้วยอะลูมิเนียมและ PVA มีค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของมีเทนมีค่าสูง และตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีอนุภาคของ  $Ni^0$  ระหว่าง 9 และ 12 นาโนเมตร (ที่ถูกวัดโดย XRD) และระหว่าง 10 และ 25 นาโนเมตร (ที่ถูกวัดโดย TEM) มีค่าความเสถียรทางความร้อนที่ดี ส่วนปริมาณโลหะของ Ce ไม่ส่งผลกระทบต่อขนาดอนุภาคของ  $Ni^0$  แต่จะส่งผลต่อค่าความว่องไวในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ce สามารถลดการก่อตัวและการสะสมของโค้กได้ รวมถึงมีความเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มมากขึ้น โดยโค้กเกิดการก่อตัวประมาณ 3% โดยน้ำหนักของ Ce

## บทที่ 3

### ทฤษฎี

#### 3.1 โคบอลต์ (Cobalt) [2]

##### 3.1.1 ทั่วไป

โคบอลต์เป็นธาตุในหมู่ VIII คาบที่ 4 ในตารางธาตุ จัดเป็นโลหะทรานซิชัน มีเลขอะตอมเท่ากับ 27 และมีสัญลักษณ์คือ Co ลักษณะของโคบอลต์เป็นโลหะมีสีเทาผสม มีลักษณะภายนอกคล้ายคลึงกับโลหะเงิน จากหลักฐานทางประวัติศาสตร์พบว่ามีการใช้โคบอลต์และเกลือของโคบอลต์เป็นตัวให้สีในรูปปั้นที่ทำด้วยแก้วสีน้ำเงินและเครื่องปั้นดินเผาของสมัยอียิปต์โบราณและบาบิโลน (Babylonia) ก่อนคริสตศักราชถึง 1450 ปี คำว่า “Cobalt” สันนิษฐานว่ามาจากคำกรีก “Cobalos” มีความหมายว่า “เหมือง” หรือคำเยอรมัน “Kobalt” หมายถึงปีศาจแห่งเหมือง เป็นคำเรียกสินแร่โดยนักขุดเหมือง เพราะเข้าใจว่าสินแร่เหล่านี้ก่ออันตรายต่อมือและเท้า แต่ต่อมาพบว่าสินแร่ที่ก่ออันตรายมีสารประกอบอาร์เซนิกเป็นองค์ประกอบ สำหรับการค้นพบในปี ค.ศ. 1735 Brandt เป็นคนแรกที่ค้นพบธาตุ Co และในปี ค.ศ. 1742 เขาก็สามารถสกัดธาตุโคบอลต์ในรูปของธาตุอิสระได้

เกือบ 80 % ของโคบอลต์ทั้งหมด ถูกใช้ในการผลิตโลหะ ได้แก่ การผลิตแม่เหล็กถาวรและแม่เหล็กอ่อน มีโคบอลต์ในรูปของสารประกอบใช้เป็นตัวช่วยทำให้สีแห้งเร็วขึ้น, มีการใช้ผสมในปุ๋ยเคมีเป็นธาตุที่พืชต้องการ ใช้ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกัมมันตรังสีโดยเฉพาะ  $^{60}\text{Co}$  ซึ่งจะเป็นไอโซโทปของสารกัมมันตภาพรังสี นอกจากนี้ยังมีการใช้โคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายๆปฏิกิริยา

##### 3.1.2 คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์

สำหรับสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์ มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนคือ  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$  สถานะออกซิเดชันเป็น +2 และ +3 โดยที่สภาวะอุณหภูมิห้อง โครงสร้างผลึกของโคบอลต์ชนิดแอลฟา ( $\alpha$ ) และเอฟซิลอน ( $\epsilon$ ) เป็นโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมแบบชิด (Close-Packed Hexagonal) และค่าพารามิเตอร์แลตทิซมีค่า a เท่ากับ 0.2501 นาโนเมตรและ c เท่ากับ 0.4066 นาโนเมตร ที่สภาวะอุณหภูมิสูงกว่า 417 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกของโคบอลต์ชนิดแกมมา ( $\gamma$ ) และเบต้า ( $\beta$ ) เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Face Centered Cubic) ที่มีความเสถียร ค่าพารามิเตอร์แลตทิซมีค่า a เท่ากับ 0.3455 นาโนเมตร โดยที่คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์แสดงดังตารางที่ 3.1



**Table 3.1** คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์

Property	Value
Atomic number	27
Atomic weight	58.93
Melting point, (°C)	1493
Boiling point, (°C)	3100
Transformation temperature, (°C)	417
Heat of transformation, (J/ga)	251
Latent heat of fusion, ( $\Delta H_{fus}$ , J/ga)	395
Latent heat of vaporization at bp, ( $\Delta H_{vap}$ , kJ/ga)	6276
Specific heat, (J/g.°C) <sup>a</sup>	
15-100°C	0.442
molten metal	0.560
Coefficient of thermal expansion, (°C <sup>-1</sup> )	
cph at room temperature	12.5
fcc at 417°C	14.2
Thermal conductivity at 25 °C, (W/m.K)	69.16
Thermal neutron absorption, Bohr atom	34.8
Resistivity, at 20 °C <sup>b</sup> , (10 <sup>-8</sup> Ω.m)	6.24
Curie temperature, (°C)	1121
Young's modulus, (Gpac)	211

Scale หรือ คราบ เป็นสิ่งที่เกิดขึ้นบนผิวโคบอลต์ระหว่างที่มีการสัมผัสกับอากาศหรือออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง มีลักษณะเป็นชั้นสองชั้น (Double Layer) ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 900 °C คราบดังกล่าวจะประกอบด้วยชั้นโคบอลต์ออกไซด์ (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ที่ผิวด้านนอก และชั้นโคบอลต์ (II) ออกไซด์ (CoO) ที่ชั้นของผิวโลหะแต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวของโคบอลต์ออกไซด์ (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ทำให้ชั้นคราบเหลือเพียง โคบอลต์ (II) ออกไซด์ (CoO) เท่านั้น จากข้อมูลการทดลองที่ผ่านมาพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิสูงกว่า 750 องศาเซลเซียส คราบที่เกิดขึ้นค่อนข้างมีความเสถียร แต่ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 750 องศาเซลเซียส คราบที่เกิดขึ้นค่อนข้างเปราะและแตกตัวได้ง่าย

## 3.2 นิกเกิล (Nickel) [1]

### 3.2.1 ทั่วไป

นิกเกิล (Nickel) เป็นธาตุในหมู่ VIII B คาบที่ 4 ในตารางธาตุจัดเป็นโลหะทรานซิชัน (Transition) มีเลขอะตอมเท่ากับ 28 และมีสัญลักษณ์คือ Ni ลักษณะของนิกเกิลคือ เป็นโลหะที่มีความมันวาวสีขาวยาวเงินปนทองเล็กน้อย มีลักษณะภายนอกที่คล้ายคลึงกับเหล็ก มีความแข็งแรงแต่ตีแผ่เป็นแผ่นได้

นิกเกิลถูกใช้ในภาคอุตสาหกรรมและสินค้าอุปโภคบริโภคเป็นจำนวนมากหลากหลายชนิด รวมทั้งสแตนเลสสตีล (Stainless Steel), โลหะอัลลอยด์, แม่เหล็ก, เงินตรา, ถ่านชาร์จ และโลหะผสมพิเศษ นอกจากนี้ยังใช้สำหรับชุบและเคลือบโลหะ เพื่อป้องกันการผุกร่อน นอกจากนี้ยังมีใช้กันอย่างแพร่หลายในโลหะผสมอื่น ๆ เช่น โลหะผสมกับทองแดงตะกั่วโครเมียม, อลูมิเนียม, โคบอลต์

### 3.2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของนิกเกิล

โครงสร้างอิเล็กตรอนของนิกเกิลมีการจัดเรียงดังนี้  $[Ar] 3d^8 4s^2$  ซึ่งสมบัติทางกายภาพของนิกเกิล เป็นไปดังในตารางที่ 3.2

Table 3.2 คุณสมบัติทางกายภาพของนิกเกิล

Property	Value
Atomic number	28
Atomic weight	58.69
Melting point, ( $^{\circ}C$ )	1453
Latent heat of fusion, ( $\Delta H_{fus}$ kJ/mol <sup>a</sup> )	17.48
Latent heat of vaporization at bp, ( $\Delta H_{vap}$ kJ/mol)	377.5
Boiling point, ( $^{\circ}C$ )	2732
Specific heat, (kJ/mol <sup>o</sup> K @25 $^{\circ}C$ )	26.07
Coefficient of thermal expansion, ( $\mu m \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	13.4
Thermal conductivity at 27 $^{\circ}C$ , (W/m.K)	90.9
Thermal neutron absorption, Bohr atom	34.8
Curie temperature, ( $^{\circ}C$ )	355
Coercive force, (A/m)	708
Young's modulus, (Gpac)	200

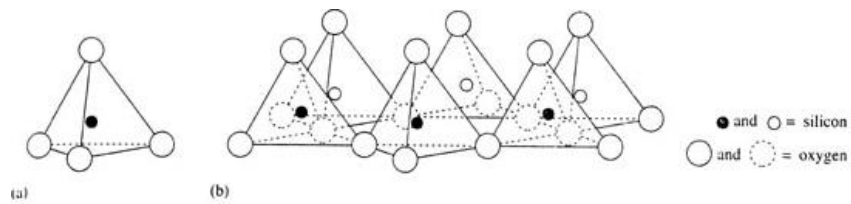
### 3.3 เกลย์ (Clay) [24]

เกลย์หรือแร่ดินเหนียว (Clay Mineral) คือ กลุ่มแร่อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminum Silicates) ซึ่งประกอบด้วยแผ่นซิลิกา (Silica Sheet) และแผ่นอะลูมินา (Alumina Sheet) ซ้อนกันเป็นชั้นๆ ซึ่งจะเรียกว่า ฟิโลซิลิเกต (Phyllosilicates) หรือ เลเยอร์ซิลิเกต (Layer Silicates) โดยเกลย์เป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เพราะมีคุณสมบัติทางกายภาพและทางกลที่เหมาะสม รวมทั้งยังนำไปใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาได้หลายประเภท

เลเยอร์ซิลิเกต ถูกสร้างขึ้นจากสองหน่วยโครงสร้าง คือ ซิลิกาที่เป็นแผ่นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral Sheet) กับอะลูมินาที่มีรูปทรงแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral Sheet) โดยเลเยอร์ซิลิเกตมีโครงสร้างเป็นชั้นๆ ประกอบด้วย แผ่นเตตระฮีดรอลเชื่อมโยงกับแผ่นออกตะฮีดรอล และใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกัน

#### 3.3.1. แผ่นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral Sheets)

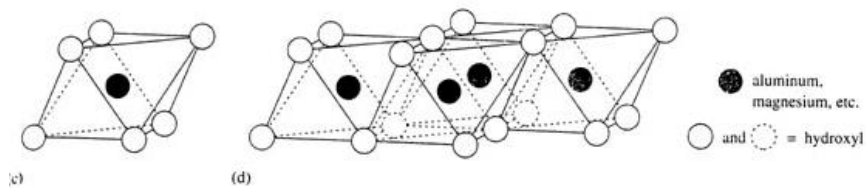
แผ่นเตตระฮีดรอลจะประกอบด้วย  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  แบบเดียวกันต่อกัน ซึ่งจะใช้ออกซิเจนร่วมกันสามอะตอมจากทั้งหมดสี่อะตอม ซึ่งแผ่นเตตระฮีดรอลจะมีการจัดเรียงแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) กับฐานของออกซิเจนที่มีการเชื่อมโยงกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 (a) A single silica tetrahedral unit (b) sheet structure of silica tetrahedral arranged in a hexagonal network

#### 3.3.2. แผ่นออกตะฮีดรอล (Octahedral Sheets)

แผ่นออกตะฮีดรอลจะประกอบด้วย  $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$  แบบเดียวกันต่อกัน ซึ่งจะมีอะลูมินา 1 อะตอมล้อมรอบด้วยออกซิเจน 6 อะตอม ซึ่งแผ่นเตตระฮีดรอลจะมีการจัดเรียงแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ซึ่งจะใช้ออกซิเจนร่วมกับกลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyl) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 (a) A single octahedral unit (b) sheet structure of octahedral unit arranged in a hexagonal network

### 3.3.3. โครงสร้างและองค์ประกอบของเคลย์ [25]

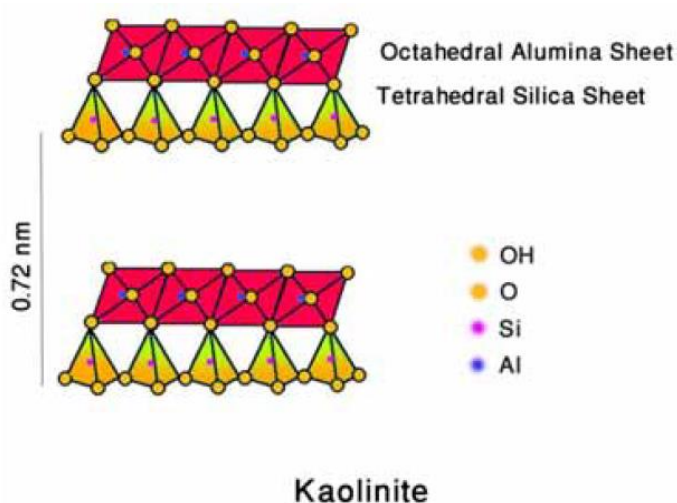
รูปร่างของเคลย์โดยทั่วไป มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ซ้อนกันเป็นชั้นๆ และขนาดของเคลย์ขึ้นอยู่กับชนิดของเคลย์และลักษณะองค์ประกอบทางแร่ ซึ่งขนาดของเคลย์โดยปกติจะมีขนาดตั้งแต่ 0.01 ไมครอน จนถึงขนาด 5.0 ไมครอน โครงสร้างของเคลย์สามารถแบ่งออกได้หลายชนิดดังต่อไปนี้

#### 3.3.3.1. เลเยอร์ซิลิเกตแบบ 1:1 (1:1 Layer Silicates)

โครงสร้างเลเยอร์ซิลิเกตแบบ 1:1 จะประกอบด้วยแผ่นซิลิกาและแผ่นอะลูมินาประกบกันอย่างละแผ่นต่อกันในแนวระนาบอย่างไม่จำกัด

##### 3.3.3.1.1 แร่เคโอลิไนต์ (Kaolinite)

แร่เคโอลิไนต์ มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยแผ่นซิลิกาและอะลูมินาประกบกันอย่างละแผ่น โดยแผ่นเทรตตะฮีดรอลและแผ่นออกตะฮีดรอลเชื่อมโยงกันโดยใช้ออกซิเจนอะตอมร่วมกัน พันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างแผ่นซิลิกาและอะลูมินาเป็นแรงแวนเดอวาล์ แผ่นโครงสร้างมีความหนา 7 อังสตรอม ( $\text{\AA}$ ) และมีสูตรทางเคมีคือ  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ตามที่แสดงดังรูปที่ 3.3



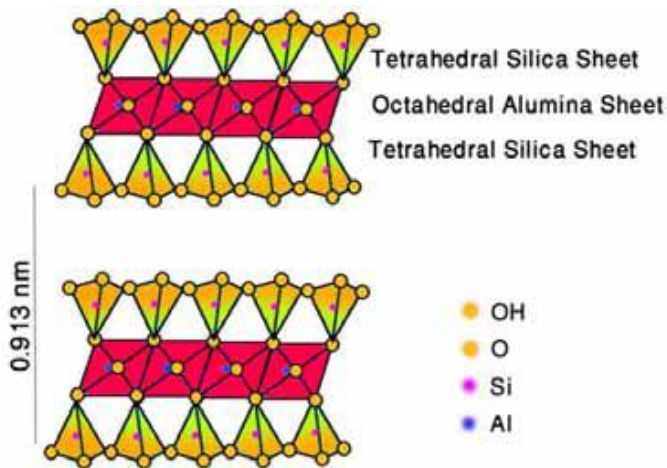
รูปที่ 3.3 Structure of kaolinite

### 3.3.3.2. เลเยอร์ซิลิเกตแบบ 2:1 (2:1 Layer Silicates)

โครงสร้างเลเยอร์ซิลิเกตแบบ 2:1 จะประกอบด้วยแผ่นเตตระฮีดรอลสองแผ่นกับแผ่นออกเตฮีดรอลหนึ่งแผ่นมาประกบกัน

#### 3.3.3.2.1 แร่ไพโรฟิลไลต์ (Pyrophyllite)

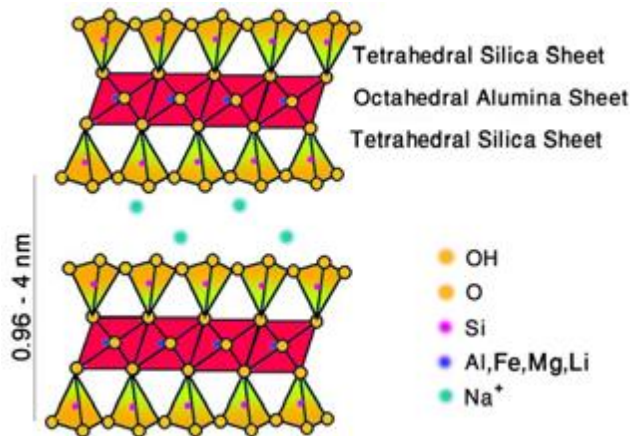
แร่ไพโรฟิลไลต์ มีโครงสร้างที่เป็นแบบ 2:1 จะประกอบด้วยแผ่นซิลิกาสองแผ่นและอะลูมินาหนึ่งแผ่น โดยที่แผ่นซิลิกาสองแผ่นประกบแบบแซนด์วิชที่มีแผ่นอะลูมินาอยู่ตรงกลาง พันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างแผ่นซิลิกาและอะลูมินาเป็นแรงแวนเดอวาล์ โดยมีสูตรทางเคมีคือ  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$  ตามที่แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 Structure of Pyrophyllite

#### 3.3.3.2.2 แร่มอนต์โมลิโอไนต์ (Montmorillonite)

แร่มอนต์โมลิโอไนต์ (MMT) เป็นเลเยอร์ซิลิเกตที่นิยมใช้กันมากที่สุด โดยที่แร่มอนต์โมลิโอไลต์อยู่ในกลุ่มย่อยๆของแร่ไพโรฟิลไลต์ ความแตกต่างระหว่างโครงสร้างผลึกของแร่มอนต์โมลิโอไนต์และแร่ไพโรฟิลไลต์คือ โครงสร้างผลึกของแร่มอนต์โมลิโอไนต์มีการจัดเรียงที่ดีกว่า เนื่องจากเกิดการแทนที่ของประจุบนแผ่นออกเตฮีดรอลกับประจุของ  $Mg^{2+}$  และ  $Fe^{2+}$  ตามที่แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 Structure of Sodium Montmorillonite

### 3.3.4. คุณสมบัติของเคลย์ [24]

#### 3.3.4.1. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange)

การแลกเปลี่ยนไอออนของเคลย์ เกิดจากขบวนการ isomorphous substitution ของแคทไอออน (cations) ที่อะตอมของธาตุอื่นเข้าไปแทนที่อะตอมที่มีอยู่เดิมในโครงสร้างของแร่ โดยอะตอมที่เข้าไปแทนที่จะมีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมในโครงสร้าง แต่อะตอมที่เข้าไปแทนที่จะมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนต่ำกว่า ทำให้เกิดประจุลบขึ้น ยกตัวอย่างเช่น  $Mg^{2+}$  แทนที่  $Al^{3+}$  ในแผ่นอะลูมินา

#### 3.3.4.2. การขยายตัว (Swelling)

แร่ดินเหนียวบางชนิดจะดูดซับน้ำไว้ระหว่างชั้น โดยที่การขยายตัวเกิดจากการปลดปล่อยพลังงานของไอออนที่สามารถเอาชนะแรงที่ยึดเหนี่ยวโมเลกุลระหว่างชั้นได้ ซึ่งการขยายตัวของแร่โอลิไนต์เกิดจากน้ำที่มีพันธะไฮโดรเจนแทรกเข้าไปอยู่ในหมู่ไฮดรอกซิลของแผ่นออกตะฮีดรอล โครงสร้างเลเยอร์ซิลิเกตแบบ 2:1 การขยายตัวจะขึ้นอยู่กับการละลายของแคทไอออนภายในชั้นนั้นๆ โดยปกติเคลย์ที่มีโครงสร้างแบบ 2:1 จะมีความเข้มข้นของแคทไอออนในเลเยอร์ต่ำ จะทำให้ไม่เกิดการบวมขึ้นมาอย่างง่ายดาย

#### 3.3.4.3. การหดตัว (Shrinking)

การหดตัว จะเกิดขึ้นเมื่อแร่ดินเหนียวบางชนิด เกิดการสูญเสียน้ำที่อยู่ภายในแผ่นและสูญเสียน้ำระหว่างแผ่นผลึกจากการระเหย ทำให้แผ่นในแต่ละชั้นเกิดการยุบตัว จึงทำให้ดินเกิดการหดตัวตามมา

#### 3.3.4.4. การแลกเปลี่ยนแคทไอออน (Cation Exchange)

ในการขยายตัวของแร่ดินเหนียวบางชนิด เช่น สแมกซ์ไทต์ (smectites) ภายในแผ่นแคทไอออน จะได้รับการถ่ายเทแคทไอออนจากสารละลายภายนอก ความเข้มข้นของแคทไอออนที่แลกเปลี่ยนได้จะเรียกว่า CEC (Concentration of exchangeable cations) มักจะวัดในแบบเทียบเท่ากับ

