

การซึมผ่านของออกซิเจนและออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน

เพอรอฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$



นางสาวเดือนเพ็ญ สีนม่น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXYGEN PERMEATION AND PARTIAL OXIDATION OF METHANE IN  
 $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  PEROVSKITE MEMBRANE REACTOR

Miss Duanpen Sinman



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2015  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การซึมผ่านของออกซิเจนและออกซิเดชันบางส่วนของ มีเทนในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอโรฟสไกต์ $BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-d}$
โดย	นางสาวเดือนเพ็ญ สีนม่น
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ดร.นิปกา สุขภิรมย์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จินดา ยืนยงชัยวัฒน์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงษ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ดร.นิปกา สุขภิรมย์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จินดา ยืนยงชัยวัฒน์)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล)

เดือนเพ็ญ สีนมัน : การซึมผ่านของออกซิเจนและออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพอโรฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  (OXYGEN PERMEATION AND PARTIAL OXIDATION OF METHANE IN  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  PEROVSKITE MEMBRANE REACTOR) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร.นิปกา สุขภิรมย์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.จินดา ยืนยงชัยวัฒน์, 93 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบการสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  (BBCN) 2 วิธี คือ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction method, SSR) และวิธีการระเหยแห้ง (Solution evaporation method, SE) และเตรียมเมมเบรน BBCN เพื่อนำไปใช้ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนและทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ผลจากการศึกษาพบว่าเมมเบรน BBCN ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง 2 วิธีมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ โดยเมมเบรน BBCN-SSR แสดงเฟสเดี่ยวที่อุณหภูมิการอบผนึกสูงกว่าเมมเบรน BBCN-SE คือ 1200 องศาเซลเซียส และ 1140 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมมเบรน BBCN-SSR และเมมเบรน BBCN-SE มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดที่อุณหภูมิการอบผนึกสูงกว่าเมมเบรน BBCN-SE คือ ร้อยละ 77.24 และ 85.60 ตามลำดับ ดังนั้นจึงได้เลือกเมมเบรนที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดไปทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน พบว่าเมมเบรน BBCN-SE มีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนสูงกว่าเมมเบรน BBCN-SSR นอกจากนี้ยังพบการรั่วไหลของไนโตรเจนระหว่างการทดสอบกับเมมเบรน BBCN-SSR จากนั้นทดสอบหาภาวะที่เหมาะสมต่อการซึมผ่านออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE พบว่าค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาของเมมเบรนลดลง อุณหภูมิการทดสอบเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของฮีเลียมเพิ่มขึ้น และมีการเคลือบผิวเมมเบรนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF จากการทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE พบว่าการเคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF สามารถเพิ่มประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนได้มากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา และยังพบว่าเมมเบรน BBCN มีความเสถียรต่อการซึมผ่านของออกซิเจนสูง (ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 80 ชั่วโมง) แต่มีความเสถียรต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนต่ำ (ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง)

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5572402323 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: OXYGEN PERMEATION/ PARTIAL OXIDATION OF METHANE/ PEROVSKITE/  
BBCN

DUANPEN SINMAN: OXYGEN PERMEATION AND PARTIAL OXIDATION OF  
METHANE IN  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  PEROVSKITE MEMBRANE REACTOR.  
ADVISOR: DR.NIPAKA SUKPIROM, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. JINDA  
YEYONGCHAIWAT, 93 pp.

This research focused on a comparative study of  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  (BBCN) perovskites obtained from two synthesis methods, solid state reaction method (SSR) and solution evaporation method (SE), towards the preparation of their membranes for oxygen permeation testing and partial oxidation of methane testing. The results showed that BBCN membranes from both synthesis methods possessed a crystal cubic structure. The single phase was obtained at 1200 °C and 1140 °C for BBCN-SSR membrane and BBCN-SE, respectively. The highest relative densities of BBCN-SSR and BBCN-SE were 77.24% and 85.60% at 1140 °C, respectively. Therefore, they were chosen for the oxygen permeation testing. It was found that the oxygen permeation flux of BBCN-SE was higher than that of BBCN-SSR. In addition, the  $\text{N}_2$  leakage during operation was found in the case of BBCN-SSR. The optimized condition for oxygen permeation was then tested with BBCN-SE. It was found that the flux increased with decreasing membrane thickness, increasing helium flow rate and coating with SCF catalyst. The partial oxidation of methane test of BBCN-SE membrane showed that the efficiency of SCF-coated BBCN membrane was higher than the uncoated membrane. Moreover, BBCN-SE membrane had high stability for oxygen permeation process (800 °C for 80 h) and low stability in partial oxidation of methane process (800 °C for 12 h).

Field of Study: Petrochemistry and  
Polymer Science

Academic Year: 2015

Student's Signature .....

Advisor's Signature .....

Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.นิปกา สุขภิรมย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จินดา ยืนยงชัยวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการให้ความรู้ แนวคิด คำแนะนำ ความเห็น และตรวจแก้ไขข้อผิดพลาด ตลอดจนให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ ซึ่งมีส่วนสำคัญมากในการทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล และ ดร.สุมิตรา จรสรโรจน์กุล จากศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้ความคิดเห็น รวมถึงคำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้อบรมสั่งสอนและให้ความรู้ตลอดหลักสูตรการศึกษา

ขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในห้องปฏิบัติการเพื่อทำงานวิจัยตลอดระยะเวลาทำการวิจัย และขอบคุณบุคลากรสาขาวิชาเคมี ที่ให้ความรู้ที่เกี่ยวข้อง คำแนะนำ และความช่วยเหลือต่างๆ ในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ เพื่อทำงานวิจัยตลอดระยะเวลาทำการวิจัย

นอกจากนี้ขอขอบคุณ คุณสุนทร สุวเขียว ที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และกำลังใจในการแก้ปัญหาต่างๆ และขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ภายในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาและคอยให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่น้องทุกคนที่ให้การสนับสนุนทุนทรัพย์ ให้คำปรึกษาต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์ รวมทั้งผู้อยู่เบื้องหลังที่เป็นกำลังใจในการทำวิจัยในครั้งนี้ จนสำเร็จการศึกษาได้ด้วยดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ .....	ฎ
สารบัญตาราง.....	ฅ
คำอธิบายสัญลักษณ์ และคำย่อ .....	ณ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	4
2.1 สมบัติและโครงสร้างของเพอรออสไกต์.....	4
2.2 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบเพอรออสไกต์.....	5
2.2.1 วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	5
2.2.2 วิธีการระเหยแห้ง .....	5
2.3 การเตรียมเมมเบรน.....	6
2.3.1 การอัดแผ่นสาร (Powder compacting).....	6
2.3.2 การอบผนึกด้วยอุณหภูมิสูง (Sintering).....	6
2.4 การหดตัว (Shrinkage) .....	7
2.5 ความหนาแน่น (Density).....	8

2.5.1 การหาความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส (Archimedes method).....	8
2.5.2 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density).....	9
2.6 เทคนิคการพิมพ์สกรีน (Screen printing).....	9
2.7 การซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์.....	10
2.7.1 การแพร่ของออกซิเจนผ่านเมมเบรน .....	12
2.7.2 ปฏิกริยาการแลกเปลี่ยนออกซิเจนระหว่างผิวหน้าของเมมเบรน.....	13
2.7.3 อัตราการซึมผ่านออกซิเจน.....	14
2.8 การผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน.....	14
2.9 โครงสร้างผลึก (Crystal structure).....	17
2.9.1 ระบบผลึก (Crystal systems) .....	18
2.9.2 ดัชนีมิลเลอร์ของผลึก (Miller indices).....	19
2.10 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) .....	20
2.11 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)..	21
2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	23
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง .....	26
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง .....	26
3.2 สารเคมี.....	27
3.3 วิธีการทดลอง .....	27
3.3.1 การสังเคราะห์เพอรอฟสไกต์ BBCN ด้วยวิธีปฏิบัติสภาวะของแข็ง.....	28
3.3.2 การสังเคราะห์เพอรอฟสไกต์ BBCN ด้วยวิธีการระเหยแห้ง .....	28
3.3.3 การเคลือบตั้งเร่งปฏิกริยาบนแผ่นเมมเบรน BBCN.....	29
3.3.4 ตรวจสอบการหดตัวของเมมเบรน BBCN .....	29
3.3.5 ตรวจสอบความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเมมเบรน BBCN .....	30



3.3.6 ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN.....	30
3.3.7 ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนของเมมเบรน BBCN .....	31
3.3.8 ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN ในการทำงานระยะยาว.....	31
3.3.9 ตรวจสอบโครงสร้างของเพอร์อฟสไกต์ด้วยเทคนิค XRD .....	32
3.3.10 ตรวจสอบลักษณะสัณฐานของเพอร์อฟสไกต์ด้วยเทคนิค SEM/EDS .....	32
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	33
4.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของเพอร์อฟสไกต์ BBCN.....	33
4.1.1 สมบัติทางกายภาพของผงเพอร์อฟสไกต์ BBCN .....	33
4.1.2 สมบัติทางกายภาพของเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ BBCN .....	36
4.2 การทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ BBCN .....	42
4.2.1 การซึมผ่านออกซิเจนของเมมเบรน BBCN .....	42
4.2.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการซึมผ่านของออกซิเจน.....	48
4.2.2.1 ความหนาของเมมเบรน .....	48
4.2.2.2 อัตราการไหลของฮีเลียม .....	51
4.2.2.3 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SCF .....	52
4.2.3 การทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN-SE ต่อการซึมผ่านของออกซิเจน.....	56
4.3 การทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ BBCN-SE ....	61
4.3.1 ทดสอบการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE .....	61
4.3.2 การทดสอบการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SCF.....	65
4.3.3 การทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN-SE ต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน.....	70
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	75
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	75
5.1.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของเพอร์อฟสไกต์ BBCN .....	75

5.1.2 การทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN.....	76
5.1.3 การทดสอบประสิทธิภาพพอกซีเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN.....	76
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	76
รายการอ้างอิง .....	77
ภาคผนวก.....	81
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารสำหรับการสังเคราะห์ .....	82
ภาคผนวก ข การคำนวณฟลักซ์การซึมผ่านออกซิเจน.....	85
ภาคผนวก ค การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ .....	89
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	93

## สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1	ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ .....	4
ภาพที่ 2.2	กระบวนการอบผนึกที่อุณหภูมิสูง (Sintering) [6] .....	7
ภาพที่ 2.3	การซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ สำหรับการแยกออกซิเจน ออกจากอากาศ .....	11
ภาพที่ 2.4	การเปลี่ยนแปลงการซึมผ่านของออกซิเจนที่เกี่ยวข้องกับความหนาของเมมเบรน ระหว่างการแพร่ของออกซิเจนผ่านเมมเบรนและปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนออกซิเจนระหว่าง ผิวหน้าของเมมเบรน [1].....	11
ภาพที่ 2.5	การซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์สำหรับกระบวนการผลิต แก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน [12].....	15
ภาพที่ 2.6	a) แลตทิซ และ b) หน่วยเซลล์ซึ่งแสดงแกน x, y, z และมุมระหว่างด้าน [14].....	17
ภาพที่ 2.7	ตัวอย่างของดัชนีมิลเลอร์ของผลึก (Miller indices) [15] .....	19
ภาพที่ 2.8	การสะท้อนกลับของรังสีเอกซ์บนผลึกของตัวอย่าง.....	20
ภาพที่ 2.9	การทำงานของเครื่อง Scanning Electron Microscopy [17] .....	21
ภาพที่ 2.10	การเกิดรังสีเอกซ์ [17] .....	22
ภาพที่ 3.1	แผ่นเมมเบรน BBCN ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF .....	29
ภาพที่ 3.2	เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน สำหรับทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน และทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน.....	31
ภาพที่ 4.1	แบบแผน XRD ของผง BBCN หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง.....	34
ภาพที่ 4.2	ภาพผิวจาก SEM ของผง BBCN หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง (a) BBCN-SSR (b) BBCN-SE.....	35
ภาพที่ 4.3	แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SSR หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิ.....	37
ภาพที่ 4.4	แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SE หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิ.....	38

<b>ภาพที่ 4.5</b> ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ของเมมเบรน BBCN หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1140 องศาเซลเซียส (a) BBCN-SSR (b) BBCN-SE .....	39
<b>ภาพที่ 4.6</b> ร้อยละการหดตัวของเมมเบรน BBCN หลังการอบผนึกในช่วงอุณหภูมิ 1100–1140 องศาเซลเซียส.....	40
<b>ภาพที่ 4.7</b> อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SSR และ SE .....	43
<b>ภาพที่ 4.8</b> แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SSR ก่อนและหลังการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน.....	44
<b>ภาพที่ 4.9</b> ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SSR (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)–(c).....	45
<b>ภาพที่ 4.10</b> แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SE ก่อนและหลังการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน.....	46
<b>ภาพที่ 4.11</b> ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SE (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)–(c).....	47
<b>ภาพที่ 4.12</b> อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่ความหนาของเมมเบรนต่าง ๆ .....	48
<b>ภาพที่ 4.13</b> กราฟอาร์เรเนียส จากอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่ความหนาของเมมเบรนแตกต่างกัน .....	50
<b>ภาพที่ 4.14</b> อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่อัตราการไหลของฮีเลียมแตกต่างกัน.....	51
<b>ภาพที่ 4.15</b> อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่เคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF.....	52
<b>ภาพที่ 4.16</b> ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SCF (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)–(c).....	53

<b>ภาพที่ 4.17</b> ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ของเมมเบรน BBCN–SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (c) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (Point 1–3).....	54
<b>ภาพที่ 4.18</b> ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Line scan ของเมมเบรน BBCN–SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม.....	55
<b>ภาพที่ 4.19</b> อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN–SE ในการใช้งานระยะยาวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 150 ชั่วโมง.....	56
<b>ภาพที่ 4.20</b> แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN–SE ก่อนและหลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจน .....	57
<b>ภาพที่ 4.21</b> ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN–SE จากการทดสอบเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจน (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)–(c).....	58
<b>ภาพที่ 4.22</b> ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BBCN–SE หลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจนด้านสัมผัสอากาศ.....	59
<b>ภาพที่ 4.23</b> ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BBCN–SE หลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจนด้านสัมผัสฮีเลียม .....	60
<b>ภาพที่ 4.24</b> ร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และ คาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN–SE .....	62
<b>ภาพที่ 4.25</b> แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN–SE ก่อนและหลังการทดสอบออกซิเดชันบางส่วน ของมีเทน.....	63
<b>ภาพที่ 4.26</b> ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN–SE (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)–(c).....	64
<b>ภาพที่ 4.27</b> ร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และ คาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN–SCF .....	66

<b>ภาพที่ 4.28</b> ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN–SCF (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)–(c).....	67
<b>ภาพที่ 4.29</b> ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ของเมมเบรน BBCN–SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (C) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (Point 1–3).....	68
<b>ภาพที่ 4.30</b> ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Line scan ของเมมเบรน BBCN–SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (C) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS ของเมมเบรน BBCN และตัวเร่งปฏิกิริยา SCF .....	69
<b>ภาพที่ 4.31</b> ร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN–SE ในการใช้งานระยะยาว ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง.....	70
<b>ภาพที่ 4.32</b> แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN–SE ก่อนและหลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน .....	71
<b>ภาพที่ 4.33</b> ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN–SE จากการทดสอบเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)–(c) .....	72
<b>ภาพที่ 4.34</b> ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BBCN–SE หลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้านสัมผัสอากาศ .....	73
<b>ภาพที่ 4.35</b> ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BBCN–SE หลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้านสัมผัสมีเทน .....	74

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ระบบผลึกทั้ง 7 แบบ [14].....	18
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	27
ตารางที่ 4.1 โครงสร้างผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ ของเมมเบรน BBCN.....	41
ตารางที่ 4.2 พลังงานกระตุ้นจากกราฟอาร์เรเนียส ของเมมเบรน BBCN-SE ที่ความหนาของ เมมเบรนแตกต่างกัน .....	50
ตารางที่ ก.1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นและมวลอะตอมของธาตุ.....	82



## คำอธิบายสัญลักษณ์ และคำย่อ

สัญลักษณ์	คำอธิบาย
$ABO_3$	สารประกอบออกไซด์ชนิดเพอร์อฟสไกต์ โดย A และ B แทนไอออนที่มีขนาดใหญ่และเล็กตามลำดับ
BBCN	เพอร์อฟสไกต์ $BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-d}$
SCF	สารประกอบออกไซด์ ชนิด $SrCoFeO_x$
BBCN-SSR	เพอร์อฟสไกต์ $BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-d}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
BBCN-SE	เพอร์อฟสไกต์ $BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-d}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการระเหยแห้ง
BBCN-SCF	เพอร์อฟสไกต์ $BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-d}$ ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบออกไซด์ $SrCoFeO_x$
XRD	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
SEM	เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
SEM/EDS	เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ควบคู่กับเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ
Å	ความยาวหน่วยอังสตรอม
°C	อุณหภูมิหน่วยองศาเซลเซียส
$g\ cm^{-3}$	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
$mL\ min^{-1}$	มิลลิลิตรต่อนาที
$mL\ cm^{-2}\ min^{-1}$	มิลลิลิตรต่อนาทีตารางเซนติเมตร



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

เพอรอฟสไกต์เป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Reactor tube) เพื่อแยกออกซิเจนออกจากอากาศและกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (Partial Oxidation of Methane, POM) ด้วยเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ได้รับถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตเมทานอล แอมโมเนีย แอลดีไฮด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและใช้เป็นแหล่งของเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง กระบวนการดังกล่าวได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นกระบวนการคายความร้อน ( $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 \Delta H_{25^\circ\text{C}} = -35.7$  กิโลจูลต่อโมล) จึงไม่ต้องใช้พลังงานจากภายนอกและไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม ( $\text{NO}_x$ ) ระหว่างการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง จึงนับว่าเพอรอฟสไกต์เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญในการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ

เพอรอฟสไกต์เป็นสารประกอบออกไซด์มีสูตรเคมีทั่วไปคือ  $\text{ABO}_3$  มีข้อดีคือ มีสภาพการนำไฟฟ้าแบบไอออนและแบบอิเล็กทรอนิกส์ โดยสภาพการนำไอออนเกิดจากช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในกรณีที่เป็นเพอรอฟสไกต์แบบไม่เป็นสัดส่วนอย่างง่าย  $\text{ABO}_{3-d}$  (Nonstoichiometry) ส่วนสภาพการนำอิเล็กทรอนิกส์พบได้มากในเพอรอฟสไกต์ของโลหะทรานซิชันออกไซด์ ด้วยสมบัติดังกล่าวจึงทำให้สารประกอบออกไซด์เพอรอฟสไกต์ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของแก๊ส

การแยกออกซิเจนออกจากอากาศ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ เมื่อผ่านอากาศเข้าสู่เมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้านที่มีความดันสูง ออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนพื้นผิวของเมมเบรนกลายเป็นออกไซด์ไอออน จากนั้นออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่เข้าไปสู่ช่องว่างออกซิเจนในแลตทิซของเพอรอฟสไกต์ ส่วนออกไซด์ไอออนที่ผิวเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้านความดันออกซิเจนต่ำจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวเมมเบรนกลายเป็นแก๊สออกซิเจนและอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นกลับเข้าไปในเมมเบรน ส่วนในกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ มีขั้นตอนคล้ายกับการแยกออกซิเจนออกจากอากาศ ซึ่งจะต่างกันตรงด้านความดันออกซิเจนต่ำ โดยออกไซด์ไอออนจะทำปฏิกิริยากับมีเทนกลายเป็นแก๊สสังเคราะห์ ( $\text{H}_2$  และ  $\text{CO}$ ) และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นกลับเข้าไปในเมมเบรน

เมมเบรนเพอโรฟสไกต์ที่มีประสิทธิภาพดีจะต้องมีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนสูง ซึ่งการเพิ่มอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนทำได้หลายวิธี เช่น การลดความหนาของเมมเบรน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีอัตราการดูดซับและการคายออกซิเจนสูง การเพิ่มอัตราการไหลของแก๊ส การเพิ่มความดันย่อยของออกซิเจน การเพิ่มอุณหภูมิ วิธีการสังเคราะห์และเมมเบรนเพอโรฟสไกต์มีสภาพนำไอออนและอิเล็กตรอนที่ดี ในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้เพอโรฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  (BBCN) เนื่องจากเป็นเพอโรฟสไกต์ที่มีการซึมผ่านของออกซิเจนสูง และศึกษาเปรียบเทียบการสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ 2 วิธี คือ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction method, SSR) และวิธีการระเหยแห้ง (Solution evaporation method, SE) เพื่อนำไปใช้ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ โดยปรับตัวแปร คือ ความหนาของเมมเบรน อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊สและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ด้วยเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ที่เตรียมได้ ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ในการใช้งานระยะยาว และตรวจสอบลักษณะสัญญาณของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ คาดว่าเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ที่ได้จะช่วยให้ค่าพลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนสูงควบคู่ไปกับเสถียรภาพของเมมเบรน เพื่อเป็นแนวทางสำหรับการนำไปใช้ในกระบวนการแยกออกซิเจนออกจากอากาศและกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอโรฟสไกต์

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 สังเคราะห์เพอโรฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีการระเหยแห้ง
- 1.2.2 ทดสอบหาภาวะที่เหมาะสมต่อการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้
- 1.2.3 ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอโรฟสไกต์

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาทฤษฎีและค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.3.2 เตรียมผงเพอโรฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีการระเหยแห้ง ตรวจสอบโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD เตรียมเมมเบรนที่มีความหนาแน่นสูงและตรวจสอบลักษณะสัญญาณและส่วนประกอบของธาตุของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิค SEM/EDS
- 1.3.3 ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ ดังนี้

- 1.3.3.1 ปรับความหนาของเมมเบรน เท่ากับ 0.5, 0.8, 1.0 และ 1.3 มิลลิเมตร
  - 1.3.3.2 ปรับอุณหภูมิ ในช่วง 650–950 องศาเซลเซียส
  - 1.3.3.3 ปรับอัตราการไหลของอากาศ เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของฮีเลียม เท่ากับ 50–150 มิลลิลิตรต่อนาที
  - 1.3.3.4 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบออกไซด์ คือ  $\text{SrCoFeO}_x$  (SCF)
  - 1.3.3.5 ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ในการใช้งานระยะยาว
  - 1.3.3.6 ตรวจสอบโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิค XRD
  - 1.3.3.7 ตรวจสอบลักษณะสัญญาณและส่วนประกอบของธาตุของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิค SEM/EDS
- 1.3.4 ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอรอฟสไกต์
- 1.3.4.1 เลือกแผ่นเมมเบรนที่มีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนสูงที่สุด จากข้อ 1.3.3 มาทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ โดยใช้อัตราการไหลของอากาศและอัตราการไหลของมีเทน เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที
  - 1.3.4.2 ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ในการใช้งานระยะยาว
  - 1.3.3.3 ตรวจสอบโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิค XRD
  - 1.3.4.4 ตรวจสอบลักษณะสัญญาณและส่วนประกอบของธาตุของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิค SEM/EDS
- 1.3.5 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เมมเบรนเพอรอฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการแยกออกซิเจนออกจากอากาศและกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

## บทที่ 2

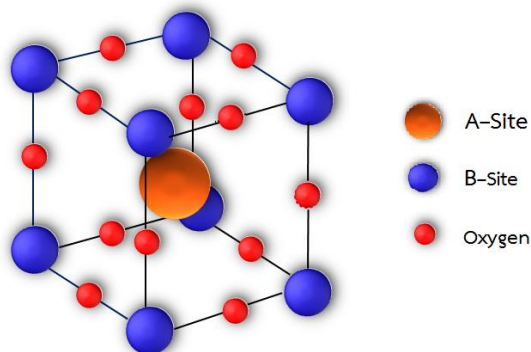
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 สมบัติและโครงสร้างของเพอร์รอฟสไกต์

เพอร์รอฟสไกต์เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสูตรเคมีทั่วไปคือ  $ABO_3$  โดย A และ B แทนไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่และเล็ก ตามลำดับ ส่วน O คือออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) [1, 2]

- อะตอมในตำแหน่ง A ได้แก่ กลุ่มธาตุแลนทาไนด์ ธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท โดยมีสถานะออกซิเดชันเป็น +1 +2 และ +3 เช่น  $Ba^{2+}$  ในสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ BBCN
- อะตอมในตำแหน่ง B ได้แก่ ไอออนบวกของธาตุทรานซิชัน เช่น  $Bi^{3+}$   $Co^{2+}$  และ  $Nb^{5+}$  ในสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ BBCN
- O คือธาตุออกซิเจนที่อยู่ในรูป  $O^{2-}$  และ d ในสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ BBCN ( $BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-d}$ ) คือ ช่องว่างของตำแหน่งออกซิเจน ซึ่งการหายไปของออกซิเจนหรือเรียกว่าการไม่เป็นสัดส่วนอย่างง่าย (Nonstoichiometry) นั้นเกิดจากการแทนที่โลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชันต่างจากเดิมในตำแหน่ง A หรือ B เมื่อธาตุเหล่านี้รวมกันส่งผลให้มีช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างโดยสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ เช่น ในกรณีของ BBCN ที่ใช้ในการศึกษานี้มีค่า d เท่ากับ 0.75

ภาพที่ 2.1 แสดงลักษณะโครงสร้างของเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งมีหน่วยเซลล์เป็นลูกบาศก์ โดย A อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ B อยู่ที่ตรงกลางของลูกบาศก์ และออกซิเจนไอออนอยู่ที่หน้าของลูกบาศก์ ซึ่ง A และ B มีเลขโคออดิเนชัน (Coordination number) เป็น 12 และ 6 ตามลำดับ [3]



ภาพที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์

เพอร์ออฟสไกต์มีสภาพนำผสมแบบไอออนิกและอิเล็กทรอนิกส์ โดยสมบัติการนำไอออนเกิดจากช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ในโครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์ในกรณีที่เป็นเพอร์ออฟสไกต์แบบไม่เป็นสัดส่วนอย่างง่าย  $ABO_{3-d}$  ทั้งนี้เนื่องมาจากตำแหน่ง A หรือ B ถูกแทนที่ด้วยไอออนอื่นที่มีประจุน้อยกว่า โครงสร้างจะมีการปรับตัวเพื่อให้ประจุบวกและประจุลบสมดุลกัน โดยออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์ ส่วนสภาพการนำอิเล็กทรอนิกส์พบได้มากในเพอร์ออฟสไกต์ของโลหะทรานซิชันออกไซด์ที่นำไฟฟ้าได้เป็นส่วนใหญ่ สารประกอบออกไซด์เพอร์ออฟสไกต์ที่มีการนำไฟฟ้าแบบไอออนและแบบอิเล็กทรอนิกส์จึงถูกนำมาเตรียมเป็นเมมเบรนเพื่อใช้แยกออกซิเจนออกจากอากาศ และใช้ในกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอร์ออฟสไกต์ได้ [1, 2]

## 2.2 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบเพอร์ออฟสไกต์

วิธีการสังเคราะห์สารประกอบเพอร์ออฟสไกต์มีหลายวิธี ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เพอร์ออฟสไกต์ BBCN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีการระเหยแห้ง โดยมีรายละเอียดดังนี้

### 2.2.1 วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เป็นวิธีการสังเคราะห์เพอร์ออฟสไกต์ โดยการนำโลหะออกไซด์แต่ละชนิดมาผสมกันตามสัดส่วนโมลของโลหะในสารประกอบเพอร์ออฟสไกต์ที่ต้องการ แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้เพอร์ออฟสไกต์ที่เป็นเฟสเดียว ซึ่งภาวะของการอบ เช่น อัตราเร็วการหมุน เวลาการอบและบรรยากาศมีผลต่อพื้นที่ผิวเป็นอย่างมาก วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีข้อดี คือ มีวิธีการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ได้สัดส่วนและปริมาณผลิตภัณฑ์ใกล้เคียงตามทฤษฎี อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อเสีย คือ ใช้อุณหภูมิสูงสำหรับการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้โครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์ จึงเป็นการเปลืองพลังงาน อีกทั้งยังทำให้เกิดการรวมมวลและพื้นที่ผิวสัมผัสต่ำ [1, 4]

### 2.2.2 วิธีการระเหยแห้ง

วิธีการระเหยแห้ง เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่พัฒนามาจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ในวิธีนี้สารตั้งต้นอยู่ในรูปไอออนของโลหะในสารละลายน้ำ ทำให้เกิดการกระจายตัวในระดับอะตอมของธาตุองค์ประกอบในสารละลายตั้งต้น (Precursor solution) เมื่อระเหยแห้งจะได้สารตั้งต้นที่มีการกระจายของโลหะชนิดต่าง ๆ แบบเป็นเนื้อเดียวกัน ส่งผลให้ลดระยะในการแพร่ของโลหะตั้งต้นในการเกิดโครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์ ดังนั้นเพอร์ออฟสไกต์ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการระเหยแห้งจึงมีข้อดีคือ ใช้อุณหภูมิจึงการเผาแคลไซน์ต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กเป็นเนื้อเดียวกันและมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง อย่างไรก็ตามวิธีนี้ยังมีข้อเสีย คือ มีขั้นตอนในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น [1, 4]

## 2.3 การเตรียมเมมเบรน

การเตรียมเมมเบรนเริ่มจากกระบวนการอัดแผ่นสารด้วยแรงดันจากภายนอกเพื่อให้อนุภาคของสารได้อยู่ติดกันมากที่สุดเพื่อให้ง่ายต่อการอบผนึกด้วยอุณหภูมิสูงในกระบวนการถัดไป

### 2.3.1 การอัดแผ่นสาร (Powder compacting)

2.3.1.1 การอัดแผ่นสารแบบแรงดันแกนเดียว (Uniaxial pressing) เป็นการให้แรงดันอัดเข้าทางแนวตั้งผ่านทางลูกสูบเมื่อสารได้รับแรงดันจะทำให้ระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาคลดลง การอัดแบบนี้อาจทำให้รูปร่างของอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงไป และก่อนการอัดแผ่นสารควรที่จะทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวของอนุภาคของสารให้น้อยลงโดยการทำให้แห้งและบดให้ละเอียด เพราะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคสารนี้ ทำให้อนุภาคของสารรวมตัวกันเป็นก้อน ส่งผลให้แผ่นสารที่ได้มีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอ

2.3.1.2 การอัดขึ้นรูปความดันแบบทุกทิศทางแบบเย็น (Cold isotactic pressing) อาศัยหลักการส่งผ่านแรงดันโดยของไหล เช่น น้ำ น้ำมัน และอากาศ เป็นต้น ทำให้เกิดแรงดันต่อแผ่นสารในทุกทิศทางพร้อม ๆ กัน

### 2.3.2 การอบผนึกด้วยอุณหภูมิสูง (Sintering)

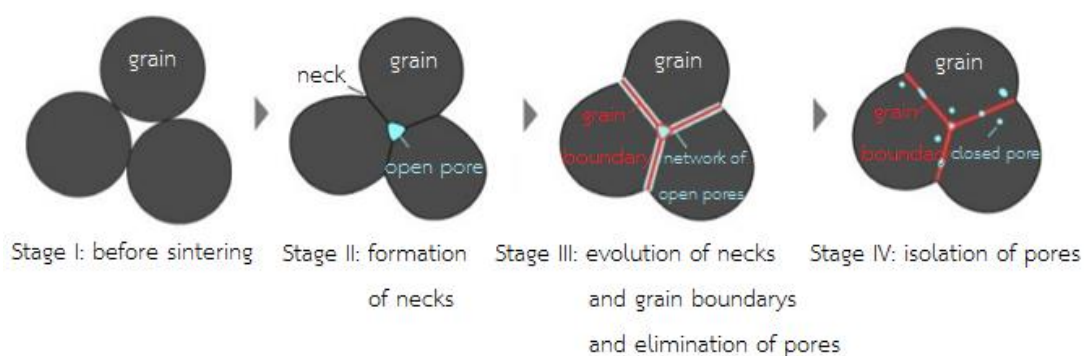
การอบผนึกด้วยอุณหภูมิสูงแสดงดังภาพที่ 2.2 ซึ่งอาจส่งผลให้สารมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพไปอย่างถาวร สืบเนื่องมาจากปริมาณรูพรุนของสารลดลง คือเมื่อเม็ดสารถูกเผาด้วยอุณหภูมิสูงแล้วสารจะมีการเชื่อมต่อกันระหว่างผิวของอนุภาค (Neck forming) ที่อยู่ติดกัน เกิดการเชื่อมต่อกันของรูพรุนเป็นรูพรุนขนาดใหญ่และการพัง (Collapse) ของรูพรุน ส่งผลให้ความหนาแน่นของแผ่นสารมีค่าเพิ่มมากขึ้น กระบวนการหลอมเชื่อมอนุภาคเกิดผ่าน 4 ขั้นตอน ดังนี้ [5]