มิลลิ ต่อ 100 กรัมของเคลย์แห้ง ตั้งแต่แร่สแม็กไซต์ก็มักจะมีความเข้มข้นของประจุบวกภายในเลเยอร์สูงสุด โดยมีความจุของประจุบวกสูงสุดประมาณ 70 -120 mequiv./100 กรัม

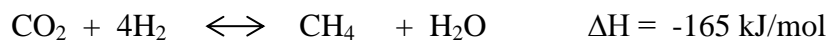
วิธีการต่างๆ เพื่อใช้ตรวจสอบและหาค่าของ CEC ได้รับการพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง ในวันนี้ได้มีการหาค่า CEC ได้ดำเนินการโดยใช้ เคลย์ที่อิ่มตัวกับแคทไอออน แล้วล้างส่วนเกินของเกลือออกและในที่สุดแคทไอออนจะมาแทนที่ โดยการแลกเปลี่ยนแอนไอออนหรือล้างหลายๆ รอบกับแอนไอออน ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นวิธีการแก้ปัญหาที่ถูกต้องสำหรับการหาปริมาณของแคทไอออนที่เข้ามาแทนที่ แต่ก็มีอีกวิธีหนึ่งที่ถูกพัฒนาเช่นกันคือ ใช้เคลย์ที่อิ่มตัวกับไอออนบวกของแอมโมเนียม ( $\text{NH}_4^+$ ) ปริมาณของแอมโมเนียมไอออนที่ถูกดูดซับสามารถหาค่าได้

### 3.3.4.5. ความเป็นกรด (Acidity)

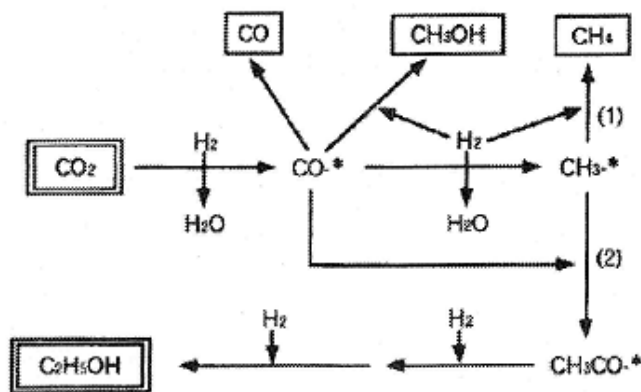
แคทไอออนที่อยู่ภายในเลเยอร์นั้นๆ มีส่วนทำให้เกิดความเป็นกรดของเคลย์ เพราะบางส่วนของแคทไอออนเหล่านี้อาจจะมีโปรตอนหรือไอออนข้าวบวก ( $\text{Al}_3^+$ ) ซึ่งก่อให้เกิดความเป็นกรดแก่ แบบบรอนสเตด (Bronsted) ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ที่สูงของ  $\text{M}^+$ , จะสร้างความเป็นกรดขึ้นมาด้วย อีกทั้งความเป็นกรดแบบบรอนสเตด ยังสามารถเกิดจากกลุ่มของไฮดรอกซิล และจากการเชื่อมโยงกันของอะตอมของออกซิเจน

### 3.4 ปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (Carbondioxide Hydrogenation Reaction)[2]

ปฏิริยาไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนให้กับโมเลกุล เป็นปฏิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในสารอินทรีย์ที่มีพันธะไม่อิ่มตัว คือมีพันธะคู่หรือพันธะสามที่อะตอมของคาร์บอน โดยอะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปทำพันธะกับอะตอมของคาร์บอนเกิดเป็นสารประกอบที่มีความอิ่มตัวสูงขึ้น ดังสมการต่อไปนี้



สำหรับปฏิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มีกลไกการเกิดปฏิริยามี่ขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 3.6 กลไกการเกิดปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

## บทที่ 4

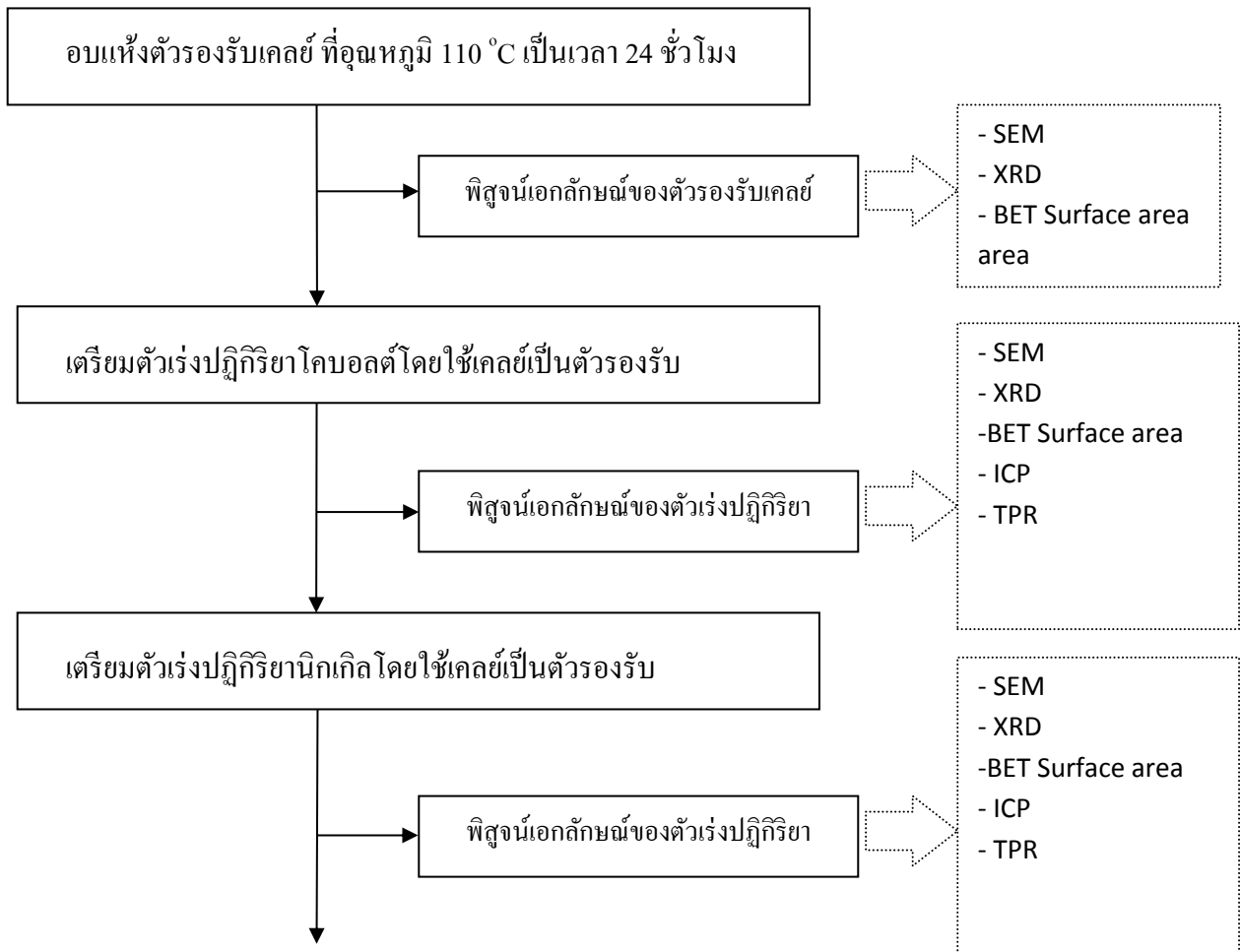
### วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะประกอบด้วย การทดลองและวิธีทำการทดลอง รวมถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา, การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังต่อไปนี้

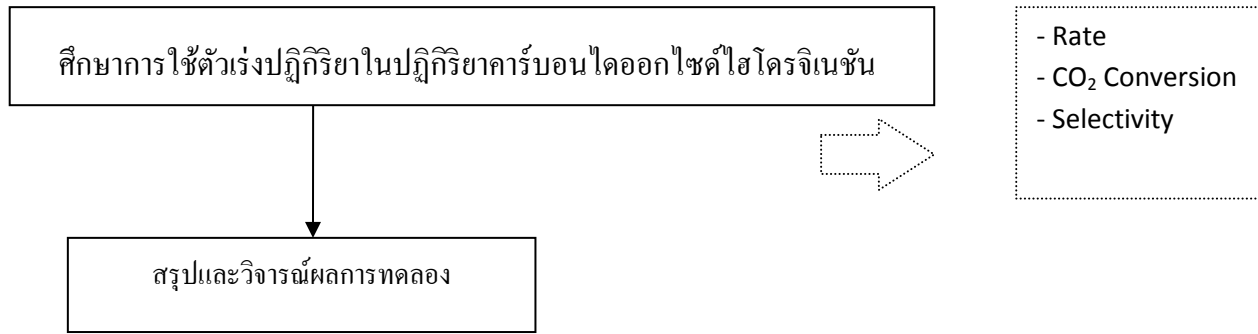
ส่วนแรก จะเป็นการอธิบายถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่สอง จะอธิบายถึง การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, SEM, N<sub>2</sub> physisorption (BET Surface Area), ICP และ TPR และส่วนที่สามจะอธิบายถึงการศึกษากตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน

#### 4.1 ระเบียบขั้นตอนการวิจัย

##### 4.1.1 Part 1: ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์



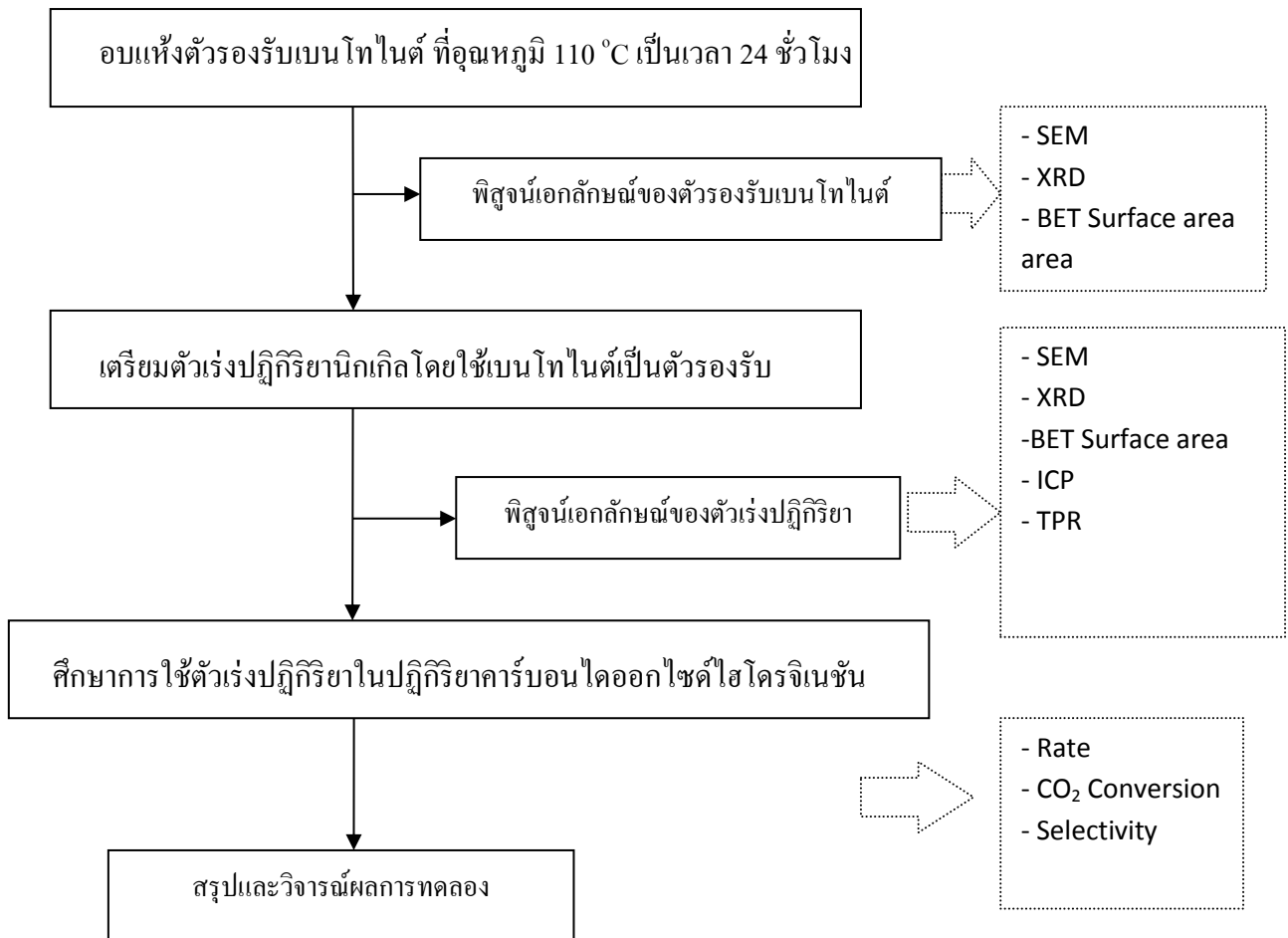




รูปที่ 4.1 แผนภูมิแสดงระเบียบขั้นตอนการวิจัยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

#### 4.1.2 ระเบียบขั้นตอนการวิจัย

##### Part 2: ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์ (Bentonite SAC)



รูปที่ 4.2 แผนภูมิแสดงระเบียบขั้นตอนการวิจัยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

## 4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.1 สารเคมี

1. NanoClay from Thai Nippon Chemical industry Co., Ltd., Thailand.
2. Bentonite SAC from Thai Nippon Chemical industry Co., Ltd., Thailand.
3. Cobalt (II) nitrate hexahydrate 98%  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  from Aldrich
4. Nickel (II) nitrate hexahydrate 99%  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  from Aldrich
5. De-ionized water

### 4.2.2 การเตรียมตัวรองรับเคลย์

1. นำตัวรองรับเคลย์มาอบแห้งที่อุณหภูมิ  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### 4.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โดยใช้เคลย์เป็นตัวรองรับ

ในการทดลองนี้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะถูกเตรียมโดยใช้วิธีเคลือบฝัง (Impregnation) เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการโหลดโลหะโคบอลต์ลงบนตัวรองรับเคลย์ โดยใช้สารละลายโคบอลต์ทึในเตรตเฮกซะไฮเดรต  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ โดยขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ด้วยวิธีเคลือบฝัง มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายโคบอลต์ทึในเตรตเฮกซะไฮเดรต ให้มีความเข้มข้นร้อยละ 5%, 10%, 15%, 20% โดยมวล โดยปริมาณของสารละลายโคบอลต์ที่ใช้จะเท่ากับปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ตัวรองรับเคลย์จะถูกเคลือบด้วยสารละลายโคบอลต์ โดยที่สารละลายโคบอลต์จะเคลือบฝังลงบนตัวรองรับเคลย์อย่างช้าๆ
3. ทำการอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ในตู้อบ ที่อุณหภูมิ  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. ทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ในอากาศ ที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยใช้เคลย์เป็นตัวรองรับ

ในการทดลองนี้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะถูกเตรียมโดยใช้วิธีเคลือบฝัง (Impregnation) เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการโหลดโลหะนิกเกิลลงบนตัวรองรับเคลย์ โดยใช้สารละลายนิกเกิลทูลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ โดยขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยวิธีเคลือบฝัง มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายนิกเกิลทูลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ให้มีความเข้มข้นร้อยละ 5%, 10%, 15%, 20% โดยมวล โดยปริมาณของสารละลายนิกเกิลที่ใช้จะเท่ากับปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ตัวรองรับเคลย์จะถูกเคลือบด้วยสารละลายนิกเกิล โดยที่สารละลายนิกเกิลจะเคลือบฝังลงบนตัวรองรับเคลย์อย่างช้าๆ
3. ทำการอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. ทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ในอากาศ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยใช้เบนโทไนต์เป็นตัวรองรับ

ในการทดลองนี้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะถูกเตรียมโดยใช้วิธีเคลือบฝัง (Impregnation) เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการโหลดโลหะนิกเกิลลงบนตัวรองรับเบนโทไนต์ โดยใช้สารละลายนิกเกิลทูลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ โดยขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยวิธีเคลือบฝัง มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายนิกเกิลทูลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ให้มีความเข้มข้นร้อยละ 20% โดยมวล โดยปริมาณของสารละลายนิกเกิลที่ใช้จะเท่ากับปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ตัวรองรับเคลย์จะถูกเคลือบด้วยสารละลายนิกเกิล โดยที่สารละลายนิกเกิลจะเคลือบฝังลงบนตัวรองรับเคลย์อย่างช้าๆ
3. ทำการอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. ทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ในอากาศ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

### 4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากสารประกอบหรือธาตุที่มีโครงสร้างต่างกันจะทำให้มุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แตกต่างกัน การปฏิบัติการจะใช้ XRD รุ่น D-500 ของบริษัท SIEMENS คู่กับ Diffract ZT เวอร์ชัน 3.3 ควบคุมเครื่อง XRD แหล่งกำเนิดเป็น  $\text{CuK}\alpha$  ที่ศูนย์กลางความเป็นเลิศด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวิศวกรรมปฏิกิริยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยมีเงื่อนไขการดำเนินงานสำหรับการตรวจวัดมีการระบุไว้ด้านล่าง;

$2\theta$  ช่วงของการตรวจสอบ : 10-80 °

ความละเอียด : 0.04 °

จำนวนของการสแกน : 10

#### 4.3.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

เป็นเทคนิคที่ใช้การถ่ายภาพโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนผิวของสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบ เพื่อศึกษาข้อมูลของโครงสร้าง รูปร่าง ลักษณะพื้นผิวและความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง ปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจจะบันทึกภาพที่บนแผ่นฟิล์มได้ การปฏิบัติการจะใช้กล้อง SEM รุ่น JSM – 5800VL ของบริษัท JEOL จากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.3.3 Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างโดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ วิธีนี้ใช้ในการหาความเสถียรภาพทางอุณหภูมิในรูปของน้ำหนักร้อยละในตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์โดยวิธี Thermal gravimetric, Perkin Elmer analysis diamond (TG/DTA) โดยการทดสอบนี้ได้ให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 25 – 300 °C ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 10 °C ต่อนาที ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน ที่ศูนย์กลางความเป็นเลิศเกี่ยวกับปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.3.4 Inductively Coupled Plasma (ICP)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวหรือโปรโมเตอร์ เป็นส่วนที่มีความสำคัญในตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ศูนย์กลางความเป็นเลิศเกี่ยวกับปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.3.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันอย่างคร่าวๆ แต่ไม่สามารถระบุได้ว่าป็นสารชนิดใด แต่ถ้าต้องการจะระบุว่าเป็นสารชนิดใด สามารถทำได้โดยนำผลสเปกตรัมของสารนั้นไปเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบอยู่แล้ว โดยสารที่มีสเปกตรัมเหมือนกันจะเป็นสารชนิดเดียวกัน หลักการของเทคนิคนี้คือ การวัดการดูดซับพลังงานแสงช่วงอินฟราเรด ที่ความยาวคลื่นต่างๆ ในการวิจัยนี้ใช้เครื่อง NICOLET 6700 ในการปฏิบัติงาน

#### 4.3.6 N<sub>2</sub> Physisorption (BET surface area single point)

เป็นการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวอย่างโดยชุดเครื่องมือ Micromeritics Chemisorb ASAP2620 ประกอบไปด้วยสายก๊าซ สองสายคือ ฮีเลียม และไนโตรเจน มี fine – meter valve เป็นตัวปรับอัตราการไหลของก๊าซ คูได้จากกราฟที่แสดง สารตัวอย่างจะถูกบรรจุอยู่ในเซลล์ใส่ตัวอย่างลักษณะหลอดแก้วรูปตัวยู ป้อนแก๊สฮีเลียม โดยให้ก๊าซฮีเลียมและไนโตรเจนไหลผ่านและคงไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการไหลผ่านแก๊สผสม

1. ขั้นตอนการดูดซับ (Adsorption Step): สารตัวอย่างถูกบรรจุอยู่ในเซลล์และจุ่มลงในไนโตรเจนเหลว ก๊าซไนโตรเจนไหลผ่านระบบโดยจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่างจนถึงจุดอิ่มตัว
2. ขั้นตอนการปลดปล่อย (Desorption Step): เมื่อนำเซลล์ใส่ตัวอย่างที่มีสารที่ดูดซับก๊าซไนโตรเจนจุ่มตัวอย่างจุ่มลงในน้ำที่อุณหภูมิห้อง ก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับจะถูกปลดปล่อยออกจากพื้นผิวของสารตัวอย่าง ระยะเวลาของขั้นตอนสังเกตได้จากตำแหน่งของเส้นกราฟที่แสดง
3. ขั้นตอนการสอบเทียบ (Calibration step): ใช้ 1 มิลลิลิตรของก๊าซไนโตรเจนที่ความดันบรรยากาศ ฉีดเข้าไปในส่วนสอบเทียบ (Calibration Port) นำพื้นที่ได้กราฟที่ได้มาใช้ในการสอบเทียบ

#### 4.3.7 Temperature Programmed Reduction (TPR)

การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ เป็นการวัดอุณหภูมิในการรีดิวซ์ เพื่อศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของสารตัวอย่าง โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีอัตราการเพิ่มความร้อนเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ใช้แก๊สไฮโดรเจน 10% ในอาร์กอนเป็นแก๊สพาหะ (carrier gas) ติดตามปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ระหว่างการใช้รีดิวซ์ด้วย TCD Detector ในการปฏิบัติการจะใช้เครื่อง Micromeritics Pulsh Chemisorb 2750 ในการศึกษา

#### 4.4 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO<sub>2</sub>hydrogenation)

การศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ดำเนินการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม บรรจุลงในช่วงกลางของ Reactor ที่ทำจากเหล็กสแตนเลสซึ่งตั้งอยู่ในเตาไฟฟ้า โดยปรับอัตราการไหลของ 8.8% CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> เท่ากับ 21.7 มิลลิลิตรต่อนาที โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วย H<sub>2</sub> โดยปรับอัตราการไหลเท่ากับ 39.5 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันจะถูกดำเนินการที่อุณหภูมิ 220°C ณ ความดันบรรยากาศ จากนั้นนำแก๊สที่ได้มาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเข้าและสายผลิตภัณฑ์จะใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC8B ระบบตรวจวัดวิเคราะห์เป็นแบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC14B (VZ10) ระบบตรวจวัดวิเคราะห์เป็นแบบ Flame Ionization Detector (FID) ใช้สำหรับการแยกของสารไฮโดรคาร์บอนแสง เช่น มีเทน (CH<sub>4</sub>), อีเทน (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), โพรเพน (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

##### 4.4.1 สารเคมี

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในไฮโดรเจน (8.8%CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	- BOC
แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูง (H <sub>2</sub> )	- TIG
แก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์สูง (Ar)	- TIG

##### 4.4.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

การทดสอบในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ประกอบด้วยชุดอุปกรณ์หลักๆ คือ ถังปฏิกรณ์ เครื่องควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ เตาเผาไฟฟ้า เครื่องควบคุมระบบแก๊ส และเครื่องมือวิเคราะห์สารแก๊สโครมาโตกราฟี สามารถแสดงดังรูปภาพที่ 4.2

###### 4.4.2.1 ถังปฏิกรณ์ (Reactor)

เป็นถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed Reactor) ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless Steel) มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 3/8" โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุอยู่ตรงกึ่งกลางถังปฏิกรณ์ระหว่างชั้นของใยควอทซ์ (Quartz Wool)

###### 4.4.2.2 เครื่องควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ (Automatic Temperature Controller)

เครื่องมือประกอบด้วยชุดแม่เหล็กที่ต่อกับหม้อแปลงแรงดันไฟฟ้าและเครื่องควบคุมอุณหภูมิอิเล็กทรอนิกส์ SS2425DZ ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องมือวัดอุณหภูมิ ที่สามารถวัดอุณหภูมิโดยตรงที่ออกจากถังปฏิกรณ์ ระบบควบคุมนี้สามารถรองรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 0 ถึง 800 องศาเซลเซียสที่แรงดันไฟฟ้า 220 โวลต์

#### 4.4.2.3 เตาเผาไฟฟ้า (Electrical Furnace)

เตาเผาไฟฟ้า จะทำหน้าที่ให้ความร้อนแก่ถังปฏิกรณ์โดยสามารถให้ความร้อนได้สูงสุดถึง 800 °C ที่แรงดันไฟฟ้า 220 โวลต์

#### 4.4.2.4 เครื่องควบคุมระบบแก๊ส (Gas Controller System)

สารตั้งต้นที่เป็นแก๊สในระบบจะถูกควบคุมอัตราการไหลโดยอุปกรณ์ปรับแรงดันและวาล์วเปิดปิด โดยมีวาล์วตรวจวัด (Metering Valve) เพื่อปรับอัตราการไหลของแก๊สในระบบ

#### 4.4.2.5 เครื่องมือวิเคราะห์สารแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC14B (VZ10) ระบบตรวจวัดวิเคราะห์เป็น Frame Ionization Detector (FID) ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเข้าและสายผลิตภัณฑ์จะใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC8B (Molecular Sieve 5A) ระบบตรวจวัดวิเคราะห์เป็น Thermal Conductivity Detector โดยสถานะต่างๆ ของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีทั้งสองสามารถแสดงดังตารางที่ 4.1

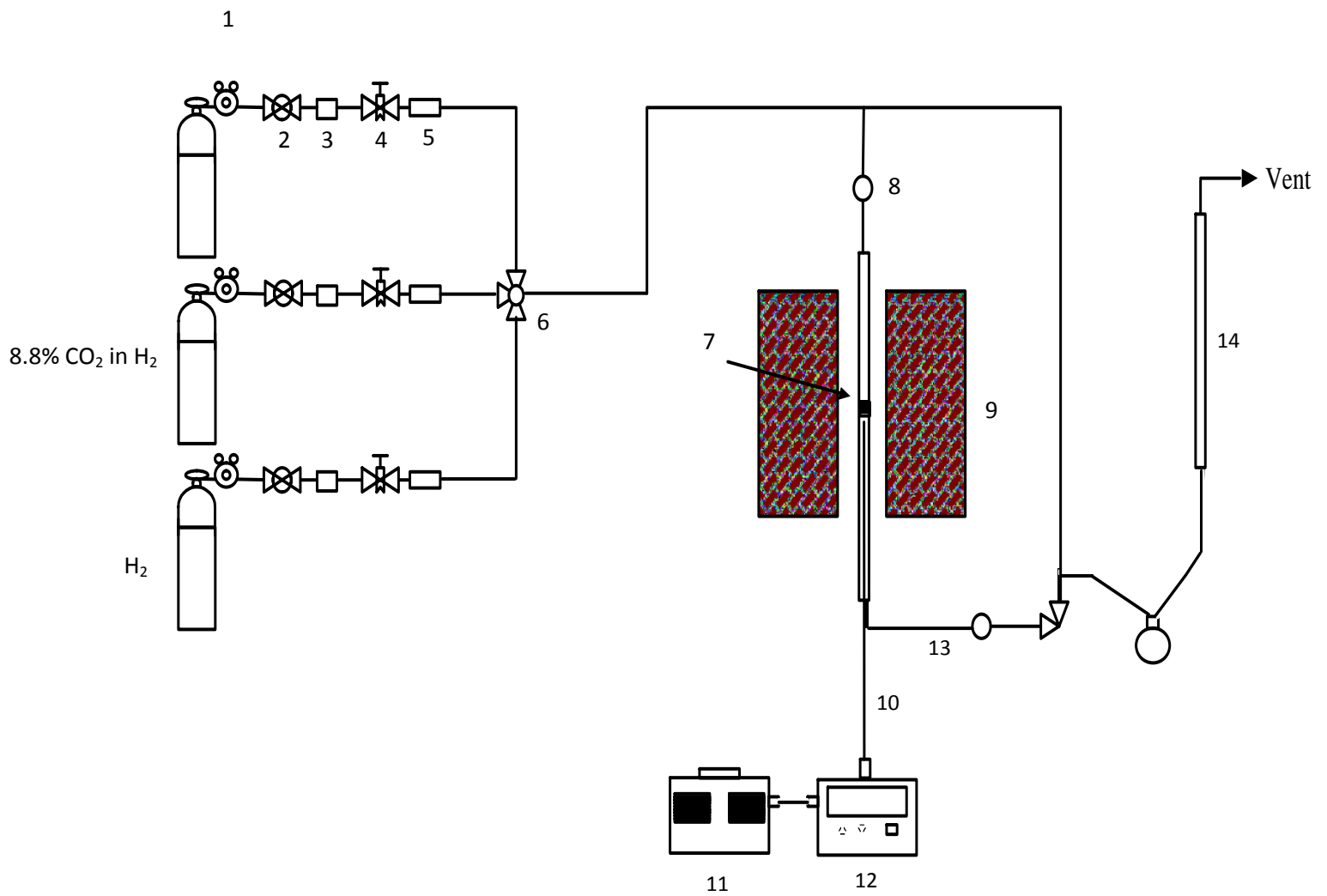
**Table 4.1** Operating condition for gas chromatograph.

Gas Chromatograph	SHIMADZU GC-8A	SHIMADZU GC-14B
Detector	TCD	FID
Column	Molecular sieve 5A	VZ10
- Length	2 m	-
- Outer diameter	4 mm	-
- Inner diameter	3 mm	-
Carrier gas	He (99.999%)	H <sub>2</sub> (99.999%)
Carrier gas flow	65 cc/min	-
Column gas	He (99.999%)	Air, H <sub>2</sub>
Column gas flow	65 cc/min	-
Column temperature		
- initial (°C)	80	70
- final (°C)	80	70
Injector temperature (°C)	100	100
Detector temperature (°C)	80	150
Current (mA)	80	-
Analysed gas	Ar, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Hydrocarbon C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>

#### 4.4.3 วิธีการทดลอง

1. ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ลงระหว่างชั้นของใยคอตทอน ซึ่งอยู่ในช่วงกลางของ Reactor ที่ทำจากเหล็กสแตนเลส จากนั้นนำไปติดตั้งในเตาเผาไฟฟ้า
2. ปรับอัตราการไหลของ 8.8% CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> เท่ากับ 21.7 มิลลิลิตรต่อนาที, โดยปรับอัตราการไหลของ Ar เท่ากับ 9.7 มิลลิลิตร และปรับอัตราการไหลของ H<sub>2</sub> เท่ากับ 39.5 มิลลิลิตรต่อนาที
3. ทำการรีดิวส์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการเปลี่ยนโคบอลต์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ให้เป็นโลหะโคบอลต์ (Co<sup>0</sup>) และโลหะนิกเกิล ซึ่งเป็นส่วนที่ว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา
4. หลังจากรีดิวส์เรียบร้อยแล้ว จะทำการไล่แก๊สไฮโดรเจนออกด้วยแก๊สอาร์กอนที่มีความบริสุทธิ์สูง และทำการลดอุณหภูมิเป็น 220 °C ที่ความดันบรรยากาศ จากนั้นจึงเริ่มการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน โดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 8.8% ในไฮโดรเจนและใช้แก๊สอาร์กอน เพื่อทำการเจือจางปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนเข้า ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 6 ชั่วโมง
5. จากนั้นนำแก๊สที่ได้มาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography โดยทำการสุ่มตัวอย่างทุกๆ 1 ชั่วโมง เพื่อหาปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเข้า และสายผลิตภัณฑ์จะใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC8B ระบบตรวจวัดวิเคราะห์เป็นแบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC14B (VZ10) ระบบตรวจวัดวิเคราะห์เป็น Flame Ionization Detector (FID) ใช้สำหรับการแยกของสารไฮโดรคาร์บอนแสง เช่น มีเทน, อีเทน, โพรเพน





- |                            |                                  |                       |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1. Pressure Regulator      | 2. On-Off Valve                  | 3. Gas Filter         |
| 4. Metering Valve          | 5. Back Pressure                 | 6. 3-way Valve        |
| 7. Catalyst Bed            | 8. Sampling point                | 9. Furnace            |
| 10. Thermocouple           | 11. Variable Voltage Transformer |                       |
| 12. Temperature Controller | 13. Heating Line                 | 14. Bubble Flow Meter |

รูปที่ 4.3 แผนภาพระบบการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

## บทที่ 5

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งจะเป็นการศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวรองรับ ส่วนที่สองจะเป็นการศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่สามจะเป็นการศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา

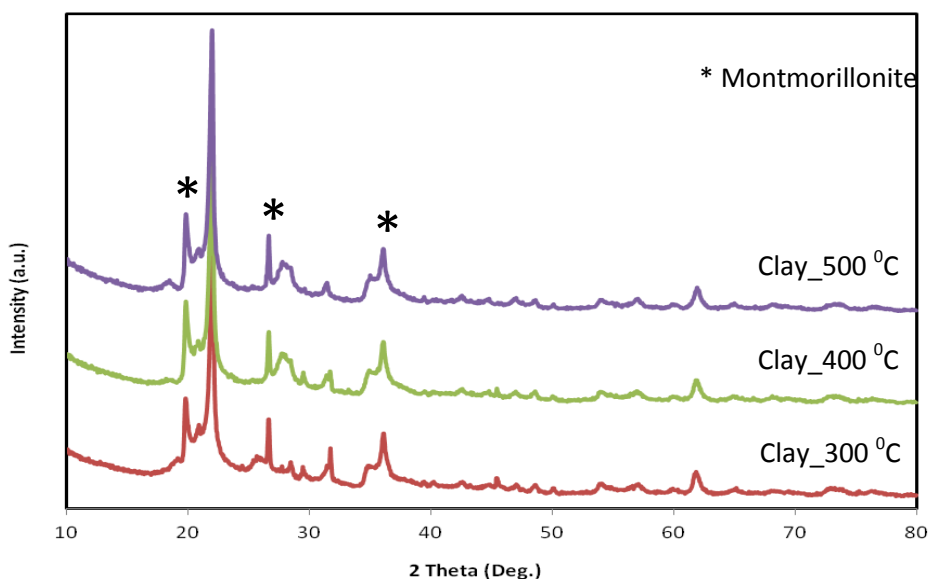
#### Part 1: ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

##### 5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวรองรับเคลย์

ในส่วนนี้จะอธิบายถึงเอกลักษณ์, คุณลักษณะ, โครงสร้าง, ความเป็นผลึก, คุณสมบัติทางความร้อน, ลักษณะสัญญาณของตัวรองรับเคลย์ ซึ่งสามารถศึกษาได้จากเทคนิคต่างๆ เช่น X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR),  $N_2$  Physisorption (BET Surface area)

##### 5.1.1 X-ray Diffraction

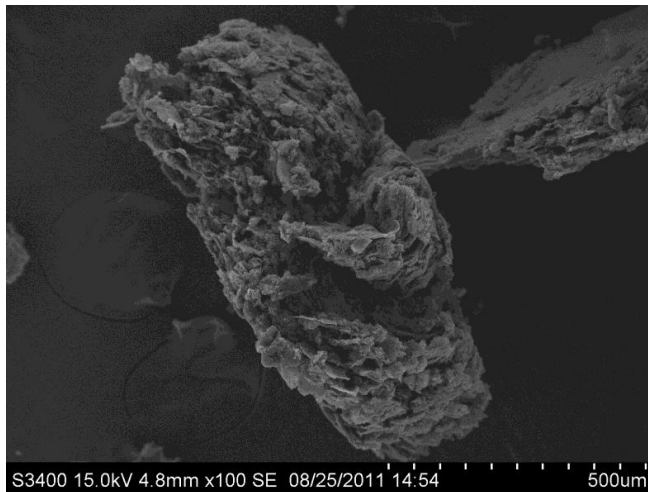
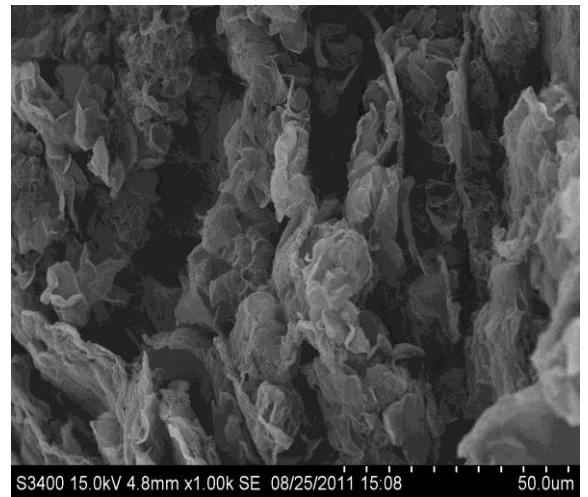
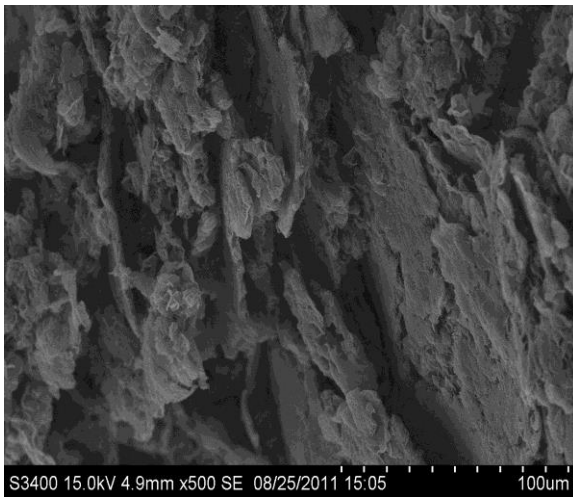
จากรูปที่ 5.1 แสดงผลคุณลักษณะของตัวรองรับเคลย์ เมื่อทำการแคลไซน์ตัวรองรับเคลย์ที่อุณหภูมิ 300, 400, และ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งจะมีจุดยอดของกราฟอยู่ที่ค่า  $2\theta = 20^\circ, 22^\circ, 27^\circ$  และ  $36^\circ$  ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบมอนต์โมลิไนต์ [26] รวมถึงเมื่อทำการแคลไซน์ตัวรองรับเคลย์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันพบว่า โครงสร้างของเคลย์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 5.1 แสดงคุณลักษณะของตัวรองรับเคลย์ เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

### 5.1.2 Scanning Electron Microscopy

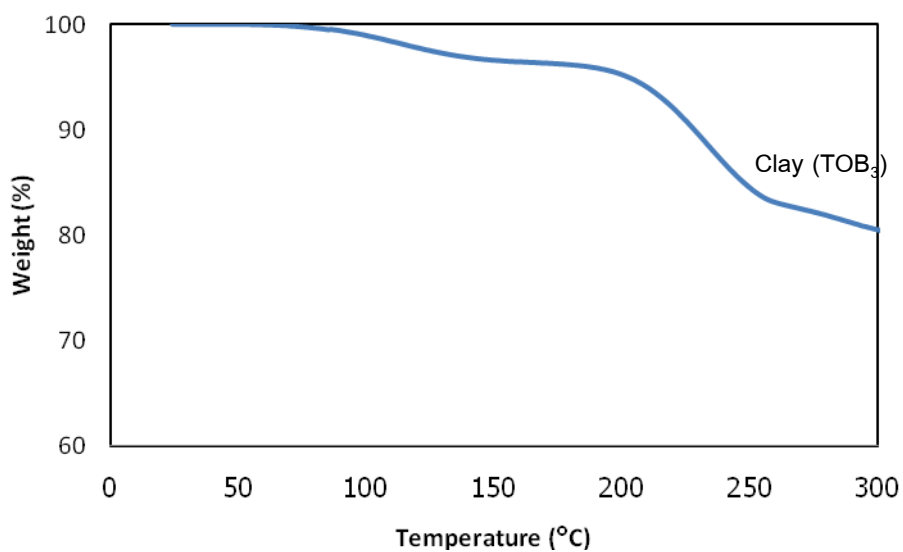
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิว, ด้ยฐานและการกระจายตัวของธาตุนบนตัวรองรับ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงในรูปที่ 5.2 พบว่า โครงสร้างของเคลย์มีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นๆซ้อนทับกัน มีพื้นผิวขรุขระและเหมาะสมแก่การเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5.2 แสดงภาพของตัวรองรับเคลย์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 5.1.3 Thermal Gravimetric Analysis

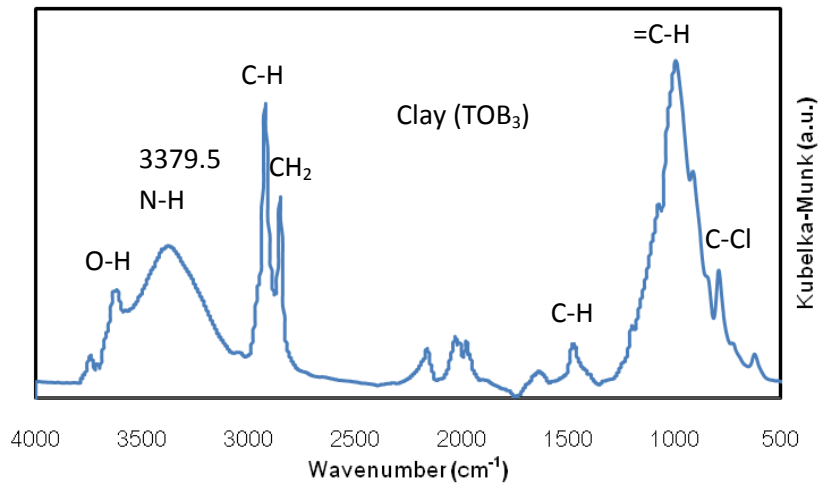
ผลการวิเคราะห์ความเสถียรภาพทางความร้อน เพื่อศึกษาน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับเคลือบแสดงดังรูปที่ 5.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ตัวรองรับเคลือบจะมีน้ำหนักลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยน้ำหนักของตัวรองรับจะลดลงประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักทั้งหมด ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200 องศาเซลเซียสขึ้นไป เนื่องจากเกิดจากการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันของเคลือบ เช่น เกลือแอมโมเนียมแอลคิล (Alkyl Ammonium Salt) ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของเคลือบ และเกิดการสูญเสียความชื้นระหว่างเลเยอร์ของเคลือบ [27]



รูปที่ 5.3 แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับเคลือบ

### 5.1.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

จากรูปที่ 5.4 แสดงถึงปริมาณการดูดซับรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับเคลือบ พบว่าตัวรองรับเคลือบมีจุดยอดของกราฟที่ประมาณ 1000 2850 และ 2900  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับแอลคีน (=C-H bending), กิ่งของแขนคาร์บอนไฮโดรเจน ( $\text{CH}_2$  stretching vibrations) และแอลเคน (C-H stretch) นอกจากนี้ยังมีจุดยอดเล็กๆของกราฟที่ 790 1470 3300 และ 3620  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับแอลคิลเฮไลด์ (C-Cl), แอลเคน (C-H stretch), กลุ่มของแอลกอฮอล์ (O-H) และจุดยอดประมาณ 3300 – 3500  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับเอไมด์ (N-H stretch) [28]