ขั้นตอนที่ 1 แต่ละอนุภาคของสารจะอยู่ชิดกัน ซึ่งในขั้นตอนนี้อนุภาคยังแยกกัน โดยสามารถสังเกตเห็นรอยต่อของอนุภาค

ขั้นตอนที่ 2 อนุภาคเริ่มมีการเชื่อมต่อกัน เริ่มเกิดเป็นรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคที่เชื่อมกัน รูพรุนที่เกิดขึ้นจะเป็นการลดพื้นที่ผิวของอนุภาคและยังคงเกิดการถ่ายเทแก๊สได้

ขั้นตอนที่ 3 การเชื่อมต่อกันระหว่างผิวของอนุภาคใกล้ชิดกันมากขึ้น ซึ่งขอบเกรนเริ่มมีการเชื่อมต่อกันและเกิดการเชื่อมต่อกันของรูพรุนเป็นรูพรุนขนาดใหญ่

ขั้นตอนที่ 4 ขอบเกรนเกิดการขยายตัวและแพร่เข้าหากันมากขึ้น โดยแพร่ไปยังบริเวณช่องว่างหรือรูพรุน จึงทำให้เกิดการพังของรูพรุน



ภาพที่ 2.2 กระบวนการอบผนึกที่อุณหภูมิสูง (Sintering) [6]

## 2.4 การหดตัว (Shrinkage)

การหดตัวหมายถึงการมีขนาดเล็กลง ซึ่งในทางกายภาพสามารถวัดได้ทั้งเชิงเส้น ได้แก่ ความยาว ความกว้าง และความสูง ที่มีขนาดลดลงกว่าเดิม หรือสามารถวัดได้ในเชิงปริมาตรนั้นคือ ความจุ ซึ่งสาเหตุของการหดตัวนี้อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง หรือการลดลงของ ช่องว่างและรูพรุน ทำให้เกิดความแน่นขึ้นส่งผลให้ขนาดที่พิจารณาได้จากภายนอกลดลง [7]

การคำนวณหาร้อยละการหดตัว (%Shrinkage) สามารถหาได้จากสมการ 2.1

$$\%Shrinkage = \frac{D_a - D_b}{D_a} \times 100 \quad (2.1)$$

โดยที่  $D_a$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางก่อนการอบผนึก  
 $D_b$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางหลังการอบผนึก

## 2.5 ความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นคือค่าน้ำหนักต่อปริมาตรหนึ่งหน่วยของสาร ซึ่งปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อความหนาแน่น เช่น ขนาด และน้ำหนักขององค์ประกอบ การจัดเรียงตัวของอะตอมในระบบผลึก และ ปริมาตรรูพรุนในโครงสร้างของวัสดุนั้น ๆ

### 2.5.1 การหาความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส (Archimedes method)

อาร์คิมิดีสเป็นผู้คิดค้นทฤษฎีการหาปริมาตรของวัตถุรูปร่างต่าง ๆ ที่ไม่มีรูพรุนโดยการแทนที่น้ำซึ่งสามารถนำมาคำนวณความหนาแน่นของวัตถุได้ วัตถุที่มีรูพรุนก็สามารถใช้วิธีของอาร์คิมิดีสมาคำนวณหาความหนาแน่นได้เช่นกัน โดยการแทนที่น้ำในรูพรุนภายในวัตถุให้หมดก่อน ด้วยการต้มวัตถุที่ต้องการหาความหนาแน่นในน้ำกลั่นให้น้ำเดือด โดยจะสังเกตเห็นฟองอากาศหลุดออกมาจากวัตถุ

การคำนวณความหนาแน่นสามารถหาได้จากสมการ 2.2 และ 2.3

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.2)$$

$$V = \frac{M-S}{D_w} \quad (2.3)$$

โดยที่	$\rho$	คือ	ความหนาแน่นของวัตถุ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
	$m$	คือ	น้ำหนักวัตถุก่อนการต้มแทนที่น้ำ (กรัม)
	$M$	คือ	น้ำหนักวัตถุที่ชั่งในอากาศหลังการต้มแทนที่น้ำ (กรัม)
	$S$	คือ	น้ำหนักวัตถุที่ชั่งในน้ำหลังการต้มแทนที่น้ำ (กรัม)
	$D_w$	คือ	ความหนาแน่นน้ำ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
	$V$	คือ	ปริมาตรของวัตถุ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะสมมติว่าความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 1 (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) [8]



### 2.5.2 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density)

ความหนาแน่นสัมพัทธ์เป็นการวัดความหนาแน่นของสสารต่าง ๆ กันเทียบกับตัวมาตรฐาน การคำนวณร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%Relative density) สามารถหาได้จากสมการ 2.4

$$\% \text{Relative density} = \frac{d_{\text{app}}}{d_{\text{th}}} \times 100 \quad (2.4)$$

โดยที่  $d_{\text{app}}$  คือ ความหนาแน่นของเมมเบรนที่ได้จากวิธีอาร์คิมิดีส

$d_{\text{th}}$  คือ ความหนาแน่นของเมมเบรนเชิงทฤษฎีที่ได้จากเทคนิค XRD

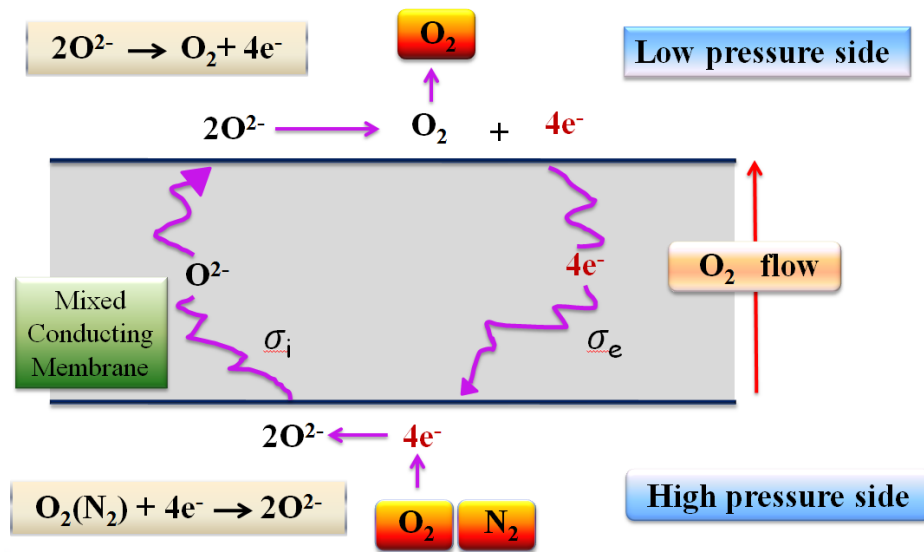
### 2.6 เทคนิคการพิมพ์สกรีน (Screen printing)

เทคนิคการพิมพ์สกรีนเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการเคลือบผงของแข็งบนผิวหน้าของตัวรองรับ ในงานวิจัยนี้เทคนิคดังกล่าวจะถูกใช้ในการเคลือบสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เป็นแผ่นเมมเบรนเพอร์ออสไกต์ เพื่อนำไปทดสอบอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนและทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนต่อไป โดยนำแผ่นเมมเบรนเพอร์ออสไกต์ที่ผ่านการอบผนึกแล้วมาป้ายเคลือบสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นแผ่นบาง โดยอาจต้องใช้ตัวเชื่อม (Binder) ผสมกับผงสารตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยในการยึดเกาะระหว่างอนุภาคและการยึดเกาะระหว่างรอยต่อของแผ่นเมมเบรนเพอร์ออสไกต์กับสารตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเชื่อมที่นิยมใช้ ได้แก่ เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose) โพลีไวนิลบิวไทรอล (Polyvinyl butyral) โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) และบิวทิลอะซิเตท (Butyl acetate) [9]

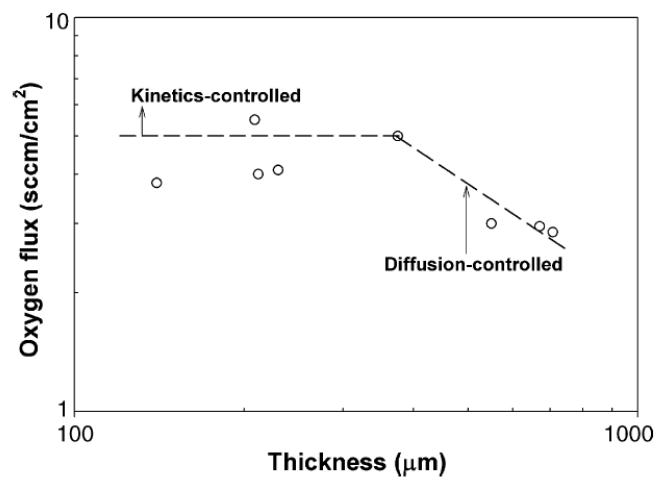
## 2.7 การซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์

เพอรอฟสไกต์มีสภาพนำผสมแบบไอออนิกและอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยสมบัติดังกล่าวจึงทำให้สารประกอบออกไซด์เพอรอฟสไกต์ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของแก๊ส ซึ่งงานวิจัยนี้ได้นำเพอรอฟสไกต์มาประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนเพื่อแยกออกซิเจนออกจากอากาศและกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

การซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ แสดงดังภาพที่ 2.3 ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ เมื่อผ่านอากาศเข้าสู่เมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้านที่มีความดันสูง ออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนพื้นผิวของเมมเบรนกลายเป็นออกไซด์ไอออน จากนั้นออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่เข้าไปสู่ช่องว่างในแลตทิซของเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเป็นการแพร่ของออกซิเจน ส่วนออกไซด์ไอออนที่ผิวเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้านความดันออกซิเจนต่ำจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวเมมเบรนกลายเป็นแก๊สออกซิเจนและอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นกลับเข้าไปในเมมเบรน ดังนั้นการเพิ่มอัตราการซึมผ่านออกซิเจนจึงสามารถทำได้ 2 ปัจจัย คือ การเพิ่มอัตราการแพร่ของออกซิเจนผ่านเมมเบรนและอัตราการแลกเปลี่ยนออกซิเจนระหว่างผิวหน้า (Interfacial oxygen exchange) อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนจึงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาของเมมเบรนลดลงจนกระทั่งเมมเบรนมีความหนาน้อยกว่าค่าลักษณะเฉพาะ แสดงดังภาพที่ 2.4 ซึ่งการซึมผ่านของออกซิเจนผ่านเมมเบรนที่มีความหนามากกว่าค่าลักษณะเฉพาะ จะอยู่ภายใต้การควบคุมการแพร่ของออกซิเจนผ่านเมมเบรน ส่วนการซึมผ่านของออกซิเจนผ่านเมมเบรนที่มีความหนาน้อยกว่าค่าลักษณะเฉพาะจะอยู่ภายใต้การควบคุมปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนออกซิเจนระหว่างผิวหน้าของเมมเบรน [1-3]



ภาพที่ 2.3 การซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ สำหรับการแยกออกซิเจนออกจากอากาศ



ภาพที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงการซึมผ่านของออกซิเจนที่เกี่ยวข้องกับความหนาของเมมเบรนระหว่างการแพร่ของออกซิเจนผ่านเมมเบรนและปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนออกซิเจนระหว่างผิวหน้าของเมมเบรน [1]

### 2.7.1 การแพร่ของออกซิเจนผ่านเมมเบรน

สำหรับการแพร่ของออกซิเจนผ่านเมมเบรนที่มีความหนามากกว่าค่าลักษณะเฉพาะ จะให้อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนเป็นไปตามสมการของ Wagner ดังนี้ [1]

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4FL} \int_{P''O_2}^{P'O_2} \frac{O_{ion}O_{el}}{4F(O_{ion}+O_{el})} d \ln P_{O_2} \quad (2.5)$$

$$J_{O_2} = \frac{1}{4FL} \frac{RT\sigma_e\sigma_i}{(\sigma_e + \sigma_i)t_m} \ln \frac{(P')}{(P'')} \quad (2.6)$$

โดยที่  $J_{O_2}$  คือ อัตราการซึมผ่านของออกซิเจน (มิลลิลิตรต่อพื้นที่ตารางเซนติเมตร)  
 $\sigma_e$  และ  $\sigma_i$  คือ สภาพนำอิเล็กตรอนและสภาพนำไอออน (ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร)  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (จุดต่อโมล เคลวิน)  
 $L$  หรือ  $t_m$  คือ ความหนาของเมมเบรน (เซนติเมตร)  
 $F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์  
 $T$  คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)  
 $P'$  และ  $P''$  คือ ความดันย่อยออกซิเจนที่กระแสนบนและกระแสนล่างตามลำดับ

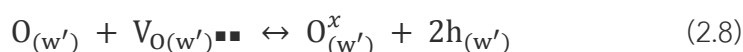
จากสมการที่ 2.5 และ 2.6 สามารถสรุปได้ว่าอัตราการซึมผ่านออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความดันย่อยออกซิเจนที่กระแสนบนสูง กระแสนล่างต่ำ เมมเบรนมีความหนาน้อย และทั้งสภาพการนำไอออนและอิเล็กตรอนมีค่าเพิ่มขึ้น โดยอัตราการซึมผ่านออกซิเจนมีค่าสูงสุดเมื่อสภาพนำทั้งไอออนและอิเล็กตรอนมีค่าใกล้เคียงกัน

## 2.7.2 ปฏิริยาการแลกเปลี่ยนออกซิเจนระหว่างผิวหน้าของเมมเบรน

กรณีที่มีเมมเบรนมีความหนาน้อยกว่าค่าลักษณะเฉพาะ อัตราซึมผ่านของออกซิเจนจะอยู่ภายใต้การควบคุมปฏิริยาการแลกเปลี่ยนออกซิเจนระหว่างผิวหน้าของเมมเบรน ซึ่งจะไม่สามารถนำไปใช้กับสมการของ Wagner โดยการเกิดปฏิริยาชั้นพื้นฐานจะประกอบด้วยขั้นตอนการดูดซับของเฟสแก๊ส การถ่ายโอนประจุระหว่างไอออนที่ถูกดูดซับกับในเมมเบรนรวมถึงปฏิริยาผันกลับ โดยมีกลไกการเกิดปฏิริยาดังนี้ [1]



แก๊สออกซิเจนบนพื้นผิวของเมมเบรนด้านความดันออกซิเจนสูง ( $O_{2(g')}$ ) เกิดปฏิริยารีดักชันกลายเป็นออกไซด์ไอออน ( $O_{(w')}$ )



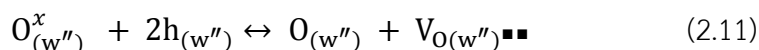
ออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่เข้าไปสู่ช่องว่างในแลตทิซของเพอรอฟสไกต์ ( $V_{O(w')\bullet\bullet}$ ) กลายเป็นออกซิเจนในแลตทิซ ( $O_{(w')}^x$ ) ซึ่งการเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนทำให้เกิดอิเล็กตรอนหรือช่องว่างอิเล็กตรอน ( $h_{(w')}$ ) ขึ้นควบคู่กัน (ด้านความดันออกซิเจนสูง)



การเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนในแลตทิซจากด้านความดันออกซิเจนสูง ( $O_{(w')}^x$ ) ไปด้านความดันออกซิเจนต่ำ ( $O_{(w'')}^x$ )



การเคลื่อนที่ของช่องว่างอิเล็กตรอนในแลตทิซจากด้านความดันออกซิเจนสูง ( $h_{(w')}$ ) ไปด้านความดันออกซิเจนต่ำ ( $h_{(w'')}$ )



บนพื้นผิวด้านความดันออกซิเจนต่ำ ออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่ออกจากแลตทิซทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน



ออกไซด์ไอออนที่ผิวหน้าของเมมเบรน (ด้านความดันออกซิเจนต่ำ) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นแก๊สออกซิเจน

### 2.7.3 อัตราการซึมผ่านออกซิเจน

จากกลไกการแพร่ Wagner แสดงความสัมพันธ์การซึมผ่านออกซิเจนระหว่างแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) แก๊สออกซิเจน ( $O_2$ ) สามารถเขียนสมการได้ดังนี้ [1, 10]

$$J_{O_2} = \left[ C_{O_2} - C_{N_2} \times \frac{0.21}{0.79} \right] \times \frac{F}{S} \quad (2.13)$$

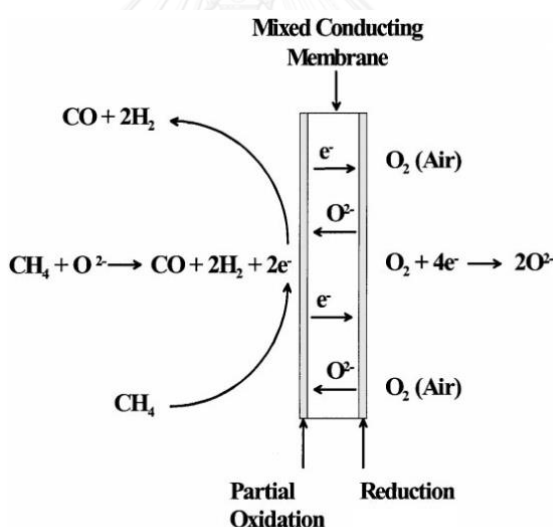
โดยที่	$J_{O_2}$	คือ อัตราการซึมผ่านออกซิเจน (มิลลิเมตรต่อนาที่ตารางเซนติเมตร)
	$C_{O_2}$	คือ ความเข้มข้นของออกซิเจน (มิลลิเมตร)
	$C_{N_2}$	คือ ความเข้มข้นของไนโตรเจน (มิลลิเมตร)
	F	คือ อัตราการไหลของแก๊ส (มิลลิเมตรต่อนาที่)
	S	คือ พื้นที่ผิวของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)

## 2.8 การผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

สารประกอบเพอรอฟสไกต์ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน เพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โดยแก๊สสังเคราะห์นี้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตเมทานอล แอมโมเนีย แอลดีไฮด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและใช้เป็นแหล่งของเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ซึ่งการใช้เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน มีข้อดีคือ ให้ออกซิเจนสูง ใช้อากาศซึ่งมีราคาถูกเป็นตัวออกซิไดซ์ จำกัดการออกซิเดชันเนื่องจากถูกควบคุมโดยการซึมผ่านของออกซิเจน ลดค่าใช้จ่ายด้านการอัดแก๊สในกระบวนการด้านความดันต่ำและไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม ( $NO_x$ ) ระหว่างการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง [11]

แก๊สสังเคราะห์หรือคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ซึ่งเป็นกระบวนการคายความร้อน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ต่อ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็น 2 ต่อ 1 โดยเป็นการผลิต

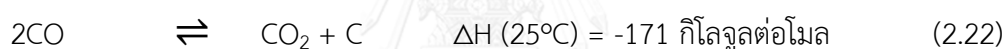
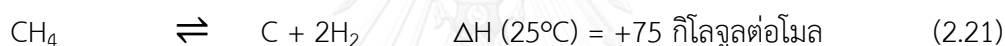
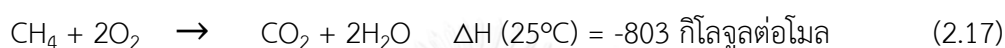
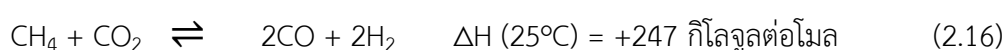
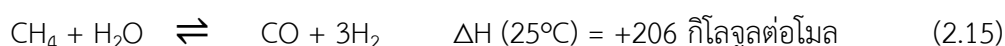
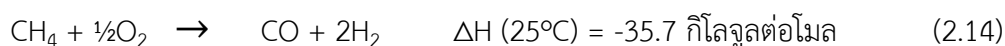
แก๊สสังเคราะห์ที่ไม่ต้องใช้พลังงานจากภายนอกเนื่องจากเป็นกระบวนการคายความร้อน การผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนได้นำมาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน สำหรับการแยกออกซิเจนออกจากอากาศพร้อมกับการป้อนมีเทนภายในขั้นตอนเดียวกัน โดยขั้นตอนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน แสดงดังภาพที่ 2.5 คือ เมื่อผ่านอากาศเข้าสู่เมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้านที่มีความดันสูง (ด้านอากาศ) ออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนพื้นผิวของเมมเบรนกลายเป็นออกไซด์ไอออน จากนั้นออกไซด์ไอออนเคลื่อนที่เข้าไปสู่ช่องว่างในแลตทิซของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเป็นการแพร่ของออกซิเจนและอิเล็กตรอนเกิดขึ้นควบคู่กัน ส่วนออกไซด์ไอออนที่ผิวเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ด้านความดันออกซิเจนต่ำ (ด้านมีเทน) ออกไซด์ไอออนจะทำปฏิกิริยากับมีเทนบนพื้นผิวของเมมเบรนกลายเป็นแก๊สสังเคราะห์ ในอัตราส่วนของไฮโดรเจน ต่อ คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็น 2 ต่อ 1 และให้อิเล็กตรอนกลับเข้าไปในเมมเบรน ดังนั้นถ้าไม่พบแก๊สผลพลอยได้ในระหว่างการทดลอง แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนเพียงปฏิกิริยาเดียว [1, 12]



**ภาพที่ 2.5** การซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์สำหรับกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน [12]

เมมเบรนเพอรอฟสไกต์ที่มีประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนสูง จะต้องให้การซึมผ่านของออกซิเจนสูง มีเสถียรภาพต่อทั้งปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน เนื่องจากเมมเบรนถูกใช้งานโดยด้านหนึ่งผ่านอากาศและอีกด้านหนึ่งผ่านมีเทนตลอดเวลา ให้การคัดเลือกไฮโดรเจนต่อ คาร์บอนมอนอกไซด์สูง มีอัตราส่วนเป็น 2 ต่อ 1 และให้ค่าการเปลี่ยนมีเทนสูง นอกจากนี้จะต้อง

มีความต้านทานการตกสะสมของคาร์บอนด้วย [12] ซึ่งกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งหมด 11 ปฏิกิริยาโดยจะก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ต่าง ๆ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนที่ได้แก่ออกไซด์โดยตรง จะต้องเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ 2.14 เท่านั้น อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนมีโอกาสดังต่อไปนี้



กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน สามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนมีเทน (%CH<sub>4</sub> conversion) ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ (%H<sub>2</sub>, CO และ CO<sub>2</sub> selectivity) และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจน (J<sub>O<sub>2</sub></sub>) ได้ดังนี้

$$\text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2.25)$$

$$\text{H}_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{\frac{1}{2} [\text{H}_2]_{\text{out}}}{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})} \times 100 \quad (2.26)$$

$$\text{CO selectivity (\%)} = \frac{[\text{CO}]_{\text{out}}}{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})} \times 100 \quad (2.27)$$

$$\text{CO}_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})} \times 100 \quad (2.28)$$

$$J_{\text{O}_2} = \frac{([\text{CO}_2] + \frac{1}{2}[\text{CO}])}{(S \times L)} \quad (2.29)$$

$$\text{H}_2 : \text{CO} = \frac{[\text{H}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{out}}} \quad (2.30)$$

$$\text{Carbon} = \frac{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}} - [\text{CO}]_{\text{out}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}})}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2.31)$$



โดยที่  $[A]_{in}$  และ  $[A]_{out}$  คือ อัตราการไหลของโมเลกุล A ขาเข้าและขาออกจากเครื่อง  
ปฏิกรณ์เมมเบรน ตามลำดับ

S คือ พื้นที่ผิวของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)

L คือ ความหนาของเมมเบรน (เซนติเมตร)

$[A]_{in}$  และ  $[A]_{out}$  สามารถคำนวณได้จากการทดลอง คือ

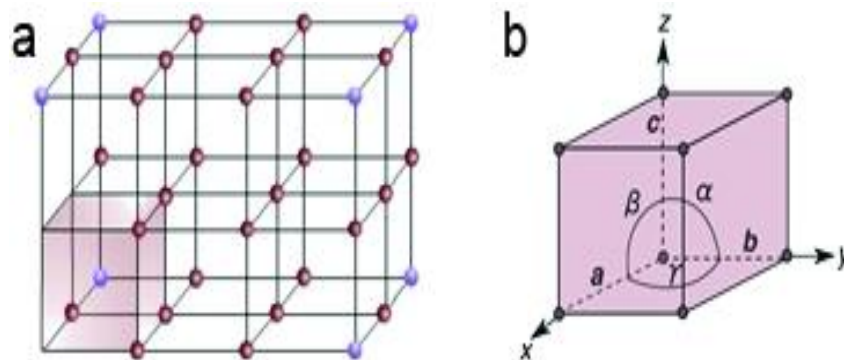
$$[A]_{in} = \frac{\text{ปริมาตรจากกราฟการเทียบมาตรฐาน X อัตราเร็วของแก๊สขาเข้า}}{\text{ปริมาตรของแก๊สที่ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี}} \quad (2.32)$$

$$[A]_{out} = \frac{\text{ปริมาตรจากกราฟการเทียบมาตรฐาน X อัตราเร็วของแก๊สขาออก}}{\text{ปริมาตรของแก๊สที่ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี}} \quad (2.33)$$

## 2.9 โครงสร้างผลึก (Crystal structure)

ของแข็งที่มีการจัดเรียงอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบแบบแผน ถูกเรียกว่าผลึกของแข็ง (Crystalline solid) ซึ่งตำแหน่งของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลนั้นเรียกว่าจุดแลตทิซ (Lattice point) แต่ถ้าของแข็งที่มีการจัดเรียงอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลอย่างไม่เป็นระเบียบแบบแผน ของแข็งนั้นจะถูกเรียกว่าของแข็งอสัณฐาน (Amorphous solid)

โครงสร้างผลึกประกอบด้วยหน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุด (Unit cell) ของผลึกเรียงซ้ำ ๆ กันใน 3 มิติ แสดงดังภาพที่ 2.6 ซึ่งโครงสร้างผลึกจะถูกกำหนดด้วย ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) ประกอบไปด้วยด้าน 3 ด้าน ตามแนวแกน x, y และ z มีค่าความยาวเป็น a, b และ c ตามลำดับ และมุมระหว่างด้านทั้งสาม 3 มุม ได้แก่  $\alpha$  (แอลฟา) ระหว่างด้าน b และด้าน c  $\beta$  (เบตา) ระหว่างด้าน a และด้าน c และ  $\gamma$  (แกมมา) ระหว่างด้าน a และด้าน b [13]

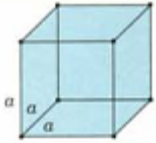
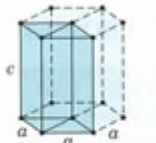
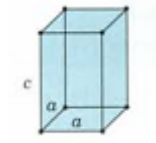
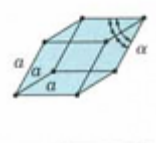
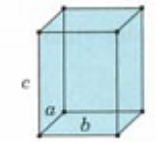
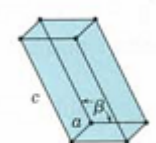
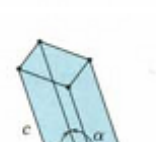


ภาพที่ 2.6 a) แลตทิซ และ b) หน่วยเซลล์ซึ่งแสดงแกน x, y, z และมุมระหว่างด้าน [14]

### 2.9.1 ระบบผลึก (Crystal systems)

ระบบผลึกแบ่งออกได้เป็น 7 แบบ ตามความสัมพันธ์ของด้านและมุม แสดงดังตารางที่ 2.1 โดยเรียกระบบนี้ว่า แลตทิซบราวเวส์ (Bravais lattices)

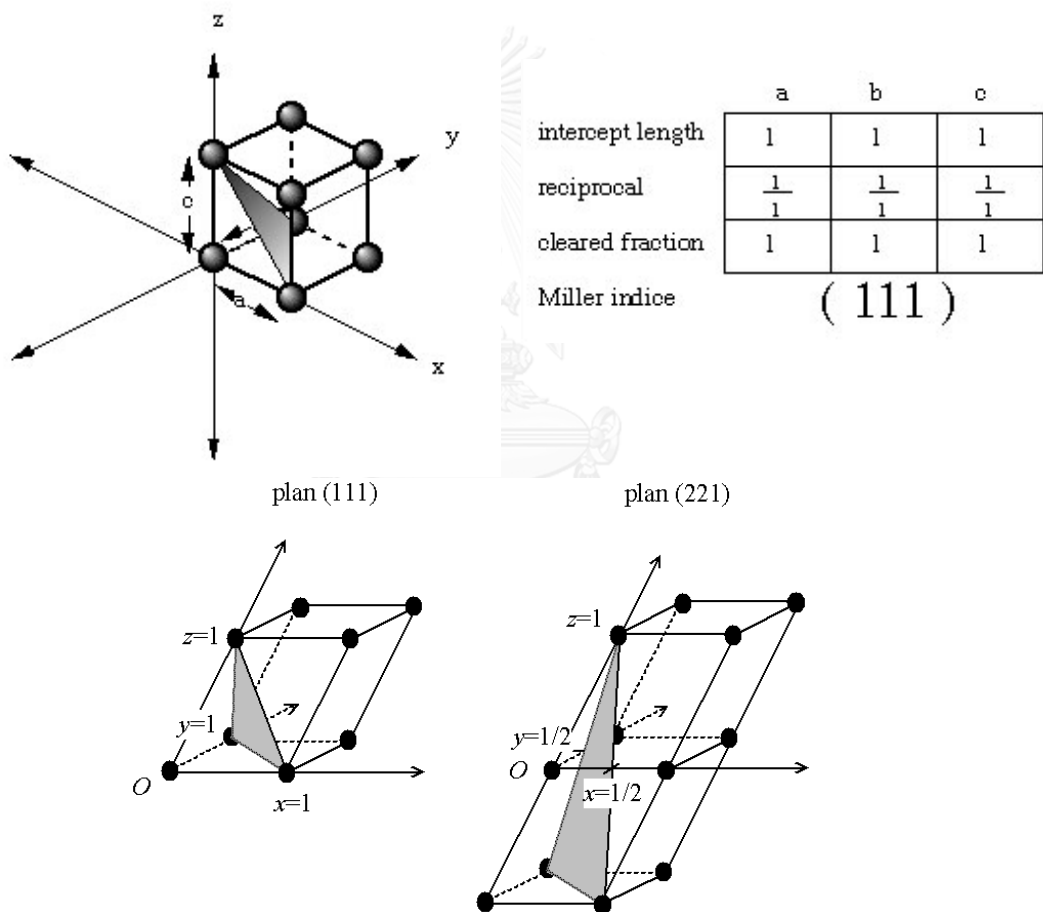
ตารางที่ 2.1 ระบบผลึกทั้ง 7 แบบ [14]

รูปแบบ	แลตทิซพารามิเตอร์	มุม	ภาพตัวอย่าง
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma, \beta \neq 90^\circ$	
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

### 2.9.2 ดัชนีมิลเลอร์ของผลึก (Miller indices)

อะตอม ไอออน หรือโมเลกุลในหน่วยเซลล์ที่เรียงตัวอย่างเป็นระเบียบแบบแผนสามารถรายงานออกมาในรูปของค่า Miller Indices ( $hkl$ ) ของระนาบของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลได้ ซึ่งค่า Miller Indices คำนวณได้ตามขั้นตอนดังนี้

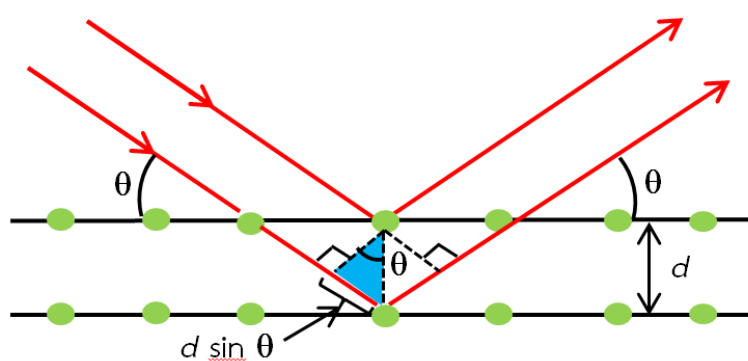
- 1) เลือกอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลให้เป็นจุดต้นกำเนิด (Origin) ของระบบ 3 มิติ
- 2) หาค่า  $a$   $b$  และ  $c$  โดยวัดจากจุด origin ไปยังจุดที่ระนาบตัดแกนทั้งสาม คือ  $x$   $y$  และ  $z$  ตามลำดับ
- 3) นำค่า  $a$   $b$  และ  $c$  มากลับเศษส่วน (Reciprocals) และจะได้ค่า  $hkl$



ภาพที่ 2.7 ตัวอย่างของดัชนีมิลเลอร์ของผลึก (Miller indices) [15]

## 2.10 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิค XRD ใช้วิเคราะห์วัสดุของแข็งที่มีความเป็นผลึก นิยมใช้ในการทำคุณภาพวิเคราะห์ โดยการเปรียบเทียบกับแบบแผนมาตรฐาน ใช้ในการหาโครงสร้างและแลทธิขพารามิเตอร์ของสาร หรือใช้ติดตามการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร โดยเป็นเทคนิคที่เตรียมตัวอย่างง่าย รวดเร็วและไม่ทำลาย สารตัวอย่างอีกด้วย สารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ต้องเป็นผลึกเดี่ยวของผลึก มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ การวิเคราะห์เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอกซ์ (X-ray) ถูกยิงเข้าไปในสารตัวอย่าง รังสีเอกซ์ไปกระทบกับสิ่งกีดขวางหรือระนาบของสารในหน่วยเซลล์ จะเกิดปรากฏการณ์เลี้ยวเบนและรังสีเลี้ยวเบนจะถูกส่งไปยังเครื่องตรวจจับ (Detector) ในมุมที่เท่ากับมุมตกกระทบ [13]



ภาพที่ 2.8 การสะท้อนกลับของรังสีเอกซ์บนผลึกของตัวอย่าง

ภาพที่ 2.8 แสดงถึงลำรังสีเอกซ์ตกกระทบที่ผิวของสารตัวอย่างทำมุม  $\theta$  กับระนาบสารและเลี้ยวเบนด้วยมุม  $\theta$  กับระนาบสารเช่นกัน มุมดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับระนาบของผลึกดังสมการ 2.34 ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังนี้

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.34)$$

โดยที่	$n$	คือ จำนวนเต็มของลำดับของการแทรกสอดของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนกลับ
	$\lambda$	คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (อังสตรอม)
	$d$	คือ ค่าระยะห่างระหว่างระนาบสารที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (อังสตรอม)
	$\theta$	คือ มุมตกกระทบหรือมุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

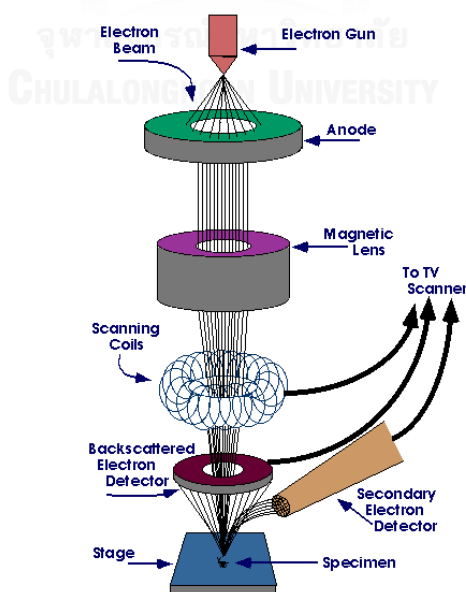
ลักษณะพีคของเทคนิค XRD จะปรากฏในแบบแผนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $2\theta$  กับค่า ปริมาณรังสีเอกซ์ที่สะท้อนกลับเข้าเครื่องตรวจจับ หรือเรียกว่าความเข้มของพีค (Intensity) โดยสาร แต่ละโครงสร้างจะมีการปรากฏของพีคอย่างเป็นแบบแผน (Fingerprint pattern) แตกต่างกัน ซึ่งในการวิเคราะห์ยืนยันลักษณะโครงสร้างของผลึกสารสามารถนำแบบแผนที่ได้เปรียบเทียบกับ ฐานข้อมูลของ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

งานวิจัยนี้สารประกอบเพอโรฟสไกต์ BBCN แสดงโครงสร้างในระบบลูกบาศก์ (Cubic) ซึ่ง ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่แน่นอนของสารที่สังเคราะห์ได้สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.35

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.35)$$

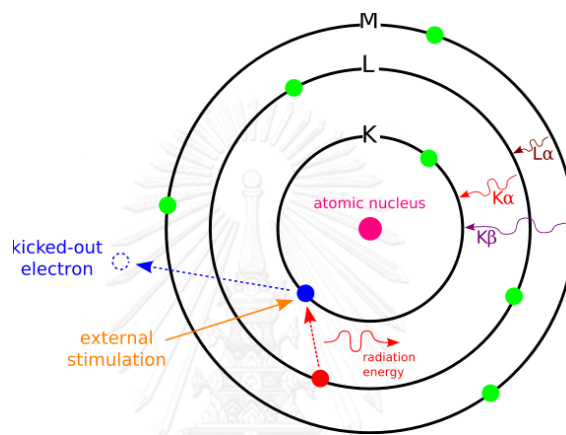
## 2.11 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เทคนิค SEM ใช้สำหรับการศึกษาลักษณะสัณฐานของสาร โดยลำอิเล็กตรอนจาก แหล่งกำเนิด (Source) ยิ่งไปที่วัตถุโดยผ่านสนามไฟฟ้าแม่เหล็กและเลนส์ อิเล็กตรอนจะเข้าไปชนกับ อะตอมของสารที่นำไฟฟ้าที่อยู่ผิวด้านนอกของอนุภาค ถ้าสารตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าหรือนำไฟฟ้าได้น้อย จำเป็นต้องนำไปฉาบทองหรือคาร์บอนก่อนนำมาวิเคราะห์ หลังจากนั้นรังสีเอกซ์ Backscattered electrons และ Secondary electrons ถูกปล่อยออกมาเข้าเครื่องตรวจจับ และถูกเปลี่ยนเป็น สัญญาณเข้าหน้าจอแสดงผล ซึ่งผลที่ได้จะเป็นลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง [16]



ภาพที่ 2.9 การทำงานของเครื่อง Scanning Electron Microscopy [17]

เทคนิค SEM สามารถใช้ควบคู่ไปกับเทคนิค EDS (Energy dispersive spectrometer) เพื่อวิเคราะห์ส่วนประกอบของธาตุ ณ ตำแหน่งของอนุภาคที่สนใจ โดยรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนวงในของธาตูกชนด้วยลำอิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกและอิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกจะเคลื่อนลงมาอยู่แทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปเพื่อความเสถียรของอะตอม เนื่องจากวงในมีพลังงานต่ำกว่า พร้อมทั้งปลดปล่อยพลังงานในรูปรังสีเอกซ์ซึ่งเป็นค่าพลังงานเฉพาะของแต่ละธาตุดูออกมา แสดงดังรูปที่ 2.10 โดยธาตุแต่ละชนิดก็จะมีปริมาณและพลังงานที่แตกต่างกันไป ซึ่งปริมาณและพลังงานของรังสีเอกซ์ ที่ออกมาจากสารตัวอย่างนี้ถูกวัดโดย EDS [16]



ภาพที่ 2.10 การเกิดรังสีเอกซ์ [17]

## 2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เพอร์อฟสไกต์เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญในการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศ เนื่องจากเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน เพื่อแยกออกซิเจนออกจากอากาศและการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน จึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ศึกษาการซึมผ่านของออกซิเจน และทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ชนิดต่าง ๆ เช่น เมมเบรน  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.80}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  (BBCN) มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนสูง โดยมีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจน เท่ากับ 2.92 มิลลิตรต่อนาที่ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ที่ความหนาของเมมเบรน 1.3 มิลลิเมตร [18] แต่งานวิจัยดังกล่าวยังไม่มีผลของการศึกษาด้านตัวแปรที่ส่งผลต่อการซึมผ่านของออกซิเจน เช่น วิธีการสังเคราะห์ ความหนาของเมมเบรน อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊สและการเคลือบผิวของเมมเบรนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตรา การดูดซับและการคายออกซิเจนสูง

การสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ได้ ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเพราะมีขั้นตอนไม่ยุ่งยากซับซ้อน ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะใช้อุณหภูมิแคลไซน์ในช่วง 700–1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8–10 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิอบผนึกในช่วง 1100–1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4–8 ชั่วโมง โดยพบว่าเมมเบรน  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.80}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  และเมมเบรน  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Sc}_{0.1}\text{Co}_{0.85}\text{O}_{3-d}$  มีโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์แบบลูกบาศก์ และแสดงเฟสเดี่ยว หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7–8 ชั่วโมง [18-20] ส่วนการสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ด้วยวิธีการระเหยแห้งเป็นวิธีที่พัฒนามาจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ในวิธีนี้สารตั้งต้นอยู่ในรูปไอออนของโลหะในสารละลายน้ำ ทำให้เกิดการกระจายตัวในระดับอะตอมของธาตุองค์ประกอบในสารละลายตั้งต้น การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะใช้อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [21] อนุภาคสารที่ได้มีขนาดเล็ก เป็นเนื้อเดียวกันและมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง ซึ่งทำให้เกิดอัตราการดูดซับและการคายออกซิเจนสูง [22, 23]

นอกจากวิธีการสังเคราะห์จะส่งผลต่อการซึมผ่านของออกซิเจน ยังได้มีการศึกษาผลของตัวแปรอื่น ๆ เช่น การศึกษาด้านอุณหภูมิและความหนาเมมเบรน โดย Sunarso และคณะ [24] พบว่าเมมเบรน  $\text{BaBiO}_{3-d}$  มีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาของเมมเบรนลดลงและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส จากนั้น Song และ Gong [25, 26] ได้ศึกษาผลของความหนาเมมเบรนต่อการซึมผ่านของออกซิเจนในช่วง 0.5–2.0 มิลลิเมตร พบว่าเมมเบรน  $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-d}$  และเมมเบรน  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  มีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาของเมมเบรนลดลง โดยมีค่าเท่ากับ 2.73 มิลลิตรต่อนาที่ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ความหนาของเมมเบรน

0.53 มิลลิเมตร และ 0.92 มิลลิเมตรต่อหน้าที่ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ความหนาของเมมเบรน 0.50 มิลลิเมตร ตามลำดับ การศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สต่อการซึมผ่านของออกซิเจน โดย Wang และคณะ [20] ได้ใช้อัตราการไหลของอากาศ 300 มิลลิเมตรต่อหน้าที่ และอัตราการไหลของฮีเลียม 50–250 มิลลิเมตรต่อหน้าที่ พบว่าอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และอัตราการไหลของฮีเลียมเพิ่มขึ้น โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5.6 เป็น 14.08 มิลลิเมตรต่อหน้าที่ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ดังนั้นอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความหนาของเมมเบรนลดลงและอัตราการไหลของฮีเลียมเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเคลือบผิวของเมมเบรนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราการดูดซับและการคายออกซิเจนสูง จะส่งผลทำให้อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้น โดยจากงานวิจัยของ Suvokhiaw [27] ได้ปรับปรุงการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  ด้วยการเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SrCoFeO}_x$ ,  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  และ  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  พบว่าเมมเบรนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนมากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเปรียบเทียบผลการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรนด้านที่มีความดันสูง (ด้านอากาศ) พบว่า  $\text{SrCoFeO}_x$  สามารถเพิ่มอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนให้แก่เมมเบรน  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  ได้มากกว่า  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  และ  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  และมีความเสถียรต่อการซึมผ่านของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ไม่ต่ำกว่า 100 ชั่วโมง ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{SrCoFeO}_x$  เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีค่าความจุการดูดซับออกซิเจนสูง เท่ากับ ~0.41 มิลลิโมลต่อกรัม และโครงสร้างมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นสารประกอบออกไซด์  $\text{SrCoFeO}_x$  จึงมีสมบัติการดูดซับและการคายออกซิเจนสูง [28-30]

กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ ได้รับความนิยมนับเป็นอย่างมาก ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ได้รับถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตเมทานอล แอมโมเนีย แอลดีไฮด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและใช้เป็นแหล่งของเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง โดยกระบวนการดังกล่าวให้การคัดเลือกรวม ใช้อากาศซึ่งมีราคาถูกเป็นตัวออกซิไดซ์ จำกัดการออกซิเดชันเนื่องจากถูกควบคุมโดยการซึมผ่านของออกซิเจน และไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม ( $\text{NO}_x$ ) ระหว่างการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง [11] Ishihara และคณะ [31] ศึกษาเมมเบรน  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (ด้านอากาศ) และ Ni (ด้านมีเทน) พบว่าเมมเบรนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนได้มากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และงานวิจัยของ Zhang และคณะ [32] พบว่าเมมเบรน  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-d}$  ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni-based สามารถเพิ่มประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนได้



ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้เพอร์อฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.80}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  (BBCN) และศึกษาเปรียบเทียบการสังเคราะห์เพอร์อฟสไกต์ 2 วิธี คือ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีการระเหยแห้ง เพื่อนำไปใช้ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ โดยปรับตัวแปร คือ ความหนาของเมมเบรน อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊สและการเคลือบผิวของเมมเบรนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ที่เตรียมได้ ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ในการใช้งานระยะยาว และพิสูจน์เอกลักษณ์ของเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์



### บทที่ 3

#### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

1. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) ยี่ห้อ RIGAKU รุ่น DMAX 2200/Ultima
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น LEO 1450 VP และยี่ห้อ JEOL USA รุ่น JSM-IT300LV
3. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) ยี่ห้อ AGILENT รุ่น 6820A
4. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) ยี่ห้อ SHINKO รุ่น FCR-13A-R/M
5. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Furnace) ยี่ห้อ LENTON รุ่น 20-800670 ชนิด UAF 16/5 max temp 1600 องศาเซลเซียส และ ยี่ห้อ CARBOLITE รุ่น 20-800703 ชนิด AAF 11/3 max temp 1100 องศาเซลเซียส
6. เครื่องชั่งพร้อมอุปกรณ์วัดความหนาแน่น ยี่ห้อ OHAUS รุ่น Voyager<sup>®</sup> Pro model VP214C
7. เครื่องสุญญากาศ ยี่ห้อ VAC-STAR รุ่น MINIVAC
8. เครื่อง Sonics ยี่ห้อ ULTRASONIK รุ่น 19H Ney
9. เครื่องอัดให้แรงดัน ยี่ห้อ CARVER รุ่น Hydraulic unit model 4332
10. เครื่องขัดพร้อมล้อเพชร ยี่ห้อ BUEHLER รุ่น 49-5100-2300
11. เครื่อง pH meter ยี่ห้อ DENVER INSTRUMENT รุ่น UltraBasic
12. แม่แบบ (Die) สำหรับอัดแผ่นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร
13. เباءะลูมินา (Alumina crucible)
14. เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (Membrane reactor)

### 3.2 สารเคมี

สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	สูตรโมเลกุล	น้ำหนัก โมเลกุล	เปอร์เซ็นต์ ความบริสุทธิ์	บริษัทผลิต
Barium carbonate	BaCO <sub>3</sub>	197.37	≥98.5	Sigma–Aldrich
Bismuth (III) oxide	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	465.96	99.9	Aldrich
Cobalt oxide	CoO	74.93	95	BDH
Niobium (V) oxide	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265.81	99.99	Aldrich
Barium nitrate	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261.34	99.5	Ajax
Bismuth (III) nitrate pentahydrate	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	485.07	98.0	Aldrich
Cobalt (II) nitrate hexahydrate	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	219.03	98	Aldrich
n-Butyl acetate	CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	116.16	97	Ajax
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	99.9	Merck

### 3.3 วิธีการทดลอง

สังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ BBCN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีการระเหยแห้ง จากนั้นนำไปตรวจสอบการหัตถ์ ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนโดยปรับตัวแปร คือ ความหนาของเมมเบรน อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊ส และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SCF ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรนเพอโรฟ สไกต์ในการใช้งานระยะยาว ตรวจสอบโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ก่อนและหลังการทดสอบด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัญญาณและส่วนประกอบของธาตุของเพอโรฟสไกต์ก่อนและหลังการทดสอบด้วยเทคนิค SEM/EDS

### 3.3.1 การสังเคราะห์เพอรอฟสไกต์ BBCN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

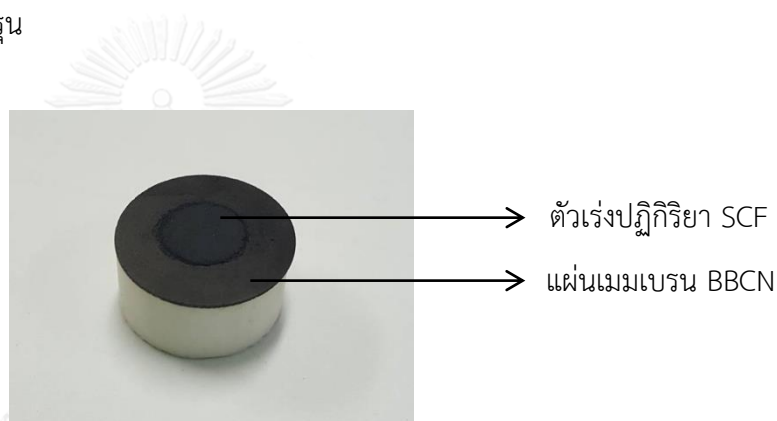
ซึ่ง  $\text{BaCO}_3$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$   $\text{CoO}$  และ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ตามสัดส่วนโมลของโลหะในสารประกอบเพอรอฟสไกต์ที่ต้องการ (แสดงการคำนวณดังภาคผนวก ก) บดสารทั้งหมดรวมกันด้วยโกร่งและครกเป็นเวลา 30 นาที นำสารที่ได้บรรจุในเข้าอะลูมินา แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยให้อัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง นำสารที่ได้มาบดให้ละเอียดอีกครั้ง ซึ่งสารจะมีลักษณะเป็นผงสีดำ จากนั้นชั่งสาร 2 กรัม ใส่ในแม่แบบสำหรับอัดแผ่นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร โดยอัดขึ้นรูปในทิศทางเดียวที่แรงอัด 10 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 5 นาที และอัดขึ้นรูปแบบทุกทิศทางที่แรงอัด 40 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำแผ่นเมมเบรนที่ได้ไปอบพนักที่อุณหภูมิ 1100–1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยให้อัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส และต่อด้วยอัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง ระหว่างอุณหภูมิ 1000–1200 องศาเซลเซียส

### 3.3.2 การสังเคราะห์เพอรอฟสไกต์ BBCN ด้วยวิธีการระเหยแห้ง

ซึ่ง  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ตามสัดส่วนโมลของโลหะในสารประกอบเพอรอฟสไกต์ที่ต้องการ (แสดงการคำนวณดังภาคผนวก ก) นำสารทั้งหมดเทใส่ในบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นที่ปราศจากไอออน (Deionized water) ปริมาณ 300 มิลลิลิตร ให้ความร้อนด้วยแผ่นร้อนที่อุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กตลอดเวลา จนกระทั่งสารละลายเหนียว เกิดการจุดไฟติดเองและกลายเป็นผงแห้งในที่สุด นำผงที่ได้มาบดด้วยโกร่งและครกเป็นเวลา 30 นาที แล้วบรรจุในเข้าอะลูมินา นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยให้อัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง นำสารที่ได้มาบดให้ละเอียดอีกครั้ง ซึ่งสารจะมีลักษณะเป็นผงสีดำ จากนั้นชั่งสาร 2 กรัม ใส่ในแม่แบบสำหรับอัดแผ่นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร โดยอัดขึ้นรูปในทิศทางเดียวที่แรงอัด 10 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 5 นาที และอัดขึ้นรูปแบบทุกทิศทางที่แรงอัด 40 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำแผ่นเมมเบรนที่ได้ไปอบพนักที่อุณหภูมิ 1100–1160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยให้อัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส และต่อด้วยอัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง ระหว่างอุณหภูมิ 1000–1200 องศาเซลเซียส

### 3.3.3 การเคลือบตั้งเร่งปฏิกิริยาบนแผ่นเมมเบรน BBCN

การทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนและการทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน จะต้องนำแผ่นเมมเบรน BBCN มาขัดด้วยเครื่องขัดที่ใช้ล้อเพชร (Diamod wheel) ให้มีความหนา 0.5 มิลลิเมตร จากนั้นนำมาเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา SCF บนแผ่นเมมเบรน ทั้ง 2 ด้าน คือผิวเมมเบรนด้านสัมผัสกับอากาศและผิวเมมเบรนด้านสัมผัสกับฮีเลียมด้วยวิธีการพิมพ์สกรีน แสดงดังภาพที่ 3.1 โดยผสมผงตัวเร่งปฏิกิริยา SCF กับ n-Butyl acetate ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวยึด จากนั้นนำแผ่นเมมเบรนที่เคลือบไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยให้อัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง เพื่อกำจัดสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในตัวยึดและตัวทำละลายต่าง ๆ ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบมีรูพรุน



ภาพที่ 3.1 แผ่นเมมเบรน BBCN ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF

### 3.3.4 ตรวจสอบการหดตัวของเมมเบรน BBCN

นำแผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.1 และ 3.3.2 มาหาค่าการหดตัว โดยใช้เวอร์เนียร์วัดเส้นผ่านศูนย์กลางก่อนและหลังการเผาซินเทอร์ ซึ่งการคำนวณหาร้อยละการหดตัว (%Shrinkage) สามารถหาได้จากสมการ 2.1

### 3.3.5 ตรวจสอบความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเมมเบรน BBCN

นำแผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.1 และ 3.3.2 อย่างละ 3 แผ่น มาหาค่าความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส โดยนำแผ่นเมมเบรนมาชั่งน้ำหนักที่แน่นอนด้วยเทคนิค 4 ตำแหน่ง บนที่กผล นำแผ่นเมมเบรนไปต้มในน้ำเดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นชั่งน้ำหนักที่แน่นอนด้วยเทคนิค 4 ตำแหน่งในอากาศและในน้ำ บนที่กผล จากนั้นนำมาคำนวณความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีสของแต่ละแผ่นเมมเบรนเพื่อหาค่าเฉลี่ย แล้วนำมาคำนวณร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์ โดยสามารถหาได้จากสมการ 2.4

### 3.3.6 ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN

ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีการระเหยแห้ง ดังนี้

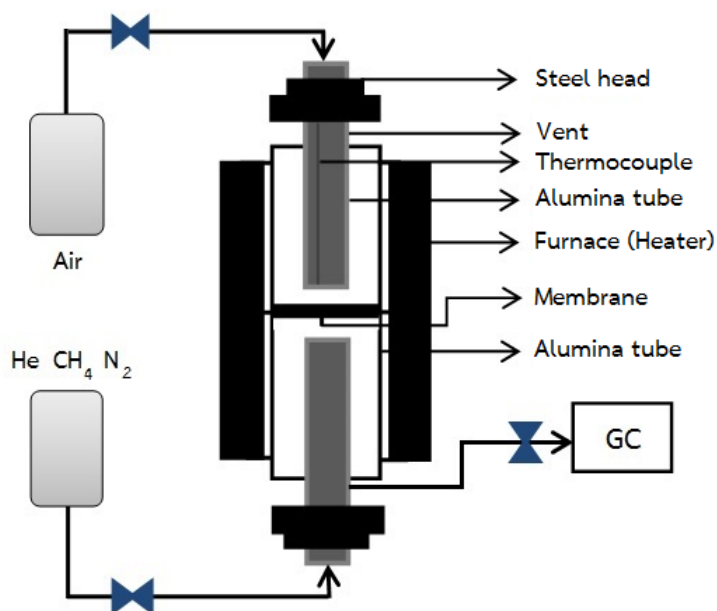
3.3.6.1 ปรับความหนาของเมมเบรน เท่ากับ 0.5, 0.8, 1.0 และ 1.3 มิลลิเมตร

3.3.6.2 ปรับอุณหภูมิ ในช่วง 650–950 องศาเซลเซียส

3.3.6.3 ปรับอัตราการไหลของอากาศ เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของฮีเลียม เท่ากับ 50–150 มิลลิลิตรต่อนาที

3.3.6.4 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา SCF

การทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน แสดงดังภาพที่ 3.2 โดยให้เมมเบรนอยู่ระหว่างท่ออะลูมินาทั้ง 2 ด้าน ใช้แก้วไพเร็กซ์เป็นตัวกันแก๊สรั่ว และใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อปรับการเพิ่มและลดของอุณหภูมิในระหว่างการทดสอบ การทดสอบทำโดยการผ่านอากาศ ( $21 \pm 1\% \text{ O}_2$ ) ไปยังด้านบนของท่ออะลูมินา เรียกว่า Feed gas ด้วยอัตราการไหลเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และผ่านฮีเลียม (99.999%) ไปยังด้านล่างของท่ออะลูมินา เรียกว่า Sweeping gas ด้วยอัตราการไหล เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที โดยทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการวัดอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนที่ผ่านเมมเบรนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



ภาพที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน สำหรับทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน และทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

### 3.3.7 ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนของเมมเบรน BBCN

เลือกแผ่นเมมเบรนที่มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนสูงที่สุด จากข้อ 3.3.6 มาทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โดยใช้อัตราการไหลของอากาศและอัตราการไหลของมีเทน เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที การทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ทำการทดสอบเหมือนกับการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน แต่เปลี่ยนอัตราการไหลของฮีเลียม เป็นอัตราการไหลของมีเทนต่อไนโตรเจน เท่ากับ 2 : 1

### 3.3.8 ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN ในการใช้งานระยะยาว

เลือกแผ่นเมมเบรนที่มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนสูงที่สุด (เลือกจากผลของเมมเบรนที่ไม่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา) มาทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN ในการใช้งานระยะยาว โดยทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 150 ชั่วโมง ใช้อัตราการไหลของอากาศและอัตราการไหลของฮีเลียม เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง ใช้อัตราการไหลของอากาศและอัตราการไหลของมีเทน เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที

### 3.3.9 ตรวจสอบโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิค XRD

นำสารเพอโรฟสไกต์ในขั้นตอนต่าง ๆ คือ หลังการเผาแคลไซน์ซึ่งจะมีลักษณะเป็นผงสีดำ หลังการอบผนึกซึ่งจะมีลักษณะเป็นแผ่นเมมเบรน หลังการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน หลังการทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน และหลังการทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN ในการใช้งานระยะยาว ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ยี่ห้อ RIGAKU รุ่น DMAX 2200/Ultima โดยมี Monochromator เป็น X-ray จาก Cu K $\alpha$  มีค่าความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ ค่ากระแสไฟฟ้า 30 มิลลิแอมแปร์ ซึ่งวิเคราะห์ตั้งแต่ 20 องศา ถึง 70 องศา โดย Step time 0.5 วินาที และ Scan step 0.02 องศา ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.3.10 ตรวจสอบลักษณะสัณฐานของเพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิค SEM/EDS

นำสารเพอโรฟสไกต์ในขั้นตอนต่าง ๆ คือ หลังการเผาแคลไซน์ซึ่งจะมีลักษณะเป็นผงสีดำ หลังการอบผนึกซึ่งจะมีลักษณะเป็นแผ่นเมมเบรน หลังการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน หลังการทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน และหลังการทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN ในการใช้งานระยะยาว ไปตรวจสอบลักษณะสัณฐานและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ยี่ห้อ JEOL รุ่น LEO 1450 VP ของศูนย์กล้องจุลทรรศน์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และยี่ห้อ JEOL USA รุ่น JSM-IT300LV ของศูนย์วิทยาศาสตร์และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา



## บทที่ 4

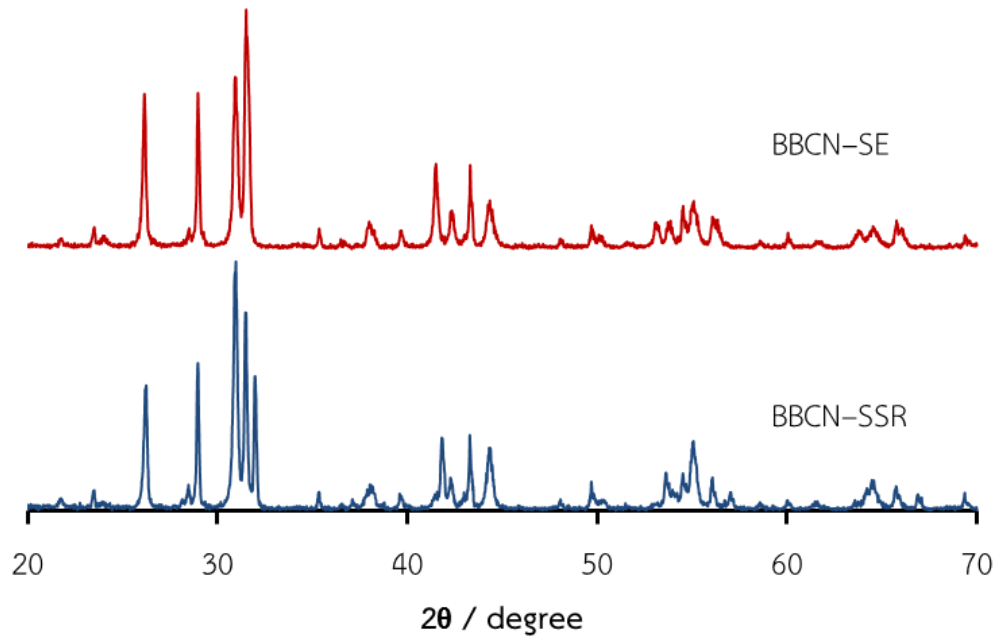
### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  (BBCN) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีการระเหยแห้ง ซึ่งได้ทำการตรวจสอบการหดตัวของเมมเบรน ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนโดยปรับตัวแปร คือ ความหนาของเมมเบรน อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊สและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SCF ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชัน บางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ที่เตรียมได้ ทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ในการใช้งานระยะยาว ตรวจสอบโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัญญาณและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS

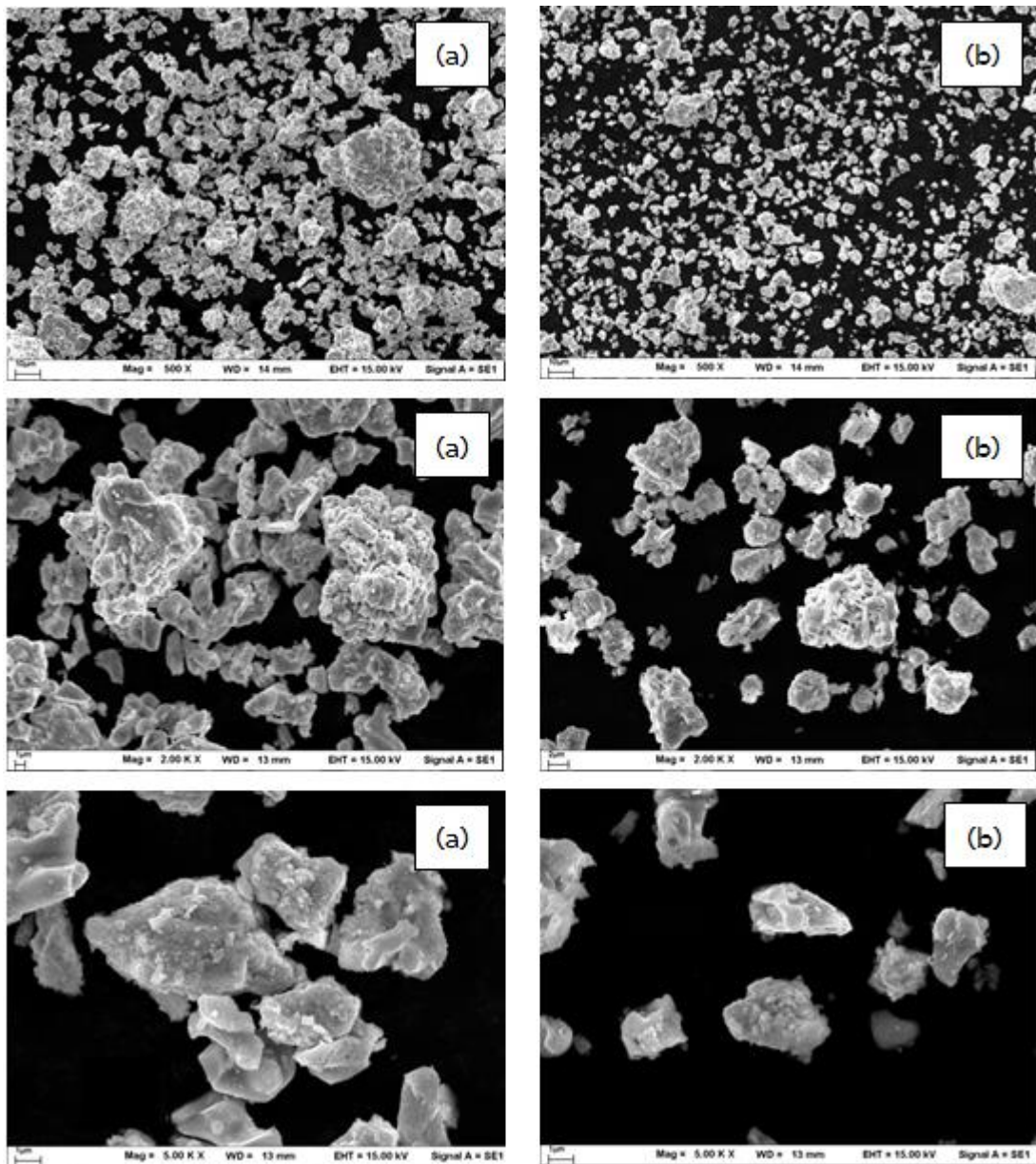
#### 4.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของเพอโรฟสไกต์ BBCN

##### 4.1.1 สมบัติทางกายภาพของผงเพอโรฟสไกต์ BBCN

นำผง BBCN ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี SSR และ SE หลังจากเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัญญาณด้วยเทคนิค SEM ได้ผลดังภาพที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ จากภาพที่ 4.1 พบว่าการสังเคราะห์ BBCN ทั้ง 2 วิธี ได้ผลิตภัณฑ์หลังการเผาแคลไซด์เป็นเฟสผสมของโลหะออกไซด์ ภาพที่ 4.2 แสดงลักษณะสัญญาณของผง BBCN หลังการเผาแคลไซน์ พบว่าผง BBCN-SSR มีขนาดอนุภาคของสารใหญ่กว่าผง BBCN-SE โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4-7 ไมโครเมตร ดังภาพที่ 4.4 (a) และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 ไมโครเมตร ดังภาพที่ 4.4 (b) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า BBCN-SE มีขนาดอนุภาคของสารเล็กกว่า BBCN-SSR ทั้งนี้เป็นผลมาจากกระบวนการหรือขั้นตอนในการสังเคราะห์ โดย BBCN-SSR มีขั้นตอนในการสังเคราะห์คือการบดอนุภาคโลหะออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ในสถานะของแข็งเพียงอย่างเดียว ขณะที่ BBCN-SE มีขั้นตอนในการสังเคราะห์โดยให้ความร้อนสารละลายของโลหะชนิดต่าง ๆ จนกระทั่งสารละลายเหนียวเกิดการจุดไฟติดเองและกลายเป็นผงละเอียด แล้วค่อนำผงที่ได้มาบดจากนั้นค่อนำผงที่ได้ไปเผา



ภาพที่ 4.1 แบบแผน XRD ของผง BBCN หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



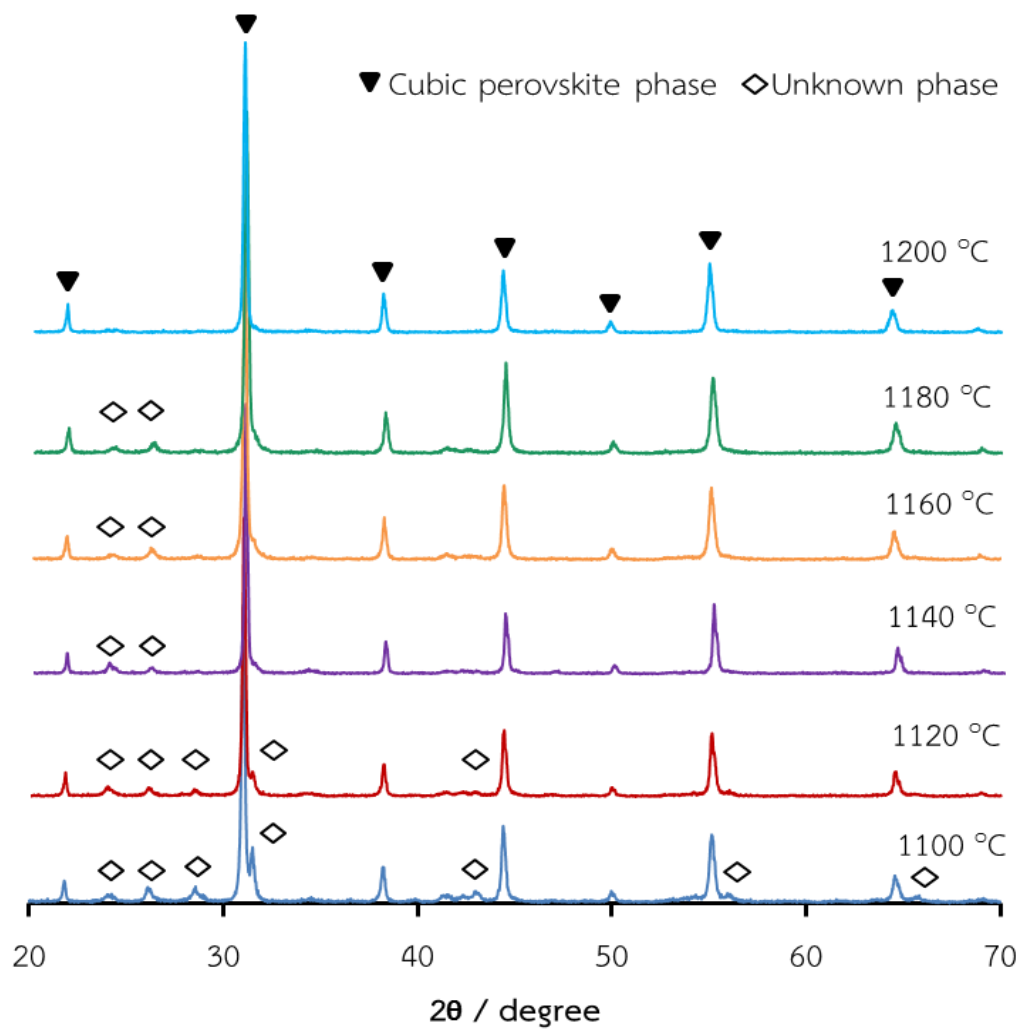
ภาพที่ 4.2 ภาพพิกจจาก SEM ของผง BBCN หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง (a) BBCN-SSR (b) BBCN-SE

#### 4.1.2 สมบัติทางกายภาพของเมมเบรนเพอโรฟสไกต์ BBCN

หลังจากการอบผนึกของแผ่นเมมเบรน BBCN ที่ได้จากการอัดผง BBCN จากข้อ 4.1.1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และนำไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ และตรวจสอบลักษณะสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ได้ผลดังภาพที่ 4.5

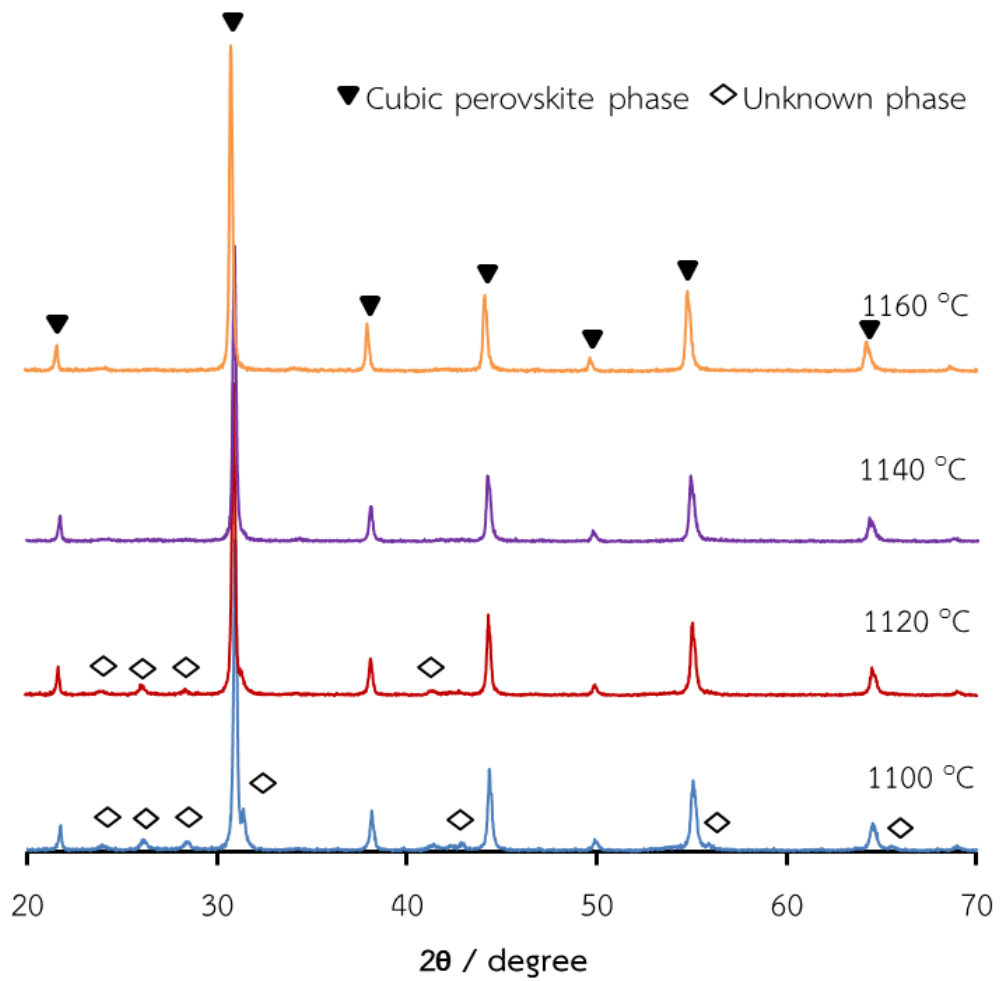
จากแบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN พบว่าเมมเบรน BBCN-SSR แสดงเฟสเดี่ยวที่อุณหภูมิการอบผนึก 1200 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.3 และเมมเบรน BBCN-SE แสดงเฟสเดี่ยวที่อุณหภูมิการอบผนึก 1140 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.4 ซึ่งเมมเบรน BBCN ที่ได้จากการสังเคราะห์ของทั้ง 2 วิธี มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ โดยตรวจสอบเทียบกับแบบแผนอ้างอิง  $\text{BaNbO}_3$  (JCPDS: 24-0112) และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ [18] จากผลดังกล่าวจะเห็นได้ว่า เมมเบรน BBCN-SE ใช้อุณหภูมิการอบผนึกต่ำกว่าเมมเบรน BBCN-SSR ซึ่งอาจเป็นผลมาจากผง BBCN-SE มีขนาดอนุภาคของสารเล็กกว่าผง BBCN-SSR จึงทำให้การอบผนึกเกิดได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กสามารถเรียงตัวได้ชิดกันมากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ทำให้มีพื้นที่ผิวระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันมากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ ในขณะที่อนุภาคของสารมีขนาดใหญ่ก็จะต้องใช้อุณหภูมิการอบผนึกสูงเพื่อให้สารหลอมตัวและแพร่เข้าหากัน

ภาพที่ 4.5 แสดงลักษณะสัณฐานของเมมเบรน BBCN หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง พบว่า BBCN-SSR มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ ดังภาพที่ 4.5 (a) และ BBCN-SE จะไม่มีลักษณะของรูพรุน ดังภาพที่ 4.5 (b) ทั้งนี้เนื่องจาก BBCN-SSR มีขนาดอนุภาคของสารใหญ่กว่า BBCN-SE จึงทำให้เกิดความบกพร่องของการหลอมรวมกันของขอบอนุภาคอันเนื่องมากระบวนการอบผนึก ส่งผลทำให้เกิดรูพรุน ในขณะที่ BBCN-SE จะเกิดการหลอมรวมกันของขอบอนุภาคอันเนื่องมากระบวนการอบผนึกได้ดี จึงไม่มีลักษณะของรูพรุน



CHULALONGKORN UNIVERSITY

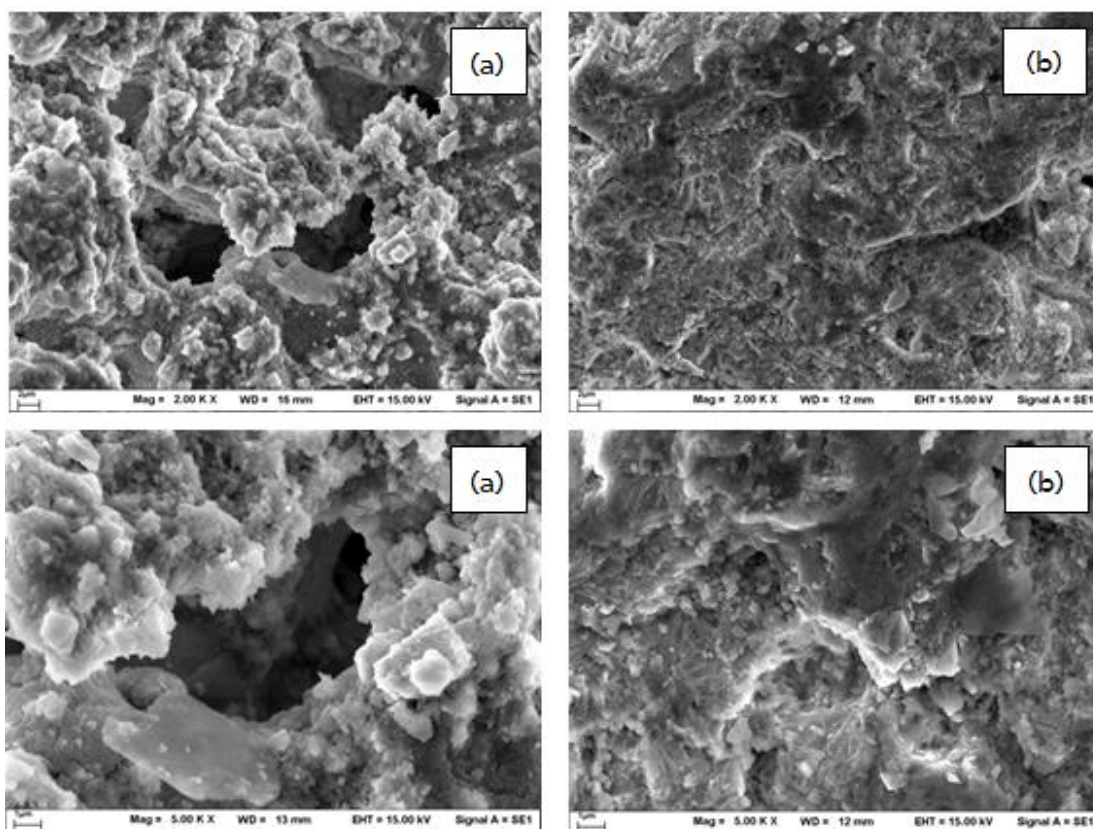
ภาพที่ 4.3 แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SSR หลังการอบที่อุณหภูมิ 1100–1200 องศาเซลเซียส



CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 4.4 แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SE หลังการอบพูนที่อุณหภูมิ

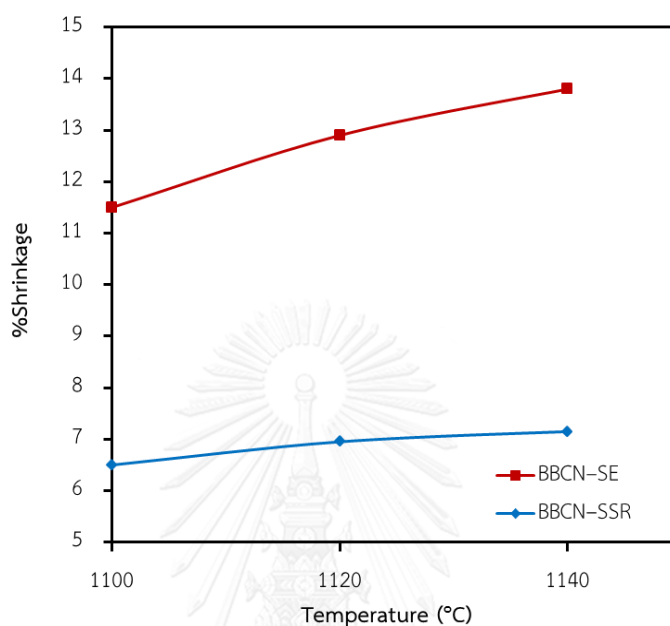
1100-1140 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.5 ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ของเมมเบรน BBCN หลังการอบผนึกที่อุณหภูมิ 1140 องศาเซลเซียส (a) BBCN-SSR (b) BBCN-SE

เมื่อนำแผ่นเมมเบรน BBCN ก่อนและหลังการอบผนึกไปหาร้อยละการหดตัว ได้ผลดังภาพที่ 4.6 จากภาพพบว่าเมมเบรน BBCN-SSR ที่อุณหภูมิการอบผนึก 1100-1140 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการหดตัวอยู่ในช่วง 6.50-7.15 และเมมเบรน BBCN-SE มีค่าร้อยละการหดตัวอยู่ในช่วง 11.50-13.80 ซึ่งร้อยละการหดตัวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการอบผนึกสูงขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิส่งผลต่อการแพร่ของอะตอมได้ดีขึ้น เป็นผลให้ขนาดของเมมเบรนเล็กลงหรือเมมเบรนหดตัว และเมื่อเปรียบเทียบร้อยละการหดตัวของเมมเบรน พบว่าเมมเบรน BBCN-SE จะมีค่าร้อยละการหดตัวมากกว่าเมมเบรน BBCN-SSR เนื่องจากผง BBCN-SE มีขนาดอนุภาคของสารเล็กกว่าผง BBCN-SSR จึงทำให้การหลอมรวมกันของขอบอนุภาคอื่นเนื่องจากระบวนการอบผนึกเกิดขึ้นได้ดี ส่งผลทำให้เกิดการหดตัวของเมมเบรนและเมมเบรนมีความหนาแน่นสูง ในขณะที่ BBCN-SSR อาจเกิดความบกพร่องของการหลอมรวมกันของขอบอนุภาคอื่นเนื่องจากระบวนการอบผนึก จึงส่งผลทำให้เกิด รูพรุนแทนการหดตัวของเมมเบรนและเมมเบรนมีความหนาแน่นน้อย

การสังเคราะห์เมมเบรน BBCN ทั้ง 2 วิธี ที่อุณหภูมิการอบผนึกตั้งแต่ 1160 องศาเซลเซียส ขึ้นไป จะทำให้เมมเบรนเกิดการหลอมหรือเกิดการไหม้ ส่งผลทำให้เมมเบรนเกิดการชำรุด แตกร้าว หรือบิดเบี้ยว จึงไม่สามารถหาร้อยละการหดตัวของเมมเบรน BBCN ได้



ภาพที่ 4.6 ร้อยละการหดตัวของเมมเบรน BBCN หลังการอบผนึกที่ช่วงอุณหภูมิ 1100–1140 องศาเซลเซียส

เมื่อนำแผ่นเมมเบรน BBCN ไปหาความหนาแน่นเชิงทฤษฎีจากเทคนิค XRD และหาค่าความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส ได้ผลดังตารางที่ 4.1 จากตารางพบว่าเมมเบรน BBCN ที่สังเคราะห์ด้วยทั้ง 2 วิธี มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ประมาณ 4.07–4.08 อังสตรอม และเมื่อพิจารณาร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์ จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ของทั้ง 2 วิธี มีร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดที่อุณหภูมิการอบผนึก 1140 องศาเซลเซียส โดย BBCN-SE มีร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่า BBCN-SSR เท่ากับ ร้อยละ 85.60 และ 77.24 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์มีความสัมพันธ์กับการหดตัวของเมมเบรน เมื่อเมมเบรนมีการหดตัวมาก ความหนาแน่นสัมพัทธ์จะสูงขึ้น พฤติกรรมการหดตัวของเมมเบรนมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิการอบผนึกลดลง จึงทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเมมเบรน BBCN ลดลงด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ที่อุณหภูมิการอบผนึกตั้งแต่ 1160 องศาเซลเซียส ขึ้นไป มีร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงเนื่องจากเมมเบรนเกิดการหลอมหรือเกิดการไหม้



การศึกษาการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนจะต้องมีความหนาแน่นสัมพัทธ์ใกล้เคียงหรือมากกว่าค่าที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 90 [3] ดังนั้นจึงได้เลือกเมมเบรน BBCN ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ซึ่งใช้อุณหภูมิการเผาซินเทอร์ที่ 1140 องศาเซลเซียส ไปทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน

**ตารางที่ 4.1** โครงสร้างผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเมมเบรน BBCN

Synthesis method	T <sup>a</sup> (°C)	Structure	a <sup>b</sup> (Å)	D <sup>c</sup> <sub>app</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	D <sup>d</sup> <sub>th</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	D <sup>e</sup> <sub>rel</sub> (%)
SSR method	1100	Cubic	4.08	4.48 ± 0.02	6.26	71.53
	1120	Cubic	4.08	4.57 ± 0.01	6.26	72.97
	1140	Cubic	4.08	4.83 ± 0.02	6.25	77.24
	1160	Cubic	4.08	4.64 ± 0.01	6.26	74.09
	1180	Cubic	4.08	4.54 ± 0.03	6.27	72.38
	1200	Cubic	4.08	4.17 ± 0.02	6.27	66.48
SE method	1100	Cubic	4.08	4.74 ± 0.01	6.26	75.68
	1120	Cubic	4.08	5.09 ± 0.03	6.26	81.27
	1140	Cubic	4.08	5.37 ± 0.03	6.27	85.60
	1160	Cubic	4.07	5.32 ± 0.02	6.29	84.57

<sup>a</sup> อุณหภูมิการเผาซินเทอร์ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง

<sup>b</sup> แลตทิซพารามิเตอร์

<sup>c</sup> ความหนาแน่นของเมมเบรนที่ได้จากวิธีอาร์คิมิดีส

<sup>d</sup> ความหนาแน่นของเมมเบรนเชิงทฤษฎีที่ได้จากเทคนิค XRD

<sup>e</sup> ร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นของเมมเบรนที่ได้จากวิธีอาร์คิมิดีสและความหนาแน่นของเมมเบรนเชิงทฤษฎีที่ได้จากเทคนิค XRD

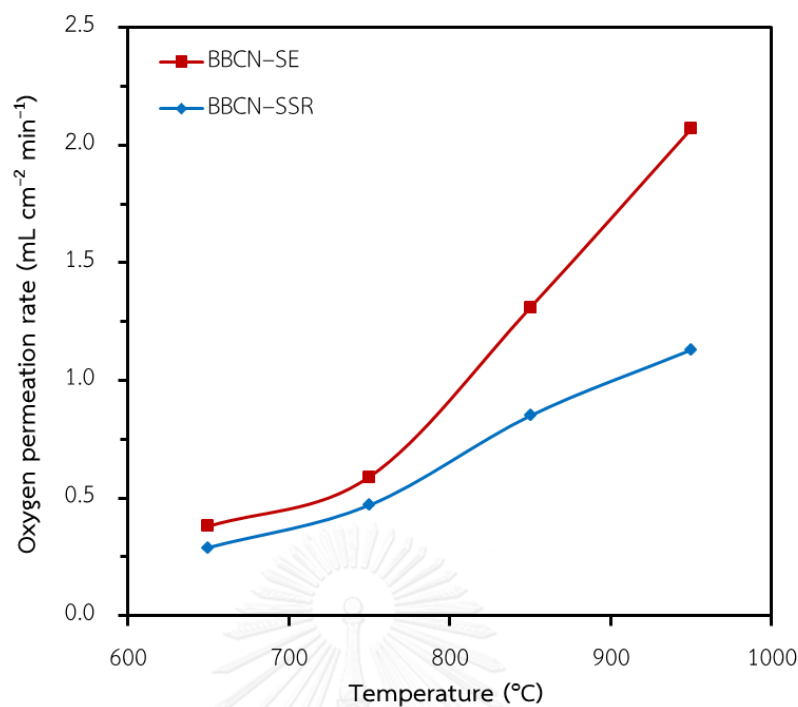
## 4.2 การทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ BBCN

งานวิจัยนี้ใช้เมมเบรน BBCN จากข้อ 4.1.2 เพื่อทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN โดยปรับตัวแปร คือ ความหนาของเมมเบรน อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊สและการเคลื่อนที่ของเมมเบรนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF จากนั้นทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN ในการใช้งานระยะยาว

### 4.2.1 การซึมผ่านออกซิเจนของเมมเบรน BBCN

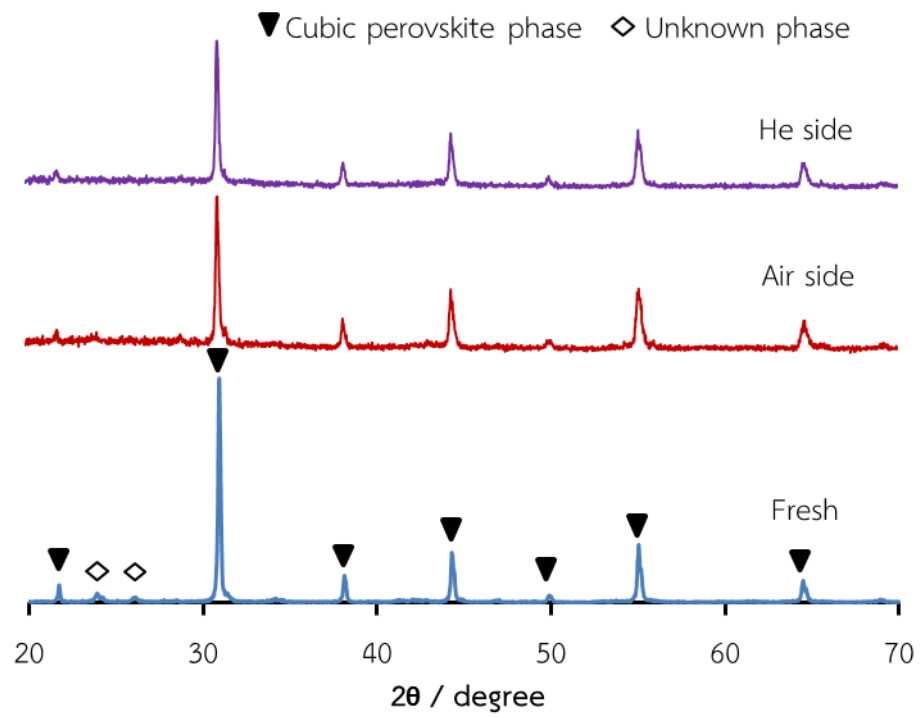
ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SSR และ SE ที่ช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส เมมเบรนมีความหนา 1.3 มิลลิเมตร ภายใต้อัตราการไหลของอากาศและฮีเลียม เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ผลดังภาพที่ 4.7 จากภาพพบว่า เมมเบรน BBCN–SE และเมมเบรน BBCN–SSR มีค่าพลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจน เท่ากับ 2.07 และ 1.13 มิลลิลิตรต่อนาทีตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส (แสดงการคำนวณดังภาคผนวก ข) เมื่อลดอุณหภูมิเป็น 650 องศาเซลเซียส ค่าพลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจน จึงเป็น 0.38 และ 0.29 มิลลิลิตรต่อนาทีตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มอัตราเร็วให้กับปฏิกิริยาการดูดซับและการคายออกซิเจนที่ผิวของเมมเบรน และการเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนผ่านช่องว่างออกซิเจนในเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงจึงส่งผลทำให้มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนสูง

ในการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN–SSR ได้พบการรั่วไหลของแก๊สไนโตรเจนเกิดขึ้นในระหว่างการทดสอบ ทั้งนี้เนื่องมาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีดังกล่าวเกิดความบกพร่องของการหลอมรวมกันของขอบอนุภาคอันเนื่องจากระบวนการอบผนึก ส่งผลทำให้เมมเบรนมีความหนาแน่นน้อยและเกิดรูพรุนที่ทำให้แก๊สผ่านได้ อากาศส่วนหนึ่งซึ่งประกอบไปด้วยแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนจึงผ่านรูพรุนของเมมเบรนไปสู่อีกด้านหนึ่งได้โดยตรง ในทางตรงกันข้าม เมมเบรน BBCN–SE จะเกิดการหลอมรวมกันของขอบอนุภาคอันเนื่องจากระบวนการอบผนึกได้ดี ส่งผลทำให้เกิดการหดตัวของเมมเบรนและเมมเบรนมีความหนาแน่นสูง ดังนั้นการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN–SE จึงเกิดกระบวนการแพร่ผ่านช่องว่างออกซิเจนในเมมเบรนและไม่พบการรั่วไหลของแก๊สไนโตรเจนเกิดขึ้นในระหว่างการทดสอบ ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้เลือกเมมเบรน BBCN–SE ไปทดสอบหาภาวะที่เหมาะสมต่อการซึมผ่านของออกซิเจนโดยปรับตัวแปรต่าง ๆ ต่อไป

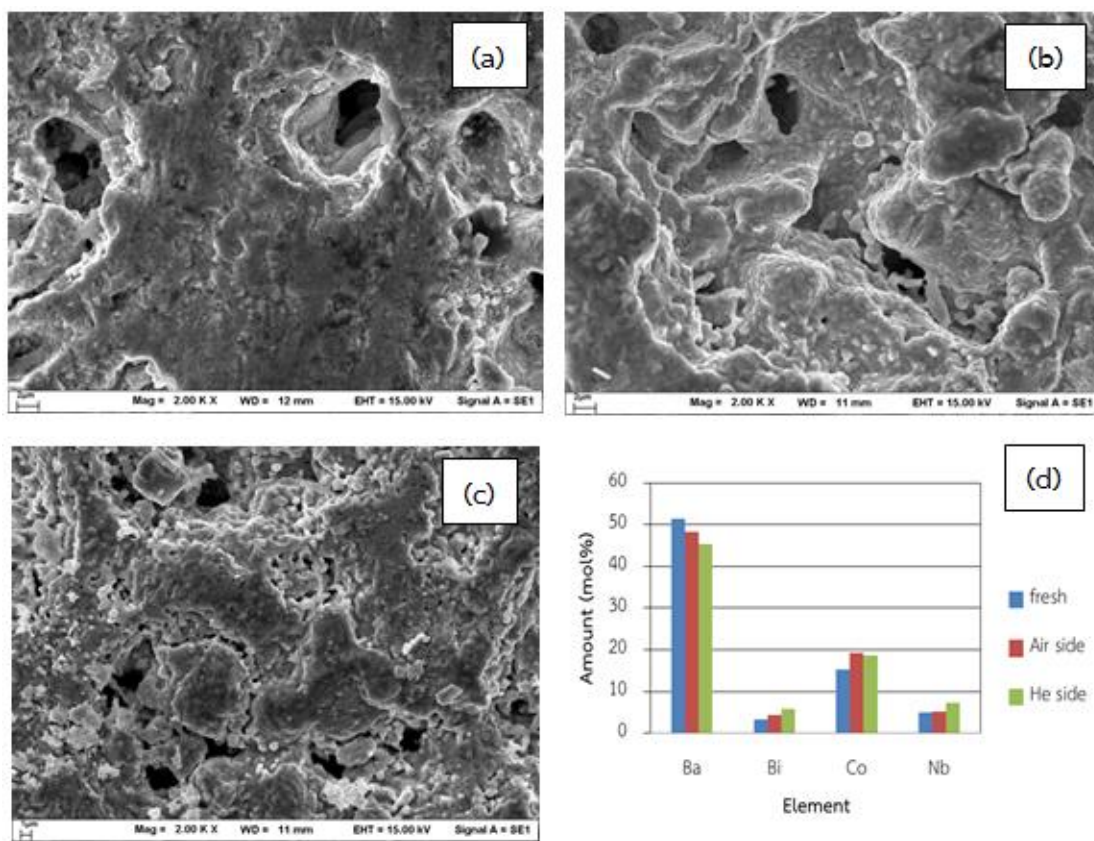


ภาพที่ 4.7 อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SSR และ SE

เมื่อนำเมมเบรน BBCN-SSR ที่ผ่านการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัณฐานและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ได้ผลดังภาพที่ 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ จากภาพที่ 4.8 พบว่าเมมเบรน BBCN-SSR ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างหลังการทดสอบ แต่มีความเป็นผลึกลดลงซึ่งพิจารณาจากความสูงของพีคที่ลดลง จากภาพที่ 4.9 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากการทดสอบ คือด้านสัมผัสอากาศและฮีเลียมมีลักษณะรูพรุนขนาดเล็กมากขึ้น ซึ่งรูพรุนดังกล่าวทำให้เกิดการรั่วไหลของแก๊สไนโตรเจนระหว่างการทดสอบ เมื่อตรวจสอบหาปริมาณธาตุแต่ละชนิดที่ผิวของเมมเบรน พบว่าปริมาณของโลหะก่อนและหลังการทดสอบมีค่าแตกต่างกันประมาณร้อยละ 6-11 แสดงว่ามีการแพร่ของโลหะบางส่วน ส่งผลให้โครงสร้างของผลึกมีความบกพร่องและความเป็นผลึกลดลง