รูปที่ 5.4 แสดงปริมาณการดูดซับรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับเคลย์

### 5.1.5 N<sub>2</sub> Physisorption

พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับเคลย์ สามารถหาได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน ดังปรากฏแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับเคลย์

สารตัวอย่าง	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
Clay	67.1	0.19	8.24

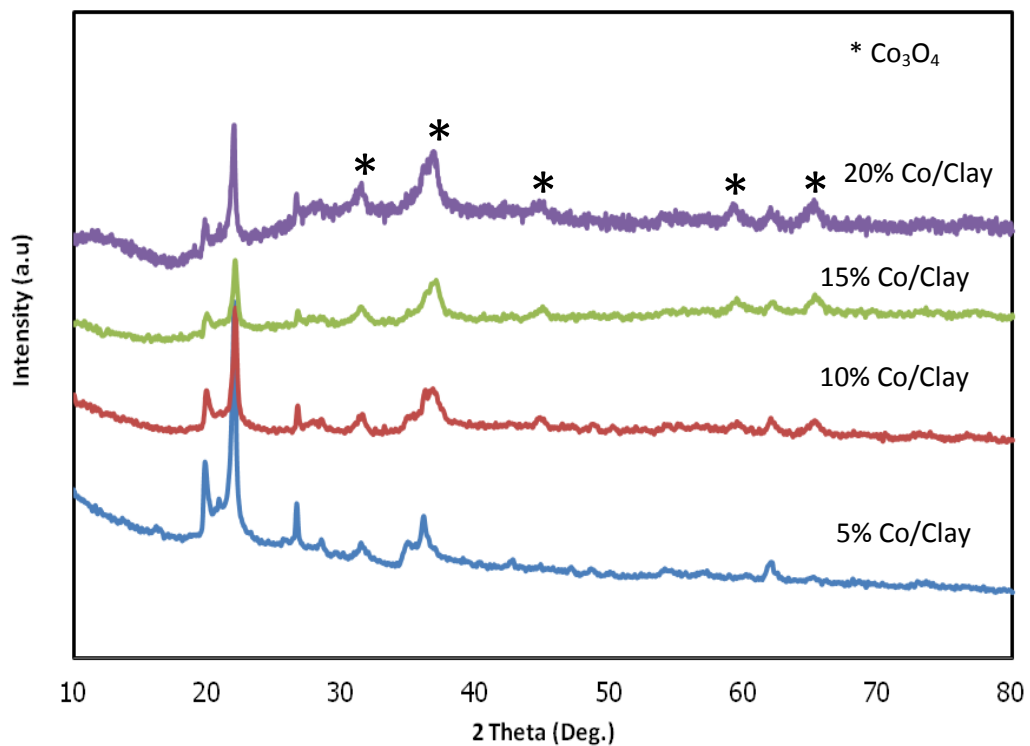
## 5.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับเคลย์

ในส่วนนี้จะอธิบายถึงเอกลักษณ์, คุณลักษณะ, โครงสร้าง, ความเป็นผลึก และลักษณะสัญญาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ ซึ่งสามารถศึกษาได้จากเทคนิคต่างๆ เช่น X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), N<sub>2</sub> Physisorption (BET Surface Area), Inductively Coupled Plasma (ICP), Temperature Programmed Reduction (TPR)

## 5.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

### 5.2.1.1 X-ray Diffraction

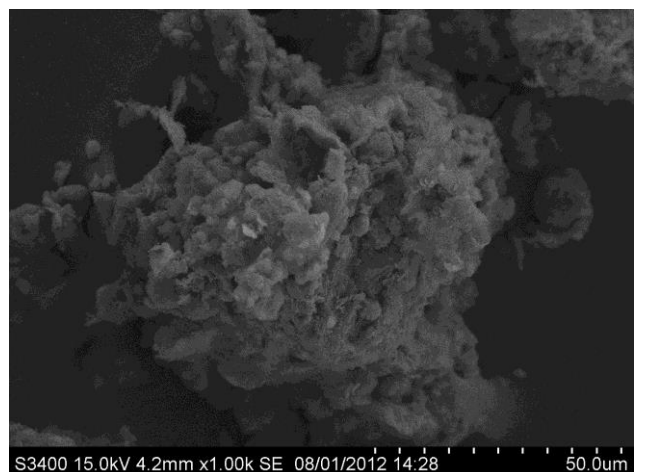
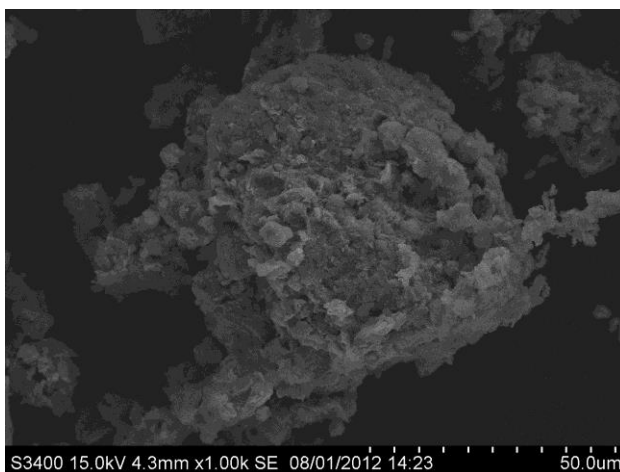
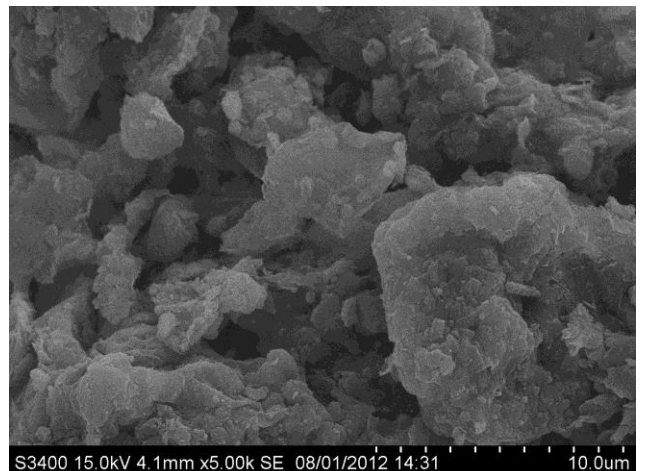
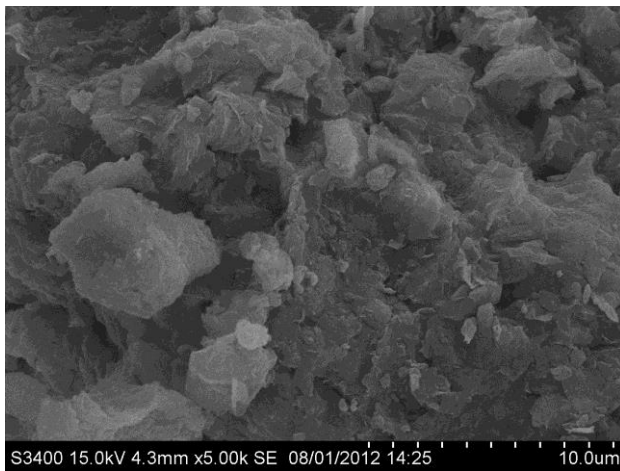
ตัวรองรับเคลย์จะถูกเคลือบฝังด้วยปริมาณของโลหะโคบอลต์ร้อยละ 5%, 10%, 15%, 20% โดยน้ำหนัก และทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งแสดงในรูปที่ 5.5 ซึ่งจะมีจุดยอดของกราฟอยู่ที่ค่า  $2\theta = 31^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 59^\circ$  และ  $65^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับจุดยอดของสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [29] ซึ่งพบว่า เมื่อปริมาณของโลหะโคบอลต์เพิ่มขึ้นจะทำให้โลหะโคบอลต์จะเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับเคลย์มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อขนาดของผลึกโคบอลต์ออกไซด์ จึงทำให้เกิดความสูงของพีคที่แตกต่างกัน



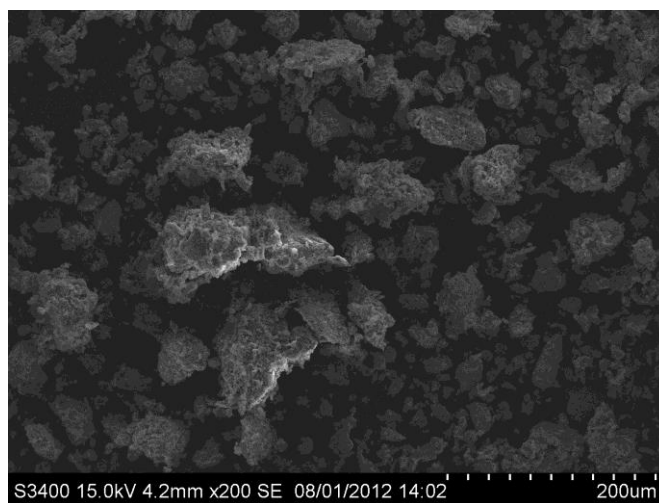
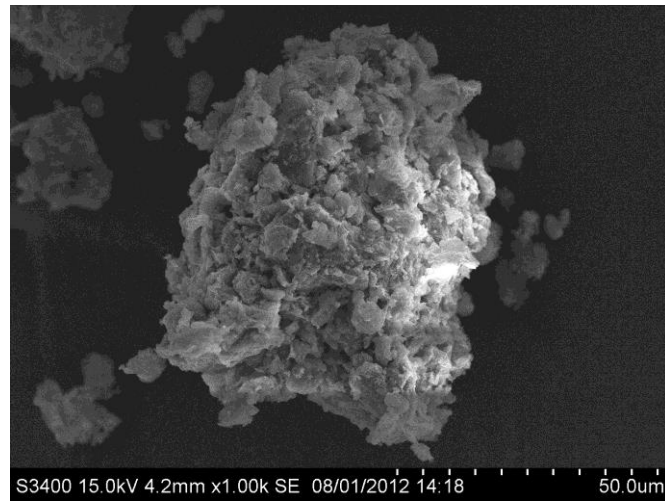
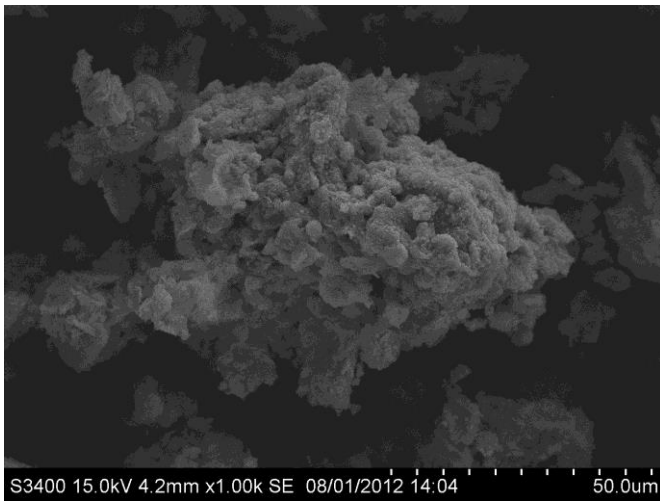
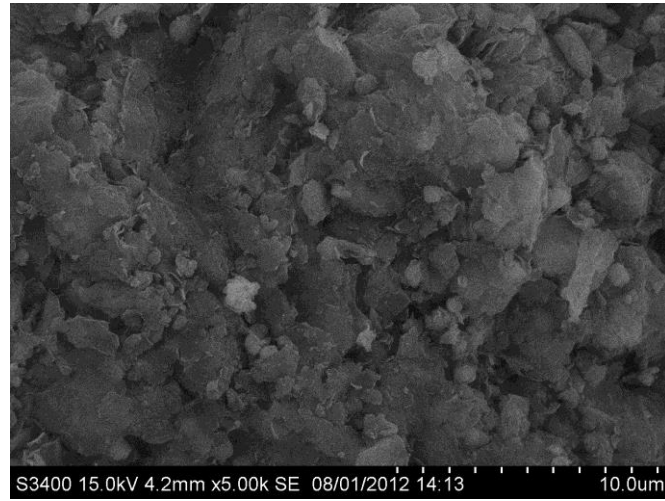
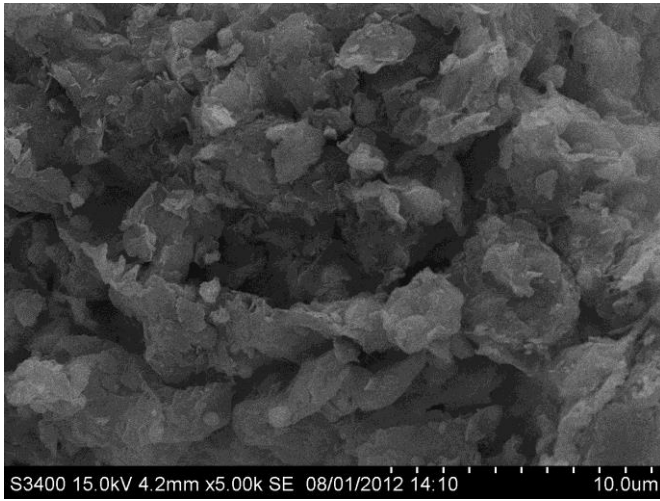
รูปที่ 5.5 แสดงผลการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

### 5.2.1.2 Scanning Electron Microscopy

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, สัณฐาน และการกระจายตัวของธาตุโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงในรูปที่ 5.6 – 5.9 ซึ่งพบว่า มีลักษณะเป็นผลึกของโคบอลต์มาเกาะบริเวณรอบๆของตัวรองรับเคลย์ โดยมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นและมีผลึกของโคบอลต์กระจายตัวอยู่ในชั้นต่างๆของเคลย์ได้ดี

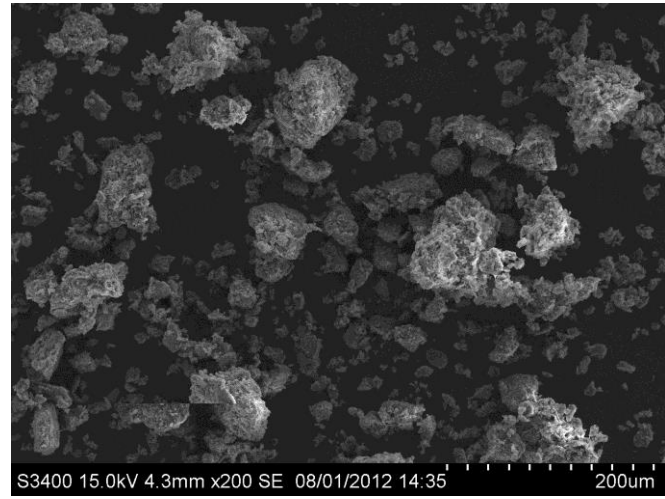
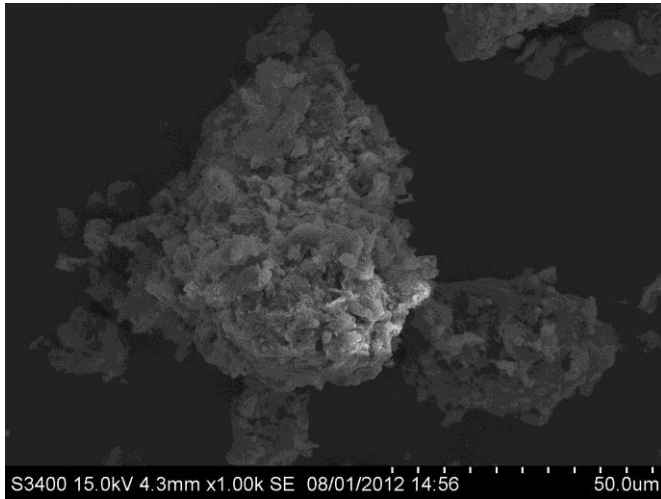
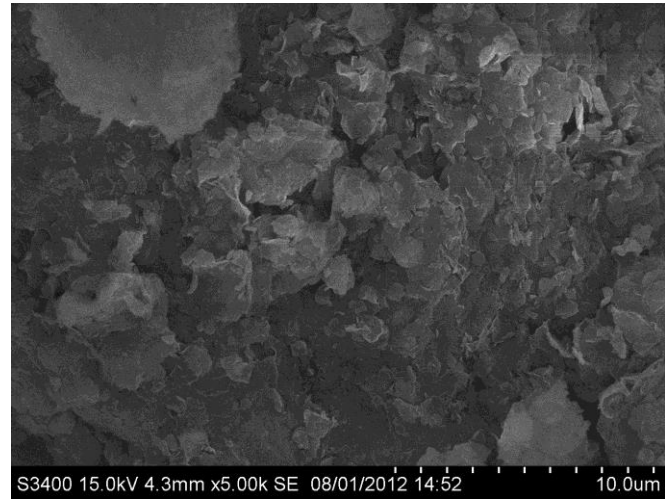
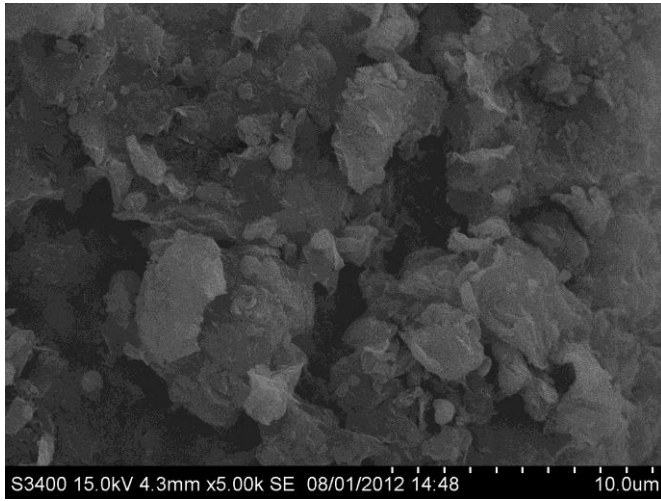


รูปที่ 5.6 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (5%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

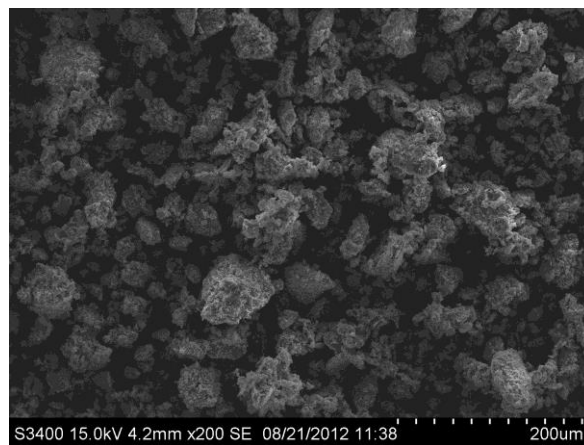
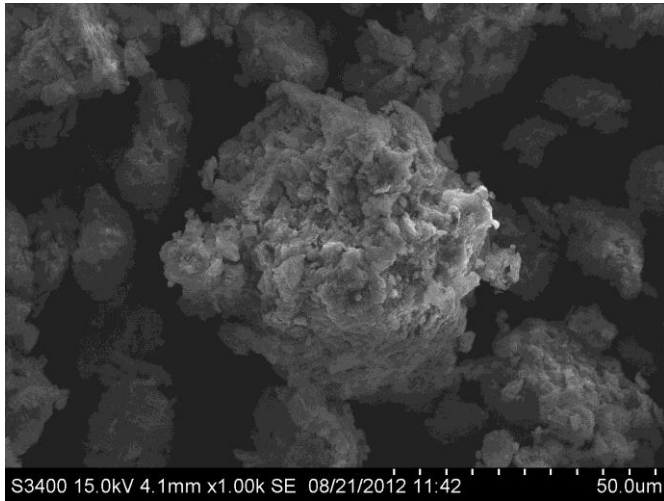
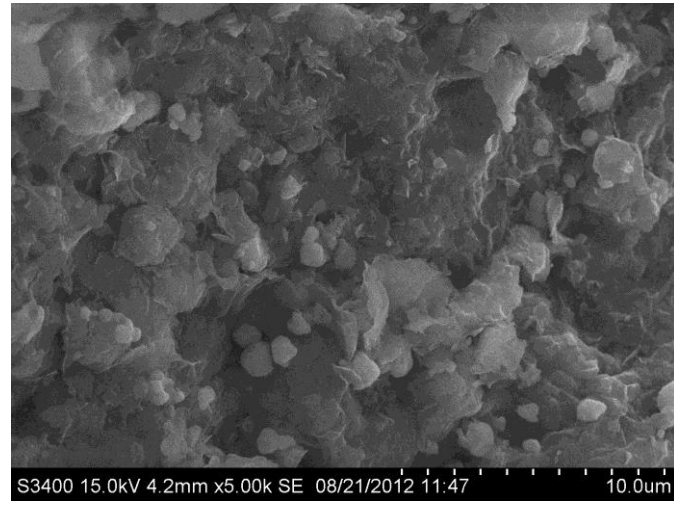
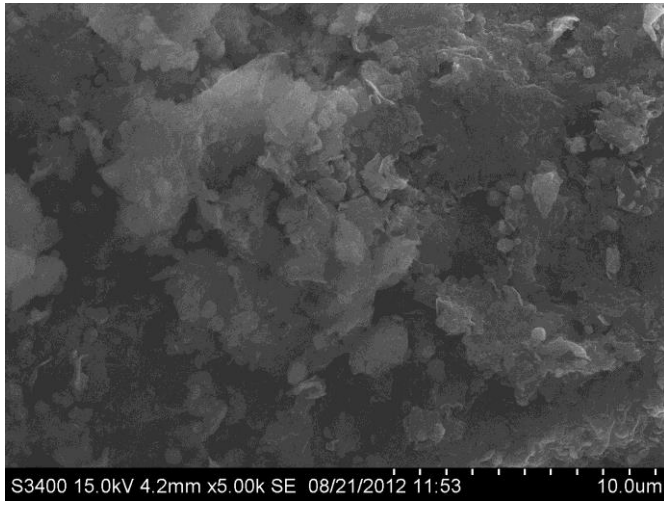


รูปที่ 5.7 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (10%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด





รูปที่ 5.8 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (15%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์  
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.9 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ (20%Co/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 5.2.1.3 Energy Dispersive X-ray spectroscopy

อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ใช้ในการศึกษาการกระจายตัวของธาตุโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการตรวจวิเคราะห์พบว่า เมื่อปริมาณของโลหะโคบอลต์เพิ่มมากขึ้น จะทำให้ มีการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์มากขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับเคลือบ ดังที่แสดงในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลือบ โดยใช้  
อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Al	Si	Co	Al	Si	Co
5% Co/Clay	14.68	61.40	23.92	17.35	69.71	12.94
10% Co/Clay	14.42	57.68	27.91	17.45	67.08	15.47
15% Co/Clay	12.85	49.92	37.22	16.51	61.60	21.89
20% Co/Clay	11.72	49.55	38.72	15.21	61.78	23.02

### 5.2.1.4 Inductively Coupled Plasma

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลือบ ดังปรากฏแสดงในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 แสดงปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลือบ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Concentration of Cobalt (%wt)
5% Co/Clay	4.7
10% Co/Clay	9.7
15% Co/Clay	15.1
20% Co/Clay	19.8

### 5.2.1.5 N<sub>2</sub> Physisorption

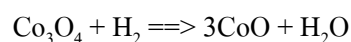
พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งปรากฏแสดงในตารางที่ 5.4 ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ลดลง เมื่อปริมาณโลหะโคบอลต์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปริมาณโลหะมากขึ้นจะทำให้โลหะกระจายตัวลงในรูพรุนของตัวรองรับได้มากขึ้น

ตารางที่ 5.4 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

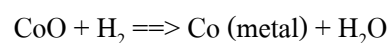
ตัวเร่งปฏิกิริยา	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
Clay	67.1	0.19	8.24
5% Co/Clay	57.95	0.16	9.91
10% Co/Clay	55.79	0.15	10.19
15% Co/Clay	54.89	0.15	10.89
20% Co/Clay	52.13	0.14	11.39

### 5.2.1.6 Temperature Programmed Reduction

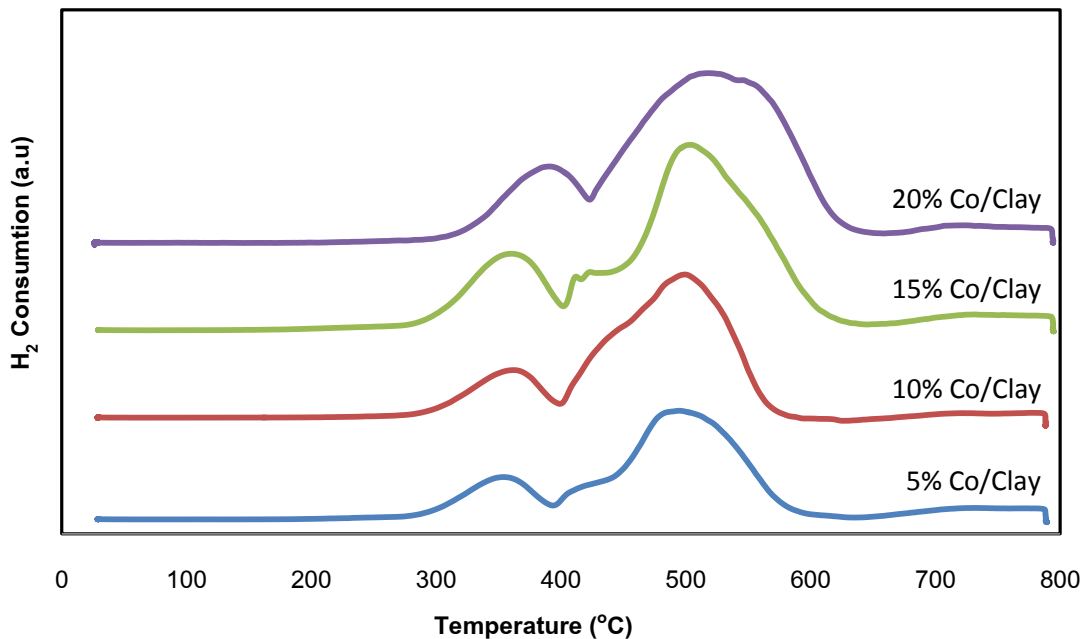
เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ใช้ในการศึกษาลักษณะการเกิดรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับเคลย์ การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ดังแสดงในรูปที่ 5.10 และตารางที่ 5.5 ซึ่งแสดงถึงรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ พบว่า อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์แต่ละชนิดมีสองช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สามารถเกิดออกไซด์ที่มีลักษณะแตกต่างกัน โดยช่วงแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงของโคบอลต์ออกไซด์จาก Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไปเป็น CoO ดังสมการต่อไปนี้ [29]



ส่วนช่วงที่สองเป็นการเปลี่ยนแปลงของโคบอลต์ออกไซด์จาก CoO ไปเป็น Co ดังสมการต่อไปนี้ [29]



และจะเห็นได้ว่าเมื่อ จำนวนของโลหะ โคบอลต์เพิ่มมากขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ก็จะเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากมีปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้มีการใช้ปริมาณของ  $H_2$  เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากพื้นที่ตามแนวแกน y ที่เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 5.10 แสดงภาพการวิเคราะห์การรีดักชันแบบ โปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

ตารางที่ 5.5 แสดงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณการใช้ของก๊าซไฮโดรเจนจากรูปแบบ

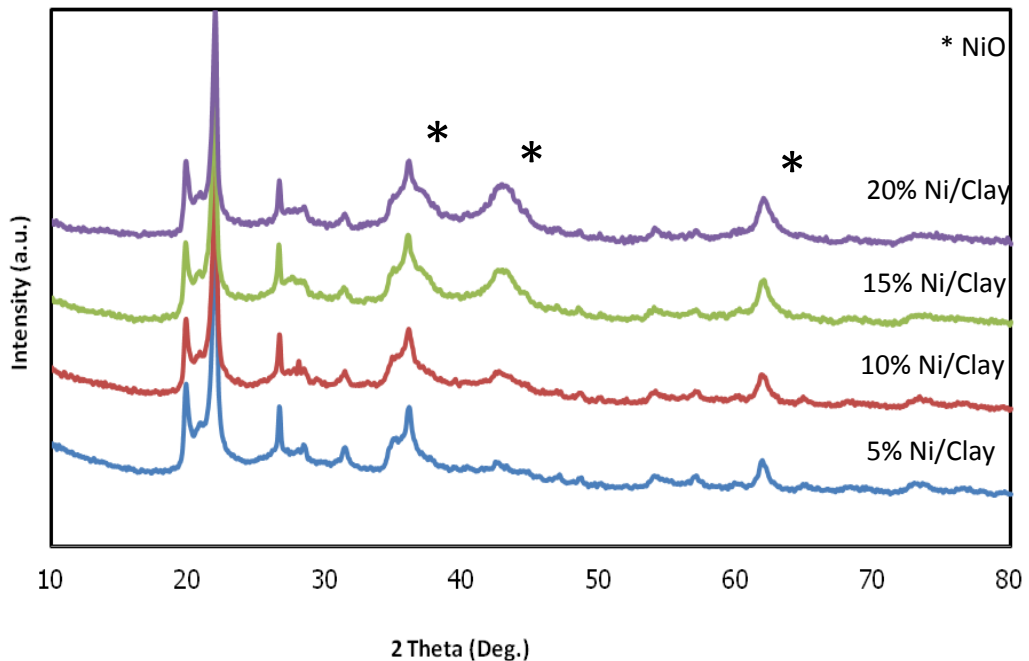
โปรแกรมอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Temperature (°C)		Total $H_2$ consumption ( $\mu\text{mol } H_2/\text{g.cat}$ )	Reducibility (%)
	Maximum 1	Maximum 2		
5% Co/Clay	350.1	485.3	865.08	76.46
10% Co/Clay	354.2	494.8	1561.08	68.99
15% Co/Clay	357.1	503.8	2226.75	65.61
20% Co/Clay	385.4	518	2937.02	64.9

## 5.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

### 5.2.1.1 X-ray Diffraction

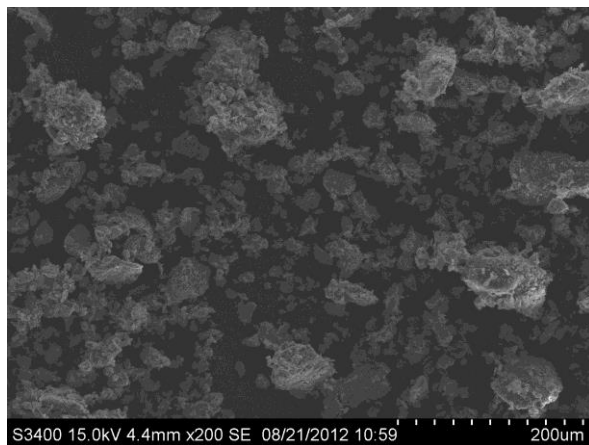
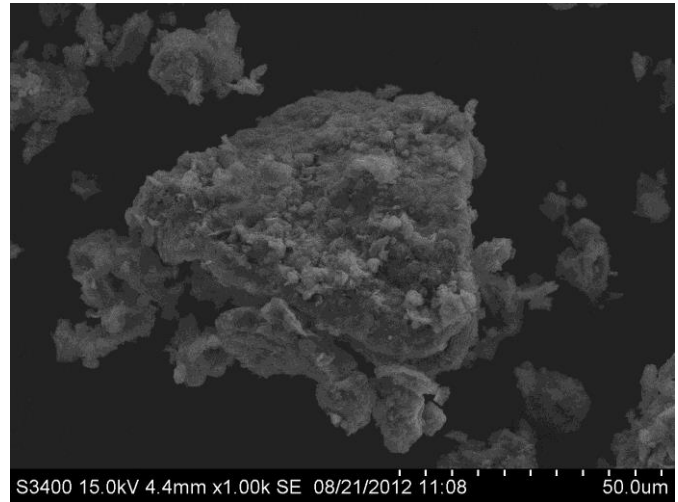
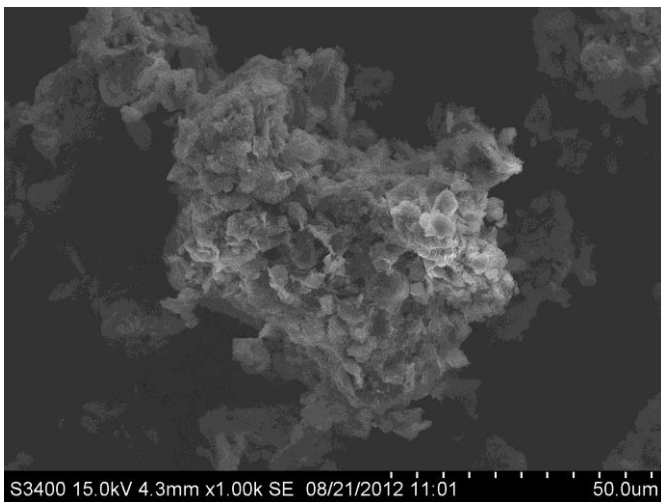
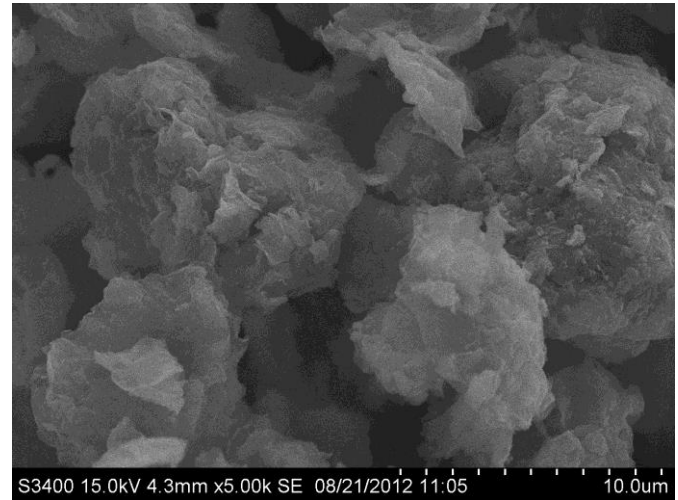
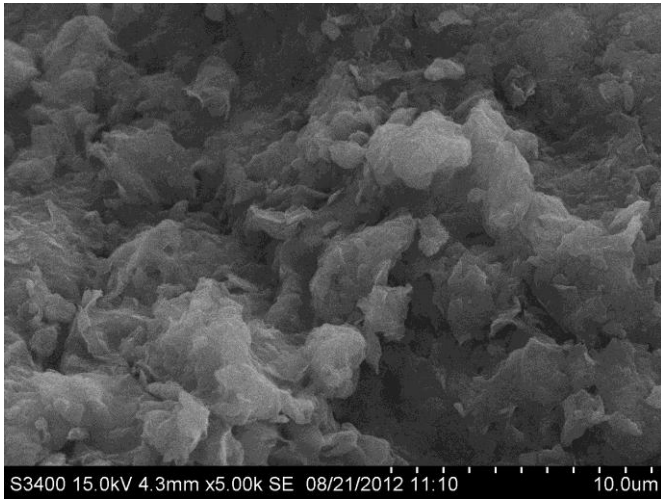
ตัวรองรับเคลย์จะถูกเคลือบฝังด้วยปริมาณของโลหะนิกเกิลร้อยละ 5%, 10%, 15%, 20% โดยน้ำหนัก และทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยเทคนิค XRD ซึ่งแสดงในรูปที่ 5.11 ซึ่งจะมีจุดยอดของกราฟอยู่ที่ค่า  $2\theta = 37^\circ$ ,  $43.3^\circ$ , และ  $62.8^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับจุดยอดของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) [30] ซึ่งพบว่า เมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจะทำให้โลหะนิกเกิลจะเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับเคลย์มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อขนาดของผลึกนิกเกิลออกไซด์ จึงทำให้เกิดความสูงของพีคที่แตกต่างกัน



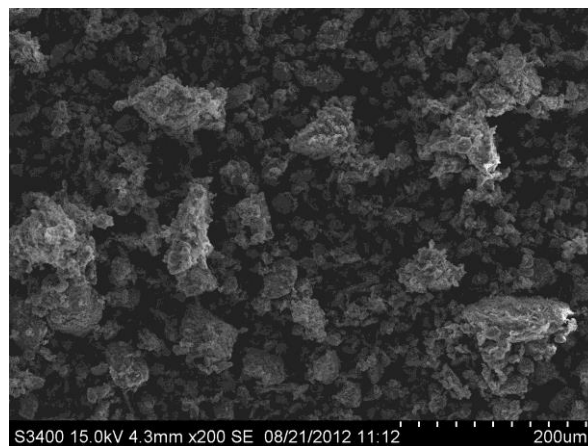
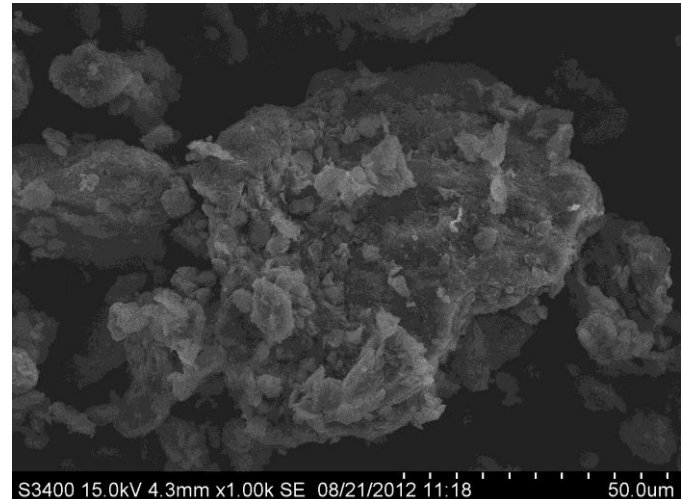
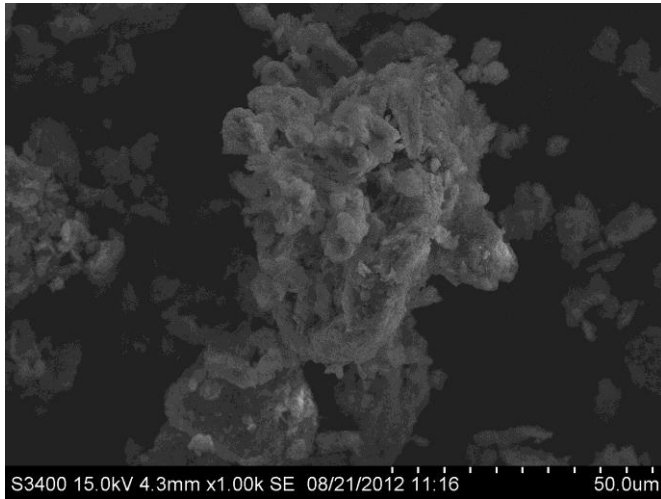
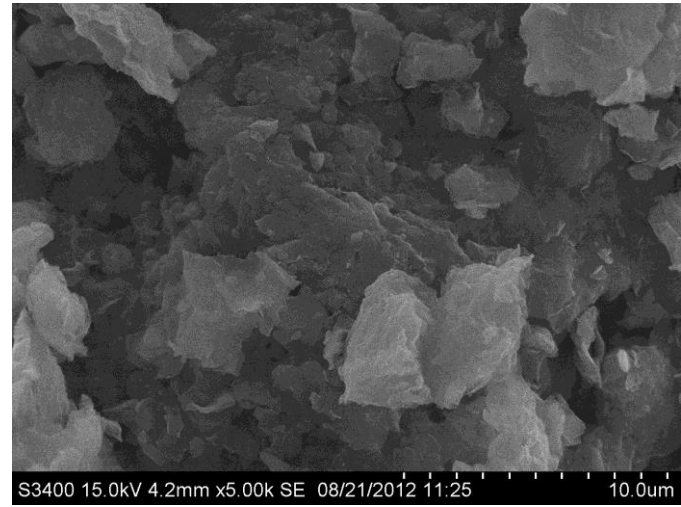
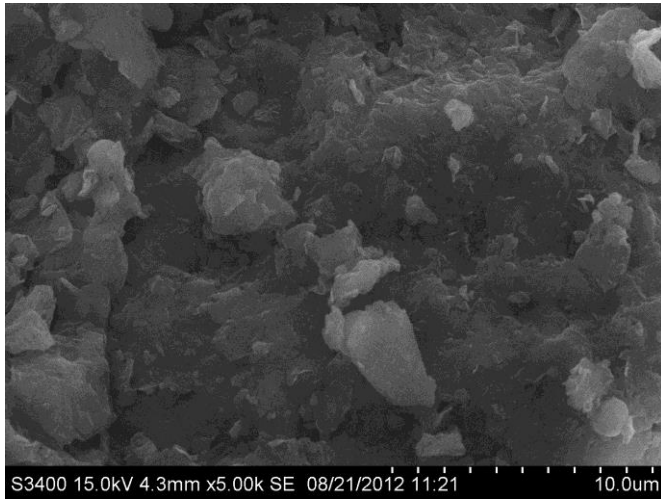
รูปที่ 5.11 แสดงผลการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

### 5.2.1.2 Scanning Electron Microscopy

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, ลักษณะ และการกระจายตัวของธาตุนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงในรูปที่ 5.12 – 5.15 ซึ่งพบว่ามีลักษณะเป็นผลึกของนิกเกิลมาเกาะบริเวณรอบๆของตัวรองรับเคลย์ โดยมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นและมีผลึกของนิกเกิลกระจายตัวอยู่ในชั้นต่างๆของเคลย์ได้เป็นอย่างดี