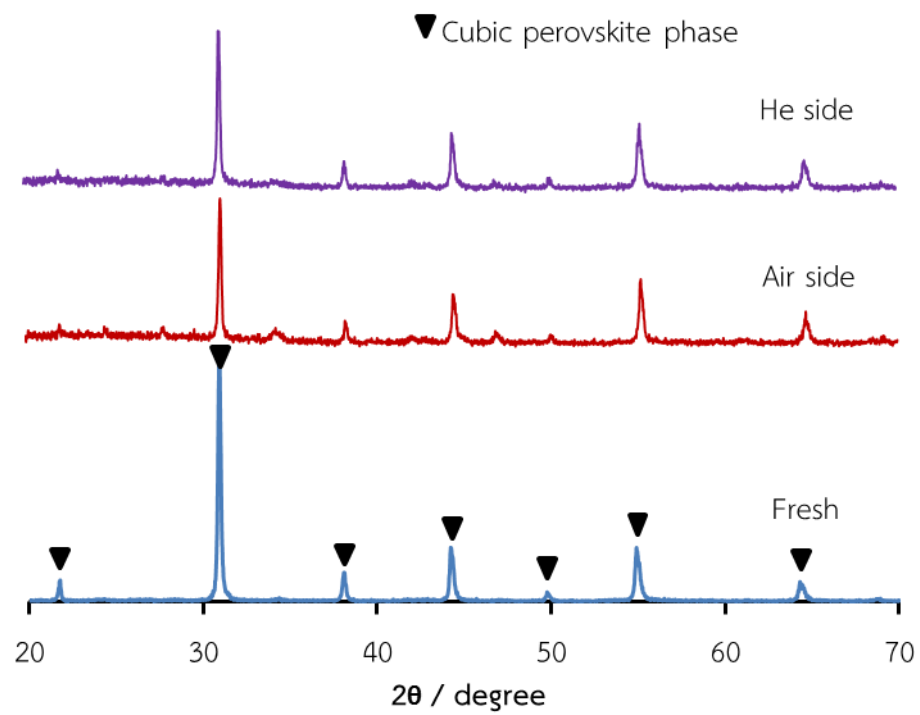
ภาพที่ 4.8 แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SSR ก่อนและหลังการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน



ภาพที่ 4.9 ภาพพิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SSR (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบ ด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)-(c)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

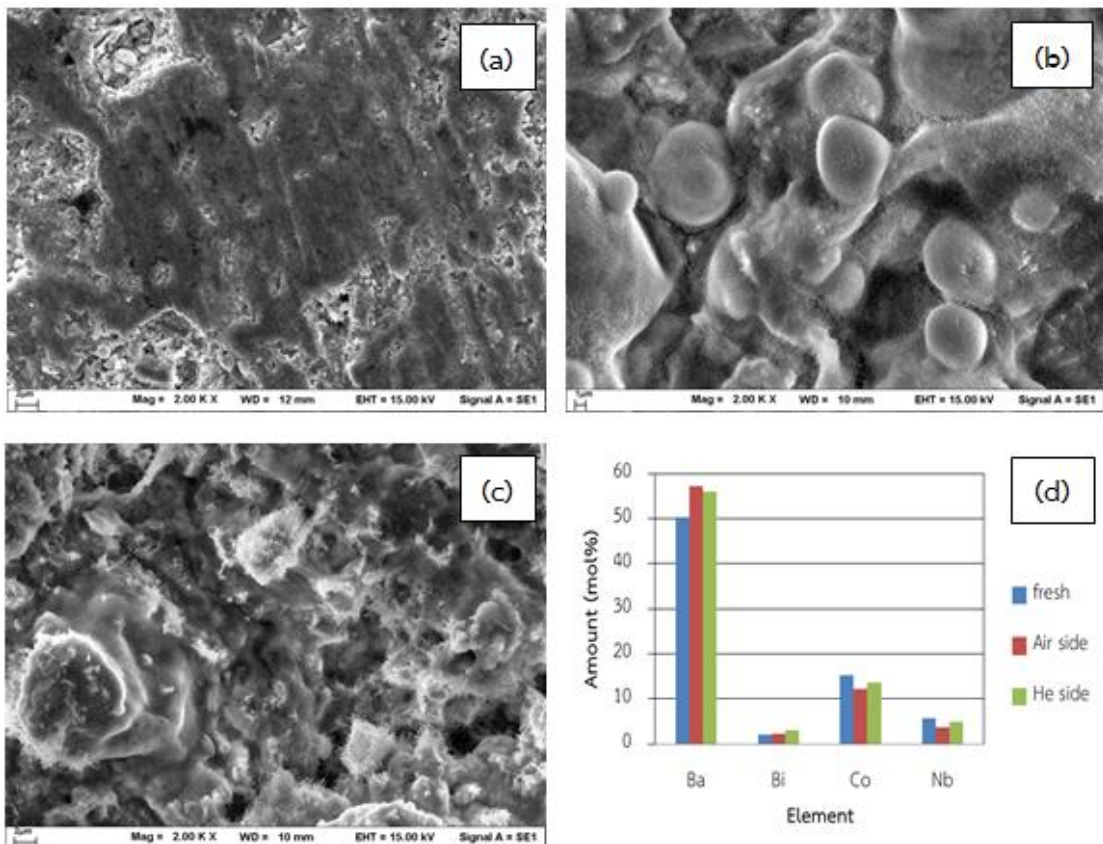
เมื่อนำเมมเบรน BBCN-SE ที่ผ่านการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัณฐานและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ได้ผลดังภาพที่ 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ จากภาพที่ 4.10 พบว่าเมมเบรน BBCN-SE ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างหลังการทดสอบ แต่มีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งพิจารณาจากความสูงของพีคที่ลดลง จากภาพที่ 4.11 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากการทดสอบ คือด้านสัมผัสอากาศจะมีลักษณะกลมมน ส่วนด้านสัมผัสฮีเลียมมีลักษณะหลอมรวมกัน แสดงให้เห็นว่าเมมเบรน BBCN-SE เหมาะสมกับกระบวนการซึมผ่านของออกซิเจนเนื่องจากไม่เกิดรูพรุนหลัง การทดสอบ เมื่อตรวจสอบหาปริมาณธาตุแต่ละชนิดที่ผิวของเมมเบรน พบว่าปริมาณของโลหะก่อนและหลังการทดสอบมีค่าแตกต่างกัน ประมาณร้อยละ 7-13 แสดงว่ามีการแพร่ของโลหะบางส่วน ส่งผลให้โครงสร้างของผลึกมีความบกพร่องและความเป็นผลึกลดลง



ภาพที่ 4.10 แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SE ก่อนและหลังการทดสอบการซึมผ่าน

ของออกซิเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

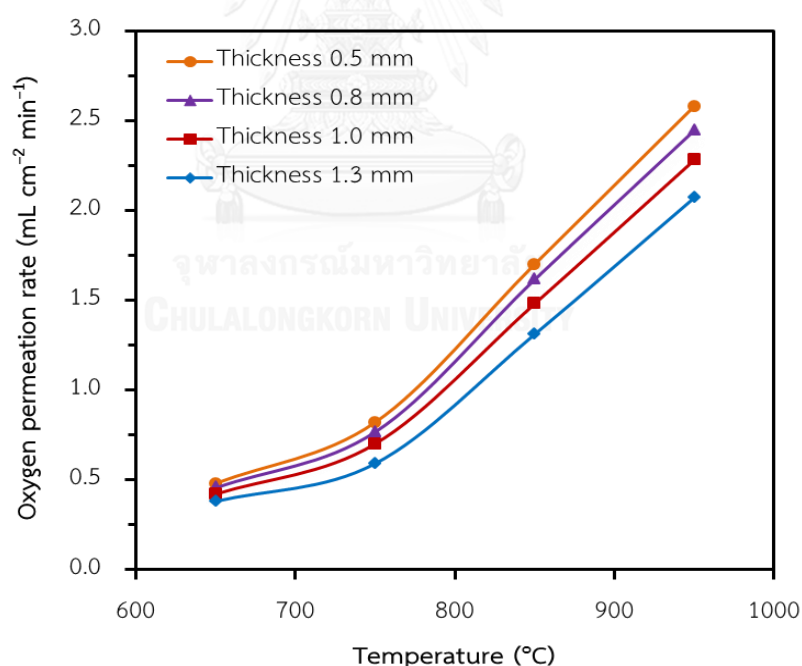


ภาพที่ 4.11 ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SE (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบ ด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)-(c)

## 4.2.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการซึมผ่านของออกซิเจน

### 4.2.2.1 ความหนาของเมมเบรน

ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่ช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส โดยปรับความหนาของเมมเบรน เท่ากับ 0.5, 0.8, 1.0 และ 1.3 มิลลิเมตร ภายใต้อัตราการไหลของอากาศและฮีเลียม เท่ากับ 50 มิลลิเมตรต่อนาที ได้ผลดังภาพที่ 4.12 จากภาพพบว่าค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และความหนาของเมมเบรนลดลง โดยเมมเบรนที่มีความหนา 0.5, 0.8, 1.0 และ 1.3 มิลลิเมตร มีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจน เท่ากับ 2.58, 2.45, 2.28 และ 2.07 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิลดลงค่าดังกล่าวมีค่าลดลง คือ 0.48, 0.46, 0.42 และ 0.38 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากการลดความหนาของเมมเบรนทำให้การเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนเข้าไปสู่ช่องว่างในแลตทิซของเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นการแพร่ของออกซิเจนเกิดขึ้นได้เร็ว ส่งผลทำให้มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนสูงขึ้น



ภาพที่ 4.12 อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่ความหนาของเมมเบรนต่าง ๆ



เมื่อนำอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) จากสมการอาร์เรเนียส (4.1) ได้ผลดังภาพที่ 4.13 และตารางที่ 4.2

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

เขียนสมการให้อยู่ในรูปลอการิทึม จะได้ดังสมการ (4.2) และ (4.3)

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

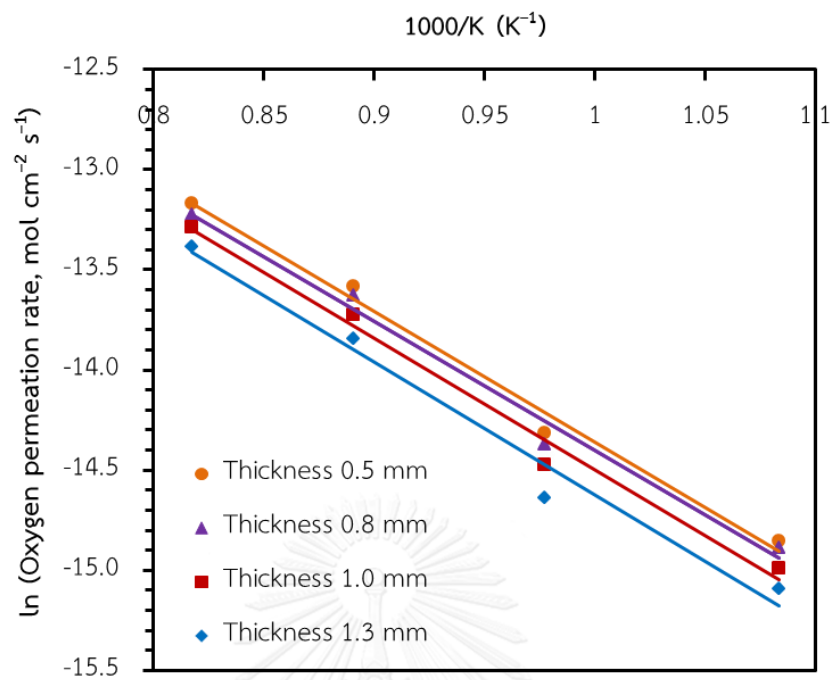
$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (4.3)$$

เมื่อ	k	คือ	อัตราการซึมผ่านของออกซิเจน (โมลต่อวินาทีตารางเซนติเมตร)
	A	คือ	ค่าคงที่
	$E_a$	คือ	พลังงานกระตุ้น (กิโลจูลต่อโมล)
	R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อโมลเคลวิน)
	T	คือ	อุณหภูมิ (เคลวิน)

เมื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln k$  กับ  $1/T$  จะได้กราฟเป็นเส้นตรง และมีค่าความชันเท่ากับ  $-E_a/R$  สามารถหาค่า  $E_a$  ได้ดังนี้

$$\text{ความชันของกราฟ} \times R = -E_a$$

จากภาพที่ 4.13 และตารางที่ 4.2 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของเมมเบรน BBCN-SE มีแนวโน้มลดลง เมื่อความหนาของเมมเบรนลดลง จึงสามารถสรุปได้ว่าการลดความหนาของเมมเบรนทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นลดลง ส่งผลให้อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sunarso และคณะ [24]



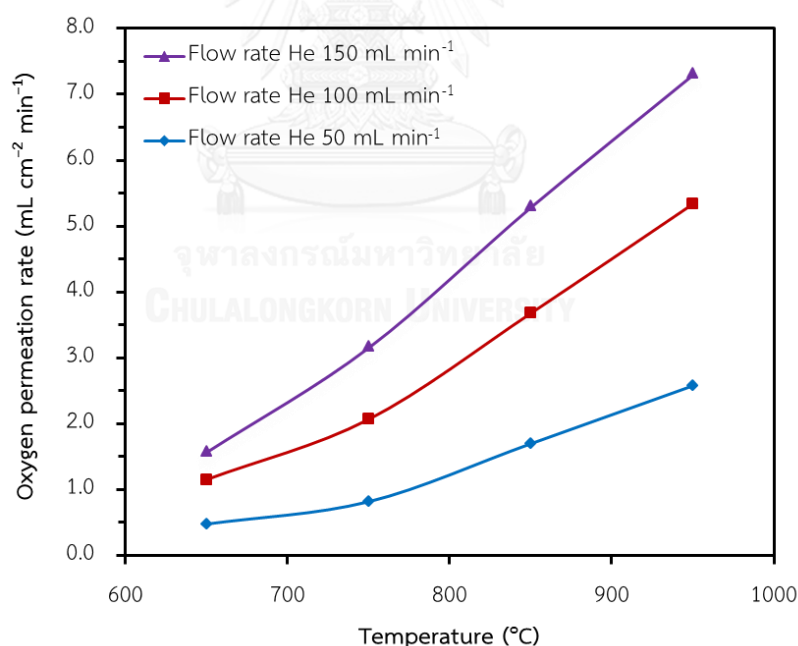
ภาพที่ 4.13 กราฟอาร์เรนีเยส จากอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่ความหนาของเมมเบรนแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.2 พลังงานกระตุ้นจากกราฟอาร์เรนีเยส ของเมมเบรน BBCN-SE ที่ความหนาของเมมเบรนแตกต่างกัน

ความหนาของเมมเบรน (มิลลิเมตร)	$E_a$ (กิโลจูลต่อโมล)
0.5	52.07
0.8	52.87
1.0	53.23
1.3	53.44

#### 4.2.2.2 อัตราการไหลของฮีเลียม

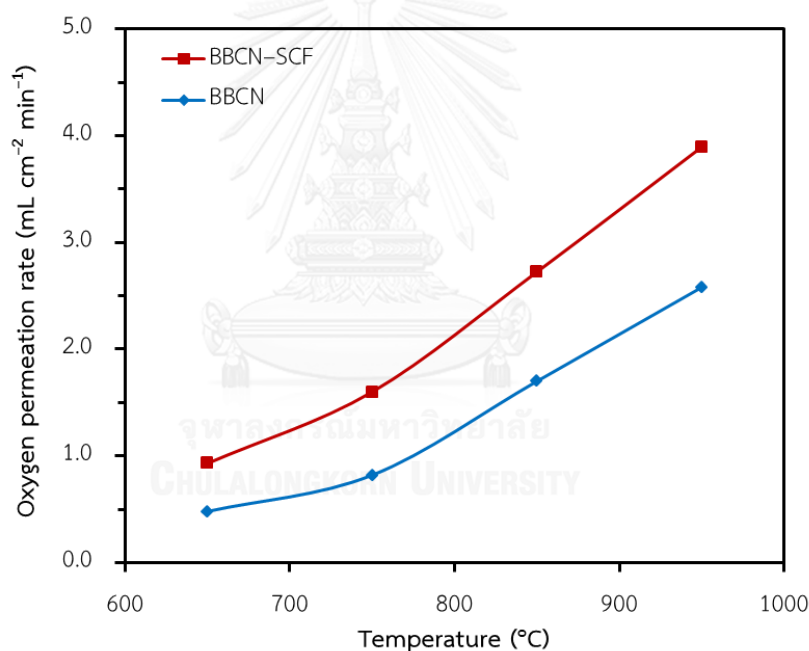
ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE โดยปรับอัตราการไหลของฮีเลียม เท่ากับ 50–150 มิลลิลิตรต่อนาที ภายใต้การใช้อัตราการไหลของอากาศ เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที เมมเบรนมีความหนา 0.5 มิลลิเมตร และทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส ได้ผลดังภาพที่ 4.14 จากภาพพบว่าค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลของฮีเลียมเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น คืออัตราการไหลของฮีเลียม เท่ากับ 50, 100 และ 150 มิลลิลิตรต่อนาที มีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจน เท่ากับ 2.58, 5.34 และ 7.32 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เมื่อลดอุณหภูมิเป็น 650 องศาเซลเซียส ค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนจึงเป็น 0.48, 1.15 และ 1.58 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ตารางเซนติเมตรตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มอัตราการไหลของฮีเลียมจะส่งผลทำให้ความดันกระแสล่างลดลง (ด้านความดันออกซิเจนต่ำ) ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Wagner จึงทำให้มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ [20] ที่กล่าวว่าเมื่ออัตราการไหลของฮีเลียมเพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้ค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.14 อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่อัตราการไหลของฮีเลียมแตกต่างกัน

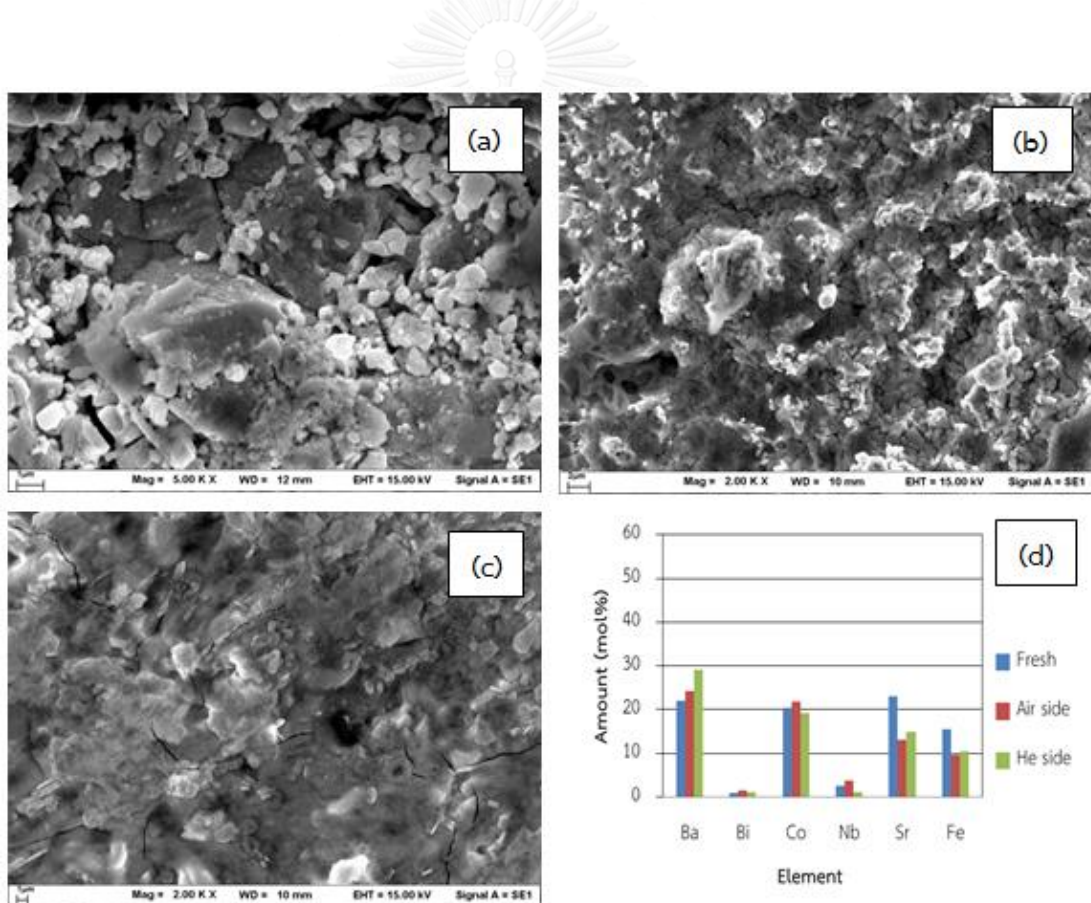
#### 4.2.2.3 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SCF

ทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE โดยการเคลือบผิวของเมมเบรนที่มีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF ซึ่งทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของอากาศและฮีเลียม เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ผลดังภาพที่ 4.15 จากภาพพบว่าเมมเบรน BBCN-SE ที่เคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF สามารถเพิ่มอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนให้กับเมมเบรน BBCN-SE ได้ ซึ่งมีค่าพลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 2.58 เป็น 3.90 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มขึ้นร้อยละ 33.85 เมื่ออุณหภูมิลดลงค่าดังกล่าวมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา SCF มีค่าการดูดซับออกซิเจนสูง [30] จึงส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการดูดซับและการคายออกซิเจนที่ผิวของเมมเบรนสูงเช่นกัน ดังนั้นอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนจึงเพิ่มขึ้น

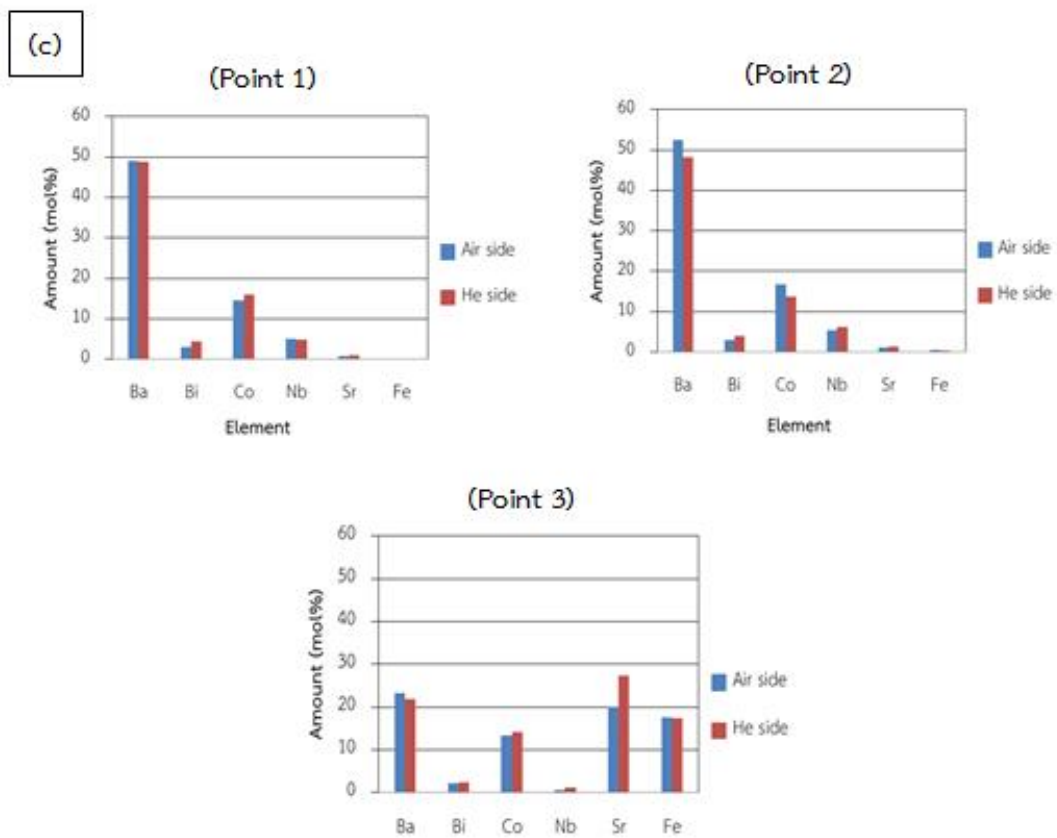
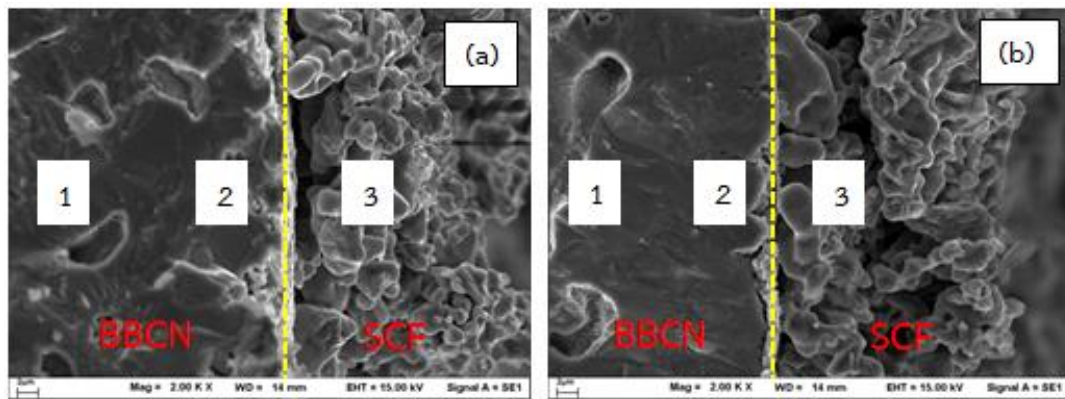


ภาพที่ 4.15 อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่เคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF

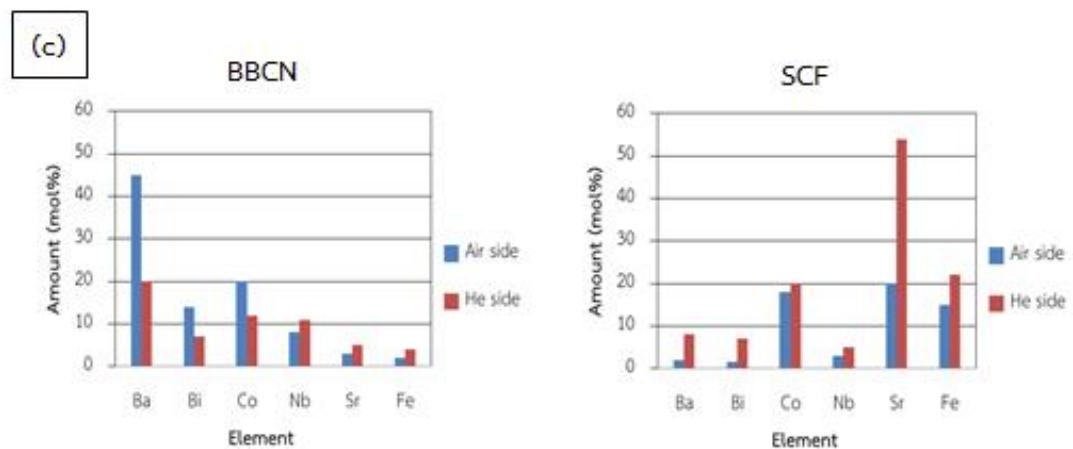
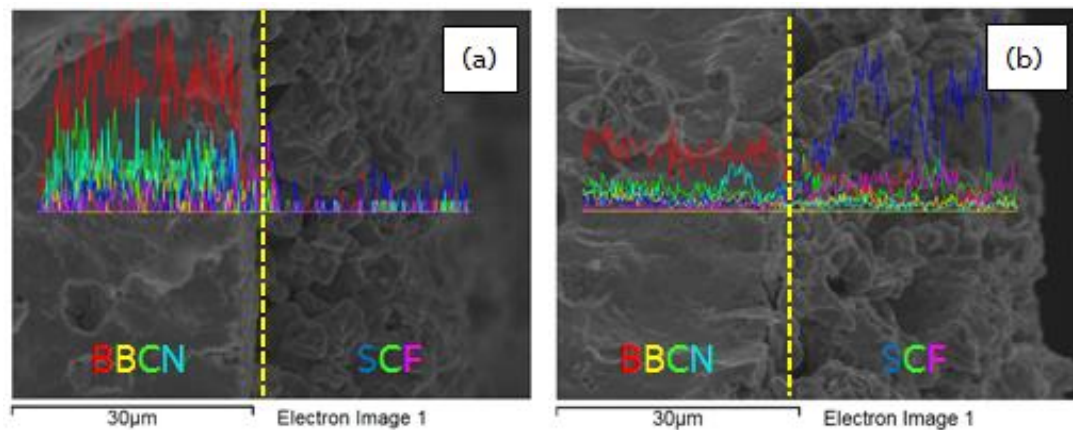
เมื่อนำเมมเบรน BBCN-SCF ที่ผ่านการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนไปตรวจสอบลักษณะพื้นฐานและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ได้ผลดังภาพที่ 4.16, 4.17 และ 4.18 จากภาพที่ 4.16 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากการทดสอบ คือ ด้านสัมผัสอากาศผลึกยังคงมีลักษณะของอนุภาคเดี่ยว ส่วนด้านสัมผัสฮีเลียมผลึกมีลักษณะหลอมรวมกัน เมื่อตรวจสอบหาปริมาณธาตุแต่ละชนิดบนผิวของเมมเบรนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF พบว่าปริมาณของโลหะก่อนและหลังการทดสอบมีค่าแตกต่างกัน ประมาณร้อยละ 15-31 จากภาพที่ 4.17 และ 4.18 พบว่ามีการแพร่ของโลหะเกิดขึ้น โดยโลหะสทรอนเทียมและเหล็กแพร่เข้าสู่ส่วนด้านในของเมมเบรน ส่วนโลหะแบเรียม บิสมัทและไนโอเบียมแพร่ออกสู่ผิวด้านนอกของเมมเบรน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า มีการแพร่ของโลหะระหว่างเมมเบรนกับตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SCF



ภาพที่ 4.16 ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SCF (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบ ด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)-(c)



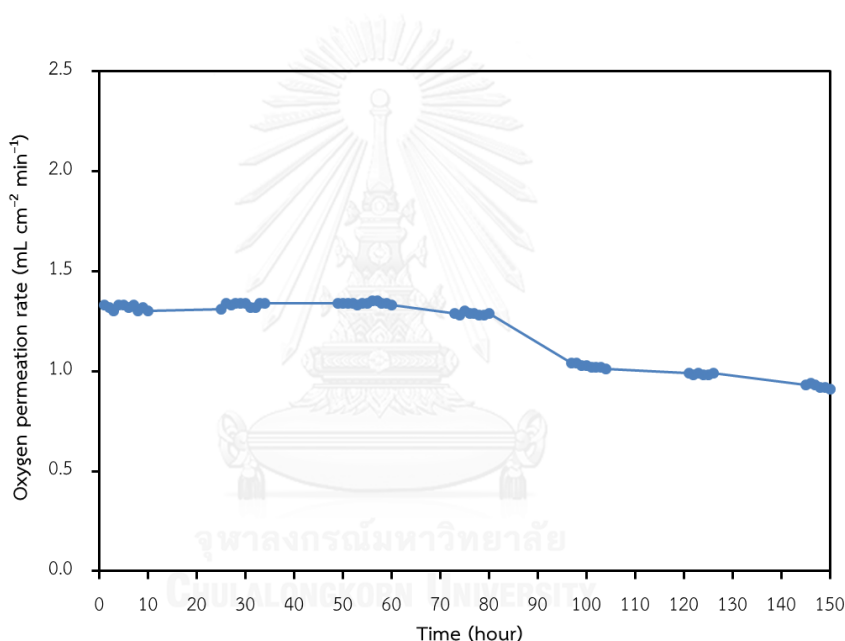
ภาพที่ 4.17 ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (c) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (Point 1-3)



ภาพที่ 4.18 ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Line scan ของเมมเบรน BBCN–SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (c) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS ของฝั่งเมมเบรน BBCN และตัวเร่งปฏิกิริยา SCF

#### 4.2.3 การทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN-SE ต่อการซึมผ่านของออกซิเจน

การทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN-SE ในการใช้งานระยะยาวด้วยการซึมผ่านของออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 150 ชั่วโมง ภายใต้อัตราการไหลของอากาศและฮีเลียม เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที เมมเบรนมีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ได้ผลดังภาพที่ 4.19 จากภาพพบว่าค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนคงที่ระหว่างการใช้งานตั้งแต่ 1 ชั่วโมง จนถึง 80 ชั่วโมง จากนั้นเมื่อเวลาผ่านไป 100 ชั่วโมง ค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนมีแนวโน้มลดลงร้อยละ 22.56 และเมื่อเวลาผ่านไป 150 ชั่วโมง ค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจนลดลงร้อยละ 31.58 ดังนั้นเมมเบรน BBCN-SE จึงมีเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 80 ชั่วโมง

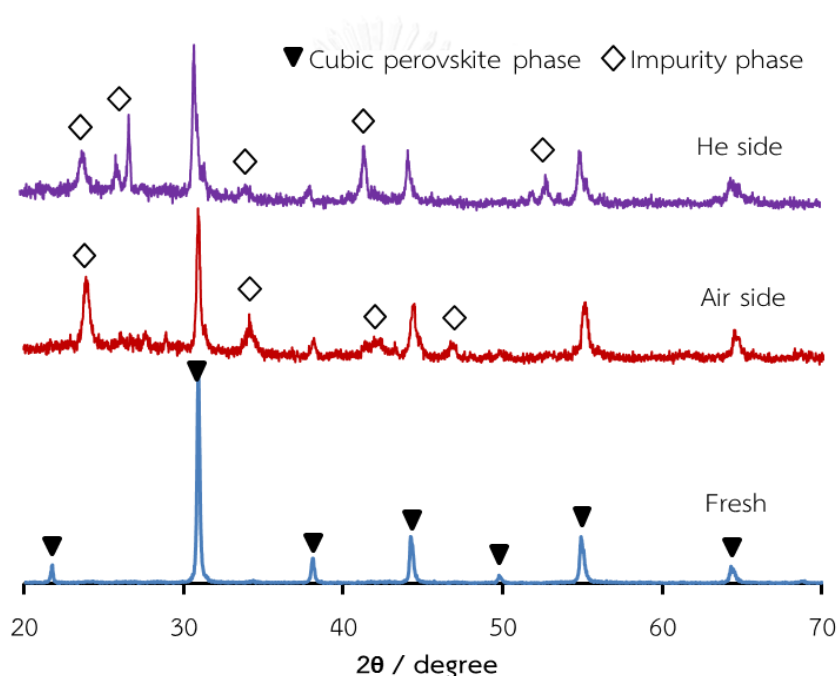


ภาพที่ 4.19 อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ในการใช้งานระยะยาว ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 150 ชั่วโมง

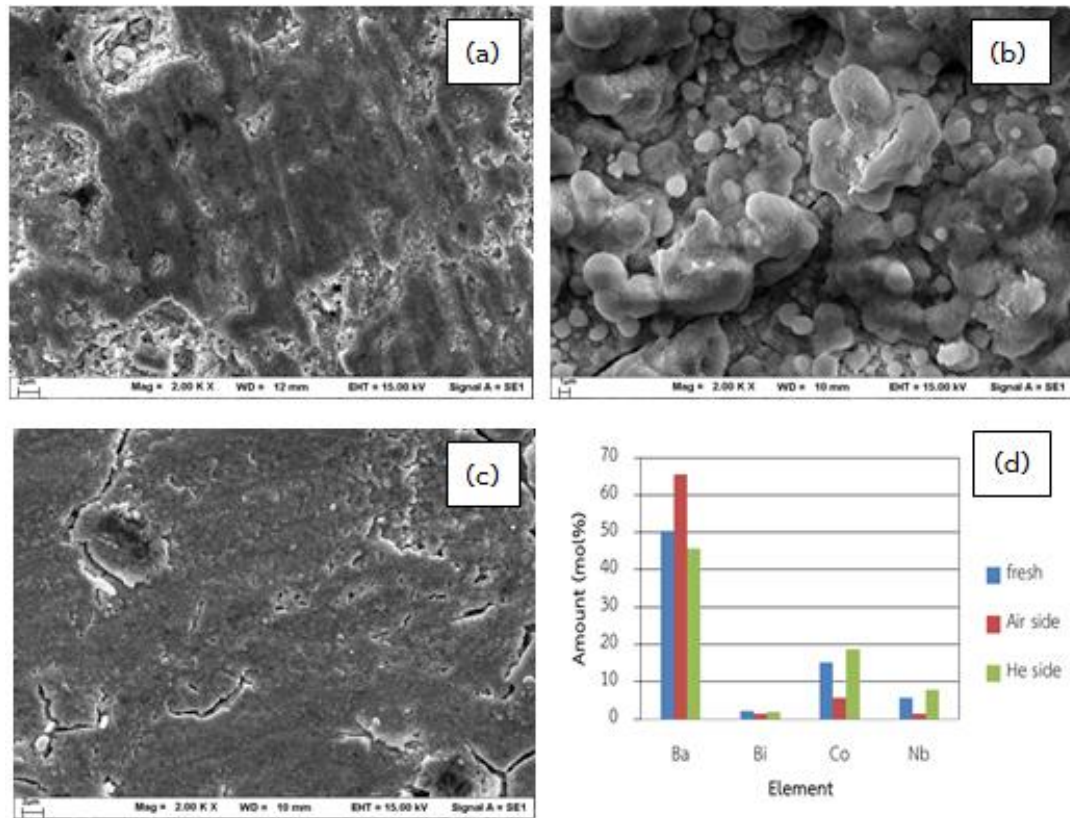
เมื่อนำเมมเบรน BBCN-SE ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจน ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัณฐานและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ได้ผลดังภาพที่ 4.20, 4.21, 4.22 และ 4.23 ตามลำดับ จากภาพที่ 4.20 พบว่าเมมเบรน BBCN-SE หลังการทดสอบเสถียรภาพมีความเป็นผลึกลดลง โดยพิจารณาจากความสูงของพีคที่ลดลง และยังเกิดเฟสผสมหรือเฟสปนเปื้อน ซึ่งอาจส่งผลให้มีสมบัติสภาพนำผสมแบบไอออนิกและอิเล็กทรอนิกส์ลดลง จึงทำให้อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนลดลง จากภาพที่ 4.21



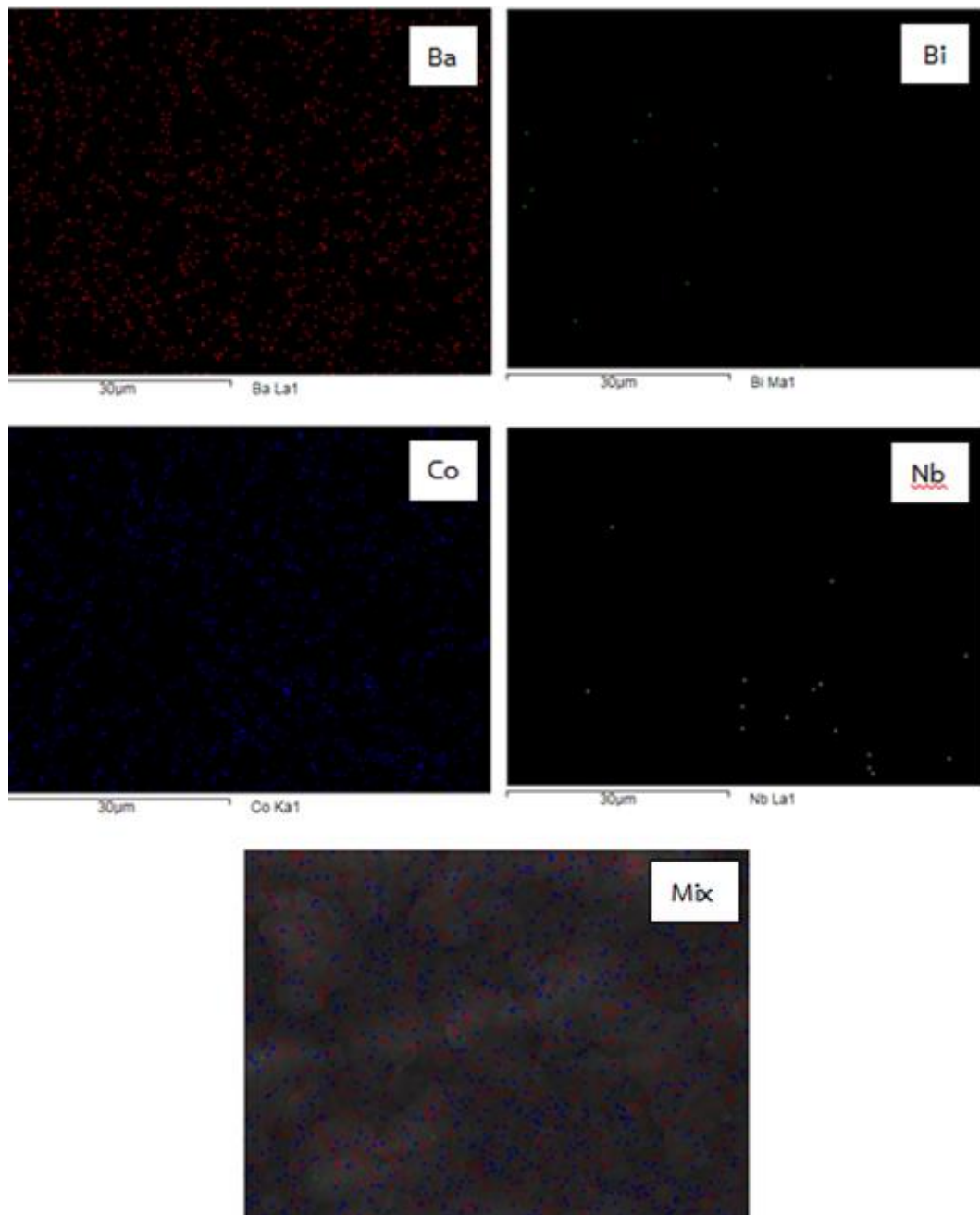
พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากการทดสอบ คือด้านสัมผัสอากาศจะมีลักษณะกลมมน ส่วนด้านสัมผัสฮีเลียมมีลักษณะหลอมรวมกันมากขึ้น และยังพบรอยแตกบนเมมเบรนซึ่งอาจเป็นผลมาจากเก็บเมมเบรนหลังการทดสอบไว้นานเกินไป เมื่อตรวจสอบหาปริมาณธาตุแต่ละชนิดที่ผิวของเมมเบรน พบว่าปริมาณของโลหะก่อนและหลังการทดสอบมีค่าแตกต่างกันประมาณร้อยละ 22–39 แสดงว่ามีการแพร่ของโลหะเกิดขึ้น ทำให้พบเฟสปนเปื้อนเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และส่งผลให้โครงสร้างของผลึกมีความบกพร่องและความเป็นผลึกลดลง ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 4.22 และ 4.23 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนหลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศและฮีเลียม มีการกระจายตัวของโลหะแบเรียมและโคบอลต์มากกว่าโลหะบิสมัทและไนโอเบียม



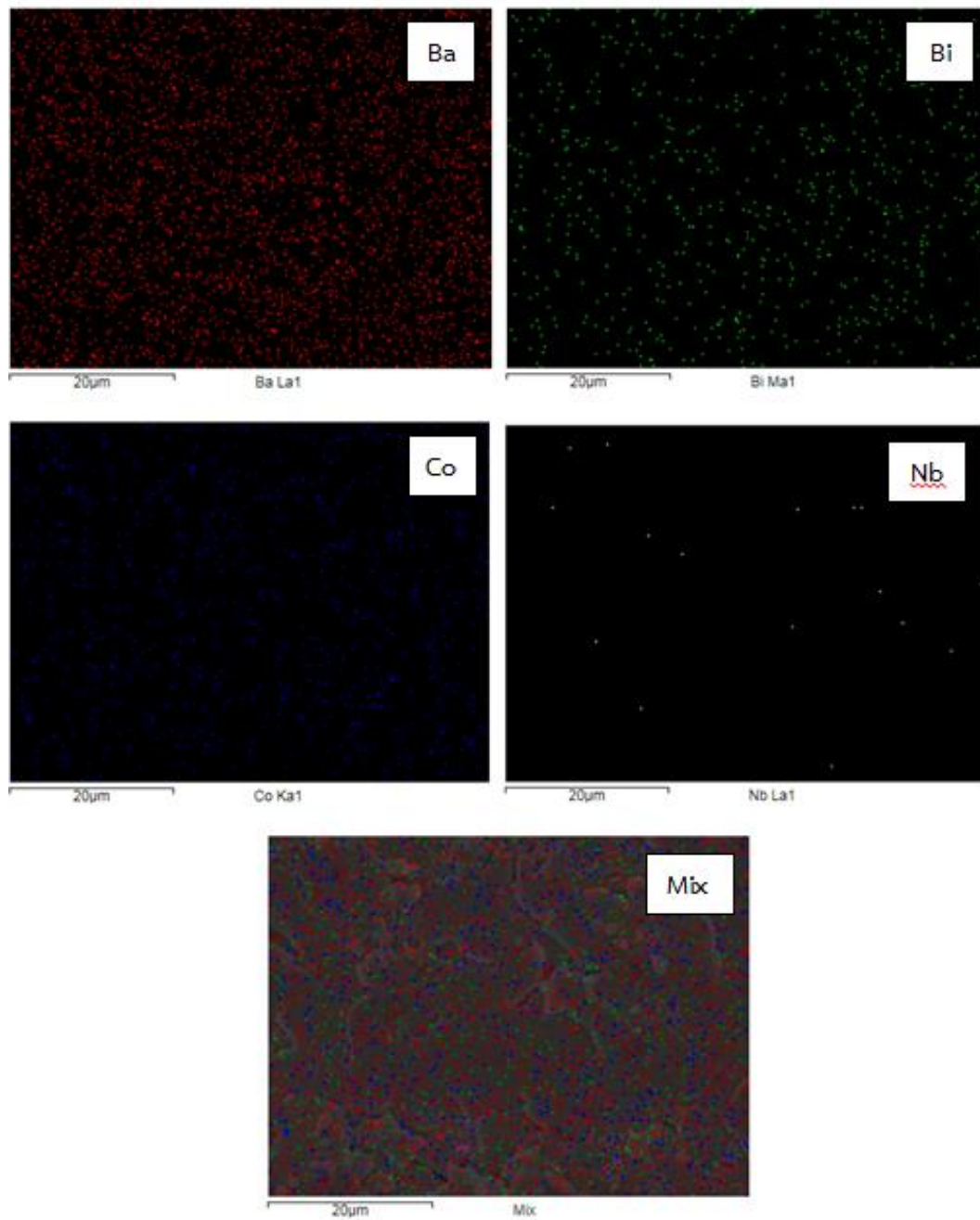
ภาพที่ 4.20 แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SE ก่อนและหลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจน



ภาพที่ 4.21 ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SE จากการทดสอบเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจน (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสฮีเลียม และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)-(c)



ภาพที่ 4.22 ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BBCN-SE หลังการทดสอบ เสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจนด้านสัมผัสอากาศ



ภาพที่ 4.23 ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BBCN-SE หลังการทดสอบ  
เสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจนด้านสัมผัสฮีเลียม

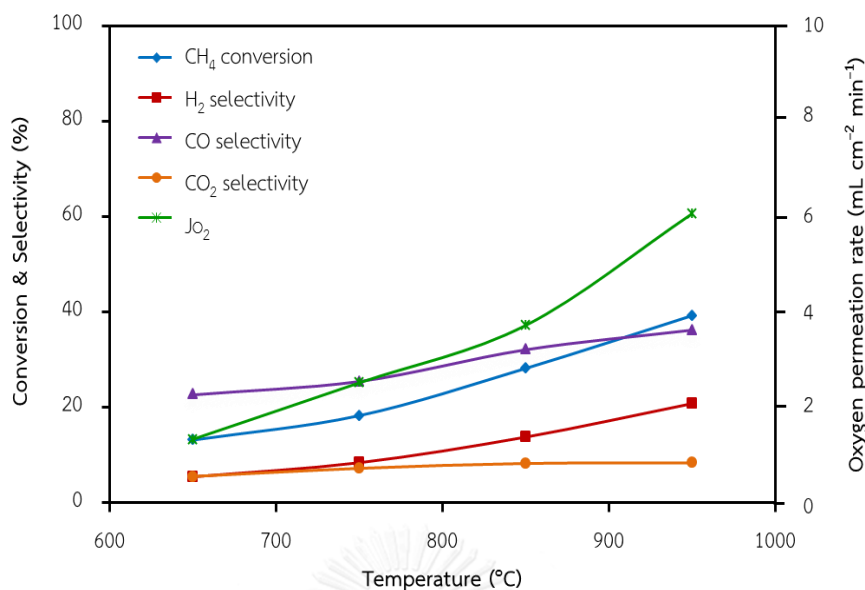
### 4.3 การทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ BBCN-SE

เลือกแผ่นเมมเบรนที่มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนสูงที่สุด มาทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน และทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN-SE ในการใช้งานระยะยาว เพื่อเป็นแนวทางสำหรับการนำไปใช้ในกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ต่อไป

#### 4.3.1 ทดสอบการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE

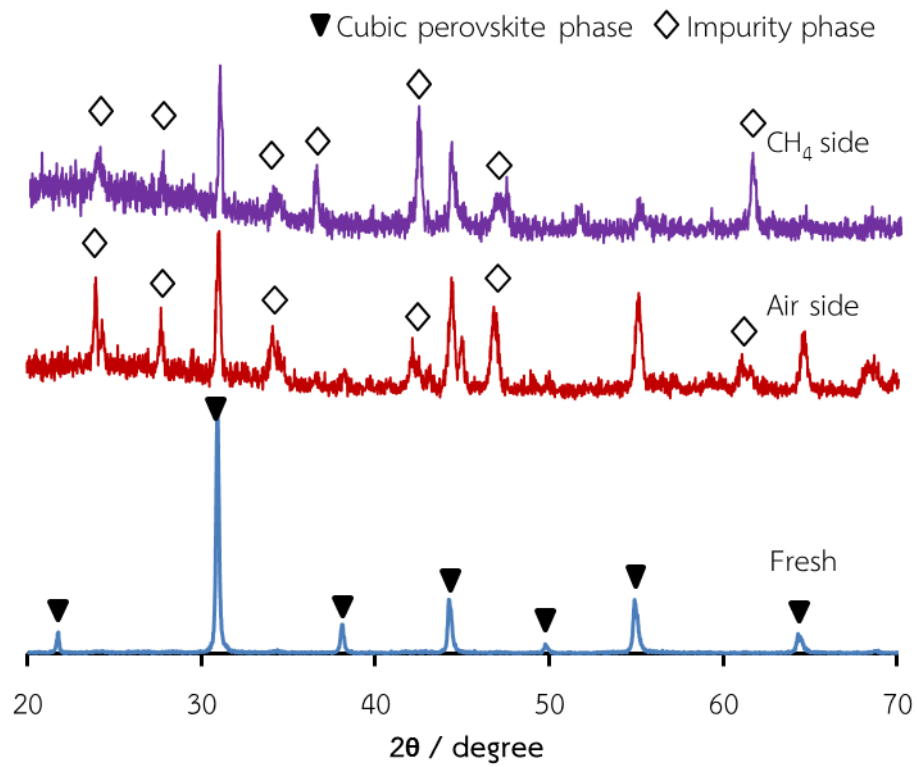
ทดสอบการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE ที่ช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส เมมเบรนมีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ภายใต้อัตราการไหลของอากาศและมีเทน เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ผลดังภาพที่ 4.24 จากภาพพบว่าร้อยละการเปลี่ยนมีเทน (%CH<sub>4</sub> conversion) ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ (%H<sub>2</sub>, CO และ CO<sub>2</sub> selectivity) และค่าฟลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจน (J<sub>O<sub>2</sub></sub>) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คือ ร้อยละ 39.25, 20.82, 36.28, 8.37 และ 6.06 มิลลิลิตรต่อนาที ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิลดลงค่าดังกล่าวมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มอัตราเร็วให้กับปฏิกิริยาการดูดซับและการคายออกซิเจนที่ผิวของเมมเบรน และเกิดการเคลื่อนที่ของออกไซด์ไอออนผ่านช่องว่างออกซิเจนในเมมเบรนเพอร์อฟสไกต์ได้ดี

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนที่มีประสิทธิภาพสูง จะต้องมีการคัดเลือกไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์สูง โดยมีอัตราส่วน 2 ต่อ 1 ให้ค่าการเปลี่ยนมีเทนสูง และมีความต้านทานต่อการตกสะสมของคาร์บอน [12] ซึ่งจากการทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE พบว่ามีอัตราส่วนของการคัดเลือกไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.15 มีค่าการเปลี่ยนมีเทนน้อย มีร้อยละคาร์บอน เท่ากับ 21.73 และยังพบการคัดเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งแสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม จึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ต่าง ๆ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเมมเบรน BBCN-SE มีประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนต่ำ

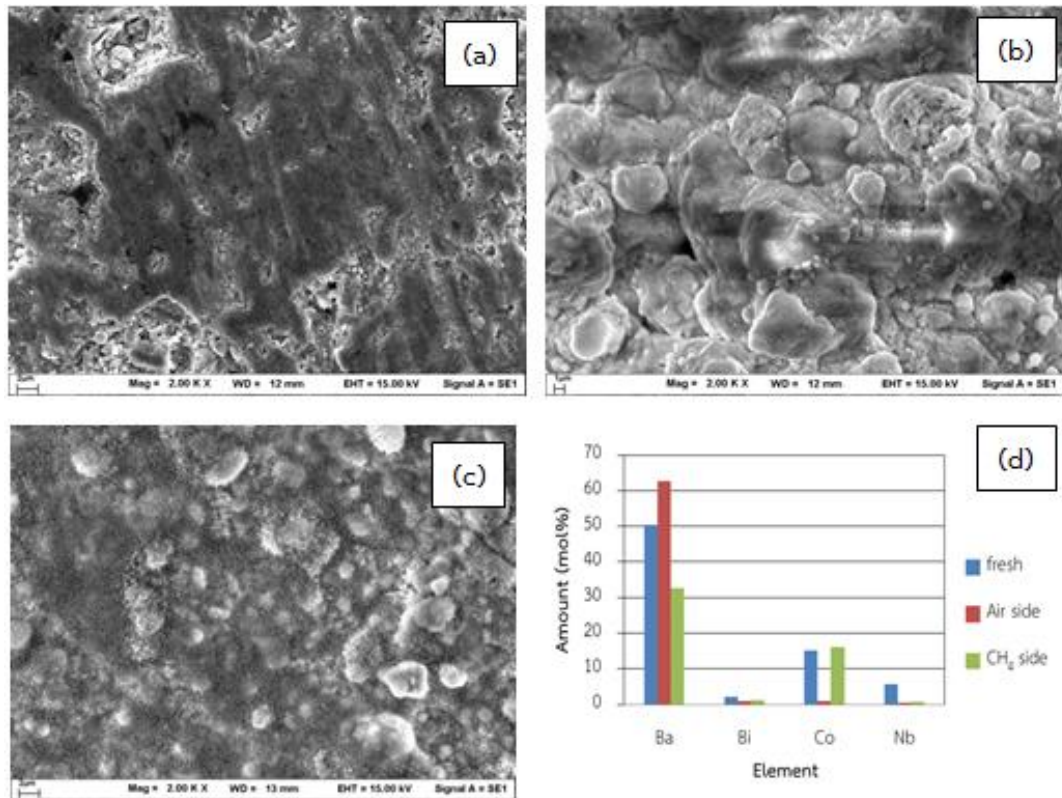


ภาพที่ 4.24 ร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และ คาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE

เมื่อนำเมมเบรน BBCN-SE ที่ผ่านการทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัณฐานและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ได้ผลดังภาพที่ 4.25 และ 4.26 ตามลำดับ จากภาพที่ 4.25 พบว่าเมมเบรน BBCN-SE ที่ผ่านการทดสอบมีความเป็นผลึกลดลง โดยพิจารณาจากความสูงของพีคที่ลดลง และยังเกิดเฟสผสมหรือเฟสปนเปื้อน ซึ่งอาจส่งผลให้มีสมบัติสภาพนำสมแบบไอออนิกและอิเล็กทรอนิกส์ลดลง จากภาพที่ 4.26 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลงหลังการทดสอบ คือ ด้านสัมผัสอากาศมีลักษณะกลมมน ส่วนด้านสัมผัสมีเทนมีลักษณะหลอมรวมกันมากขึ้น เมื่อตรวจสอบ หาปริมาณธาตุแต่ละชนิดที่ผิวของเมมเบรน พบว่าปริมาณของโลหะก่อนและหลังการทดสอบมีค่า แตกต่างกัน ประมาณร้อยละ 24-51 แสดงว่ามีการแพร่ของโลหะเกิดขึ้น ทำให้พบเฟสปนเปื้อนเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และส่งผลให้โครงสร้างของผลึกมีความบกพร่องและความเป็นผลึกลดลง



ภาพที่ 4.25 แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SE ก่อนและหลังการทดสอบออกซิเดชันบางส่วน  
ของมีเทน

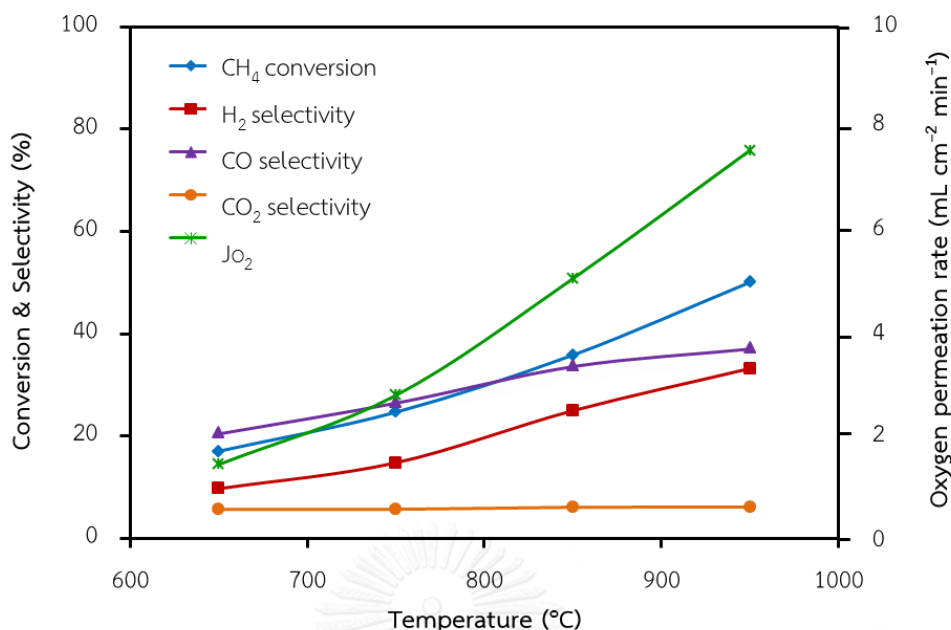


ภาพที่ 4.26 ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SE (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบ ด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)-(c)



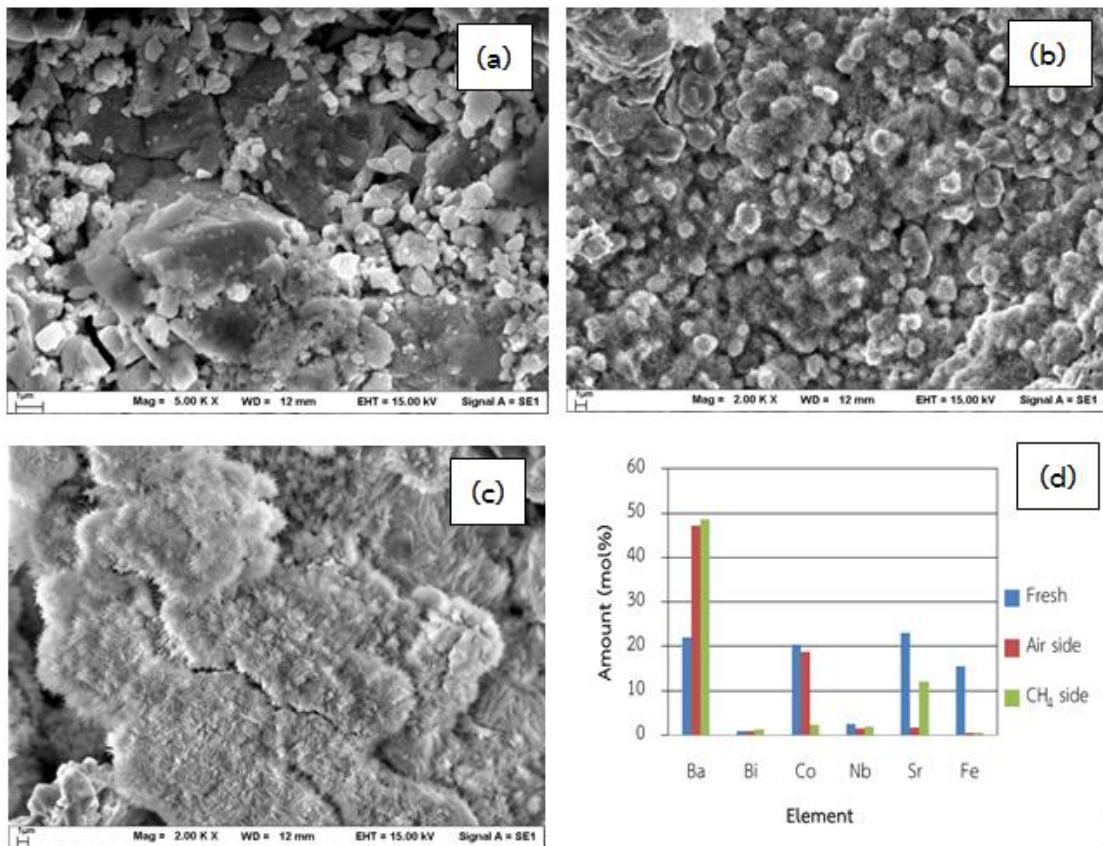
#### 4.3.2 การทดสอบการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SCF

การทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE ที่เคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF โดยเมมเบรนมีความหนา 0.5 มิลลิเมตร และทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิ 650–950 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของอากาศและมีเทน เท่ากับ 50 มิลลิเมตรต่อนาที ได้ผล ดังภาพที่ 4.27 จากภาพพบว่าร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าพลักซ์การซึมผ่านของออกซิเจน มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คือ ร้อยละ 50.08, 33.21, 37.17, 6.10 และ 7.58 มิลลิเมตรต่อนาที ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิลดลงค่าดังกล่าวมีค่าลดลง (เหตุผลดังที่กล่าวข้างต้น) และเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE พบว่าเมมเบรน BBCN-SE ที่เคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนได้มากกว่าเมมเบรนที่ไม่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีค่าการเปลี่ยนมีเทนเพิ่มขึ้น มีอัตราส่วนของการคัดเลือกไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เท่ากับ 1.63 และมีร้อยละคาร์บอน เท่ากับ 18.41 ทั้งนี้เนื่องจากในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์และอนุภาคของโลหะที่กระจายอยู่บนผิวจะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์ซึ่งเพอร์ออฟสโทมีศักยภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากโลหะในตำแหน่ง B สามารถถูกรีดิวซ์กลายเป็นสถานะโลหะกระจายบนของแข็งหรือเมมเบรนได้ และนอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา SCF ยังมีค่าการดูดซับออกซิเจนสูง [30] จึงส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการดูดซับและการคายออกซิเจนที่ผิวของเมมเบรนสูงขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเมมเบรน BBCN-SCF มีประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนเพิ่มขึ้น

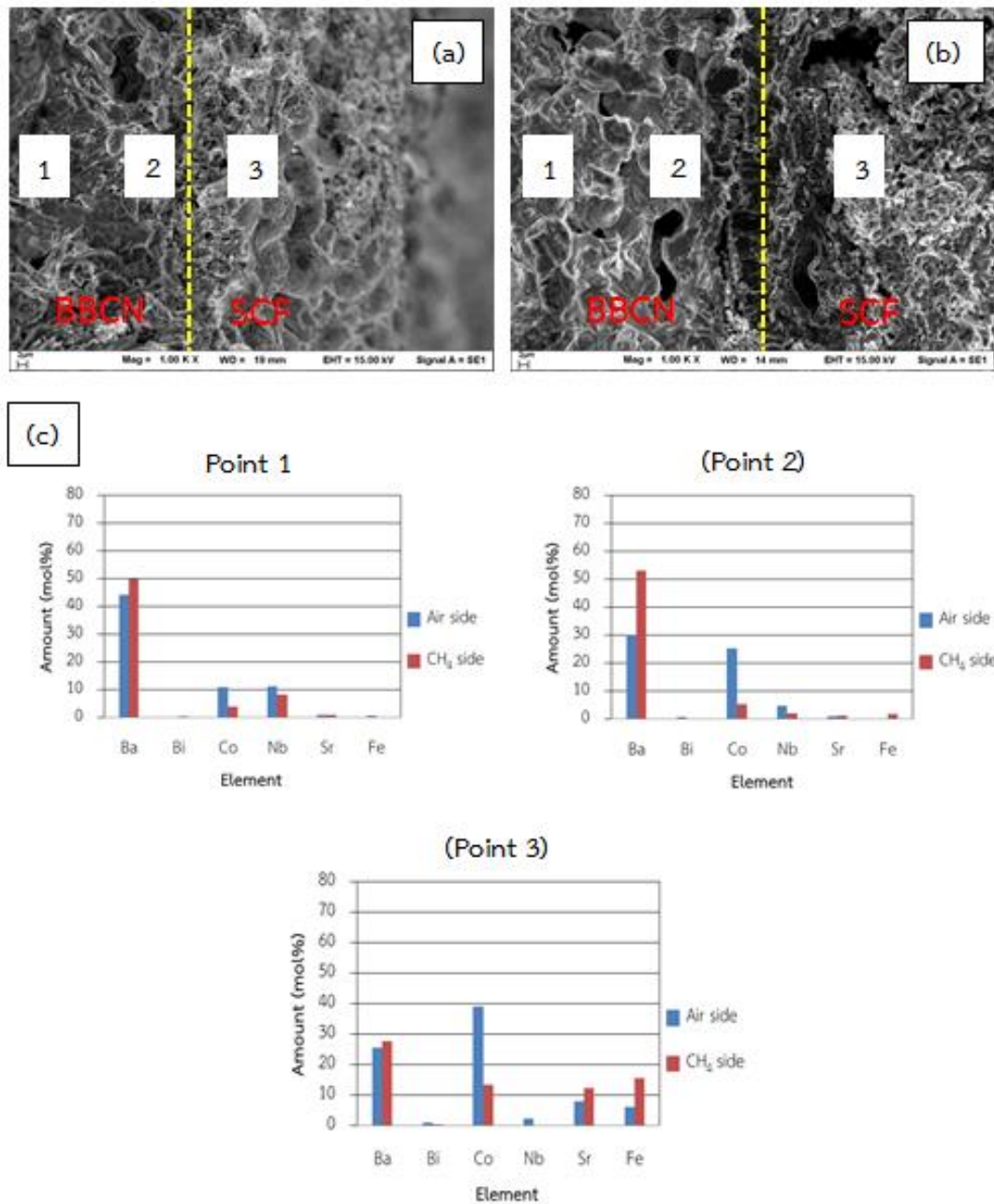


ภาพที่ 4.27 ร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และ คาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SCF

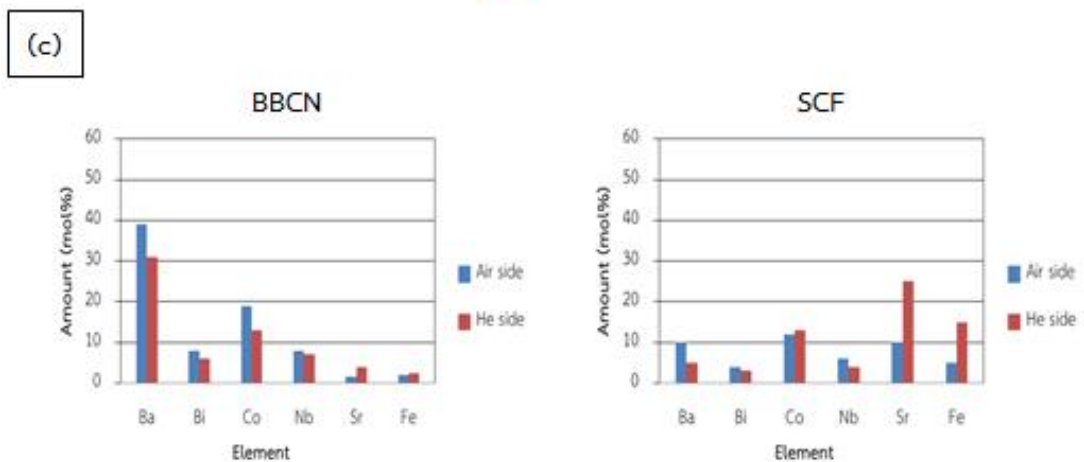
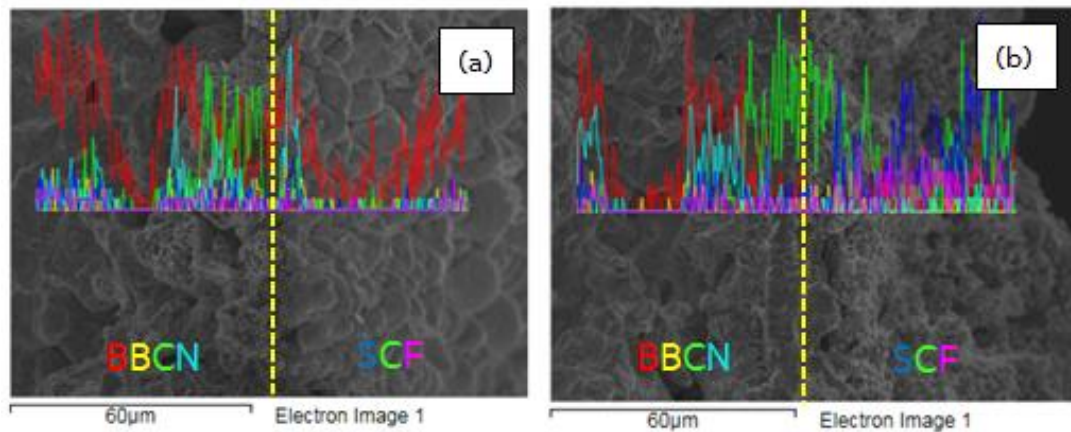
เมื่อนำเมมเบรน BBCN-SCF ที่ผ่านการทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วน ของมีเทน ไปตรวจสอบลักษณะสัณฐานและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ได้ผลดัง ภาพที่ 4.28, 4.29 และ 4.30 จากภาพที่ 4.28 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนเกิดการ เปลี่ยนแปลงหลังการทดสอบ คือ ด้านสัมผัสอากาศผลึกยังคงมีลักษณะกลมมนและมีอนุภาคเดี่ยว ส่วนด้านสัมผัสมีเทนผลึกมีลักษณะถูกเคลือบด้วยของแข็งเส้นเล็ก ๆ เมื่อตรวจสอบหาปริมาณธาตุแต่ละชนิดบนผิวของเมมเบรนที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF พบว่าปริมาณของโลหะก่อนและหลัง การทดสอบมีค่าแตกต่างกัน ประมาณร้อยละ 36-72 แสดงว่ามีการแพร่ของโลหะเกิดขึ้น จากภาพที่ 4.29 และ 4.30 พบว่าหลังการทดสอบมีการแพร่ของโลหะเกิดขึ้น โดยโลหะสทรอนเทียมและเหล็ก แพร่เข้าสู่ส่วนด้านในของเมมเบรน ส่วนโลหะแบเรียม บิสมัทและไนโอเบียมแพร่ออกสู่ผิวด้านนอก ของเมมเบรน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการแพร่ของโลหะระหว่างเมมเบรนกับตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่าง การทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SCF



ภาพที่ 4.28 ภาพพืจจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SCF (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบ ด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)-(c)



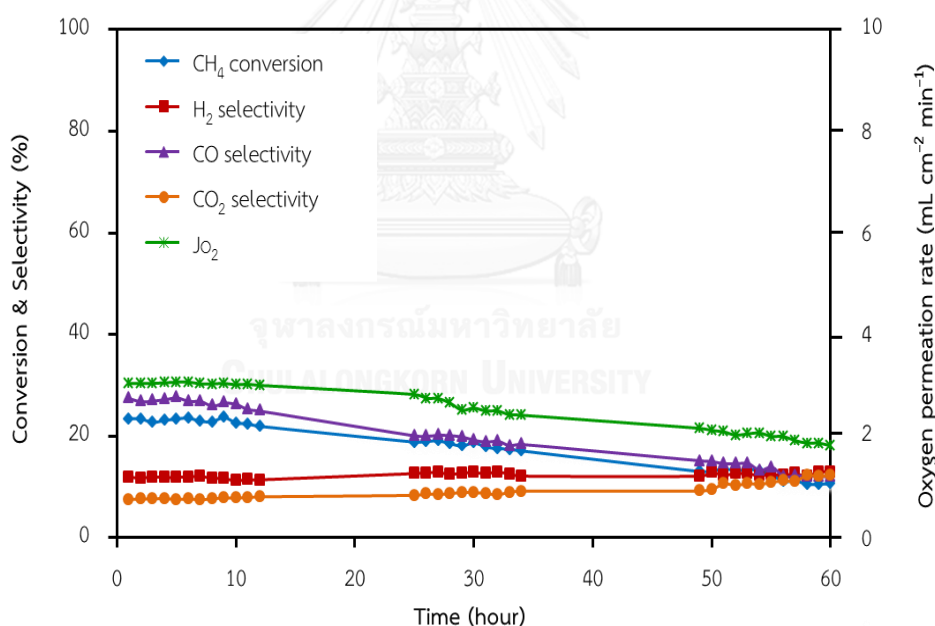
ภาพที่ 4.29 ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (C) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (Point 1-3)



ภาพที่ 4.30 ภาพผิวเมมเบรนหักขวางจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Line scan ของเมมเบรน BBCN-SCF (a) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (c) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS ของฝั่งเมมเบรน BBCN และตัวเร่งปฏิกิริยา SCF

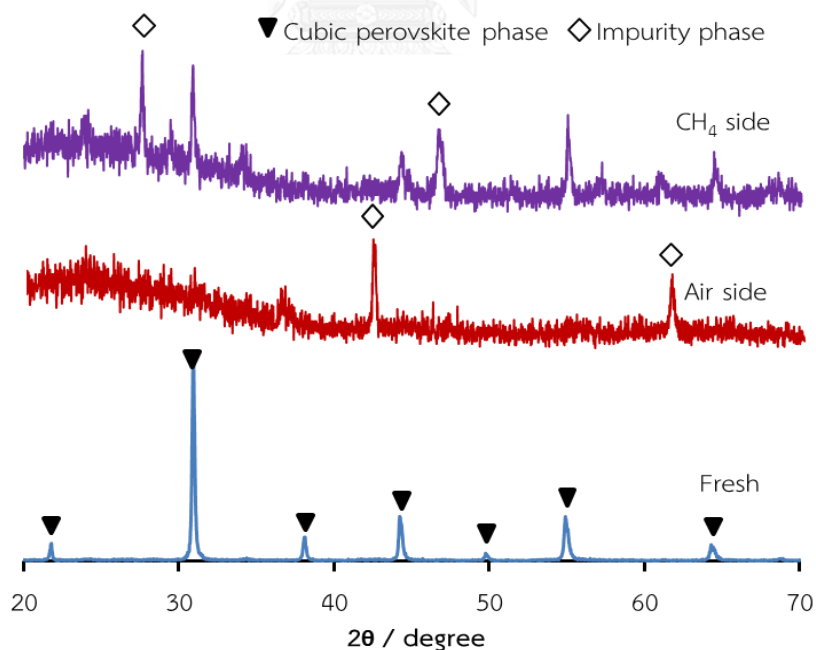
#### 4.3.3 การทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN-SE ต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

การทดสอบเสถียรภาพของเมมเบรน BBCN-SE ในการใช้งานระยะยาวด้วยการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง ภายใต้อัตราการไหลของอากาศและมีเทน เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที เมมเบรนมีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ได้ผลดังภาพที่ 4.31 จากภาพพบว่าร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนคงที่ระหว่างการใช้งานตั้งแต่ 1 ชั่วโมง จนถึง 12 ชั่วโมง จากนั้นเมื่อเวลาผ่านไป 25 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนมีแนวโน้มลดลง ร้อยละ 19.62, 26.72 และ 7.09 ตามลำดับ ส่วนร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ร้อยละ 5.06 และ 10.44 ตามลำดับ เมื่อเวลาผ่านไป 60 ชั่วโมง ค่าต่าง ๆ มีการเปลี่ยนแปลงมากขึ้น ดังนั้นเมมเบรน BBCN จึงมีเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

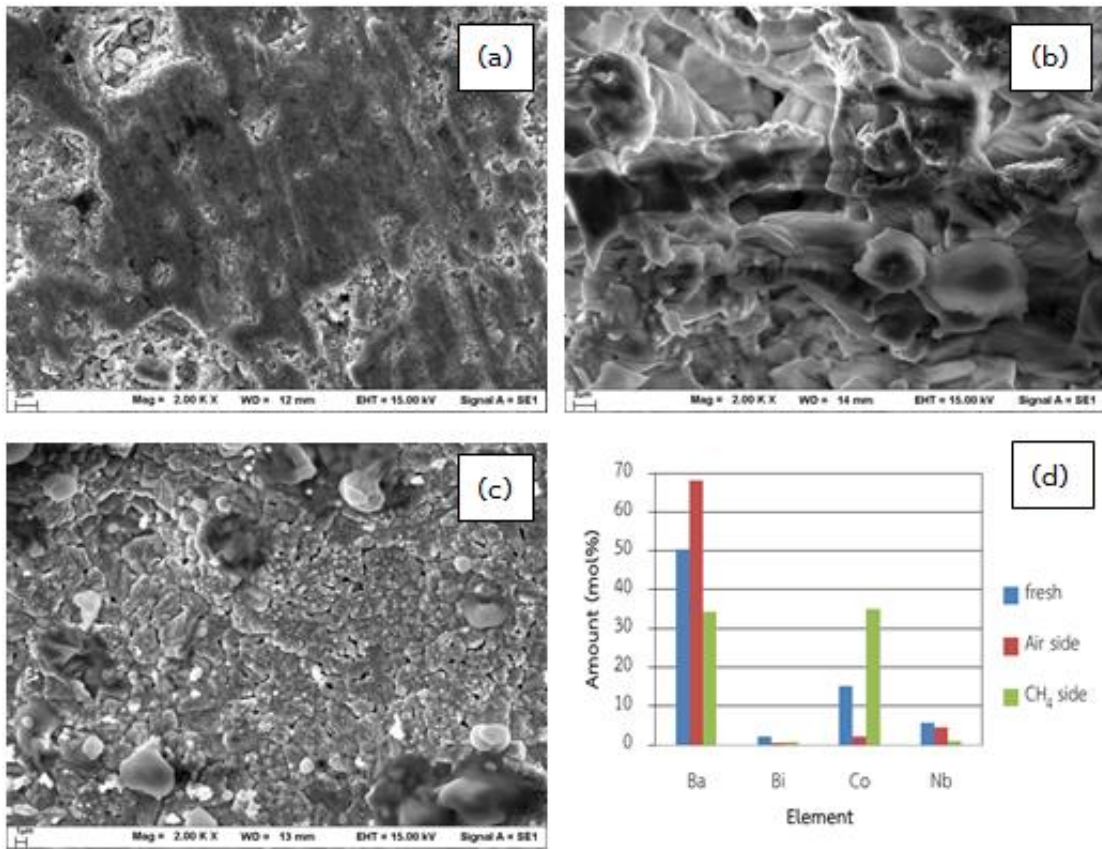


ภาพที่ 4.31 ร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ในการใช้งานระยะยาว ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง

เมื่อนำเมมเบรน BBCN-SE ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัญญาณและส่วนประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDS ได้ผลดังภาพที่ 4.32, 4.33, 4.34 และ 4.35 ตามลำดับ จากภาพที่ 4.32 พบว่าเมมเบรน BBCN-SE หลังการทดสอบเสถียรภาพมีความเป็นผลึกลดลง โดยพิจารณาจากความสูงของพีคที่ลดลง และยังเกิดเฟสผสมหรือเฟสปนเปื้อน ซึ่งอาจส่งผลให้มีสมบัติสภาพนำผสมแบบไอออนิกและอิเล็กทรอนิกส์ลดลง จึงทำให้ประสิทธิภาพพอกซิเดชันบางส่วนของมีเทนลดลง จากภาพที่ 4.33 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนเกิดการเปลี่ยนแปลงหลังจากการทดสอบ คือด้านสัมผัสอากาศมีลักษณะหลอมรวมกัน ส่วนด้านสัมผัสมีเทนจะพบรอยแตกบนเมมเบรน เมื่อไปตรวจสอบหาปริมาณธาตุแต่ละชนิดที่ผิวของเมมเบรน พบว่าปริมาณของโลหะก่อนและหลังการทดสอบมีค่าแตกต่างกัน ประมาณร้อยละ 69-86 แสดงว่ามีการแพร่ของโลหะเกิดขึ้น ทำให้พบเฟสปนเปื้อนเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และส่งผลให้โครงสร้างของผลึกมีความบกพร่องและความเป็นผลึกลดลง ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 4.34 และ 4.35 พบว่าบริเวณผิวหน้าของเมมเบรนหลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศและมีเทน มีการกระจายตัวของโลหะแบเรียมมากกว่าโลหะบิสมัส โคบอลต์และไนโอเบียม

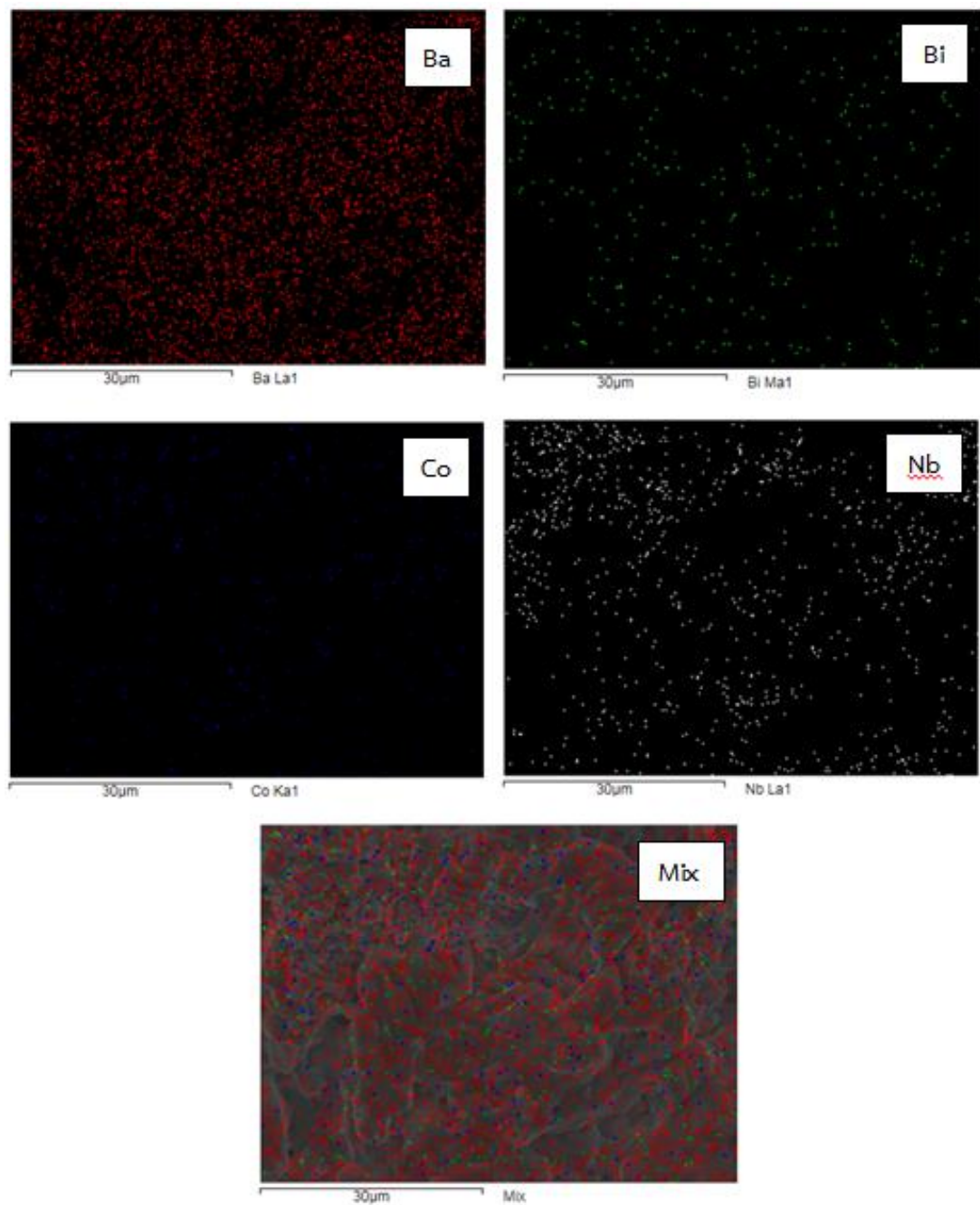


ภาพที่ 4.32 แบบแผน XRD ของเมมเบรน BBCN-SE ก่อนและหลังการทดสอบเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

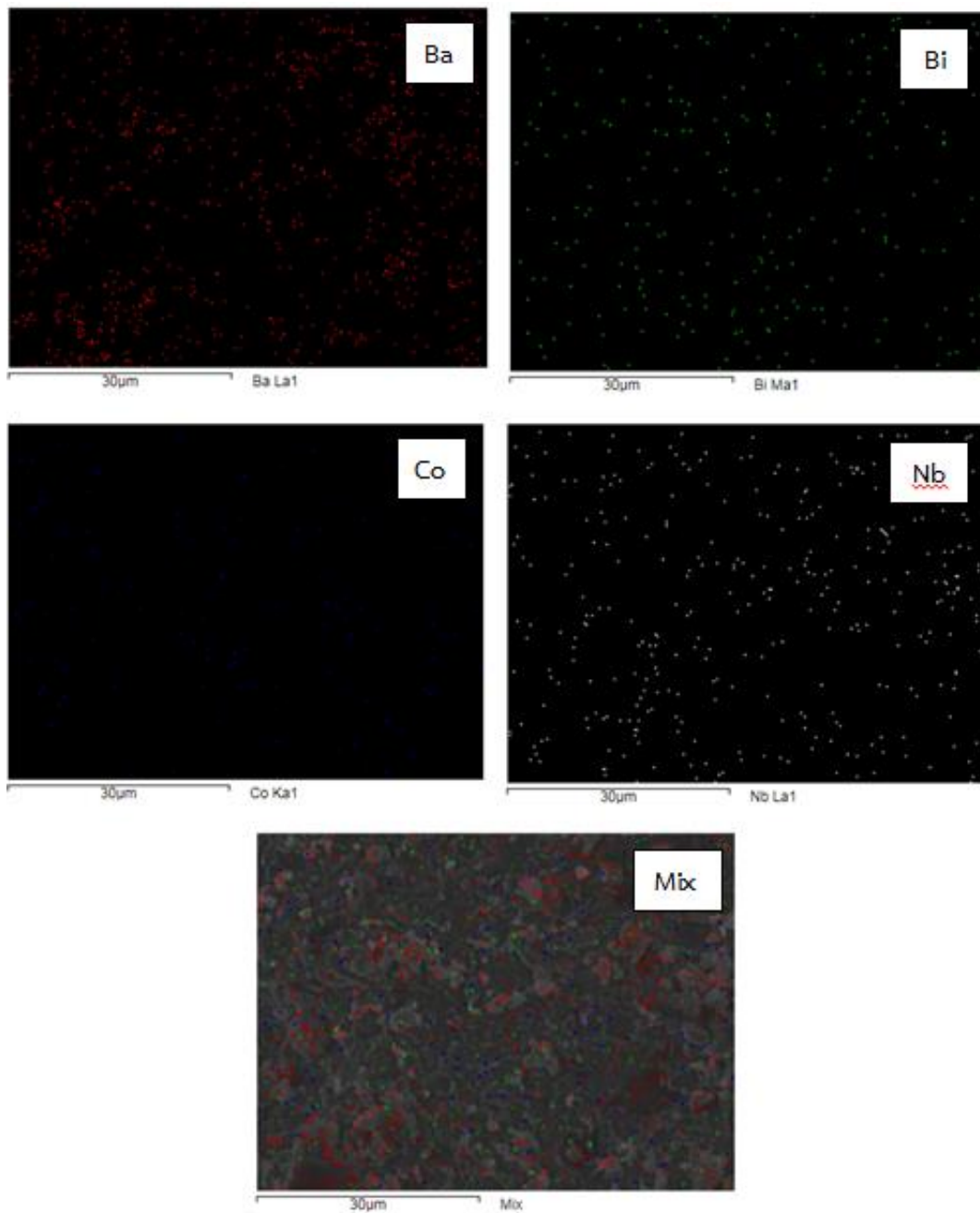


ภาพที่ 4.33 ภาพผิวจาก SEM ของเมมเบรน BBCN-SE จากการทดสอบเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (a) ก่อนการทดสอบ (b) หลังการทดสอบด้านสัมผัสอากาศ (c) หลังการทดสอบด้านสัมผัสมีเทน และ (d) ผลการวิเคราะห์ด้วย EDS (a)-(c)





ภาพที่ 4.34 ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BBCN-SE หลังการทดสอบ เสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้านสัมผัสอากาศ



ภาพที่ 4.35 ภาพผิวจาก SEM ร่วมกับเทคนิค Mapping ของเมมเบรน BCCN-SE หลังการทดสอบ เสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้านสัมผัสมีเทน

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

เมมเบรน BBCN จากผง BBCN ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SE มีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SSR จึงทำให้เมมเบรน BBCN-SE มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนมากกว่าเมมเบรน BBCN-SSR ซึ่งไม่พบการรั่วไหลของแก๊สไนโตรเจนในระหว่างการทดสอบ และเมมเบรน BBCN-SE มีเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจนสูง อย่างไรก็ตามเมื่อนำเมมเบรน BBCN-SE ไปทดสอบประสิทธิภาพของออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน พบว่าเมมเบรน BBCN-SE มีเสถียรภาพต่อออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนต่ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าเมมเบรน BBCN-SE มีศักยภาพสำหรับการประยุกต์ใช้ในกระบวนการแยกออกซิเจนออกจากอากาศ และการสังเคราะห์ด้วยวิธี SE สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเพอร์อฟสไกต์ได้เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธี SSR แบบดั้งเดิม โดยสามารถสรุปแยกแต่ละส่วนการทดลองดังนี้

##### 5.1.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของเพอร์อฟสไกต์ BBCN

เพอร์อฟสไกต์ BBCN ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SSR และ SE แสดงเฟสเดียวหลังการอัดเป็นเมมเบรนและการอบที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และ 1140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยการสังเคราะห์ทั้งสองวิธีให้เพอร์อฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ และยังพบว่าเมมเบรน BBCN-SSR มีลักษณะของรูพรุนขนาดใหญ่ แต่ในขณะที่ BBCN-SE ไม่มีรูพรุนซึ่งเกิดจากผง BBCN-SE ที่นำมาอัดเมมเบรนมีขนาดอนุภาคของสารเล็กกว่าผง BBCN-SSR จึงส่งผลให้เมมเบรน BBCN-SE มีค่าร้อยละการหดตัวและความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าเมมเบรน BBCN-SSR โดยเมมเบรน BBCN-SE และเมมเบรน BBCN-SSR มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดเท่ากับ ร้อยละ 85.60 และ 77.24 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิการอบที่ 1140 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกัน ดังนั้นจึงได้เลือกเมมเบรนที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงไปทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจน

### 5.1.2 การทดสอบการซึมผ่านของออกซิเจนของเมมเบรน BBCN

เมมเบรน BBCN-SE มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนมากกว่าเมมเบรน BBCN-SSR นอกจากนี้ยังพบการรั่วไหลของไนโตรเจนจากเมมเบรน BBCN-SSR ระหว่างการทดสอบ เนื่องจากความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเมมเบรน BBCN-SSR มีค่าน้อยกว่าค่าที่เหมาะสมและเมมเบรนมีรูพรุนจึงทำให้อากาศบางส่วนไหลผ่านได้โดยตรง ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงได้เลือกใช้เฉพาะเมมเบรน BBCN-SE ไปทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการซึมผ่านของออกซิเจน โดยพบว่าอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาของเมมเบรนลดลง อุณหภูมิการทดสอบเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของฮีเลียมเพิ่มขึ้นและการเคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF นอกจากนี้เมมเบรน BBCN-SE ยังมีเสถียรภาพต่อการซึมผ่านของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ไม่ต่ำกว่า 80 ชั่วโมง

### 5.1.3 การทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN

เมมเบรน BBCN-SE ที่เคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SCF สามารถเพิ่มประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนได้มากกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีร้อยละการเปลี่ยนมีเทนและอัตราส่วนของการคัดเลือกไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งค่าดังกล่าว มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และเมมเบรน BBCN-SE มีเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยหลังการทดสอบได้ตรวจพบปริมาณของคาร์บอนบนผิวของเมมเบรน แสดงว่าเกิดการตกสะสมของคาร์บอนในระหว่างการทดสอบ และยังพบว่าเมื่อใช้เวลาในการทดสอบเพิ่มขึ้นก็จะทำให้เกิดการตกสะสมของคาร์บอนเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นเมมเบรน BBCN-SE จึงมีเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนต่ำ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ปรับปรุงประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนของเมมเบรน BBCN โดยการปรับอัตราการไหลของอากาศและมีเทนเพิ่มขึ้น และเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันบนผิวของเมมเบรน

## รายการอ้างอิง

- [1] Sunarso, J., et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. Journal of Membrane Science 320(1–2) (2008): 13–41.
- [2] Hashim, S.S., Mohamed, A.R., and Bhatia, S. Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15(2) (2011): 1284–1293.
- [3] Trofimenko, N. and Ullmann, H. Transition metal doped lanthanum gallates. Solid State Ionics 118(3–4) (1999): 215–227.
- [4] West, A.R. Basic solid state chemistry, 2nd ed. Singapore: Wiley, 1999.
- [5] Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering, 2nd ed. New York: Marcel dekker inc, 2000.
- [6] Sintering [Online]. Available from: [http://www.slideshare.net/e\\_gulfam/sintering-3353844?next\\_slideshow=1](http://www.slideshare.net/e_gulfam/sintering-3353844?next_slideshow=1)  
[2016, June 2]
- [7] ยืนยงชัยวัฒน์, จ., อธิฮารา, ท., จรสโรจน์กุล, ส., และ สุขภิรมย์, น. การพัฒนาวัสดุสำหรับขั้วแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเพื่อเป็นทางเลือก. รายงานการวิจัยมหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา, 2555.
- [8] สรรวานิช, ม. สมบัติทางกายภาพและความเข้ากันได้เชิงเคมีของแลนทานัมสตรอนเทียมโคบอลต์ออกไซด์กับอิทเทรียมสทอปไอซ์เซอร์โคเนียสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง. วิทยานิพนธ์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [9] Zhao, F., Peng, R., and Xia, C. A  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$ -based electrode with high durability for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Materials Research Bulletin 43(2) (2008): 370–376.
- [10] Shao, Z., Yang, W., Cong, Y., Dong, H., Tong, J., and Xiong, G. Investigation of the permeation behavior and stability of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  oxygen membrane. Journal of Membrane Science 172(1–2) (2000): 177–188.