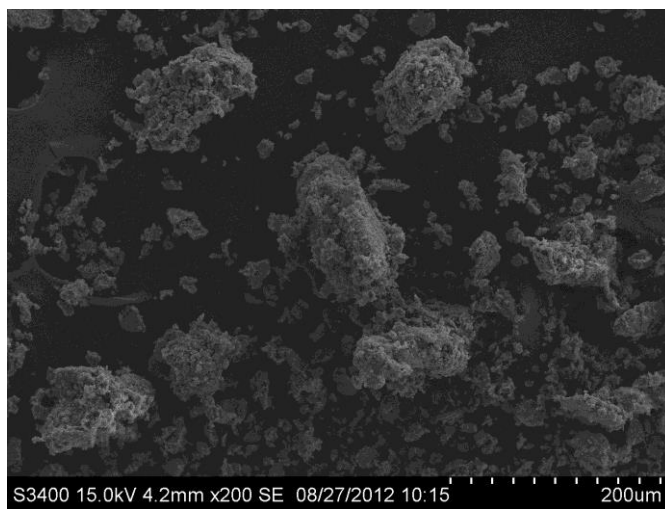
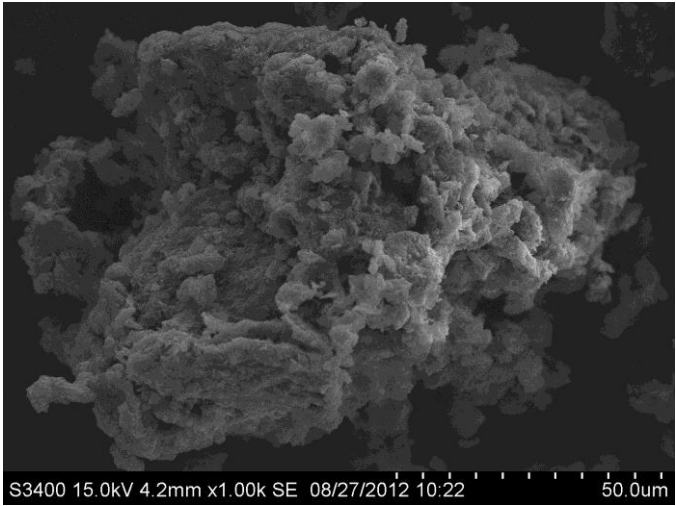
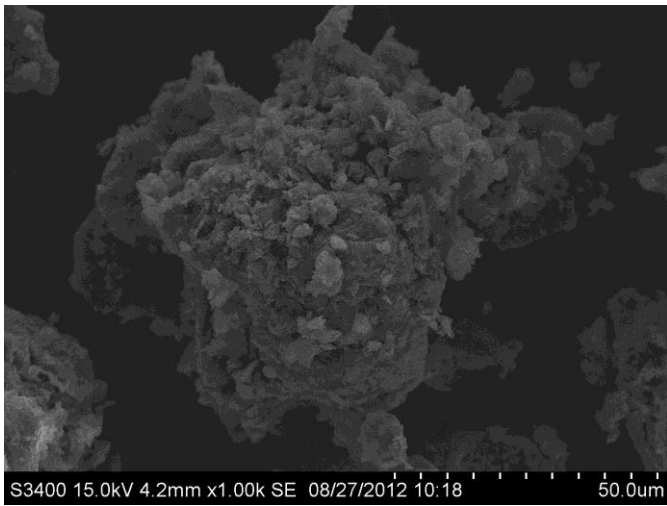
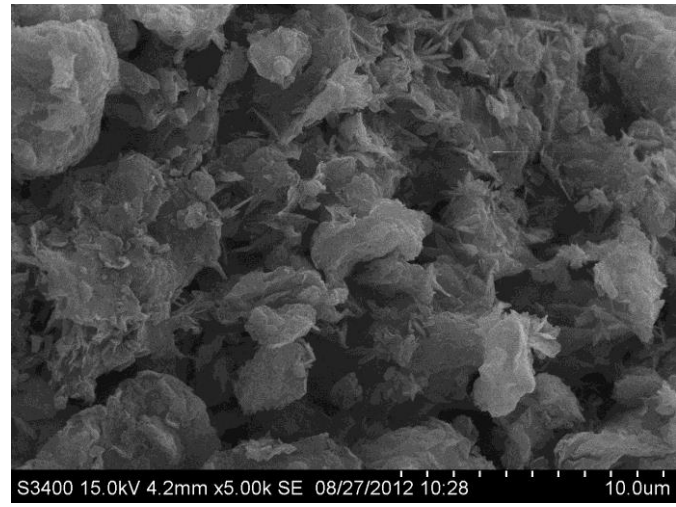
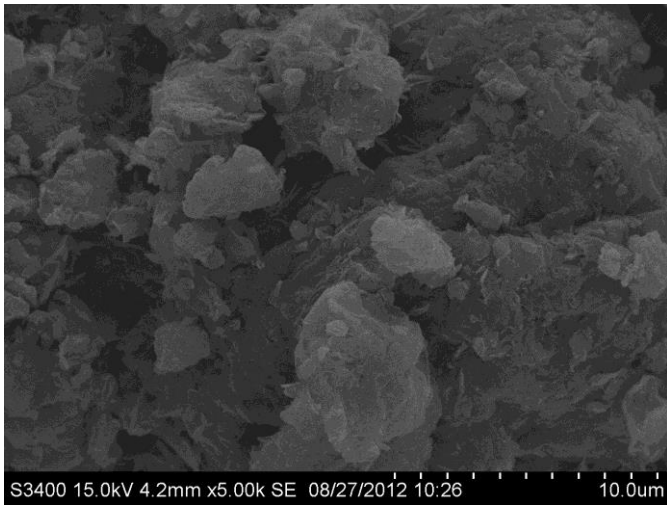


รูปที่ 5.12 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (5%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

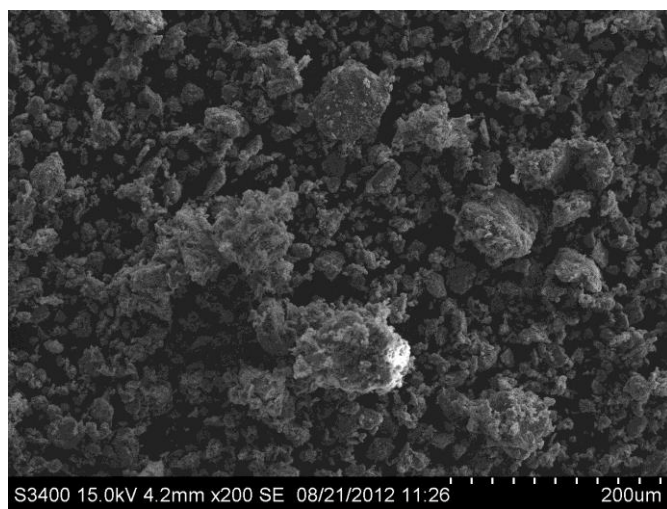
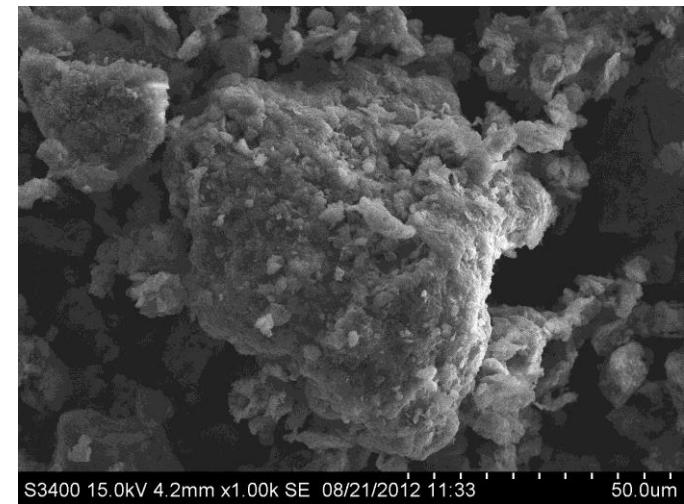
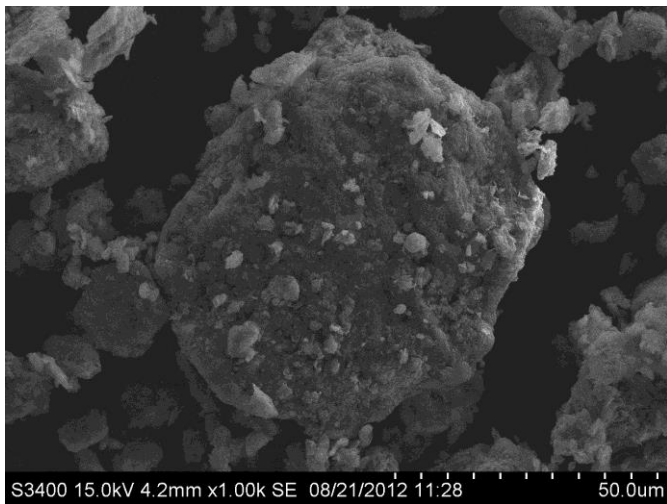
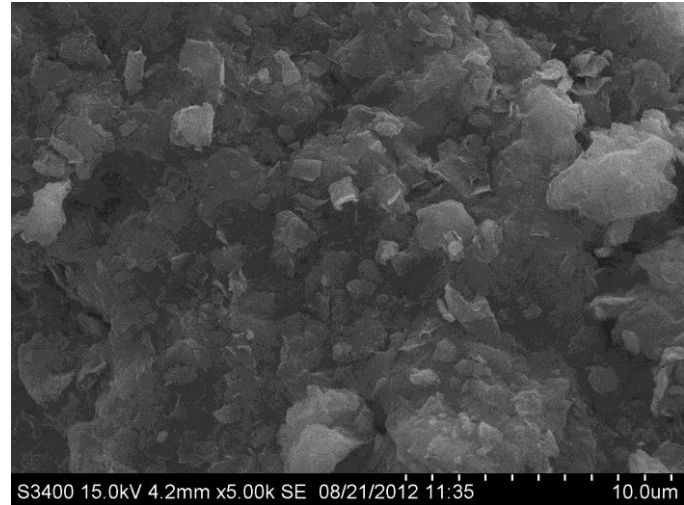
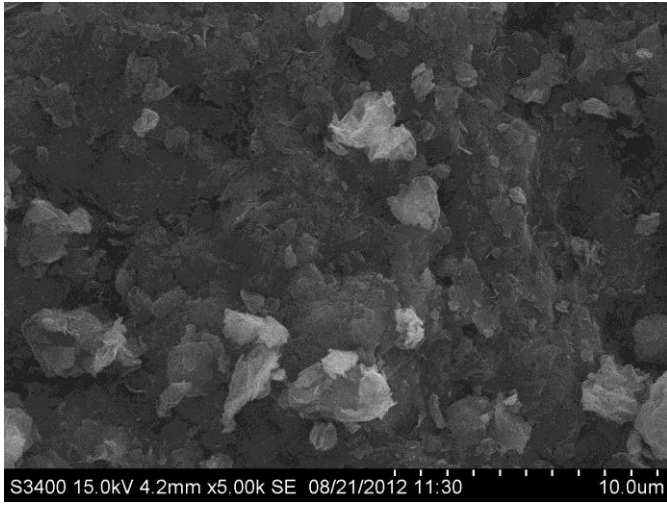


รูปที่ 5.13 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (10%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด





รูปที่ 5.14 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (15%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.15 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ (20%Ni/Clay) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 5.2.2.3 Energy Dispersive X-ray spectroscopy

อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ใช้ในการศึกษาการกระจายตัวของธาตุโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการตรวจวิเคราะห์พบว่า เมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มมากขึ้น จะทำให้ มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลมากขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับเคลย์ ดังที่แสดงในตารางที่ 5.6

ตารางที่ 5.6 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ โดยใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Al	Si	Ni	Al	Si	Ni
5% Ni/Clay	14.65	61.43	23.92	15.8	69.71	14.49
10% Ni/Clay	13.15	57.79	29.07	16.03	67.68	16.29
15% Ni/Clay	14.48	50.17	35.35	18.34	61.07	20.59
20% Ni/Clay	9.31	38.68	52.01	13.22	52.81	33.97

### 5.2.1.4 Inductivity Coupled Plasma

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ ดังปรากฏแสดงในตารางที่ 5.7

ตารางที่ 5.7 แสดงปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Concentration of Nickel (%wt)
5% Ni/Clay	5.3
10% Ni/Clay	10.1
15% Ni/Clay	16.2
20% Ni/Clay	23.5

### 5.2.1.5 N<sub>2</sub> Physisorption

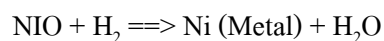
พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งปรากฏแสดงในตารางที่ 5.8 ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ลดลง เมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปริมาณโลหะมากขึ้นจะทำให้โลหะกระจายตัวลงในรูพรุนของตัวรองรับได้มากขึ้น

ตารางที่ 5.8 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

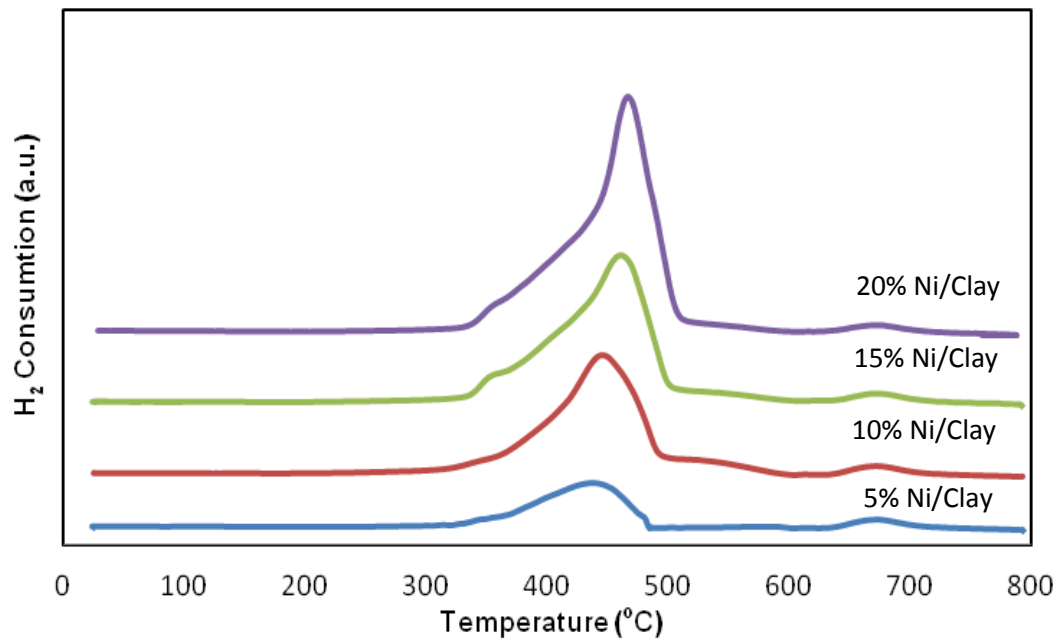
ตัวเร่งปฏิกิริยา	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
Clay	67.1	0.19	8.24
5% Ni/Clay	61.05	0.18	8.95
10% Ni/Clay	57.21	0.15	9.64
15% Ni/Clay	52.18	0.14	10.92
20% Ni/Clay	44.67	0.13	15.34

### 5.2.1.6 Temperature Programmed Reduction

เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ใช้ในการศึกษาลักษณะการเกิดรีดักชันของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับเคลย์ การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ ดังแสดงในรูปที่ 5.16 และ ตารางที่ 5.9 ซึ่งแสดงถึงรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์ พบว่า อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแต่ละชนิดมีเพียงหนึ่งช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถเกิดออกไซด์ได้เพียงลักษณะเดียวคือการเปลี่ยนแปลงของนิกเกิลออกไซด์จาก NiO ไปเป็น Ni ดังสมการต่อไปนี้ [30]



และจะเห็นได้ว่าเมื่อ จำนวนของโลหะนิกเกิลเพิ่มมากขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ก็จะเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากมีปริมาณของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้มีการใช้ปริมาณของ H<sub>2</sub> เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากพื้นที่แนวแกน y ที่เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 5.16 แสดงภาพการวิเคราะห์การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

ตารางที่ 5.9 แสดงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจนจากรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Temperature Maximum (°C)	Total H <sub>2</sub> consumption (μmol H <sub>2</sub> /g.cat)	Reducibility (%)
5% Ni/Clay	437.2	636.31	74.69
10% Ni/Clay	446.0	1289.7	72.66
15% Ni/Clay	461.0	1941.37	70.07
20% Ni/Clay	467.3	2393.69	64.79

### 5.3 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

#### 5.3.1 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ถูกใช้ในการวัดค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ จะถูกรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 39.5 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของโลหะโคบอลต์ โดยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยอัตราการไหลของแก๊สต่างๆในการทำปฏิกิริยา คือ  $H_2/CO_2, Ar$  เท่ากับ 20.06/1.94, 9.5 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งผลจากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันแสดงในตารางที่ 5.10

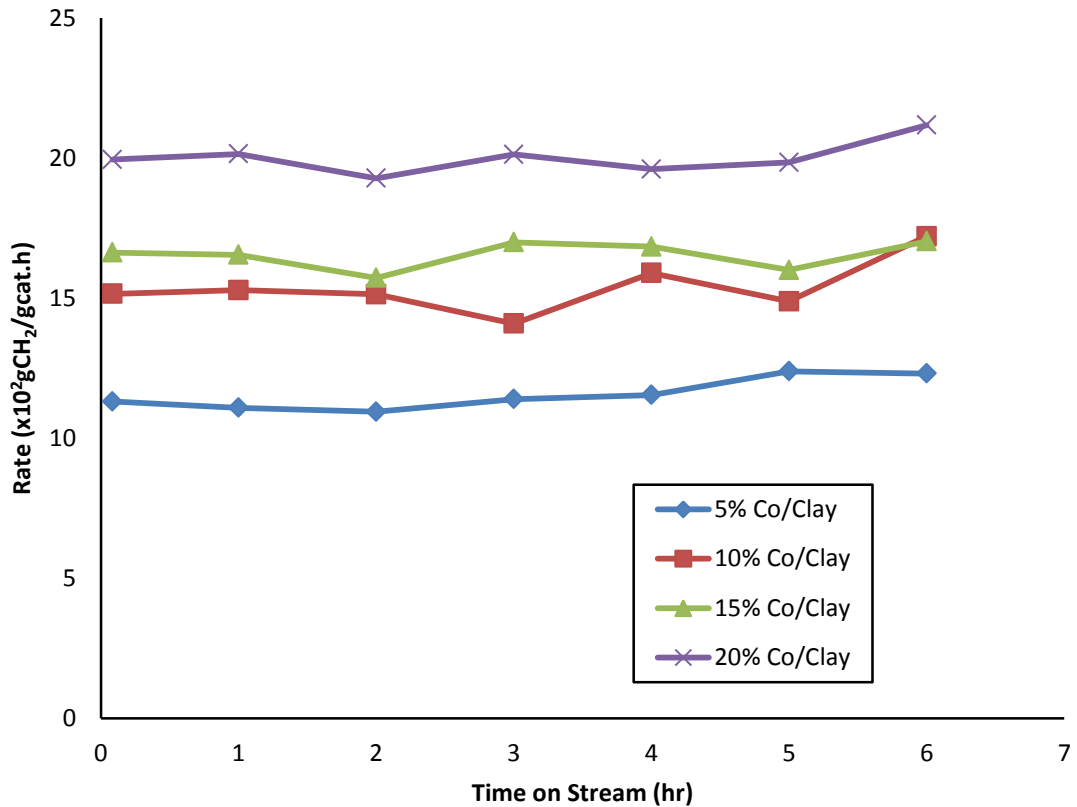
ตารางที่ 5.10 แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

	%CO <sub>2</sub> Conversion		% Selectivity <sup>a</sup>		Rate <sup>a</sup>
	Initial	Steady State <sup>a</sup>	CH <sub>4</sub>	CO	(x10 <sup>2</sup> gCH <sub>2</sub> /gcat.h)
5% Co/Clay	15.79	17.19	100	0	12.31
10% Co/Clay	21.16	24.03	100	0	17.21
15% Co/Clay	23.22	23.78	100	0	17.03
20% Co/Clay	27.86	29.57	100	0	21.17

<sup>a</sup> ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นค่าสถานะคงตัวที่เวลา 6 ชั่วโมง

จากตารางที่ 5.10 ที่สภาวะคงตัว ค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะอยู่ในช่วง 15.79 – 29.57 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 12.31 – 21.17 (x10<sup>2</sup> gCH<sub>2</sub>/gcat.h) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นมีเทนเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีปริมาณโลหะโคบอลต์เท่ากับร้อยละ 20 ของน้ำหนัก จะมีค่าคอนเวอร์ชันที่ดีที่สุดคือ 29.57 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจากผลการทดลองสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีปริมาณโลหะโคบอลต์เท่ากับร้อยละ 20 ของน้ำหนัก จะมีค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์

และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ดีที่สุดเพราะมีปริมาณโลหะโคบอลต์ที่เป็นส่วนที่ว่องไวมากที่สุด  
 กราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับเวลาดังแสดงในรูปที่ 5.17



รูปที่ 5.17 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์

### 5.3.2 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

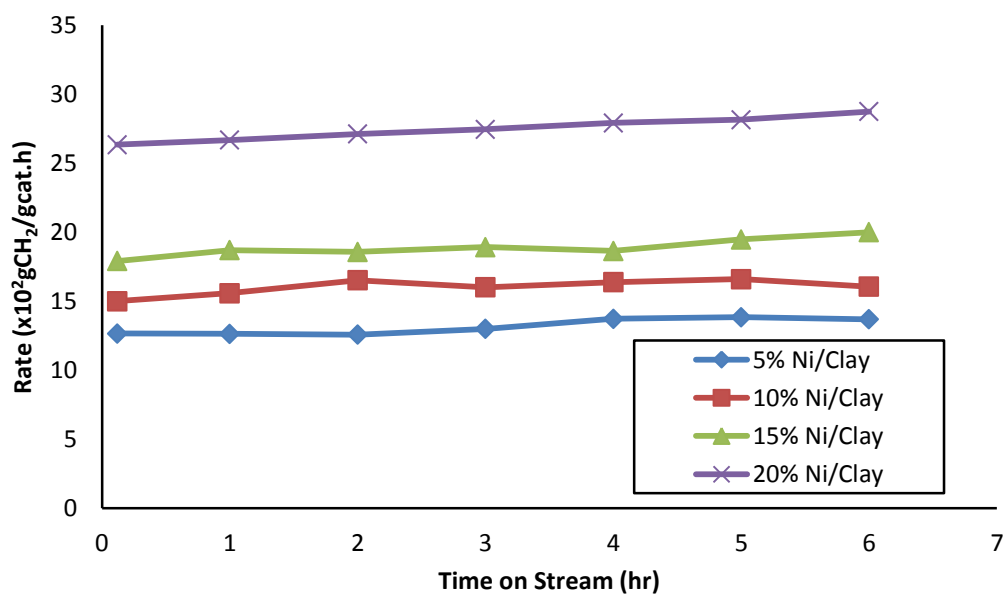
ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ถูกใช้ในการวัดค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 39.5 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของโลหะนิกเกิล โดยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศโดยอัตราการไหลของแก๊สต่างๆในการทำปฏิกิริยาคือ  $H_2/CO_2, Ar$  เท่ากับ 20.06/1.94, 9.5 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งผลจากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันแสดงในตารางที่ 5.11

ตารางที่ 5.11 แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์

	%CO <sub>2</sub> Conversion		% Selectivity <sup>a</sup>		Rate <sup>a</sup>
	Initial	Steady State <sup>a</sup>	CH <sub>4</sub>	CO	(x10 <sup>2</sup> gCH <sub>2</sub> /gcat.h)
5% Ni/Clay	17.68	19.12	100	0	13.69
10% Ni/Clay	20.94	22.43	100	0	16.06
15% Ni/Clay	25.01	27.93	100	0	20
20% Ni/Clay	36.35	40.15	100	0	28.75

<sup>a</sup> ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นค่าสถานะคงตัวที่เวลา 6 ชั่วโมง

จากตารางที่ 5.11 ที่สถานะคงตัวค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะอยู่ในช่วง 17.68 – 40.15 เปอร์เซ็นต์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 13.69 – 28.75 (x10<sup>2</sup> gCH<sub>2</sub>/gcat.h) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นมีเทนเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลเท่ากับร้อยละ 20 ของน้ำหนัก จะให้ค่าคอนเวอร์ชันที่ดีที่สุดคือ 40.15 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจากผลการทดลองสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลเท่ากับร้อยละ 20 ของน้ำหนัก จะมีค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีที่สุดเพราะมีปริมาณโลหะนิกเกิลที่เป็นส่วนที่ว่องไวมากที่สุด กราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับเวลาดังแสดงในรูปที่ 5.18



รูปที่ 5.18 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเคลย์



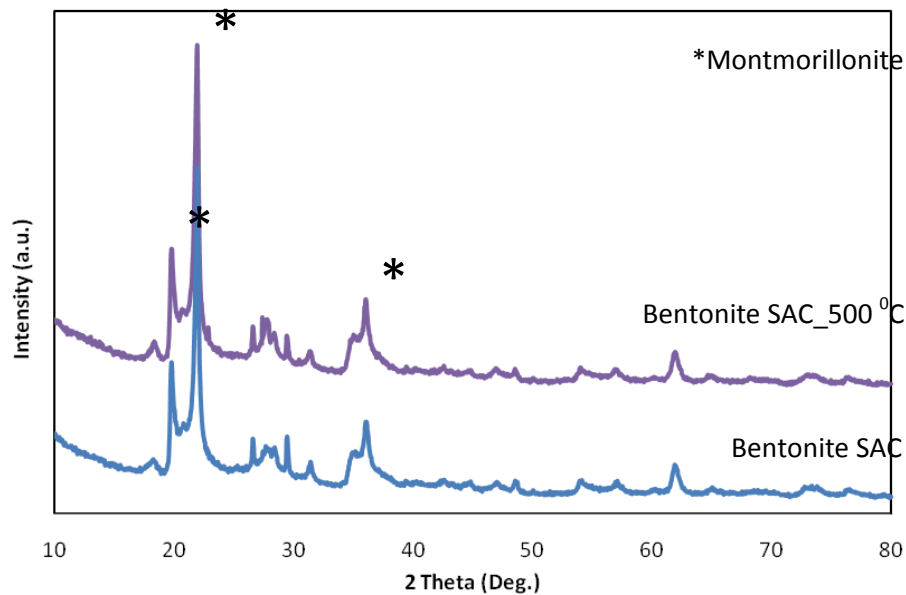
## Part2: ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์เคลย์ (Bentonite SAC)

### 5.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวรองรับเบนโทไนต์

ในตอนนี้จะอธิบายถึงเอกลักษณ์, คุณลักษณะ, โครงสร้าง, ความเป็นผลึก, คุณสมบัติทางความร้อน, ลักษณะสัญญาณของตัวรองรับเบนโทไนต์เคลย์ ซึ่งสามารถศึกษาได้จากเทคนิคต่างๆ เช่น X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), N<sub>2</sub> Physisorption (BET Surface area)

#### 5.4.1 X-ray Diffraction

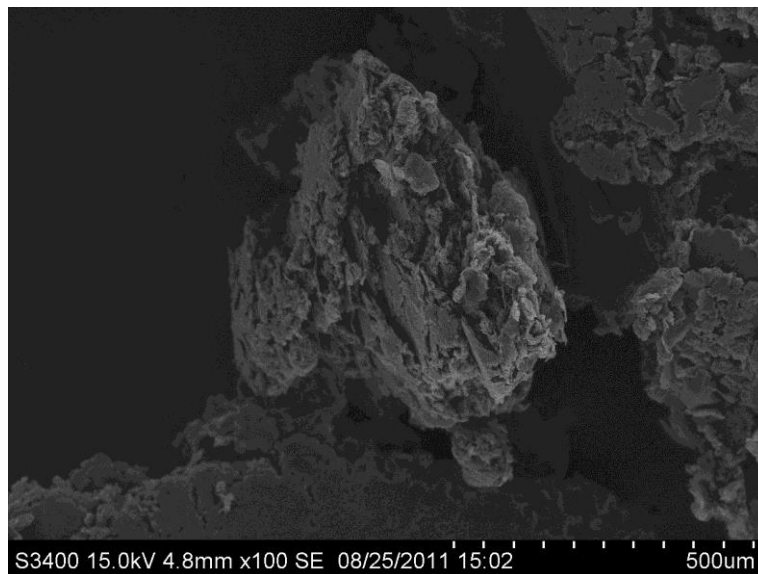
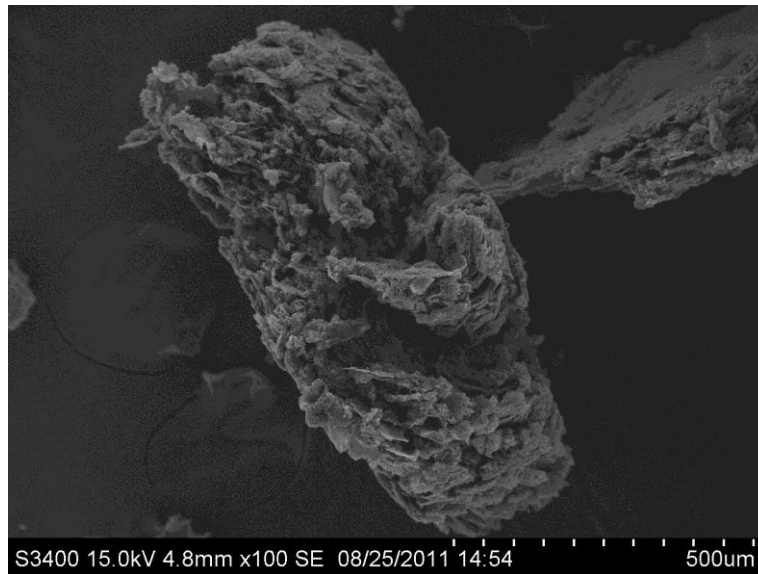
จากรูปที่ 5.19 แสดงผลคุณลักษณะของตัวรองรับเบนโทไนต์ เมื่อทำการแคลไซน์ตัวรองรับเบนโทไนต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะมีจุดยอดของกราฟอยู่ที่ค่า  $2\theta = 20^\circ, 22^\circ, 27^\circ$  และ  $36^\circ$  ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างแบบมอนต์โมริลโลไนต์ รวมถึงเมื่อทำการแคลไซน์ตัวรองรับเบนโทไนต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างของเบนโทไนต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 5.19 แสดงคุณลักษณะของตัวรองรับเบนโทไนต์ เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

#### 5.4.2 Scanning Electron Microscopy

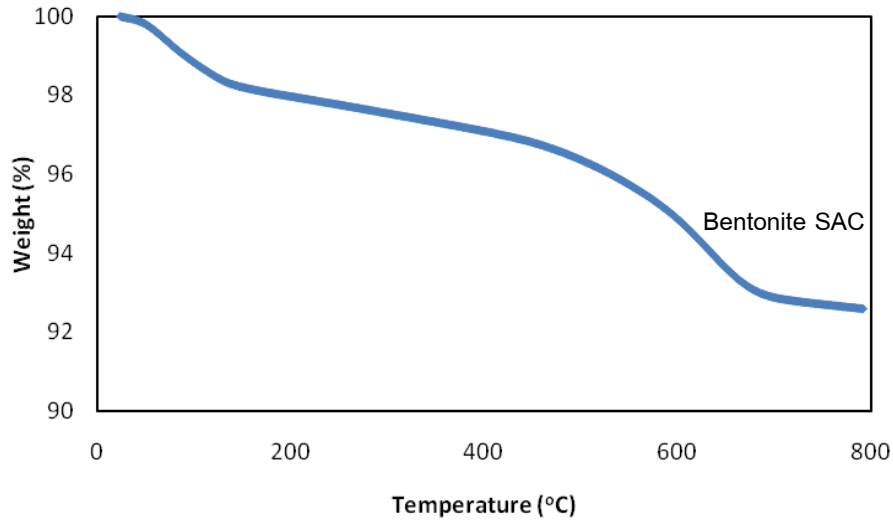
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, สัณฐานและ การกระจายตัวของธาตุบนตัวรองรับ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงใน รูปที่ 5.20 พบว่า โครงสร้างของเบนโทไนต์ลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นๆเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน มี พื้นผิวขรุขระและเหมาะสมแก่การเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5.20 แสดงภาพของตัวรองรับเบนโทไนต์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 5.4.3 Thermal Gravimetric Analysis

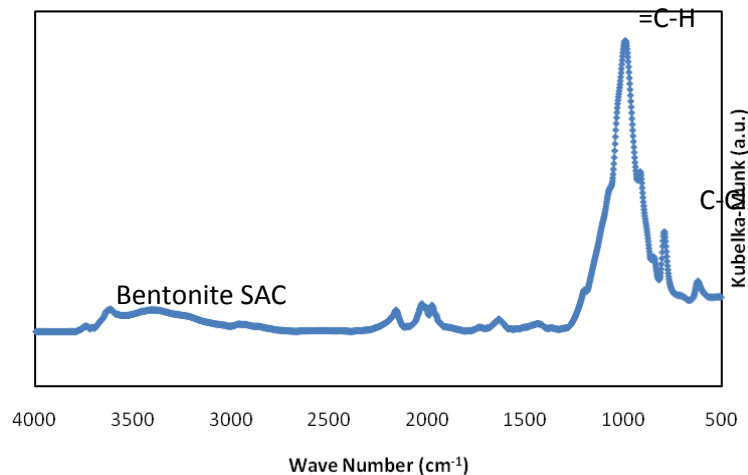
ผลการวิเคราะห์ความเสถียรภาพทางความร้อน เพื่อศึกษาน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับเบนโทไนต์ แสดงดังรูปที่ 5.21 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ตัวรองรับเบนโทไนต์จะมีน้ำหนักลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยน้ำหนักของตัวรองรับจะลดลงประมาณ 2 - 8 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักทั้งหมดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200 - 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5.21 แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับเบนโทไนต์

### 5.4.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

จากรูปที่ 5.22 แสดงถึงปริมาณการดูดซับรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับเคลย์ พบว่า ตัวรองรับเบนโทไนต์มีจุดยอดของกราฟที่ประมาณ  $1000\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับแอลคีน (=C-H) นอกจากนี้ยังมีจุดยอดเล็กๆของกราฟที่  $790\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับแอลคิลเฮไลด์ (C-Cl)



รูปที่ 5.22 แสดงปริมาณการดูดซับรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับเบนโทไนต์

### 5.4.5 N<sub>2</sub> Physisorption

พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับเบนโทไนต์ ปรากฏแสดงในตารางที่ 5.12

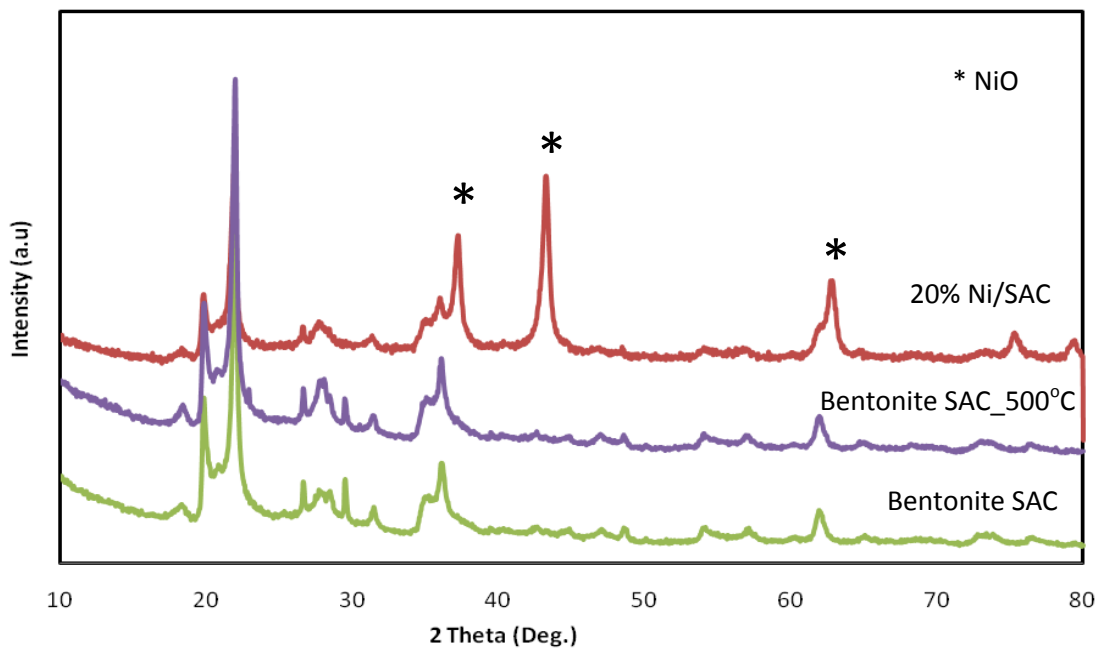
ตารางที่ 5.12 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับเบนโทไนต์

สารตัวอย่าง	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
Bentonite	46.91	0.133	11.95

## 5.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

### 5.5.1 X-ray Diffraction

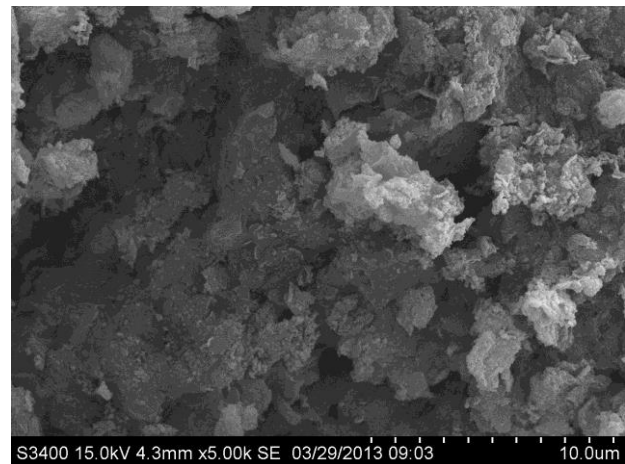
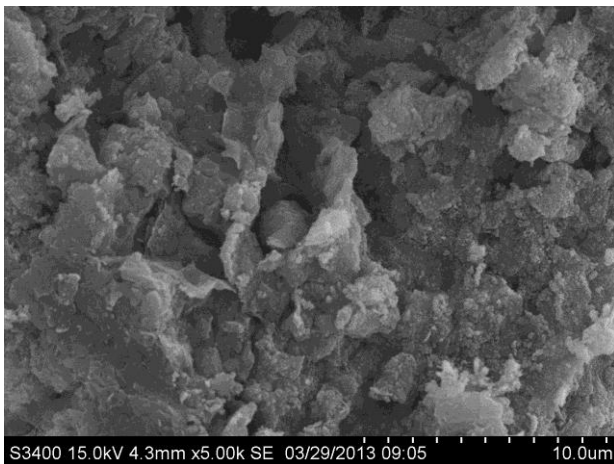
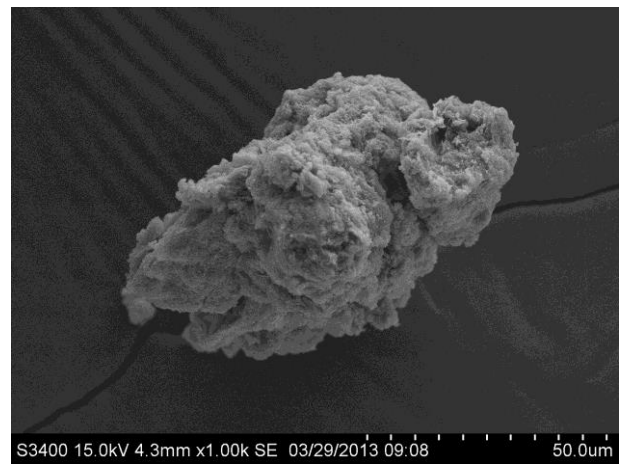
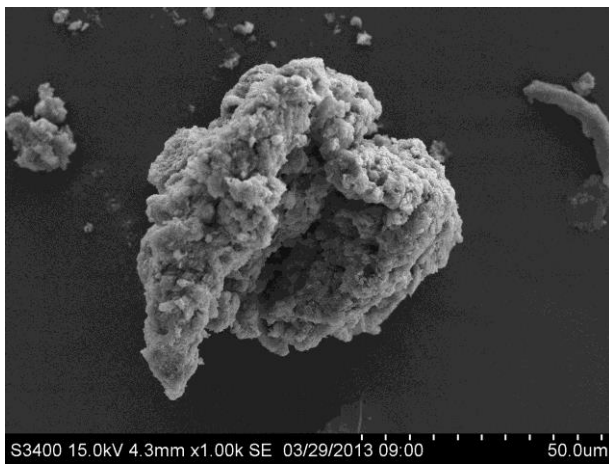
ตัวรองรับเบนโทไนต์จะถูกเคลือบฝังด้วยปริมาณของโลหะนิกเกิลร้อยละ 20% โดยน้ำหนัก และทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยเทคนิค XRD ซึ่งแสดงในรูปที่ 5.23 ซึ่งจะมีจุดยอดของกราฟอยู่ที่ค่า 2θ = 37°, 43.3°, และ 62.8° ซึ่งสอดคล้องกับจุดยอดของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) [29] ซึ่งพบว่า ปริมาณของโลหะนิกเกิลไม่ได้เข้าไปอยู่ในรูพรุนแต่จะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับเบนโทไนต์ ซึ่งทำให้ขนาดของผลึกนิกเกิลออกไซด์มีขนาดใหญ่ จึงทำให้เกิดความสูงของพีคมาก



รูปที่ 5.23 แสดงผลการทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

### 5.5.2 Scanning Electron Microscopy

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, สัณฐานและ การกระจายตัวของธาตุ निकิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราดที่แสดงในรูปที่ 5.24 ซึ่งพบว่า มีลักษณะเป็นผลึกของ निकิลเกิดมาเกาะบริเวณรอบๆของ ตัวรองรับเบนโทไนต์ โดยมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นและมีผลึกของ निकิลกระจายตัวอยู่ในชั้น ต่างๆของเบนโทไนต์ได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 5.24 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์ (20%Ni/SAC) โดยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 5.5.3 Energy Dispersive X-ray spectroscopy

อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ใช้ในการศึกษาการกระจายตัวของธาตุ निकิลเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเบนโทไนต์ ซึ่งผลการตรวจวิเคราะห์พบว่า มีการกระจายตัวของโลหะ निकิลเกิดเป็นปริมาณมากขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับเบนโทไนต์ ที่แสดงในตารางที่ 5.13

ตารางที่ 5.13 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยานิกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์ โดยใช้  
อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Al	Si	Ni	Al	Si	Ni
20% Ni/SAC	6.81	27.6	65.59	10.73	41.78	47.49

### 5.5.4 Inductivity Coupled Plasma

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุทางเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์ ดังปรากฏแสดงในตารางที่ 5.14

ตารางที่ 5.14 แสดงปริมาณธาตุเคมีของส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Concentration of Nickel (%wt)
20% Ni/SAC	19.91

### 5.5.5 N<sub>2</sub> Physisorption

พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์ หลังจากแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งปรากฏแสดงในตารางที่ 5.15 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โลหะนิกเกิลไม่ดูดซับลงในรูพรุนของตัวรองรับเบนโทไนด์ สังเกตได้จากค่าพื้นที่ผิวของรูพรุน, ปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนไม่แตกต่างกัน

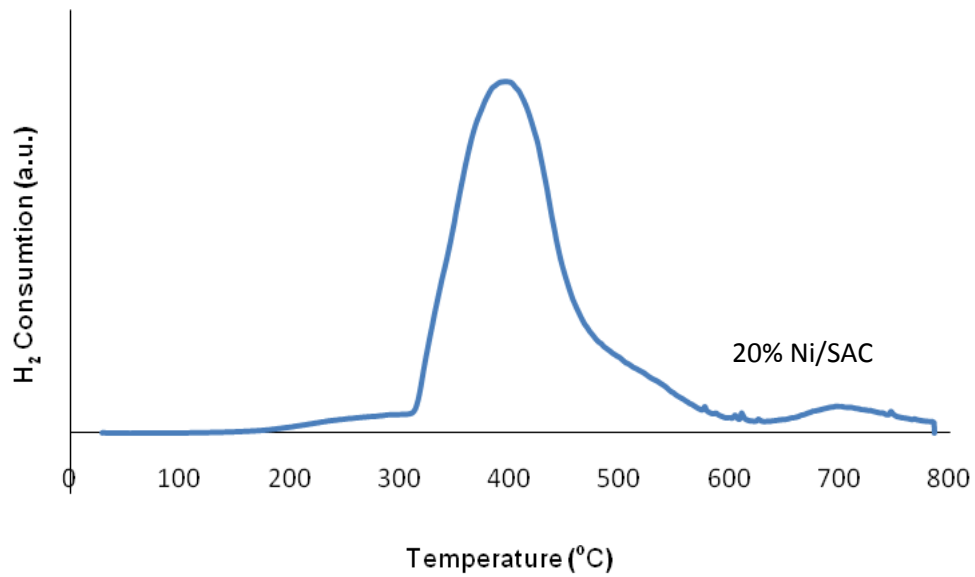
ตารางที่ 5.15 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
SAC	46.91	0.13	11.95
20% Ni/SAC	44.75	0.13	13.92

### 5.5.6 Temperature Programmed Reduction

เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ใช้ในการศึกษาลักษณะการเกิดรีดักชันของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับเบนโทไนด์ การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์แสดงในรูปที่ 5.25 และ ตารางที่ 5.16 โดยแสดงถึงรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนด์ พบว่า อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีเพียงหนึ่งช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถเกิดออกไซด์ได้เพียงลักษณะเดียวคือ การเปลี่ยนแปลงของนิกเกิลออกไซด์จาก NiO ไปเป็น Ni ดังสมการต่อไปนี้ [31]





รูปที่ 5.25 แสดงภาพการวิเคราะห์การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

ตารางที่ 5.16 แสดงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจนจากรูปแบบโปรไฟล์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Temperature Maximum (°C)	Total H <sub>2</sub> consumption ( $\mu\text{mol H}_2/\text{g.cat}$ )	Reducibility (%)
20% Ni/SAC	397	2137.27	47.23

### 5.6 การศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ถูกใช้ในการวัดค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะถูกรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 39.5 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของโลหะนิกเกิล โดยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยอัตราการไหลของแก๊สต่างๆในการทำปฏิกิริยาก็คือ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, Ar เท่ากับ 20.06/1.94, 9.5 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งผลจากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันแสดงในตารางที่ 5.17

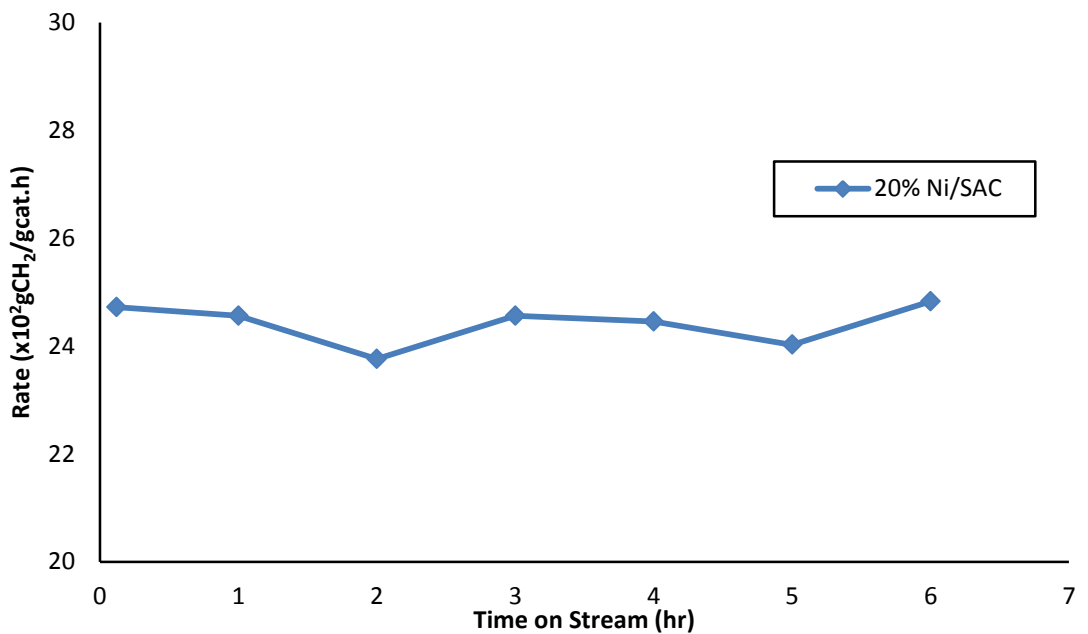


ตารางที่ 5.17 แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

	%CO <sub>2</sub> Conversion		% Selectivity <sup>a</sup>		Rate <sup>a</sup>
	Initial	Steady State <sup>a</sup>	CH <sub>4</sub>	CO	(x10 <sup>2</sup> gCH <sub>2</sub> /gcat.h)
20% Ni/SAC	34.52	34.67	100	0	24.83

<sup>a</sup> ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นค่าสถานะคงตัวที่เวลา 6 ชั่วโมง

จากตารางที่ 5.17 ที่สภาวะคงตัวค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะอยู่ในช่วง 34.52 – 34.67 เปอร์เซ็นต์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 24.72 – 24.83 (x10<sup>2</sup> gCH<sub>2</sub>/gcat.h) โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์จะให้ค่าการเลือกเกิดเป็นมีเทนเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ ดังกราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับเวลาดังแสดงในรูปที่ 5.26



รูปที่ 5.26 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเบนโทไนต์

## บทที่ 6

### สรุปผลการทดลอง

ในบทนี้จะเป็นการสรุปผลการทดลองของการศึกษาพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวรองรับ การศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา โดยมีข้อเสนอแนะเพิ่มเติมหลังจากการทำการทดลอง

#### 6.1 สรุปผลการทดลอง

1. จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวรองรับเคลย์พบว่า สามารถใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนิกเกิล สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชัน เมื่อทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวรองรับเคลย์กับตัวรองรับเบนโทไนต์ พบว่า ตัวรองรับเบนโทไนต์มีความเสถียรภาพทางอุณหภูมิสูงกว่า และมีพื้นที่ผิวของรูพรุนน้อยกว่า เนื่องจากตัวรองรับเบนโทไนต์มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าตัวรองรับเคลย์ และมีองค์ประกอบทางอินทรีย์ที่น้อยกว่า
2. จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเคลย์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถเกิดการรัดกั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะประกอบไปด้วยออกไซด์ที่มีลักษณะคล้ายๆกันมากกว่า สังเกตได้จากพื้นที่ตามแนวแกน y ของกราฟโปรแกรมอุณหภูมิที่แคบกว่า
3. จากการศึกษาค่าความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาพบว่า ค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล มีค่าเท่ากับ 100% ส่วนค่าความว่องไวของปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีค่าความว่องไวมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติม ได้แก่ CO Chemisorption เป็นต้น
2. ควรทำการศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Zr, Ti, Ce เป็นต้น เพื่อเพิ่มค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้มากขึ้น
3. ควรทำการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะผสม เป็นต้น

**ภาคผนวก**

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### การคำนวณปริมาณโลหะโคบอลต์ที่ใส่ลงในตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเคลย์ที่มีปริมาณโลหะโคบอลต์เป็น 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีเคลือบผงสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้:

สารเคมี:           - Cobalt (II) nitrate hexahydrate ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
                          Molecular weight                       = 291.03 g/mol  
                          Cobalt (Co), Atomic weight               = 58.933 g/mol  
- Support:           - Clay ( $\text{TOB}_3$ )  
                          - Bentonite (SAC)

หากต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีน้ำหนัก 1 กรัม ที่มีปริมาณโลหะโคบอลต์เป็น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถคำนวณได้ดังนี้:

$$\text{Cobalt} = 0.20 \text{ g}$$

$$\text{Clay} = 1.00 - 0.20 = 0.80 \text{ g}$$

ดังนั้นปริมาณโลหะโคบอลต์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะต้องใช้สารเคมีเท่ากับ

โคบอลต์มีมวลโมเลกุล 58.93 กรัม จะถูกเตรียมจากสารเคมีที่มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 291.03 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ต้องการปริมาณ โคบอลต์ 0.2 กรัม ดังนั้นต้องใช้สารเคมีเท่ากับ} &= (0.2 \times 291.03)/58.93 \\ &= 0.9877 \text{ กรัม} \end{aligned}$$



## ภาคผนวก ข

### กราฟของการสอบเทียบ

ภาคผนวกนี้ แสดงถึงกราฟของการสอบเทียบ เพื่อใช้สำหรับการคำนวณองค์ประกอบของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยสารตั้งต้นคือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และผลิตภัณฑ์หลักคือก๊าซมีเทน ส่วนผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่จะมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของน้ำหนักโมเลกุลที่หนักกว่าจะเป็น C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> เช่น อีเทน, เอทิลีน, โพรพิลีน, โพรเพน และบิวเทน

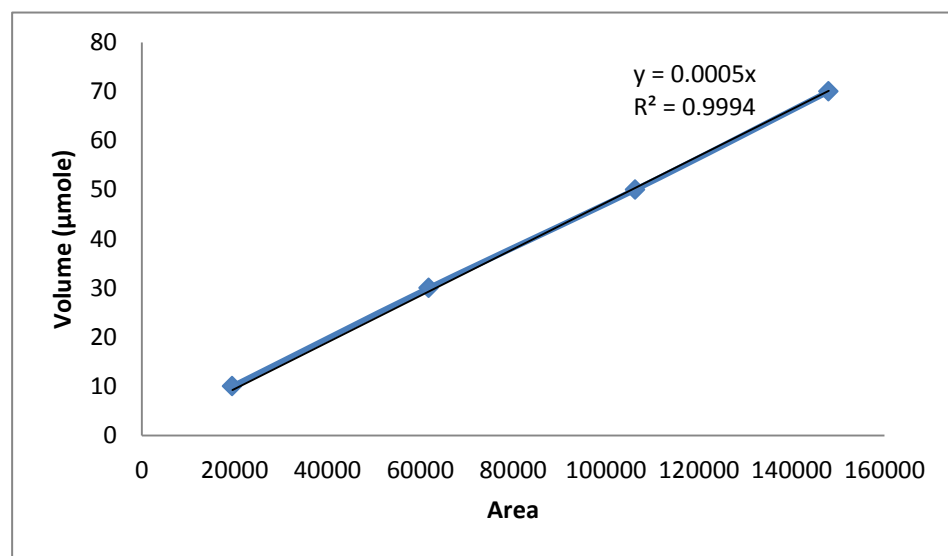
ระบบการตรวจวิเคราะห์จะเป็นแบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) ของเครื่อง Gas Chromatography (GC) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 8A (Molecular Sieve 5A) ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์สายป้อนเข้าและสายผลิตภัณฑ์

คอลัมน์ VZ10 ใช้กับเครื่อง Gas Chromatography ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น 14B โดยมีระบบการตรวจวัดวิเคราะห์เป็น Frame Ionization Detector (FID) เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ รวมถึงก๊าซมีเทน, อีเทน, เอทิลีน, โพรพิลีน, โพรเพน และบิวเทน โดยสถานะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทั้งสองเครื่องจะถูกแสดงดังในตารางที่ ข. 1

จำนวน โมลของสารตั้งต้นในแกน y และพื้นที่ที่รายงาน โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในแกน x โดยกราฟของการสอบเทียบจะแสดงในรูปต่อไปนี้

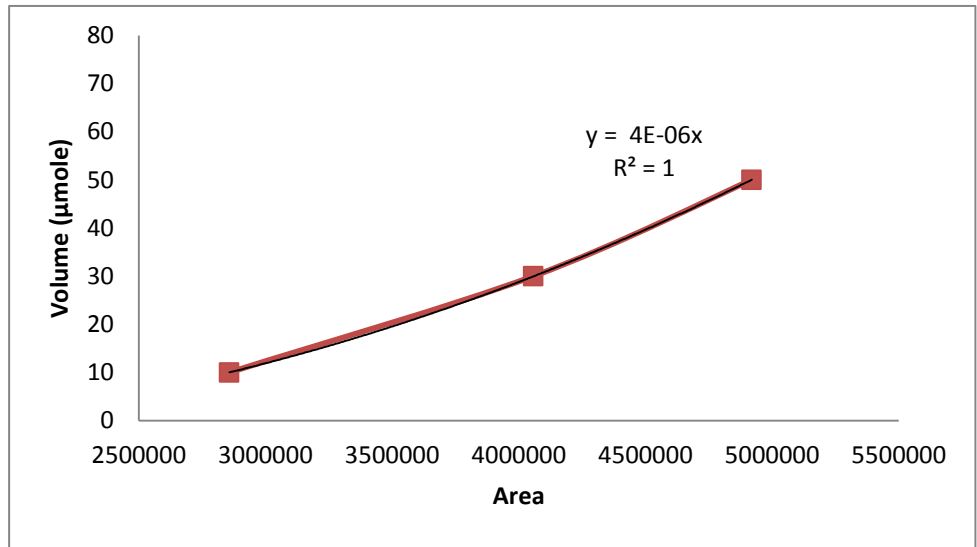
ตารางที่ ข.1 Conditions use in Shimadzu modal GC-8A and GC-14B.

Parameters	Condition	
	Shimadzu GC-8A	Shimadzu GC-14B
Width	5	5
Slope	50	50
Drift	0	0
Min. area	10	10
T.DBL	0	0
Stop time	50	60
Atten	0	0
Speed	2	2
Method	41	41
Format	1	1
SPL.WT	100	100
IS.WT	1	1



รูปที่ ข.1 แสดงกราฟเส้นของการสอบเทียบความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์





รูปที่ ข.2 แสดงกราฟเส้นของการสอบเทียบความเข้มข้นของก๊าซมีเทน

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณค่าสูญเสียการรีดิวซ์ (REDUCIBILITY)

สำหรับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ สามารถตั้งข้อสมมติฐานได้ว่า โลหะโคบอลต์ (Co) เกิดจากการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ดังนั้นปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ สามารถคำนวณได้ดังต่อไปนี้

$$\text{Molecular weight of Co} = 58.93$$

$$\text{Molecular weight of } \text{Co}_3\text{O}_4 = 240.79$$

#### *Calculation of the calibration of $\text{H}_2$ consumption using cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )*

$$\begin{aligned} \text{Let the weight of } \text{Co}_3\text{O}_4 \text{ used} &= 0.1 \text{ g} \\ &= 4.153 \times 10^{-4} \text{ mole} \end{aligned}$$

From equation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reduction;



$$\begin{aligned} \text{Mole of hydrogen consumption} &= 4 \text{ Mole of } \text{Co}_3\text{O}_4 \text{ consumption} \\ &= 4 \times 4.153 \times 10^{-4} \\ &= 1.661 \times 10^{-3} \text{ mole} \end{aligned}$$

Integral area of hydrogen used to reduce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  0.1 g = 115.63 unit

At 100 % reducibility, the amount of hydrogen consumption is  $1.661 \times 10^{-3}$  mole related to the integral area of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  after reduction 115.63 unit.

#### *Calculation of reducibility of supported cobalt catalyst*

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{\text{Amount of } \text{H}_2 \text{ uptake to reduce 1 g of catalyst} \times 100}{\text{Amount of theoretical } \text{H}_2 \text{ uptake to reduce } \text{Co}_3\text{O}_4 \text{ to } \text{Co}^0 \text{ for 1 g of catalyst}}$$

Integral area of the calcined catalyst	=	X	unit
The amount of H <sub>2</sub> consumption	=	$\left[2 \times 1.661 \times 10^{-3} \times (X) / 115.63\right]$	
mole			
Let the weight of calcined catalyst used	=	W	g
Concentration of Co	=	Y	%wt
Mole of Co	=	$\left[(W \times Y / 100) / 58.93\right]$ mole	
Mole of Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	=	$\left[(W \times Y / 100) / (3 \times 58.93)\right]$ mole	
Amount of theoretical	=	$\left[(W \times Y / 100) \times 4 / (3 \times 58.93)\right]$ mole	
Reducibility (%) of supported Co catalyst	=		
		$\frac{\left[2 \times 1.661 \times 10^{-3} \times (X) / 115.63\right] \times 100}{\left[(W \times Y / 100) \times 4 / (3 \times 58.93)\right]}$	

***Example for 20Co/ Z***

<i>Integral area of the calcined catalyst</i>	=	6.016	unit
<i>The amount of H<sub>2</sub> consumption</i>	=	$\left[2 \times 1.661 \times 10^{-3} \times (X) / 115.63\right]$ mole	
<i>Let the weight of calcined catalyst used</i>	=	0.1	g
<i>Concentration of Co</i>	=	20	%wt
<i>Mole of Co</i>	=	$\left[(0.1 \times 20 / 100) / 58.93\right]$ mole	
<i>Mole of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	=	$\left[(0.1 \times 20 / 100) / (3 \times 58.93)\right]$ mole	
<i>Amount of theoretical</i>	=	$\left[(0.1 \times 20 / 100) \times 4 / (3 \times 58.93)\right]$ mole	

**Reducibility (%) of supported Co catalyst =**

$$\frac{[2 \times 1.661 \times 10^{-3} \times (6.016) / 115.63] \times 100}{[(0.1 \times 20 / 100) \times 4 / (3 \times 58.93)]}$$

$$= 34.6 \%$$

For supported nickel catalyst, it can be assumed that the major species of calcined Ni catalysts is NiO. H<sub>2</sub> consumption to reduce NiO is calculated as follows:

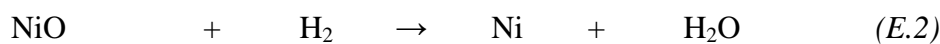
$$\text{Molecular weight of Ni} = 58.69$$

$$\text{Molecular weight of NiO} = 74.69$$

**Calculation of the calibration of H<sub>2</sub> consumption using cobalt oxide (NiO)**

$$\begin{aligned} \text{Let the weight of NiO used} &= 0.1 \text{ g} \\ &= 1.339 \times 10^{-3} \text{ mole} \end{aligned}$$

From equation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction;



$$\begin{aligned} \text{Mole of hydrogen consumption} &= \text{Mole of NiO consumption} \\ &= 1.339 \times 10^{-3} \text{ mole} \end{aligned}$$

Integral area of hydrogen used to reduce NiO 0.1 g = 93.21 unit

At 100 % reducibility, the amount of hydrogen consumption is 1.339 × 10<sup>-3</sup> mole related to the integral area of NiO after reduction 93.21 unit.

**Calculation of reducibility of supported cobalt catalyst**

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{\text{Amount of } H_2 \text{ uptake to reduce 1 g of catalyst} \times 100}{\text{Amount of theoretical } H_2 \text{ uptake to reduce NiO to Ni}^0 \text{ for 1 g of catalyst}}$$

$$\text{Integral area of the calcined catalyst} = X \text{ unit}$$

The amount of H <sub>2</sub> consumption	=	$\left[2 \times 1.339 \times 10^{-3} \times (X) / 93.21\right]$ mole
Let the weight of calcined catalyst used	=	W g
Concentration of Ni	=	Y %wt
Mole of Ni	=	$\left[(W \times Y / 100) / 58.69\right]$ mole
Mole of NiO	=	$\left[(W \times Y / 100) / 58.69\right]$ mole
Amount of theoretical	=	$\left[(W \times Y / 100) / 58.69\right]$ mole
Reducibility (%) of supported Co catalyst	=	$\frac{\left[2 \times 1.339 \times 10^{-3} \times (X) / 93.21\right] \times 100}{\left[(W \times Y / 100) \times 1 / (58.69)\right]}$

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์, ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจีเนชันสามารถหาค่าได้จาก ค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์, ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา

ซึ่งค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถหาได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$\text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{100 \times [\text{mole of CO}_2 \text{ in feed} - \text{mole of CO}_2 \text{ in product}]}{\text{mole of CO}_2 \text{ in feed}} \quad (\text{i})$$

Reaction rate was calculated from CO<sub>2</sub> conversion that is as follows:

Let the weight of catalyst used	=	W	g
Flow rate of CO <sub>2</sub>	=	2	cc/min
Reaction time	=	60	min
Weight of CH <sub>2</sub>	=	14	g
Volume of 1 mole of gas at 1 atm	=	22400	cc
Selectivity to CH <sub>4</sub>	=	S	

$$\text{Reaction rate (g CH}_2\text{/g of catalyst.h)} = \frac{(\% \text{ conversion of CO}_2 / 100) \times 60 \times 14 \times 2}{W \times 22400} \times S \quad (\text{ii})$$

ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาสามารถหาได้จากสูตรต่อไปนี้

$$\text{Selectivity of B (\%)} = 100 \times [\text{mole of B formed} / \text{mole of total products}] \quad (\text{iii})$$

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชศักดิ์ ยูพารณ์ โสภาก เกิดเมื่อวันที่ 10 กรกฎาคม พ.ศ.2530 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร จบการศึกษาระดับปริญญาตรีจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. หลังจากสำเร็จการศึกษา ได้เข้าทำงานที่โรงงานต้นแบบผลิตยาชีววัตถุแห่งชาติ (National Biopharmaceutical Facility) ในตำแหน่ง วิศวกร. หลังจากทำงานได้ 2 ปี ได้เลื่อนตำแหน่งเป็นวิศวกรอาวุโสและได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทที่ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยรวมถึงทำงานที่โรงงานต้นแบบผลิตยาชีววัตถุแห่งชาติควบคู่กันไป