- [11] Dai, X., Yu, C., Li, R., Wu, Q., Shi, K., and Hao, Z. Effect of calcination temperature and reaction conditions on methane partial oxidation using lanthanum-based perovskite as oxygen donor. Journal of Rare Earths 26(3) (2008): 341–346.
- [12] Sammells, A.F., Schwartz, M., Mackay, R.A., Barton, T.F., and Peterson, D.R. Catalytic membrane reactors for spontaneous synthesis gas production. Catalysis Today 56(1–3) (2000): 325–328.
- [13] ศรีหล่มสัก, ส. เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันเบื้องต้น. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.
- [14] The structure of crystalline solids [Online]. Available from: [http://www.slideshare.net/radhe5559?utm\\_campaign=profiletracking&utm\\_medium=sss&utm\\_source=ssslideview](http://www.slideshare.net/radhe5559?utm_campaign=profiletracking&utm_medium=sss&utm_source=ssslideview) [2016, June 2]
- [15] Miller Index [Online]. Available from: [http://en.wikipedia.org/wiki/Miller\\_index](http://en.wikipedia.org/wiki/Miller_index) [2016, June 3]
- [16] ชนบุญสมบัติ, บ. และ คำมณี, ศ. จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง ประตูลูกโลก ระดับจุลภาค กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2544.
- [17] Scanning Electron Microscope [Online]. Available from: <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm> [2016, June 5]
- [18] Wang, Z., Kathiraser, Y., and Kawi, S. High performance oxygen permeable membranes with Nb-doped  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_{3-d}$  perovskite oxides. Journal of Membrane Science 431 (2013): 180–186.
- [19] Sunarso, J., Motuzas, J., Liu, S., and Costa, J.C.D.d. Bi-doping effects on the structure and oxygen permeation properties of  $\text{BaSc}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-d}$  perovskite membranes. Journal of Membrane Science 361(1–2) (2010): 120–125.
- [20] Wang, Z., Kathiraser, Y., Soh, T., and Kawi, S. Ultra-high oxygen permeable  $\text{BaBiCoNb}$  hollow fiber membranes and their stability under pure  $\text{CH}_4$  atmosphere. Journal of Membrane Science 465 (2014): 151–158.

- [21] Masunaga, T., Izumi, J., and Miura, N. Relationship between oxygen sorption properties and crystal structure of Fe-based oxides with double perovskite composition. Chemical Engineering Science 84 (2012): 108–112.
- [22] Manzoor, A., Afzal, A.M., Umair, M., Ali, A., Rizwan, M., and Yaqoob, M.Z. Synthesis and characterization of Bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) nanoparticles by solution evaporation method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 393 (2015): 269–272.
- [23] Silva, C.R.B., da Conceição, L., Ribeiro, N.F.P., and Souza, M.M.V.M. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts. Catalysis Communications 12(7) (2011): 665–668.
- [24] Sunarso, J., Liu, S., Lin, Y.S., and Diniz da Costa, J.C. Oxygen permeation performance of BaBiO<sub>3-d</sub> ceramic membranes. Journal of Membrane Science 344(1–2) (2009): 281–287.
- [25] Gong, Z. and Hong, L. Integration of air separation and partial oxidation of methane in the La<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> membrane reactor. Journal of Membrane Science 380(1–2) (2011): 81–86.
- [26] Song, S., Zhang, P., Han, M., and Singhal, S.C. Oxygen permeation and partial oxidation of methane reaction in Ba<sub>0.9</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> oxygen permeation membrane. Journal of Membrane Science 415–416 (2012): 654–662.
- [27] Suvokhiaw, S. Improving the oxygen permeability of barium or lanthanum-based perovskite membranes by surface-coating with catalysts. Thesis Department of Chemistry Faculty of Science Chulalongkorn University, 2010.
- [28] Kim, S., Yang, Y.L., Christoffersen, R., and Jacobson, A.J. Determination of oxygen permeation kinetics in a ceramic membrane based on the composition SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>3.25-d</sub>. Solid State Ionics 109(3–4) (1998): 187–196.
- [29] Ma, B. and Balachandran, U. Phase Stability of SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> in Reducing Environments. Materials Research Bulletin 33(2) (1998): 223–236.
- [30] Yin, Q., Kniep, J., and Lin, Y.S. Oxygen sorption and desorption properties of Sr–Co–Fe oxide. Chemical Engineering Science 63(8) (2008): 2211–2218.

- [31] Ishihara, T., Tsuruta, Y., Todaka, T., Nishiguchi, H., and Takita, Y. Fe doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite oxide as an oxygen separating membrane for CH<sub>4</sub> partial oxidation. Solid State Ionics 152–153 (2002): 709–714.
- [32] Zhang, Y., Liu, J., Ding, W., and Lu, X. Performance of an oxygen-permeable membrane reactor for partial oxidation of methane in coke oven gas to syngas. Fuel 90(1) (2011): 324–330.







ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก  
การคำนวณปริมาณสารสำหรับการสังเคราะห์

ตารางที่ ก.1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นและมวลอะตอมของธาตุ

สารเคมี	ธาตุ	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	มวลอะตอม (กรัมต่อโมล)
BaCO <sub>3</sub>	Ba	197.37	137.33
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi	465.96	208.98
CoO	Co	74.93	58.93
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb	265.81	92.91
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba	261.34	137.33
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Bi	485.07	208.98
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Co	219.03	58.93

การสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ BBCN

การเตรียม BaBi<sub>0.05</sub>Co<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.15</sub>O<sub>3-d</sub> (BBCN) จำนวน 1 กรัม มวลโมเลกุลของ BBCN เท่ากับ 244.858 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}
 \text{นั่นคือ BBCN } 244.858 \text{ กรัม} &= 1 \text{ โมล} \\
 \text{ถ้า BBCN } 1 \text{ กรัม} &= 1 \text{ กรัม} / 244.858 \text{ กรัมต่อโมล} \\
 &= 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล}
 \end{aligned}$$

จากนั้นนำจำนวนโมลของสารที่ต้องการไปคำนวณหาปริมาณของสารตั้งต้น ดังนี้

### 1. การสังเคราะห์ BBCN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

คำนวณปริมาณ  $\text{BaCO}_3$

$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Ba } 1.0 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 1.0 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} \\
 \text{BaCO}_3 & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 197.37 \text{ กรัม} \\
 \text{BaCO}_3 & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 197.37 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง BaCO}_3 & & = & \quad 0.8060 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

คำนวณปริมาณ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Bi } 0.05 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 0.05 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 2.0420 \times 10^{-4} \text{ โมล} \\
 \text{Bi}_2\text{O}_3 & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 465.96 \text{ กรัม} \\
 \text{Bi}_2\text{O}_3 & \quad 2.0420 \times 10^{-4} \text{ โมล} & = & \quad 2.0420 \times 10^{-4} \times 465.96 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง Bi}_2\text{O}_3 & & = & \quad 0.0952 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

คำนวณปริมาณ  $\text{CoO}$

$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Co } 0.8 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 0.8 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 3.2671 \times 10^{-3} \text{ โมล} \\
 \text{CoO} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 74.93 \text{ กรัม} \\
 \text{CoO} & \quad 3.2671 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 3.2671 \times 10^{-3} \times 74.93 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง CoO} & & = & \quad 0.2448 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

คำนวณปริมาณ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Nb } 0.15 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 0.15 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 7.2585 \times 10^{-4} \text{ โมล} \\
 \text{Nb}_2\text{O}_5 & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 265.81 \text{ กรัม} \\
 \text{Nb}_2\text{O}_5 & \quad 7.2585 \times 10^{-4} \text{ โมล} & = & \quad 7.2585 \times 10^{-4} \times 265.81/2 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง Nb}_2\text{O}_5 & & = & \quad 0.0965 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

## 2. การสังเคราะห์ BBCN ด้วยวิธีการระเหยแห้ง

คำนวณปริมาณ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Ba } 1.0 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 1.0 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} \\
 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 261.34 \text{ กรัม} \\
 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 261.34 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง } \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 & & = & \quad 1.0673 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

คำนวณปริมาณ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Bi } 0.05 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 0.05 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 2.0420 \times 10^{-4} \text{ โมล} \\
 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 485.07 \text{ กรัม} \\
 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & \quad 2.0420 \times 10^{-4} \text{ โมล} & = & \quad 2.0420 \times 10^{-4} \times 485.07 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & & = & \quad 0.0990 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

คำนวณปริมาณ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Co } 0.8 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 0.8 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 3.2671 \times 10^{-3} \text{ โมล} \\
 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 291.03 \text{ กรัม} \\
 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \quad 3.2671 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 3.2671 \times 10^{-3} \times 291.03 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & & = & \quad 0.9508 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

คำนวณปริมาณ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

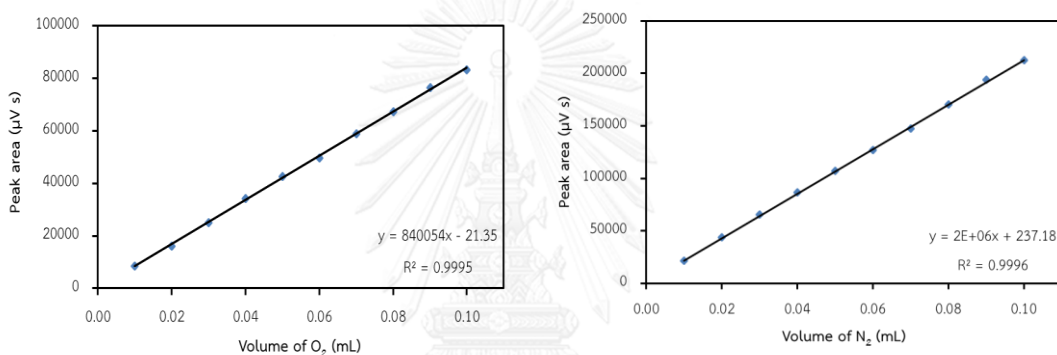
$$\begin{aligned}
 \text{BBCN} & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad \text{Nb } 0.15 \text{ โมล} \\
 \text{BBCN} & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \text{ โมล} & = & \quad 4.0839 \times 10^{-3} \times 0.15 \text{ โมล} \\
 & & = & \quad 7.2585 \times 10^{-4} \text{ โมล} \\
 \text{Nb}_2\text{O}_5 & \quad 1 \quad \text{โมล} & = & \quad 265.81 \text{ กรัม} \\
 \text{Nb}_2\text{O}_5 & \quad 7.2585 \times 10^{-4} \text{ โมล} & = & \quad 7.2585 \times 10^{-4} \times 265.81/2 \text{ กรัม} \\
 \text{ดังนั้นต้องชั่ง } \text{Nb}_2\text{O}_5 & & = & \quad 0.0965 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

**ภาคผนวก ข**  
**การคำนวณพีคส์การซึมผ่านออกซิเจน**

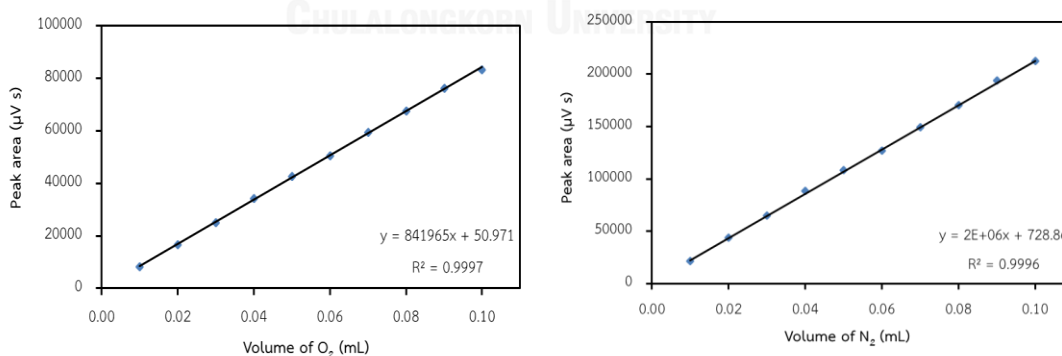
**1. การสร้างกราฟการเทียบมาตรฐานสำหรับการซึมผ่านของออกซิเจน**

สร้างกราฟการเทียบมาตรฐานของออกซิเจนและไนโตรเจน ในช่วงเดือนกรกฎาคมถึงเดือนธันวาคม พ.ศ.2558 ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อใช้สำหรับคำนวณค่าพีคส์การซึมผ่านของออกซิเจน

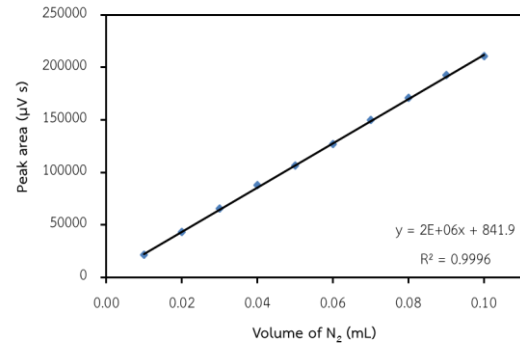
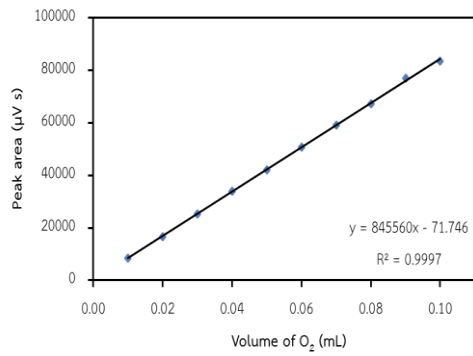
**เดือนกรกฎาคม พ.ศ.2558**



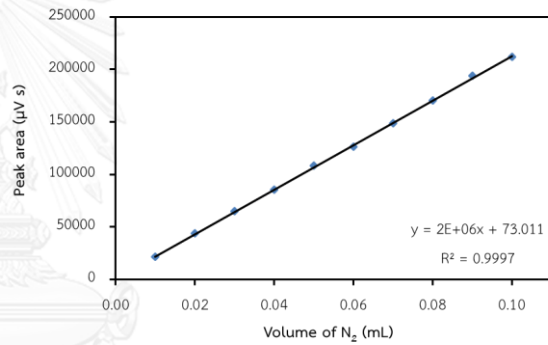
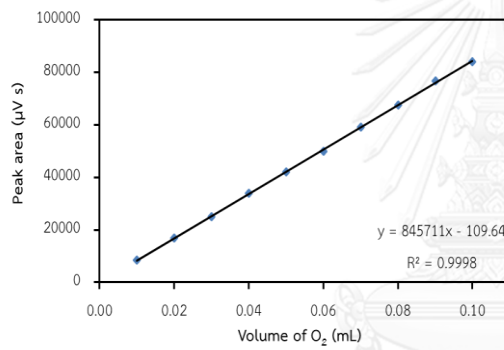
**เดือนสิงหาคม พ.ศ.2558**



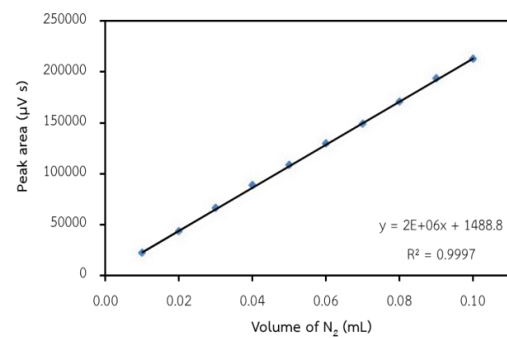
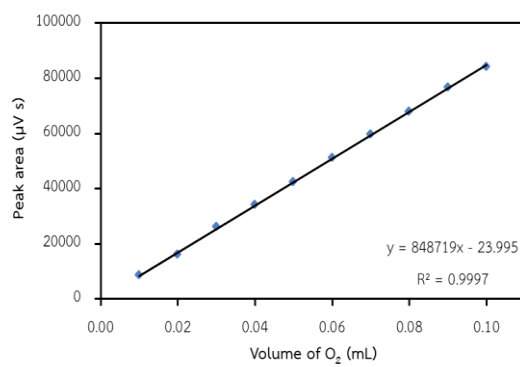
## เดือนกันยายน พ.ศ.2558



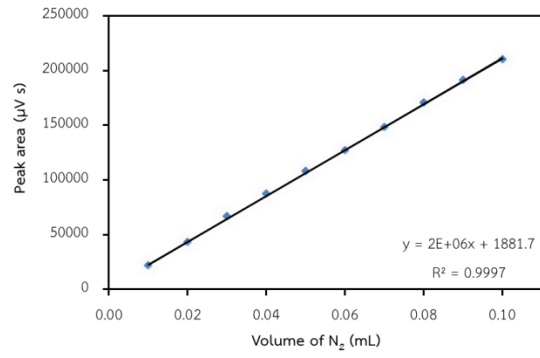
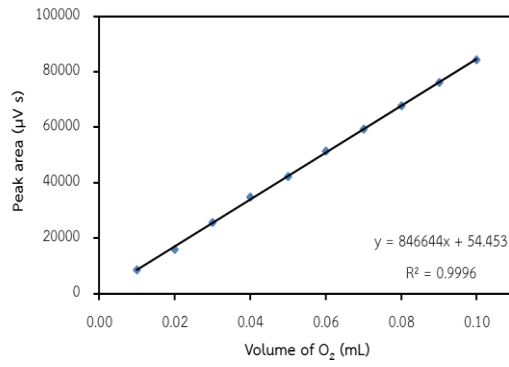
## เดือนตุลาคม พ.ศ.2558



## เดือนพฤศจิกายน พ.ศ.2558



## เดือนธันวาคม พ.ศ.2558



## 2. การคำนวณฟลักซ์การซึมผ่านออกซิเจน

ทดสอบการซึมผ่านออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่มีความหนา 1.3 มิลลิเมตร ทดสอบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ปรากฏพื้นที่ใต้กราฟของออกซิเจน เท่ากับ 43,230.84 ไมโครโวลต์ วินาที และไม่พบไนโตรเจนในระหว่างการทดสอบ ซึ่งวัดอัตราการไหลของแก๊สผลิตภัณฑ์ได้เท่ากับ 53.00 มิลลิลิตรต่อนาที โดยเมมเบรนมีพื้นที่ผิวสัมผัสแก๊ส เท่ากับ 1.32 ตารางเซนติเมตร สามารถคำนวณค่าฟลักซ์การซึมผ่านออกซิเจนจากสมการเชิงเส้นของกราฟการเทียบมาตรฐานของออกซิเจนและไนโตรเจน ดังต่อไปนี้

### ตัวอย่าง

$$\begin{aligned} \text{สมการเชิงเส้นของออกซิเจน} \quad y &= 840054x - 21.35 \\ \text{เมื่อ} \quad y &= 43,230.84 \text{ ไมโครโวลต์ วินาที} \\ x &= 0.0515 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

เนื่องจากปริมาณของ Sample loop คือ 1 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของออกซิเจนจึงเท่ากับ 0.0515 มิลลิลิตรต่อนาที

$$\begin{aligned} \text{สมการเชิงเส้นของไนโตรเจน} \quad y &= 2E+06x + 237.16 \\ \text{เมื่อ} \quad y &= 0 \text{ ไมโครโวลต์ วินาที} \\ x &= 0 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

เนื่องจากปริมาณของ Sample loop คือ 1 มิลลิลิตร ความเข้มข้นไนโตรเจนจึงเท่ากับ 0 มิลลิลิตรต่อนาที

### สูตรการคำนวณ

$$\begin{aligned} J_{O_2} &= \left[ C_{O_2} - C_{N_2} \times \frac{0.21}{0.79} \right] \times \frac{F}{S} \\ \text{เมื่อแทนค่าในสมการ จะได้} \\ J_{O_2} &= \left[ 0.0515 - 0.00 \times \frac{0.21}{0.79} \right] \times \frac{53.00}{1.32} \\ &= 2.07 \text{ มิลลิลิตรต่อนาทีตารางเซนติเมตร} \end{aligned}$$

ดังนั้น ค่าฟลักซ์การซึมผ่านออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE ที่มีความหนา 1.3 มิลลิเมตร เท่ากับ 2.07 มิลลิลิตรต่อนาทีตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส



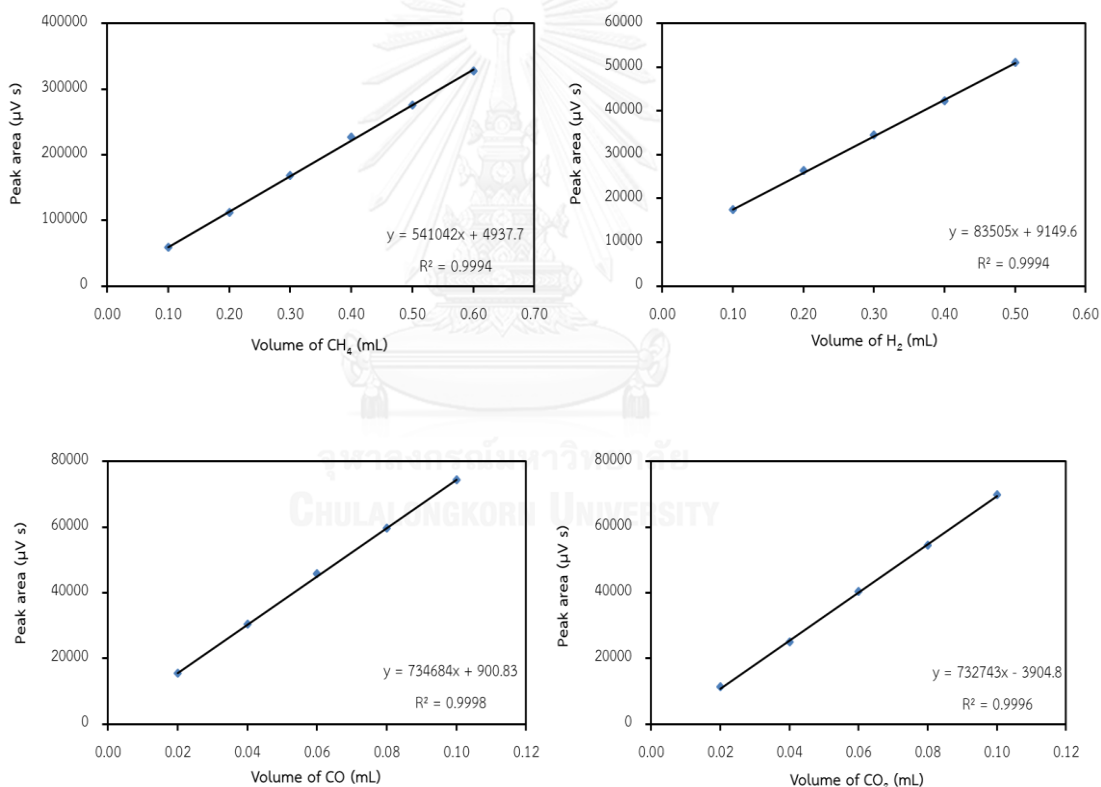
## ภาคผนวก ค

## การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนมีเทน

## ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

## 1. การสร้างกราฟการเทียบมาตรฐานสำหรับการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

สร้างกราฟการเทียบมาตรฐานของมีเทน ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ในเดือนมกราคม พ.ศ.2559 ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อใช้สำหรับคำนวณร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์



## 2. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์

ทดสอบประสิทธิภาพออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนด้วยเมมเบรน BBCN-SE ที่มีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ปรากฏพื้นที่ได้กราฟก่อนและหลังของมีเทน ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 416,906.60, 242,596.98, 19,028.09, 76,590.41 และ 13,545.85 ไมโครโวลต์ วินาที ตามลำดับ ซึ่งวัดอัตราการไหลของแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ เท่ากับ 53.13 มิลลิลิตรต่อนาที โดยเมมเบรนมีพื้นที่ผิวสัมผัสแก๊ส เท่ากับ 1.32 ตารางเซนติเมตร สามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนมีเทน ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ จากสมการเชิงเส้นของกราฟการเทียบมาตรฐานของมีเทน ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ดังต่อไปนี้

### ตัวอย่าง

สมการเชิงเส้นของมีเทน	$y$	$= 541042x + 4937.7$
เมื่อพื้นที่ได้กราฟของมีเทนขาเข้า,	$y$	$= 416,906.60$ ไมโครโวลต์ วินาที
	$x$	$= 0.7614$ มิลลิลิตร
ความเข้มข้นของมีเทนขาเข้า		$= 0.7614/1 = 0.7614$ มิลลิลิตรต่อมิลลิลิตร
เนื่องจากอัตราการไหลของแก๊สขาเข้าทั้งหมด		$= 50.46$ มิลลิลิตรต่อนาที
อัตราการไหลของมีเทนขาเข้า, $[CH_4]_{in}$		$= 0.7614 \times 50.46$
		$= 38.42$ มิลลิลิตรต่อนาที
เมื่อพื้นที่ได้กราฟของมีเทนขาออก,	$y$	$= 242,596.98$ ไมโครโวลต์ วินาที
	$x$	$= 0.4393$ มิลลิลิตร
ความเข้มข้นของมีเทนขาออก		$= 0.4393/1 = 0.4393$ มิลลิลิตรต่อมิลลิลิตร
เนื่องจากอัตราการไหลของแก๊สขาออกทั้งหมด		$= 53.13$ มิลลิลิตรต่อนาที
อัตราการไหลของมีเทนขาออก, $[CH_4]_{out}$		$= 0.4393 \times 53.13$
		$= 23.34$ มิลลิลิตรต่อนาที
สมการเชิงเส้นของไฮโดรเจน	$y$	$= 83505x + 9149.6$
เมื่อพื้นที่ได้กราฟของไฮโดรเจน,	$y$	$= 19,028.09$ ไมโครโวลต์ วินาที
	$x$	$= 0.1183$ มิลลิลิตร
ความเข้มข้นของไฮโดรเจน		$= 0.1183/1 = 0.1183$ มิลลิลิตรต่อมิลลิลิตร
อัตราการไหลของไฮโดรเจน, $[H_2]_{out}$		$= 0.1183 \times 53.13$
		$= 6.28$ มิลลิลิตรต่อนาที

$$\begin{aligned}
 \text{สมการเชิงเส้นของคาร์บอนมอนอกไซด์} \quad y &= 734684x + 900.83 \\
 \text{เมื่อพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนมอนอกไซด์, } y &= 76,590.41 \text{ ไมโครโวลต์ วินาที} \\
 x &= 0.1030 \text{ มิลลิลิตร} \\
 \text{ความเข้มข้นของไฮโดรเจน} &= 0.1030/1 = 0.1030 \text{ มิลลิลิตรต่อมิลลิลิตร} \\
 \text{อัตราการไหลของคาร์บอนมอนอกไซด์, } [\text{CO}]_{\text{out}} &= 0.1030 \times 53.13 \\
 &= 5.47 \text{ มิลลิลิตรต่อนาที}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{สมการเชิงเส้นของคาร์บอนไดออกไซด์} \quad y &= 732743x - 3904.8 \\
 \text{เมื่อพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์, } y &= 13,545.85 \text{ ไมโครโวลต์ วินาที} \\
 x &= 0.0238 \text{ มิลลิลิตร} \\
 \text{ความเข้มข้นของไฮโดรเจน} &= 0.0238/1 = 0.0238 \text{ มิลลิลิตรต่อมิลลิลิตร} \\
 \text{อัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์, } [\text{CO}_2]_{\text{out}} &= 0.0238 \times 53.13 \\
 &= 1.26 \text{ มิลลิลิตรต่อนาที}
 \end{aligned}$$

### สูตรการคำนวณ

$$\begin{aligned}
 \text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} &= ([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})/[\text{CH}_4]_{\text{in}} \times 100 \\
 \text{H}_2 \text{ selectivity (\%)} &= \frac{1}{2} [\text{H}_2]_{\text{out}}/([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}) \times 100 \\
 \text{CO selectivity (\%)} &= [\text{CO}]_{\text{out}}/([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}) \times 100 \\
 \text{CO}_2 \text{ selectivity (\%)} &= [\text{CO}_2]_{\text{out}}/([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}) \times 100 \\
 \text{Jo}_2 &= ([\text{CO}_2] + \frac{1}{2}[\text{CO}])/(S \times L) \\
 \text{H}_2 : \text{CO} &= [\text{H}_2]_{\text{out}}/[\text{CO}]_{\text{out}} \\
 \text{Carbon} &= ([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}} - [\text{CO}]_{\text{out}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}})/[\text{CH}_4]_{\text{in}} \times 100
 \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่าในสมการ จะได้

$$\begin{aligned}
 \text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} &= (38.42 - 23.34)/38.42 \times 100 \\
 &= 39.25
 \end{aligned}$$

ดังนั้น ร้อยละการเปลี่ยนมีเทนของเมมเบรน BBCN-SE เท่ากับ ร้อยละ 39.25 ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ selectivity (\%)} &= \frac{1}{2}(6.28)/(38.42 - 23.34) \times 100 \\ &= 20.82 \end{aligned}$$

ดังนั้น ร้อยละการคัดเลือกไฮโดรเจนของเมมเบรน BBCN-SE เท่ากับ ร้อยละ 20.82 ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

$$\begin{aligned} \text{CO selectivity (\%)} &= \frac{5.47}{38.42 - 23.34} \times 100 \\ &= 36.28 \end{aligned}$$

ดังนั้น ร้อยละการคัดเลือกคาร์บอนมอนอกไซด์ของเมมเบรน BBCN-SE เท่ากับ ร้อยละ 36.28 ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ selectivity (\%)} &= \frac{1.26}{38.42 - 23.34} \times 100 \\ &= 8.37 \end{aligned}$$

ดังนั้น ร้อยละการคัดเลือกคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรน BBCN-SE เท่ากับ ร้อยละ 8.37 ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

$$\begin{aligned} \text{Jo}_2 &= \frac{(1.26 + \frac{1}{2} \times 5.47)}{(1.32 \times 0.5)} \\ &= 6.06 \end{aligned}$$

ดังนั้น พลั๊กซ์การซึมผ่านออกซิเจนของเมมเบรน BBCN-SE เท่ากับ 6.06 มิลลิเมตรต่อวินาที ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

$$\begin{aligned} \text{H}_2 : \text{CO} &= \frac{6.28}{5.47} \\ &= 1.15 \end{aligned}$$

ดังนั้น BBCN-SE มีอัตราส่วนของการคัดเลือก H<sub>2</sub> ต่อ CO เท่ากับ 1.15 ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

$$\begin{aligned} \text{Carbon} &= \frac{(38.42 - 23.34 - 5.47 - 1.26)}{38.42} \times 100 \\ &= 21.73 \end{aligned}$$

ดังนั้น ร้อยละคาร์บอนของเมมเบรน BBCN-SE เท่ากับ ร้อยละ 21.73 ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวเดือนเพ็ญ สีนมัน เกิดวันที่ 3 มกราคม พ.ศ.2531 ที่จังหวัดชัยภูมิ สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา ในปีการศึกษา 2552 ปัจจุบันทำงานในตำแหน่งเจ้าหน้าที่บริหารงานทั่วไป สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2555

การประชุมทางวิชาการ

9–11 February 2016

Poster presentation “Comparative study of different synthesis methods of  $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-d}$  perovskites towards their oxygen permeation application” The Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2016), BITEC, Bangkok, Thailand.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY