

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยบูรพา
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2551

หัวข้อโครงการวิจัย
การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์
The development of catalysts for PEM fuel cell in commercial level

โดย

ผศ.ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

๑๙๑๒๓/๔๖
24 ธ.ค. 2552
26 4555

พิมพ์บริการ
19 ธ.ค. 2553

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะ โนเบลบนตัวรองรับออกมินาที่ถูก โปรโมทด้วยซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ เพื่อนำไปใช้กับปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษาคูสมบัติของตัวรองรับที่ได้ ซึ่งปัจจัยที่ต้องการศึกษาคือปริมาณสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์บนออกมินาออกไซด์ วิธีการเตรียมตัวรองรับ และชนิดของโลหะที่อิมเพรคลงบนตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาตามสภาวะดังกล่าวจะถูกนำไปทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวรองรับเป็นโลหะ-ออกไซด์ผสมที่สัดส่วนออกมินาร้อยละ 60 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 เซอร์โคเนียมออกไซด์ ร้อยละ 8 สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำสุด 170 องศาเซลเซียส สัดส่วนดังกล่าวถูกใช้เป็นสัดส่วนของตัวรองรับ เพื่อใช้ทดสอบวิธีการเตรียมตัวรองรับที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วย วิธีโซลเจล วิธีโซลเจลขั้นตอนเดียว วิธีตกตะกอนร่วม วิธีอิมเพรคเนชัน และวิธีผสมโลหะออกไซด์โดยตรง จากการวิเคราะห์พบว่าวิธีการเตรียมตัวรองรับที่ต่างกันจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่แตกต่างกัน โดยวิธีโซลเจลขั้นตอนเดียวจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด ซึ่งมีค่าประมาณ 195 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้สารตัวอย่างจะถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ในการวิเคราะห์นี้พบว่าวิธีการเตรียมจะส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมโดยวิธีโซลเจล โซลเจล-ขั้นตอนเดียว และวิธีตกตะกอนร่วม ให้โครงสร้างสารประกอบซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ส่วนวิธีอิมเพรคเนชัน และวิธีผสมสารประกอบออกไซด์ให้โครงสร้างซีเรียมออกไซด์กับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (CeO_2 และ ZrO_2) โดยที่วิธีโซลเจลขั้นตอนเดียวให้ขนาดผลึกเล็กที่สุด ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 6.3 นาโนเมตร จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทั้งหมดถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล วิธีตกตะกอนร่วม และวิธีอิมเพรคเนชัน ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส ในส่วนการศึกษานิดโลหะที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งทำการศึกษาลโลหะ 3 ชนิด ประกอบด้วย รูทีเนียม แพลทินัมและแพลเลเดียม จากการทดลองพบว่า โลหะรูที

เนียม สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำสุดคือ 150 องศาเซลเซียส ขณะที่โลหะแพลทินัม และโลหะแพลเลเดียม สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และ 190 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ถูกนำไปทดสอบความว่องไวในปฏิกิริยาการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียออกไซด์และเซอร์โคเนียออกไซด์ เร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงทำให้ไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้หมด และออกซิเจนถูกใช้ไปกับปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันจึงทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อย

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน, เซอร์โคเนียออกไซด์, ซีเรียออกไซด์, อลูมินา, สัดส่วนซีเรียออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียออกไซด์, ชนิดของโลหะ, ปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

Abstract

The current work is devoted to the study of noble metals over promoted alumina for CO oxidation reaction. An objective of this work is to investigate the parameters affecting physical properties of mixed oxide supports including cerium oxide, zirconium oxide and aluminium oxide. These parameters were the weight ratio of cerium oxide to zirconium oxide, preparation methods and types of noble metals. All supports with different weight ratios of cerium oxide to zirconium oxide were separately impregnated with 1% Pt loading and tested their activities to CO oxidation. The results showed that the catalyst contained 32%CeO₂, 8%ZrO₂ and 59%Al₂O₃ in the support showed the best performance to CO oxidation. CO completely converted to CO₂ at 170°C. Then, the preparation methods were studied with this composition of supports. The results showed that support prepared by single step sol gel offered the highest specific surface area of 195 m²/g, while supports prepared by impregnation offered the lowest specific surface of 89.8 m²/g. XRD was used to determine crystalline size and structure of oxide in the supports. The results showed that supports prepared by single step sol gel and sol-gel methods obtained Ce₂Zr₂O₇, while supports prepared by other methods obtained CeO₂ and ZrO₂. It was also found that crystallize sizes of particle affected specific surface areas of the supports. A support prepared by single step sol gel had the smallest crystalline size. Therefore, it has the highest specific surface area. Furthermore, all supports were impregnated with 1%Pt loading and were tested their activities to CO oxidation. The results showed that catalysts whose supports prepared by co-precipitation, sol-gel and impregnation performed quite similar activities to CO oxidation. Moreover, types of noble metals were studied. The results showed that Ru provided the highest activity to CO oxidation comparing to Pt and Pd. Catalyst containing 1%Ru completely converted CO to CO₂ at 150°C while catalysts containing 1%Pt and 1%Pd completely converted CO to CO₂ at 170°C and 190°C, respectively. Pt over promoted alumina support seemed to be active to the reaction at low temperatures. However at temperatures above 120°C, Ru was more active to the reaction than Pt. Then, at temperatures above 150°C, both metals showed the similar activity to CO oxidation. Further investigation was conducted to selective CO oxidation in the presence of excess H₂. The

results showed that although the presence of ZrO_2 in the support increased the CO oxidation in the H_2 -free stream, the catalyst was not active to CO oxidation but active to H_2 oxidation.

Key word: CO oxidation, Zirconium oxide, Cerium oxide, selective CO oxidation, Pt, Pd, Ru

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยบูรพา ประเภท
ทุนอุดหนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2551 ภายใต้หัวข้อเรื่อง “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้
กับเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์” ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ.ที่นี้ นอกจากนี้อุปกรณ์
และครุภัณฑ์บางชิ้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย จึง
ขอขอบคุณมา ณ.ที่นี้ด้วย

นอกจากนี้คณะผู้วิจัยขอขอบคุณนิสิตระดับปริญญาตรี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความช่วยเหลือในการเก็บข้อมูลในงานวิจัย ดังนี้ นางสาว
ปัทมา ภูมรินทร์, นายอรรถเดช ศรีขวา, นางสาวอรอนงค์ จุลพันธ์, นายประธาน กิตติศักดิ์มนตรี,
นาย ภูวิชญ์ ครัวัมพัทธ์, นายมณฑิร ลาภอนันต์, นางสาวอังกรรัตน์ มัชฌิมา และ นายสมพงษ์วิทย์
เหลือทองอ่อน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ซ
สารบัญรูป	ณ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์	8
1.3 ขอบเขต	8
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9
บทที่ 2 ทฤษฎี	
2.1 ทฤษฎี	10
2.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา	10
2.1.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.1.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	18
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	26
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมี	31

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	32
3.3 วิธีการทดลอง	33
3.4 ขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)	36
บทที่ 4 ผลการทดลอง และการอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 คุณสมบัติของตัวรองรับ	38
4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ	38
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกของตัวรองรับ	43
4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	52
4.2.1 ผลกระทบของลำดับการใส่ซีเรียม และเซอร์โคเนียมต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	53
4.2.2 ผลกระทบของปริมาณซีเรียม และเซอร์โคเนียมที่อยู่ในตัวรองรับต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	54
4.2.3 ผลกระทบของชนิดโลหะต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	57
4.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	59
4.3.1 ผลกระทบการเติมอลูมินาบนตัวรองรับต่อการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ	59
4.3.2 ผลกระทบของปริมาณแพลทินัมบนตัวรองรับต่อการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ	61
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงาน	67
บรรณานุกรม	70

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์	12
2.2 ตัวอย่างของตัวโปรโมเตอร์ในกระบวนการที่สำคัญๆ	14
2.3 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น	16
4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่มีลำดับการใส่ซีเรียมที่ต่างกัน	39
4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่มีสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อ เซอร์โคเนียมออกไซด์ต่างๆ	40
4.3 ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีการต่างๆ	42
4.4 ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่อิมเพกด้วยโลหะต่างชนิด	43

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 งานที่มีการนำเอาระบบฟูลเซลล์มาประยุกต์ใช้	2
1.2 การทำงานของระบบฟูลเซลล์	2
1.3 การผลิตก๊าซ H_2 จากเชื้อเพลิงอื่นๆและนำก๊าซ H_2 ที่ได้ไปใช้กับระบบฟูลเซลล์	4
1.4 ประสิทธิภาพของฟูลเซลล์เมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มี CO ในปริมาณต่างๆ	5
2.1 แสดงการดูดซับแบบ BET	19
2.2 องค์ประกอบภายในของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ	23
2.3 โครมาโทแกรมแสดง Retention Time ขององค์ประกอบ A, B และ C	25
2.4 ส่วนประกอบของเครื่องมือทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	26
3.1 เครื่อง Tubular micro reactor ต่อกับ เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC)	37
4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ของแข็งถูกเตรียมโดย วิธีโซลเจลที่มีลำดับการเติมสารประกอบซีเรียมที่ต่างกันเทียบกับซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ มาตรฐาน	44
4.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ เตรียมโดยวิธีโซลเจล ก) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80:20 ข) ซีเรียม-ออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60:40 ค) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 40:60 และ ง) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20:80	45
4.3 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ เตรียมโดยวิธีโซลเจลขั้นตอนเดียว เทียบกับซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ มาตรฐาน	47
4.4 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่	48

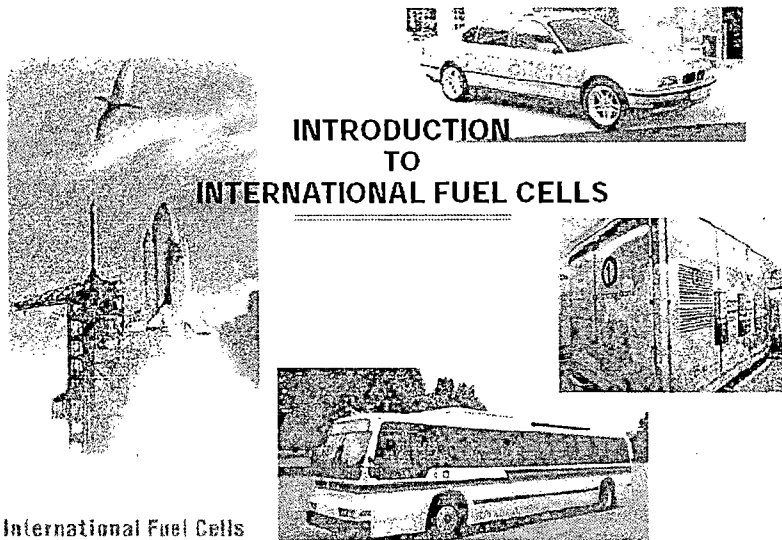
เตรียมโดยวิธีอิมเพรคเนชัน เทียบกับซีเรียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์มาตรฐาน	
4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม เทียบกับซีเรียมออกไซด์มาตรฐาน	49
4.6 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง เทียบกับซีเรียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์มาตรฐาน	50
4.7 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล เทียบกับซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์	51
4.8 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล โดยศึกษาลำดับการเติมสาร โปร โมท	53
4.9 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ต่างๆ	55
4.10 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อิมเพรคด้วยโลหะต่างชนิดกัน	57
4.11 การทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่ไม่มีลูมินาและมีลูมินา โดยปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก	60
(ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	
(ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน	
(ค) ร้อยละค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	
4.12 การทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก	63
โดยปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับ มีค่าร้อยละ 1.0 และ 5.0 โดยน้ำหนัก	
(ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	
(ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน	
(ค) ร้อยละค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	

บทที่ 1

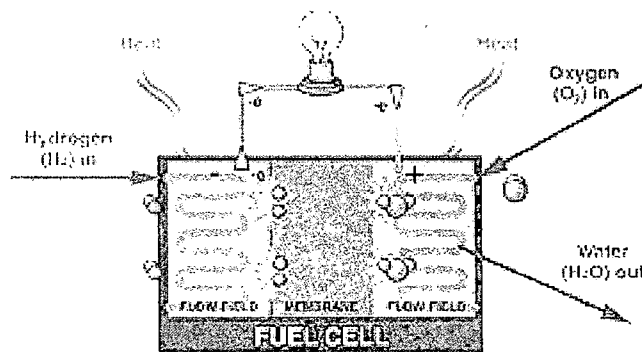
บทนำ

1.1 บทนำ

ปัจจุบันพบว่าประเทศต่างๆ ทั่วโลก รวมถึงประเทศไทยกำลังประสบปัญหาเกี่ยวกับภาวะการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องมาจากการขึ้นราคาน้ำมันดิบในตลาดโลก โดยที่น้ำมันดิบเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญของประเทศไทย โดยมีการนำเข้าประเทศมากกว่า 300 ล้านบาร์เรลต่อปี ซึ่งคิดเป็นมูลค่าทั้งสิ้นมากกว่า 700 ล้านล้านบาทต่อปี ดังนั้นถ้าเราสามารถนำเชื้อเพลิงประเภทอื่น เช่น ก๊าซธรรมชาติ มีเทน เมธานอล และเอทานอล มาใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงได้ ก็จะส่งผลที่ดีต่อเศรษฐกิจของประเทศ โดยในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา ได้มีนักวิจัยกลุ่มหนึ่งได้พยายามใช้วิธีการฟลูเอเลตมาใช้ในการผลิตพลังงานสะอาด โดยนำมาประยุกต์ใช้กับงานต่างๆ ได้แก่ รถยนต์ โรงงานไฟฟ้าขนาดเล็กเพื่อใช้ในบ้านเรือน โรงพยาบาล และอาคารธุรกิจขนาดเล็ก แบตเตอรี่แบบฟลูเอเลตสำหรับโทรศัพท์มือถือ และสำหรับเครื่องคอมพิวเตอร์แบบพกพา เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยใช้เชื้อเพลิงประเภทมีเทน เมธานอล หรือเอทานอล มาทดแทนการใช้น้ำมัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจากฟลูเอเลตคือ พลังงานไฟฟ้า ความร้อน และน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งพบว่าไม่มีสารพิษต่อสิ่งแวดล้อม

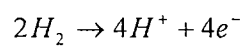


รูปที่ 1.1 งานที่มีการนำเอาระบบฟลูเซลล์มาประยุกต์ใช้

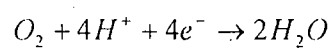


รูปที่ 1.2 การทำงานของระบบฟลูเซลล์

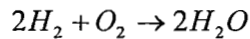
จากรูปที่ 1.2 เห็นว่า ที่แอโนด จะมีปฏิกิริยา



ที่แคโทด จะมีปฏิกิริยา



ปฏิกิริยารวมคือ



ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงฟลูเซลล์ คือน้ำ พลังงานไฟฟ้า และความร้อน ดังนั้นกล่าวได้ว่าวิธีการใช้เซลล์เชื้อเพลิงฟลูเซลล์สามารถเปลี่ยนก๊าซไฮโดรเจนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ได้โดยที่ไม่มีสารที่เป็นพิษต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม เกิดขึ้น จึงถือว่าเป็นเทคโนโลยีสะอาด พลังงานไฟฟ้าที่ได้นี้สามารถนำไปใช้ในการขับเคลื่อนรถยนต์ หรือใช้เป็นพลังงานให้กับเครื่องใช้ไฟฟ้าในบ้านเรือน ต่อไป นอกจากนี้แล้วเรายังพบว่าข้อดีของการนำเซลล์เชื้อเพลิงฟลูเซลล์มาใช้นั้นทำให้เราสามารถลดการใช้เชื้อเพลิงน้ำมันที่มีราคาแพงขึ้นทุกวันให้น้อยลง และใช้ก๊าซธรรมชาติ เมธานอล หรือ เอทานอลที่สามารถผลิตได้เอง มาทดแทน ทำให้สร้างความมั่นคงให้กับเศรษฐกิจของประเทศได้ นอกจากนั้นแล้วข้อดีอื่นๆ ได้แก่ การทำงานของเครื่องยนต์ หรือ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า เกิดที่อุณหภูมิต่ำทำให้ไม่มีก๊าซพิษเกิดขึ้น ไม่มีเขม่า ควนดำ เนื่องจากไม่มีการเผาไหม้ ระบบทำงานเงียบสงบเพราะไม่มีการเคลื่อนที่ของชิ้นส่วนภายใน สามารถลดมลภาวะทางอากาศ และทางเสียงได้ดีด้วย เหตุผลนี้ทำให้ประเทศแถบยุโรปพยายามพัฒนางานวิจัยทางด้านฟลูเซลล์เป็นอย่างมาก โดยให้เงินสนับสนุนประมาณ 70 ล้านดอลลาร์สหรัฐต่อปี ทางประเทศสหรัฐอเมริกา ก็จะหันมาใช้รถยนต์ฟลูเซลล์ เพื่อลดปัญหามลพิษทางอากาศ และลดการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่ราคากำลังสูงขึ้นเรื่อยๆ โดยทางกลุ่ม OPEC ได้ประกาศลดปริมาณการผลิตน้ำมันดิบในปี 2005 ลงอีกเหลือประมาณ 80% ของปริมาณที่ผลิตในปัจจุบัน ดังนั้นทางรัฐบาลสหรัฐอเมริกาก็ให้เงินสนับสนุนงานวิจัยทางด้านฟลูเซลล์สูงถึงปีละประมาณ 50 ล้านดอลลาร์สหรัฐเพื่อแก้ไขปัญหาการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงในอนาคต และในอีก 8 ปีข้างหน้า คือ ประมาณปีค.ศ. 2012 คาดการณ์ว่าประชาชนชาวสหรัฐอเมริกา จะหันมาใช้รถยนต์ฟลูเซลล์ เครื่องผลิตไฟฟ้าในครัวเรือนระบบฟลูเซลล์ (home energy station) รวมถึงเซลล์เบดเตอร์รีแบบฟลูเซลล์สำหรับโทรศัพท์มือถือและคอมพิวเตอร์ด้วย ทางประเทศแคนาดาก็ได้มีการใช้ระบบเซลล์ไฟฟ้าฟลูเซลล์ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าใช้ในครัวเรือนอย่างแพร่หลาย เช่นกัน นั้นหมายความว่าในกลุ่มประเทศที่พัฒนาแล้ว ได้มองเห็นว่าเทคโนโลยีนี้เป็นทางออกหรือทางเลือกที่ดีที่สุด ในการใช้พลังงานทดแทน พลังงานจากน้ำมัน และยังรักษาสภาพแวดล้อมทางอากาศที่เหมาะสมด้วย ดังนั้นจึงเป็นโอกาสที่ดีสำหรับประเทศไทย ที่ควรจะมีการตื่นตัวในงานวิจัยนี้ เพื่อในอนาคตจะได้มีศักยภาพในการแข่งขันหรือเรียนรู้เทคโนโลยีใหม่ที่กำลังจะมีการนำมาใช้ใน

ประเทศ

The diagram illustrates a fuel processing system for a vehicle. At the bottom, four components are shown: a **REFORMER or PARTIAL OXIDIZER**, a **WATER GAS SHIFT REACTOR**, and a **PREFERENTIAL OXIDIZER**. The Reformer or Partial Oxidizer takes in **Gasoline, Diesel, Alcohol, or CNG** and produces **H₂** and **CO**. The Water Gas Shift Reactor takes in **CO** and produces **H₂** and **CO₂**. The Preferential Oxidizer takes in **CO₂** and produces **H₂** and **O₂**. The **H₂** and **O₂** are then used in a **Fuel Processor** to generate **Power**, which is used to run a vehicle.

ขบวนการแสดงในรูปที่ 1.3 เป็นการผลิตก๊าซ H₂ จากเชื้อเพลิงอื่นๆ พบว่าในตอนเริ่มต้นเชื้อเพลิงที่เลือกใช้อาจจะเป็นก๊าซโซลีน น้ำมันดีเซล แอลกอฮอล์ หรือ CNG ก็ได้ จะถูกส่งเข้าระบบ ผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน(Fuel Processor) เป็นการเปลี่ยนเชื้อเพลิงอื่นให้อยู่ในรูปไฮโดรเจนโดยขบวนการรีฟอร์มมิง(Reforming) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนนี้คือก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยต้องการให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณน้อยที่สุดจากปฏิกิริยาปฏิกิริยาเมธานอลด้วยไอน้ำ

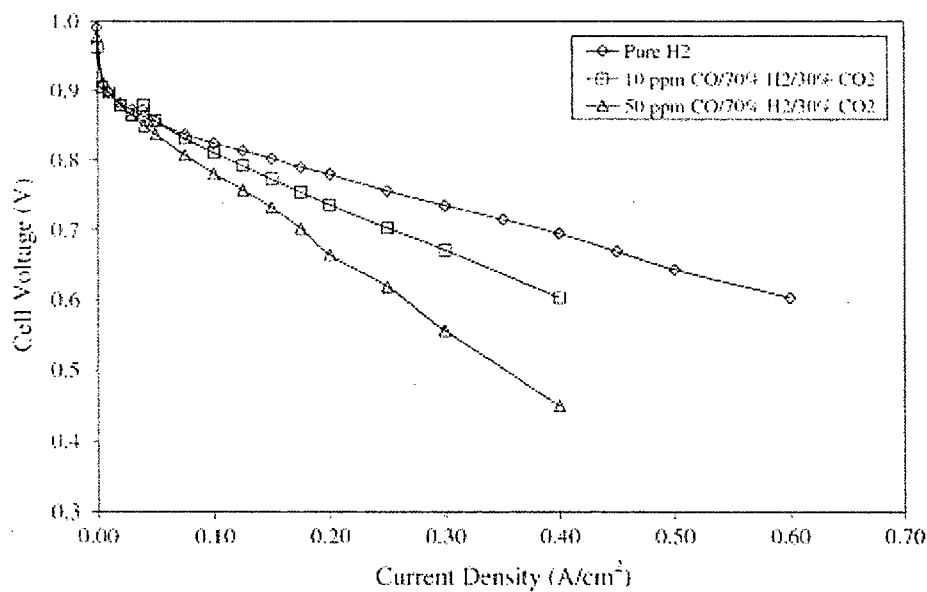
$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$$

พบว่าที่ทางออกของรีฟอร์มเมอร์จะมี CO ผสมอยู่ประมาณ 3-10 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นก๊าซที่ได้จากรีฟอร์มเมอร์เรียกว่า รีฟอร์มก๊าซ จะถูกส่งไปยังระบบ Water Gas Shift เพื่อเปลี่ยน CO ที่เจือปนอยู่ให้เป็น CO₂ และ H₂ ขั้นตอนนี้สำคัญ เพราะจะทำให้ได้เชื้อเพลิง H₂ มากขึ้นตามสมการ

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ นั่นหมายความว่า

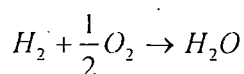
ว่าที่ทางออกของระบบ Water Gas Shift จะยังคงมี CO อยู่ประมาณ 0.5-1.0% ซึ่งความเข้มข้นของ CO ในปริมาณนี้ จะสามารถลดประสิทธิภาพของฟลูเซลล์ได้ จากงานวิจัยพบว่า ที่ความเข้มข้นของ CO ประมาณ 10 ล้านส่วน (10 ppm) ก็สามารถลดประสิทธิภาพของฟลูเซลล์แบบเยื่อเมมเบรนเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ประสิทธิภาพการทำงานของฟลูเซลล์ เมื่อมีการใช้ H_2 บริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 ประสิทธิภาพของฟลูเซลล์ เมื่อใช้เชื้อเพลิงที่มี CO ปะปนอยู่ในปริมาณแตกต่างกัน

ดังนั้น การกำจัด CO ให้มีปริมาณต่ำกว่า 10 ล้านส่วน จึงเป็นขั้นตอนสำคัญที่ต้องทำเพื่อให้ฟลูเซลล์ทำงานอย่างเต็มประสิทธิภาพ โดยวิธีการที่ใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนอยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนนั้น คือขบวนการที่เรียกว่า Preferential Oxidizer ดังแสดงในรูปที่ 3 การกำจัด CO ทำได้โดยการเติมอากาศหรือก๊าซออกซิเจนในปริมาณที่เหมาะสม เพื่อให้

เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ตามสมการเคมีดังนี้ $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ ผลลัพธ์ที่ได้คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งไม่มีผลกระทบต่อการทำงานของฟลูเซลล์ อย่างไรก็ตามก๊าซออกซิเจนที่เติมลงไปนอกจากจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์แล้ว ยังทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซึ่งมีอยู่ในปริมาณมาก (~40-60%) ด้วย โดยปฏิกิริยาเกิดตามสมการดังนี้



ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของเชื้อเพลิง นำไปสู่การลดลงในประสิทธิภาพของตัวฟลูเซลล์ นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาทั้งสองจะแข่งขันกันในสภาวะที่มีออกซิเจน ดังนั้น

เพื่อให้วิธีการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ดำเนินไปอย่างมีประสิทธิภาพ จึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาใช้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคควรมีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน หรือไม่เร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันเลย และให้ช่วงอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีควรอยู่ในช่วง ~80-150 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทำงานของฟลูเชล ดังนั้นจุดมุ่งหมายสูงสุดของงานในส่วนนี้คือ การกำจัดกาซคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งหมดโดยไม่มีการสูญเสียกาซไฮโดรเจนเลย หรือมีการสูญเสียไฮโดรเจนในปริมาณที่น้อยที่สุด หลังจากนั้น กาซผสมที่ไม่มี CO ปะปน หรือมี CO ปะปนในปริมาณที่น้อยกว่า 10 ล้านส่วนจะถูกส่งไปยังฟลูเชล ได้พลังงานไฟฟ้า ความร้อนและน้ำ ซึ่งนำไปใช้กับงานเช่น รถยนต์ หรือคอมพิวเตอร์ เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน คือ แพลทินัม เนื่องจากเป็นโลหะโนเบลที่จะมีความเสถียรมากในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา และยังมีความต้านทานในการเกิดเป็นโลหะออกไซด์เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน แพลทินัมจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้นเมื่ออนุภาคมีการกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับต่างๆ เช่น อลูมินาและซิลิกาเป็นต้น ในปัจจุบันพบว่าการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้มีการศึกษาและพัฒนากันอย่างกว้างขวางแพร่หลายมากขึ้นซึ่งจะขอยกตัวอย่างงานวิจัยดังนี้

งานวิจัยของ Yanhui Xu Xiangqin Lin (2007) ได้ทำการศึกษาด้านขนาดของโลหะแพลทินัม และพบว่า ขนาดของโลหะแพลทินัมจะมีผลต่อการกระจายตัวบนตัวรองรับอลูมินา ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยา และจากงานวิจัยยังพบอีกว่า ถ้าหากโลหะแพลทินัมที่มีขนาดเล็กกว่า 10 นาโนเมตร จะทำให้โลหะแพลทินัมเกิดการกระจายตัวได้ดีทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ดีด้วย โดยปฏิกิริยาที่ในงานวิจัยได้กล่าวถึงคือ เมธานอลออกซิเดชัน (Methanol Oxidation reaction, MOR) และปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxidation Reduction reaction, ROR) นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Ilaria Rosso, Camilla Galletti, Guido Saracco, Edoardo Garrone, and Vito Specchia (2004) ได้ทำการศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ด้วยวิธีการเตรียมแบบอิมเพกเนชัน พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO-Oxidation) ได้สมบูรณ์ และในขณะเดียวกันก็สามารถเลือกเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนในสถานะที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนเป็น 1:1 และพบอีกว่าแพลทินัมสามารถเลือกเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าการใช้โลหะแพลเลเดียมหรือรูทีเนียมอีกด้วย ซึ่งจากงานวิจัยที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าแพลทินัมนั้นเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างยิ่ง นอกจากนี้แพลทินัมแล้วยังมีซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เป็นสารที่นิยมนำมาเป็นสารโปรโมทเพื่อเพิ่ม

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ยกตัวอย่างงานวิจัยของ Anna Holmgren and Bengt Andersson (1999) ได้ทดสอบความสามารถในการกักเก็บก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO_2 และ $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการอิมเพรเกนชัน (Impregnation) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO_2 จะมีซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ช่วยในการกักเก็บก๊าซออกซิเจนแต่มีอัตราการถ่ายโอนออกซิเจนที่ต่ำ ส่วนการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ จะมีการถ่ายโอนก๊าซออกซิเจนที่สูง และจะมีความแข็งแรง และจากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ จะพบว่าช่วยเพิ่มความสามารถในการกักเก็บก๊าซออกซิเจนและความแข็งแรง ซึ่งจะดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO_2 และ $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ดังนั้นการใช้ซีเรียมออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น

พิจารณาการใช้เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) จากงานวิจัยของ Jana Mikulova และ คณะ (2006) ได้ทำการศึกษาการกักเก็บก๊าซออกซิเจน เช่นเดียวกับซีเรียมออกไซด์ โดยใช้วิธีการเตรียมแบบโซลเจล ซึ่งจะเป็นการนำเอาซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) มาโคปลูกบน Praseodymium, Neodymium และ Zirconium พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย Ce-Nd และ Ce-Pr สามารถกักเก็บก๊าซออกซิเจนได้น้อย ไม่ทนความร้อนและไม่แข็งแรง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-Zr จะสามารถกักเก็บก๊าซออกซิเจนได้มาก อีกทั้งยังสามารถทนต่อความร้อนและความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการเพิ่มสารโปรโมท คือ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ไม่เพียงแต่จะเป็นการเพิ่มความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน แต่ยังคงเป็นการเพิ่มความแข็งแรงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความทนทานต่อสภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาพิจารณาการใช้ซีเรียมและเซอร์โคเนียมออกไซด์ จากงานวิจัยของ Matina Thammachart, Vissanu Meeyoo, Thirasak Risksomboon and Somchai Osuwan (2001) ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์โดยใช้วิธีการเตรียมด้วยวิธีโซลเจล พบว่าซีเรียมออกไซด์จะมีคุณสมบัติพิเศษของปฏิกิริยารีดอกซ์ทำให้สามารถกักเก็บก๊าซออกซิเจนได้ดี แต่จะมีข้อเสียคือซีเรียมออกไซด์ไม่ค่อยมีความเสถียรต่ออุณหภูมิ ด้วยเหตุผลนี้เองจึงทำให้รูพรุนภายในผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดน้อยลงจึงทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดน้อยลงลงตามไปด้วยการปรับปรุงให้ดีขึ้นก็คือการโคปลูกเซอร์โคเนียมลงไปเพื่อช่วยเพิ่มความเสถียรของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความทนต่ออุณหภูมิสูง แต่ต้องเพิ่มในสัดส่วนที่เหมาะสม จากการทดลองพบว่าสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้เร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์คือ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ถึงแม้ว่าจะมีงานวิจัยหลายๆชิ้นได้ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียม เซอร์โคเนียม อลูมินาเช่นในงานวิจัยของ Yanhui Xu Xiangqin Lin (2007), Ilaria Rosso, Camilla Galletti, Guido Saracco, Edoardo Garrone, and Vito Specchia (20 04) และ Anna Holmgren and Bengt Andersson (1999) แต่อย่างไรก็ตามปริมาณสัดส่วนซีเรียม เซอร์โคเนียมที่เหมาะสมและวิธีการเตรียมตัว

รอรับยังไม่ได้มีการศึกษาอย่างจริงจัง ดังนั้นการตอบคำถามในส่วนนี้เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้กับปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาการเลือกเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นเรื่องที่น่าสนใจ และ ควรทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้กับปฏิกิริยาดังกล่าว

จากแนวความคิดทั้งหมดที่ได้กล่าวมาข้างต้น จึงนำมาสู่งานวิจัยการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินาที่มีการเพิ่มสาร โปรโมท คือซีเรียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์ในสัดส่วนร้อยละ 40 ค่อน้ำหนักของโลหะออกไซด์ทั้งหมด โดยจะพิจารณาถึงผลกระทบของปริมาณสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ และผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในวิธีต่างๆที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และการเลือกเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่สถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับที่มีสัดส่วนซีเรียมและเซอร์โคเนียมที่เหมาะสมถูกนำมาใช้กับโลหะโนเบลอื่น เพื่อศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาข้างต้น

1.2 วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์หลัก จะเน้นไปที่การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโนเบลเมทัลเพื่อให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในสถานะที่มีไฮโดรเจนในปริมาณมาก และใช้ออกซิเจนในปริมาณน้อยที่สุด เพื่อใช้งานกับระบบฟลูเอลในรถยนต์ โดยมีวัตถุประสงค์ย่อยดังนี้

1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถ/ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ
2. ค้นหา/หาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน แล้วเปรียบเทียบการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานี้กับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมที่มีการรายงานความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่น่าสนใจ
3. ศึกษาปริมาณก๊าซออกซิเจนที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ค่าซีเลคทิวิตีที่สูง
4. ศึกษาผลของความเร็วสเปซต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาการเลือกการเผาไหม้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

1.3 ขอบเขตของการทำงาน

1. ค้นหาประเภท/ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณที่มากเกินไป

2. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 วิธีคือ โซลเจล และอิมเพรคนั่น เปรียบเทียบว่าวิธีใดให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในสถานะที่มีไฮโดรเจนในปริมาณมากอยู่ในก๊าซผสมเริ่มต้น
3. เปรียบเทียบลำดับการเติมซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน
4. เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการต่าง ๆ กัน
5. เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการใช้โลหะโนเบลต่างชนิดกัน ได้แก่ แพลทินัม แพลเลเดียม และรูทีเนียม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความรู้ความเข้าใจถึงผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่เกิดจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการต่าง ๆ กัน
2. มีความรู้ความเข้าใจถึงผลกระทบของลำดับในการใส่สารที่เหมาะสมที่ใช้เตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้อาจมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด
3. มีความรู้ความเข้าใจถึงผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่เกิดจากการใช้โลหะโนเบลแพลทินัม แพลเลเดียม และรูทีเนียม
4. ทราบถึงวิธีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ เช่น เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบสาร (Energy Dispersive x-ray Spectrometer, EDX), เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET), (Gas Chromatograph, GC)

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การทำงานวิจัยหรือการพัฒนางานวิจัยในปัจจุบันเป็นไปอย่างรวดเร็ว สิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้อย่างหนึ่งในการทำงานวิจัยคือ การอ้างอิงข้อมูลของกลุ่มนักวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้องกับงานที่กำลังศึกษา งานวิจัยเหล่านี้มีส่วนช่วยในการยืนยันผลการทดลอง นอกจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องแล้ว ทฤษฎีก็ถือเป็นส่วนสำคัญอย่างหนึ่งในการดำเนินงาน เพราะฉะนั้นบทนี้จึงเกี่ยวข้องกับทั้งสองส่วนใหญ่ที่กล่าวมาคือ ส่วนทฤษฎี ซึ่งประกอบด้วยความหมายและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และในส่วนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยในแต่ละหัวข้อสามารถอธิบายได้โดยละเอียดดังนี้

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปัจจุบันกระบวนการต่างๆที่มีอยู่ในภาคอุตสาหกรรมล้วนมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มผลิตภัณฑ์ให้ได้มากเพียงพอกับความต้องการที่เพิ่มขึ้น เช่น การผลิตแอมโมเนียซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตปุ๋ย การผลิตพลาสติกหรือใยสังเคราะห์จากโพลีเมอร์ การผลิตยารักษาโรคหลายๆชนิด การควบคุมมลพิษทางอากาศจากการสันดาปของเครื่องยนต์ จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปได้ว่าไม่ว่าจะเป็นในงานสายปิโตรเคมีหรือการผลิตเคมีภัณฑ์ทั่วไป ล้วนมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสิ้น การเร่งปฏิกิริยาเป็นศาสตร์ที่มีการเชื่อมโยงหลายสาขาไม่ว่าจะเป็นในทางวิทยาศาสตร์ วัสดุศาสตร์ หรือทางด้านวิศวกรรม ปัจจุบันการเร่งปฏิกิริยามีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว และมีบทบาทที่สำคัญในการผลักดันทางด้านเศรษฐกิจ

ปัจจุบันได้มีการกำหนดนิยามที่ครอบคลุมความหมายได้ดีขึ้นโดยมีการให้คำจำกัดความว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาและทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมี

ส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิม หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลง การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น โดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดพลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ด้วยเหตุนี้การทำให้พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อยลงหรือเท่ากับพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาจึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีสามารถเกิดได้เร็วขึ้น [จุฑพรและนุรักษ์, 2547]

นอกจากนี้สิ่งที่จำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คั้นนั้นต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปริมาณมาก และมีอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่สูงพอที่จะยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันในขณะที่ทำการทดลองกล่าวคือจะต้องสามารถนำเอามาใช้ในงานตามเงื่อนไขต่างๆและธรรมดามากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ และสิ่งที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีความคงทนต่อปฏิกิริยาและสามารถใช้ได้ในช่วงระยะเวลาที่ยาวนาน

ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ตามวิภาคหรือสถานะ เมื่อเทียบวิภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับวิภาคของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ สามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษาและมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆอย่าง เช่น ปฏิกิริยาผลิตกรดซัลฟูริก เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ หรือความดันสูงได้ ตัวเร่ง

ปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย [จตุพรและนุรักษ์, 2547]

ตารางที่ 2.1 จะเป็นตารางการเปรียบเทียบสมบัติและปัจจัยต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และอายุการใช้งานแบบเอกพันธ์นั้นสั้นกว่า

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์

ปัจจัยหรือตัวแปรที่สนใจ	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์
กัมมันตภาพ เมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
สภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่ง	แปรค่าได้	นาน
ความไวของตัวเร่งต่อการเกิดพอยซัน(Poison)	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งกลับมาใช้งาน	แพง	ทำไม่ได้
การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ	อาจทำได้	ทำไม่ได้

2.1.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบที่ว่องไวเพื่อช่วยให้เกิดการทำปฏิกิริยา (Active component) ตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) และตัวโปรโมเตอร์มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียวและสารโปรโมท (Promoter) ดังแสดงรายละเอียดของแต่ละส่วนดังนี้

1. สารว่องไว

โลหะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลทินัม แพลเลเดียม ทองแดง และเงิน การที่โลหะสามารถเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้ และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทันทีที่พันธะที่เกิดจากผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบน แพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนซึ่งลำดับแอกติวิตีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโลหะบางชนิดจะลดลงดังนี้

แพลเลเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลทินัมเท่านั้น (ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เอร์เบียม แพลทินัม ทอง และเงิน) ที่มีความต้านทานการเกิดออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นโลหะที่ก๊าซออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าก็มีความแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูง ก๊าซออกซิเจนจะแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน

2. ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติสำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ บางครั้งมันอาจจะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ตัวรองรับที่รู้จักกันดีคือ ซิลิกา (Silica, SiO_2), อลูมินา (Alumina, Al_2O_3), ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon), ซีโอไลต์ (Zeolites) และไทเทเนียม (TiO_2) เป็นต้น สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้ [จตุพรและนุรักษ์, 2547]

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. มีความแข็งแรงเชิงกลเช่น ทนต่อความขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

4. มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุนโดยการมีความพรุนนั้นจะรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่พอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงจะหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

5. มีราคาสูงซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ

3. สารโปรโมท

เป็นสารที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อยๆ แล้วจะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับมันตกภาพ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา หรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่การค้นพบตัวโปรโมเตอร์เป็นเหตุบังเอิญซึ่งการอธิบายผลของตัวโปรโมเตอร์ในเชิงวิทยาศาสตร์นั้นยังไม่ชัดเจนนักอาจเป็นผลมาจากโครงสร้าง ตัวอย่างของตัวโปรโมเตอร์ในกระบวนการต่างๆแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของตัวโปรโมเตอร์ในกระบวนการที่สำคัญๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวโปรโมเตอร์	หน้าที่ของตัวโปรโมเตอร์
Al_2O_3 support and catalyst	SiO_2 , ZnO , P K_2O HCl MgO	- Improve thermal stability - Poison coking sites - Increase acidity - Retard sintering of active components
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ cracking catalyst and matrix	Pt	- Increase CO oxidation
Zeolites cracking catalyst	Rare earth ions Pd	- Increase acidity and thermal stability Increase hydrogenation
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalytic reforming	Re	- Decrease hydrogenolysis and sintering
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrotreating	Ni , Co P , B	- Increase hydrogenolysis of C-S and C-N - Increase MoO_3 dispersion
$\text{Ni}/\text{Ceramic}$ support steam reforming	Re	- Increase carbon removal

[จตุพรและนุรักษ์, 2547]

การเติมตัวโปรโมเตอร์จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวรองรับตัวอย่างเช่น อลูมินาที่นิยมใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ แกมมาอลูมินา ซึ่งสามารถเตรียมให้มีขนาดอนุภาคเล็ก มีพื้นที่ผิวสูง มีความเป็นกรดพอประมาณและสามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็งกับโลหะแทรนซิชัน-ออกไซด์ เช่น นิเกิลออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ได้ เมื่อให้ความร้อนแกมมาอลูมินาจะเปลี่ยนไปเป็น แอลฟาอลูมินา ซึ่งมีโครงสร้างที่เป็นเฮกซะโกนัลซึ่งมีพื้นที่ผิวดำซึ่งการเปลี่ยนนี้จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งมักจะไม่มีเกิดขึ้นระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ก็จะเกิดในขั้นตอนการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ การเปลี่ยนแปลงสภาวะของอลูมินาที่เกิดขึ้นอย่างช้าๆที่อุณหภูมิสำหรับการเติมซิลิกาออกไซด์หรือเซอร์โคเนียออกไซด์ประมาณ 1-2 เปอร์เซ็นต์ลงไปจะช่วยให้การเปลี่ยนแปลงสภาวะระหว่างแกมมาอลูมินาและแอลฟาอลูมินาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น

จุดประสงค์ของการเติมตัวโปรโมเตอร์อีกอย่างคือ การยับยั้งการเกิดของปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการเช่น การเกิดโค้ก ซึ่งมักจะเกิดจากปฏิกิริยาแครกกิง (Cracking) โค้กที่เกิดขึ้นจะปกคลุมอยู่บริเวณผิวหน้าและปิดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา การกำจัดโค้กสามารถทำได้โดยการเผาไล่ที่อุณหภูมิสูง แต่ก็จะทำให้เกิดการขึ้นเธรอริงขึ้นตามมา [จตุพรและนุรักษ์, 2547]

2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลายวิธี ได้แก่ กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel) กระบวนการอิมเพรเกนชัน (Impregnation) กระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) วิธีการโซลเจลขั้นตอนเดียว (Sol-gel single step) และวิธีการผสมโลหะออกไซด์โดยตรง (Mixed Oxide) ดังแสดงรายละเอียดดังนี้

1. วิธีโซลเจล (Sol-Gel Method)

วิธีโซลเจลเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมโลหะออกไซด์ โดยปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับสารตั้งต้นที่อยู่ในตัวทำละลาย ได้สารละลายใหม่เรียกว่า โซล (Sol) จากนั้นปฏิกิริยาดำเนินไปโดยอนุภาคเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างตาข่ายด้วยปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation Reaction) ได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปกึ่งของแข็งเรียกว่า เจล (Gel) ดังนั้นกระบวนการโซลเจลจึงเป็นกระบวนการละลายของสารอนินทรีย์หรืออินทรีย์กับตัวทำละลายที่อุณหภูมิต่ำ

การเตรียมโซลเจลมีอยู่ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมสารให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ (โซล) จากโลหะอัลคอกไซด์เป็นโลหะไฮดรอกไซด์โดยขบวนการไฮโดรไลซิส ขั้นตอนที่สองเป็นการทำให้เป็นเจลโดยใช้ปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation Reaction) จากโลหะไฮดรอกไซด์

ในทางปฏิบัติปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่นจะเกิดขึ้นพร้อมกันและปฏิกิริยาทั้งคู่สามารถถูกเร่งด้วยกรดหรือเบส โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโลหะและหมู่แอลคิลของโลหะแอลคอกไซด์ ปฏิกิริยาทั้ง 2 ปฏิกิริยาของโลหะทรานซิชันแอลคอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าซิลิคอนแอลคอกไซด์ เนื่องจากโลหะทรานซิชันมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่า

การทำให้เกิดเจล (Gelation) คือ กระบวนการซึ่งเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของของแข็งในโซลเชื่อมประสานตัวกันและเกิดเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติระหว่างการเกิดกระบวนการนี้ โซลจะหนืดขึ้นและแข็งแรงขึ้น ซึ่งเวลาที่ใช้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า Gelation Time

อัตราการทำให้เป็นเจลขึ้นอยู่กับอัตราการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น ถ้าปฏิกิริยาทั้งคู่เกิดเร็วการเกิดเจลก็เร็วด้วย ทำให้ใช้เวลาในการเกิดเจลด้อยลงหลังจากนั้นจะถูกทำให้แห้งโดยการดึงตัวทำละลาย (Solvent) ออกจากพูนและผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จะขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่นดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น

ไฮโดรไลซิส	อัตราการควบแน่น	ผลลัพธ์ที่ได้
ช้า	ช้า	สารละลายโซล
เร็ว	ช้า	โพลิเมอร์
ช้า	เร็ว	ของแข็งตกตะกอนหรือคอลลอยด์
ช้า	เร็ว	ของแข็งตกตะกอน

หลังจากได้เจลก้อนต่อไปที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแข็งคือ การทำให้แห้ง (Drying) สามารถทำได้ทั้งสถานะเหมือนระเหยวิกฤต (Supercritical) หรือที่ความดันห้องและอุณหภูมิที่เหมาะสม การทำให้แห้งโดยใช้วิธีนี้ สารประกอบออกไซด์ที่ได้เรียกว่า แอโรเจล ส่วนวิธีการทำให้แห้งโดยใช้เตาธรรมดา สารประกอบออกไซด์ที่ได้เรียกว่า ซิโรเจลซึ่งพบว่าการที่ใช้วิธีทำให้แห้งที่แตกต่างกันส่งผลถึงคุณสมบัติทางกายภาพ เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน กรณีของซิลิคอนใช้วิธีการทำให้แห้งแบบแอโรเจลสามารถมีพื้นที่ผิวสูงถึง 1000 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อเทียบกับวิธีแบบซิโรเจลจะได้พื้นที่ผิวเพียง 200 ตารางเมตรต่อกรัม อย่างไรก็ตามกระบวนการทำให้แห้งนั้นไม่ได้มีผลกระทบต่อพื้นที่โดยตรงเท่านั้นยังต้องมีตัวแปรอื่นๆ อีกเช่น ชนิดของตัวทำละลาย จำนวนของตัวทำละลายและค่าความเป็นกรดเบส ซึ่งมีผลกระทบโดยตรงต่อโครงสร้างของสาร

วิธีโซลเจลเป็นวิธีการเตรียมโลหะออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) โดยการบรรจุโลหะแพลทินัม (Pt) บนตัวรองรับอลูมินา และตัวรองรับอลูมินาที่มีสารโปรโมทอื่นๆ คือ ซีเรียม และเซอร์โคเนียม

2. วิธีอิมเพรเกนชัน (Impregnation Method)

อิมเพรเกนชันเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันมากเนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายไม่มีขั้นตอนหรือกระบวนการที่ซับซ้อนแต่มีข้อกำหนดในการเตรียมอิมเพรเกนชันคือความสามารถในการละลาย (Solubility) ของโลหะตั้งต้นกับน้ำหรือตัวทำละลายอื่นๆ นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับต้องมีคุณสมบัติเปียก (wet, Contact angle = 0) ในสารละลายนั้นด้วย ตัวรองรับเหล่านั้นได้แก่ อลูมินา และซิลิกา เป็นต้น ถ้ากรณีที่ตัวรองรับไม่มีคุณสมบัติเปียกระบบนั้นต้องดำเนินการภายใต้สุญญากาศหรือเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายที่มีคุณสมบัติเปียกกับตัวรองรับที่นำมาใช้งาน โดยทั่วไปแล้วโลหะที่เติมลงบนตัวรองรับต้องมีปริมาณอยู่ในช่วง 20 – 40 เปอร์เซ็นต์ของตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ต้องผ่านการอบแห้งและแคลไซด์เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นการเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation Method)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีตกตะกอนร่วมนั้น คือการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างฟังก์ชันของตัวรองรับ กับเกลือของสารละลายซึ่งอาจจะเป็นออกไซด์ในเตรตซัลเฟต หรือคลอไรด์ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมคาร์บอเนต วิธีการเตรียมสามารถทำได้โดยการนำสารที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน และละลายน้ำจนอิ่มตัวแล้วจึงเติมเบสลงไป เบสจะช่วยทำให้การเกิดตกตะกอนขึ้น เบสที่นิยมนำมาใช้คือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต ซึ่งจะเกิดการตกตะกอนได้สารประกอบที่อยู่ในรูปไฮดรอกไซด์ และคาร์บอเนต ขนาดของอนุภาคที่ได้จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโลหะชนิดที่มาผสมนั้น เมื่อได้สารออกมาจากกระบวนการนี้ของแข็งจะผ่านการทำให้แห้งและเผาอีกครั้งเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนออกไป

4. วิธีการโซลเจลขั้นตอนเดียว (Sol-gel single step)

วิธีนี้คล้ายกับวิธีการโซลเจล คือ การเตรียมสารให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ (โซล) จากโลหะอัลคอกไซด์เป็นโลหะไฮดรอกไซด์โดยกระบวนการไฮโดรไลซิสแล้วทำให้เป็นเจลโดยใช้

ปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation Reaction) ซึ่งจะมีการใส่โลหะโนเบลที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในขั้นตอนของการเตรียมสารให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ (โซล) ก่อนที่จะทำให้เป็นเจล

5. วิธีการผสมโลหะออกไซด์โดยตรง (Mixed Oxide)

วิธีการนี้เป็นวิธีเตรียมที่ง่ายและมีความสะดวก โดยการนำโลหะออกไซด์ทั้งหมดมาผสมกัน ไม่ว่าจะเป็นตัวรองรับที่ได้รับความนิยมคือ อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) ตัวโปรโมทคือซีเรียมออกไซด์ (Cerium Oxide) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium Oxide) แล้วทำการเติมแพลทินัมที่จะใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ผสมสารต่างๆ ให้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วจึงนำสารผสมนั้นไปอบเพื่อกำจัดน้ำ จากนั้นจึงนำไปเผา ซึ่งของแข็งที่ได้จากการอบและเผา จะถูกนำไปบดและร่อนด้วยตะแกรงได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างที่ซับซ้อนมาก ซึ่งสามารถบอกความซับซ้อนต่างๆ ออกมาเป็นค่ามาตรฐานที่ใช้ในการบ่งชี้ถึงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น

1. การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

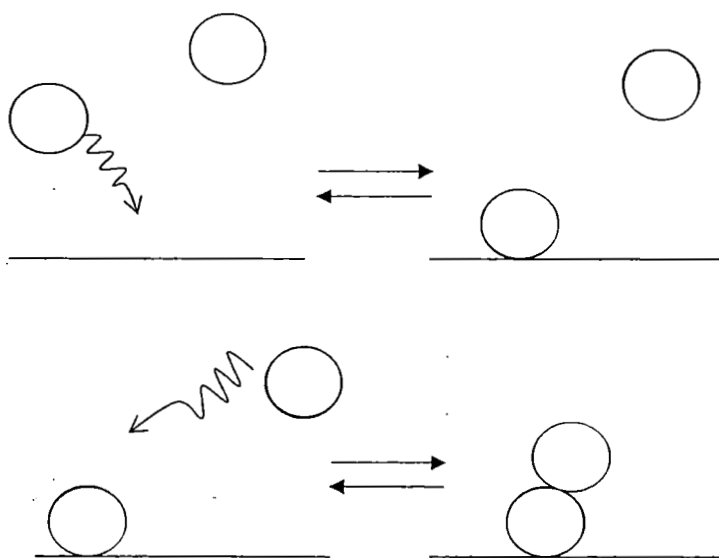
โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะขึ้นอยู่กับสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พลังงานของพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันของพื้นผิว (Function Group) เนื่องจากปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาพของของแข็งมักจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวดังนั้นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญยิ่งต่อการเร่งปฏิกิริยา เราจึงอาจคาดคะเนประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยการพิจารณาขนาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น

พื้นที่ผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก (S_g) จะเรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ในกรณีที่อนุภาคมีลักษณะทรงกลม ค่า (S_g) จะมีค่าเท่ากับ $6/Pd_r$ เมื่อ d_r คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคทรงกลม แต่โดยความเป็นจริงแล้วอนุภาคของของแข็งมักจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ บ้างก็ไม่ใช่ทรงกลม บ้างก็มีรูพรุน ด้วยเหตุนี้การหาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกับพื้นที่ผิวจึงไม่แน่นอน

การหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยการทดลองสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ การดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method) วิธีแรกเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำการทดลองให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับและค่าพื้นที่ฐานที่ที่ถูกลบ (Projected area) ของโมเลกุล (หรืออะตอม) ของแก๊สที่ใช้เป็นตัวดูดซับ ส่วนวิธีที่ 2 เป็นการหาพื้นที่ผิว

ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้เป็นวิธีที่ทำได้ง่ายแต่ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่ากับวิธีการดูดซับ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน จากนั้นไปจะขอนำวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการของ Brunauer Emmett Teller (BET) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างพื้นผิวของแข็งกับแก๊สหรือของเหลวจะเกิดได้สองลักษณะ คือ การดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับทางเคมี การดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นด้วยพันธะอย่างอ่อน เช่น พันธะ Van der Waals และความร้อนของการดูดซับก็มีปริมาณใกล้เคียงกับความร้อนของการควบแน่น ดังนั้นตัวถูกดูดซับที่มีการดูดซับเชิงกายภาพจึงง่ายต่อการคายการดูดซับ โดยการกลายเป็นเพียงการระเหยแก๊สออกมาเท่านั้น แต่การดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นด้วยพันธะทางเคมีโดยมีค่าความร้อนของการดูดซับที่สูงกว่า ดังนั้นการหาพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมักใช้วิธีการดูดซับเชิงกายภาพมากกว่าวิธีการทดลองสามารถดำเนินการได้โดยการหาปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่สภาวะความดัน (P) หรือความเข้มข้น (C) ที่แตกต่างกันด้วยการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ซึ่งจะได้เส้นไอโซเทอร์มของการดูดซับ โดยปกติแก๊สไนโตรเจนมักถูกใช้เป็นตัวถูกดูดซับ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิจุดเดือด (-195.8 องศาเซลเซียส) จะวัดในช่วงความดันหนึ่งซึ่งต่ำกว่า 1 บรรยากาศภายใต้สภาวะเช่นนี้ โมเลกุลของไนโตรเจนจะถูกดูดซับเป็นชั้นๆ เรียงซ้อนกันกล่าวคือ โมเลกุลของแก๊ส A_1 ถูกดูดซับบนตัวดูดซับเรียบร้อยแล้ว โมเลกุลของ A_1 ที่เกาะลงบนตัวดูดซับอาจเกิดการดูดซับของสารชนิดเดิม A_2 บน A_1 ได้ในขั้นต่อไป ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงการดูดซับแบบ BET

แต่เราจำเป็นต้องคำนวณหาปริมาณการดูดซับที่สอดคล้องกับการดูดซับเพียงชั้นเดียวจึงจะคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ วิธีการดังกล่าวเป็นวิธีการที่คิดค้นโดย Brunauer Emmett Teller ดังนั้นวิธีการดังกล่าวนี้จึงเรียกจึงมักเรียกสั้นๆว่า วิธี BET ข้อสังเกตคือ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาโดยวิธีของ BET นี้อาจจะไม่ใช่พื้นผิวที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด เนื่องจากโดยความเป็นจริงแล้วพื้นผิวบางส่วนเท่านั้นที่จะสามารถถูกดูดซับสารตั้งต้นในเชิงเคมีได้ ในขณะที่ไนโตรเจนจะถูกดูดซับเชิงกายภาพบนพื้นผิวทั้งหมด โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับที่มีพื้นผิวมาก ส่วนหนึ่งของพื้นผิวของตัวรองรับเท่านั้นที่จะปกคลุมด้วยอะตอมของโลหะกัมมันต์ (Active metal) และอะตอมของโลหะกัมมันต์เหล่านั้นอาจจะรวมตัวกันเป็นก้อนก็จะยิ่งทำให้พื้นผิวในการเร่งปฏิกิริยาลดน้อยลงกว่าในกรณีที่อะตอมของโลหะมีการกระจายตัวอย่างสมบูรณ์ ต่อจากนี้จะขอยกตัวอย่างการหาพื้นที่ผิวของนิกเกิลที่ฉาบบนตัวเร่งปฏิกิริยา Kieselguhr ที่หาโดยวิธีการดูดซับไนโตรเจนซึ่งพบว่าจะมีค่าเท่ากับ 205 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ถ้าต้องการทราบเฉพาะพื้นที่ผิวที่ถูกปกคลุมด้วยอะตอมของนิกเกิลเท่านั้นก็สามารถหาได้โดยการศึกษาการดูดซับเชิงเคมีของไฮโดรเจนบนพื้นผิวที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เนื่องจากนิกเกิลสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ จากการวัดปริมาณของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับเชิงเคมีก็จะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวที่ถูกปกคลุมด้วยนิกเกิลได้ซึ่งมีค่าเพียง 40 ตารางเมตรต่อกรัมค่าที่หาได้โดยวิธีหลังนี้มีความหมายมากกว่า แต่ก็มีคามยุ่งยากในการหามากกว่าซึ่งแตกต่างกับการหาด้วยวิธีการดูดซับไนโตรเจน เพราะไนโตรเจนดูดซับได้ง่ายและรวดเร็วกว่า ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \left[\frac{C-1}{v_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

กำหนดให้ v คือ ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
 v_m คือ ปริมาณที่ตัวถูกดูดซับปกคลุมพื้นผิวในลักษณะชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์
 P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิใดๆ ที่มีการดูดซับ
 C คือ ค่าที่เกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์ของการควบแน่น การสันตะเทียน
 สามารถหาค่า C ได้จากสมการความสัมพันธ์

$$C = C_0 e^{(E_1 - E_2) / RT}$$

กำหนดให้ E_1 คือ ค่าความร้อนของการดูดซับในชั้นที่ 1

E_2 คือ ค่าความร้อนของการดูดซับตั้งแต่ชั้นที่ 2 ขึ้นไป

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

การหาพื้นที่ผิวหาได้จากการพลอตกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $P / V(P_0 - P)$ เทียบกับ P/P_0 โดยค่าความชัน (S) ที่อ่านได้จากกราฟจะมีค่าเท่ากับ $(C-1)/V_m C$ และตัดแกน Y (I) เมื่อกำหนดให้ P/P_0 เท่ากับศูนย์ มีค่าเท่ากับ $1/V_m C$ ซึ่งสามารถนำมาเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$S + I = \frac{1}{V_m C} [(C-1) + 1] = \frac{1}{V_m C}$$

$$A = V_m N_0 \sigma \rho / M_w$$

กำหนดให้ A คือ พื้นที่ผิวของผลึก (พื้นที่/น้ำหนักของแข็ง)

N_0 คือ จำนวนโมเลกุล (6.02×10^{23} โมเลกุลต่อโมล)

σ คือ พื้นที่ผิวของแข็งที่ถูกดูดซับด้วยโมเลกุลก๊าซ 1 โมเลกุล

ρ คือ ความหนาแน่นของก๊าซ

M_w คือ น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ

2. เครื่องวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, EDX)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณธาตุได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ สามารถทดสอบชิ้นงานที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือเป็นผงได้ ในระดับหน่วยการวัดเป็นร้อยละ หรือ ppm โดยใช้หลักการยิงรังสี X-Ray ไปยังชิ้นงานตัวอย่าง และวัดระดับการกระจายพลังงาน (Energy Dispersive) ที่สะท้อนออกมาในรูป X-Ray Fluorescence จะทำให้ทราบว่าธาตุอะไรอยู่บ้าง ในปริมาณเท่าไร สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งบรรยากาศแบบปกติ แบบสุญญากาศ หรือก๊าซเฉื่อยได้ เพื่อความหลากหลายในการประยุกต์ใช้งานซึ่ง คุณสมบัติพิเศษคือ

1. สามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้อย่างรวดเร็ว สะดวก และมีความเที่ยงตรงสูง
2. ชิ้นงานทดสอบได้ทั้งเป็นของแข็ง ของเหลว และเป็นผง
3. สามารถวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ ธาตุคาร์บอน(C) ถึงยูเรเนียม (U) ได้
4. เป็นการทดสอบแบบไม่ทำลายชิ้นงานและไม่ต้องเตรียมชิ้นงาน
5. สามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้โดยไม่ต้องใช้ก้อนสแตนดาร์ด (FP Method)

6. สามารถเลือกตำแหน่งการทดสอบด้วยกล้อง CCD

3. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD (X-ray Diffraction)

เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง โดยรังสีเอ็กซ์จะเลี้ยวเบนไปตามช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกและจะถูกบันทึกค่า ผลึกที่ถูกวางในเครื่อง diffractometer แล้วฉายด้วยรังสีเอ็กซ์ รังสีที่เกิดการเลี้ยวเบนจะถูกบันทึกลงบนแผ่นฟิล์มหรือคอมพิวเตอร์ ข้อมูลที่ได้จะถูกรวบรวมแล้วนำมาสร้างเป็นแผนผังของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของโมเลกุล หลังจากนั้นอะตอมจะถูกปรับค่าตัวแปรต่างๆ เช่น ตำแหน่งเทียบกับผังความหนาแน่นเพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสมที่สุด ค่าความเข้มที่มุมต่างๆจะถูกนำมาพล็อตจนได้กราฟที่เรียกว่า Diffractogram ซึ่งแต่ละพีคที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด

การหาขนาดเฉลี่ยของผลึกสามารถหาได้จากสมการความสัมพันธ์

$$d_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos\theta}$$

กำหนดให้ $d_{B(hkl)}$ = ขนาดผลึกเฉลี่ย หน่วยนาโนเมตร

K = Scherer constant ถ้าความกว้างที่ใช้ได้จากความกว้างที่ระยะ
ครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด $K = 0.9$

λ = เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

B_d = ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณหน่วยเป็นเรเดียน

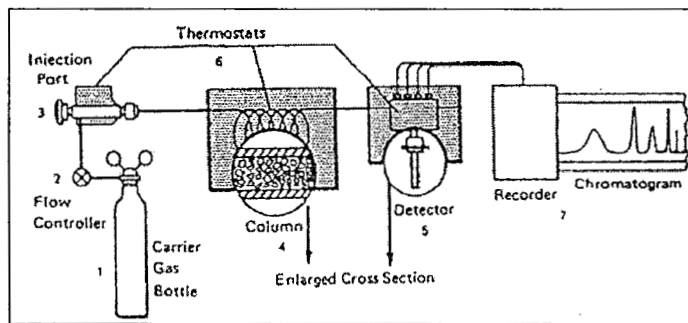
θ = The Bragg angle หน่วยเป็นดีกรี

จากเทคนิคดังกล่าวสามารถนำมาใช้หาขนาดผลึกเฉลี่ยของผลึกโลหะที่นำมาทดสอบในช่วง 3- 50 นาโนเมตร

4. การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)

ในการทดลองนี้ใช้วิธีก๊าซโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์องค์ประกอบของ ก๊าซผสม ซึ่งมีหลักการทำงานดังนี้ ในการวิเคราะห์แยกองค์ประกอบต่างๆ ของก๊าซ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph or GC) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับแยกสารตัวอย่าง ที่มีลักษณะเป็นสารผสม โดยจะทำหน้าที่ในการแยกองค์ประกอบของสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้เมื่อถูกความร้อน (Volatile Organic Compounds) มีกลไกที่ใช้ในการแยก

องค์ประกอบต่างๆ ในสารตัวอย่างซึ่งอาศัยหลักของความชอบที่แตกต่างกัน ขององค์ประกอบ ในตัวอย่างที่มีต่อเฟส 2 เฟสได้แก่ เฟสคงที่ (Stationary Phase) และเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) ในการวิเคราะห์ สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง จากนั้นสารผสมถูกให้ความร้อนจนเปลี่ยนกลายเป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง ไอของสารเหล่านั้นจะถูกพาผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยเฟสทั้งสอง คือ เฟสคงที่จะทำหน้าที่แยกสารผสมให้เคลื่อนที่ไปยัง ดีเท็คเตอร์ในเวลาต่างกัน และเฟสเคลื่อนที่ ทำหน้าที่พาไอของสารเหล่านั้นไป ยังดีเท็คเตอร์ เพื่อวิเคราะห์ปริมาณและขนาดของสาร ซึ่งเฟสเคลื่อนที่มักถูกเรียกอีกชื่อว่า ก๊าซนำพา (Carrier Gas) องค์ประกอบของสารผสมที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่และการกระจายตัวผ่านเฟสคงที่ต่างกัน จะแยกออกจากกันเมื่อเคลื่อนผ่านคอลัมน์ และถูกตรวจวัดโดยดีเท็คเตอร์ (Detector) สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จากดีเท็คเตอร์จะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปของ โครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยองค์ประกอบภายในเครื่องสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน คือ อินเจ็คเตอร์ (Injector), โอเวน (Oven) และดีเท็คเตอร์



รูปที่ 2.2 องค์ประกอบภายในของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

อินเจ็คเตอร์ (Injector) คือ ส่วนที่ใช้ฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่เครื่อง และในกรณีที่ สารตัวอย่างเป็นของเหลว สารตัวอย่างจะถูกทำให้ระเหยเป็นไอ พร้อมกับถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ที่ตำแหน่งอินเจ็คเตอร์นี้ อุณหภูมิที่เหมาะสมของอินเจ็คเตอร์ ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถระเหยได้แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว (Decomposition)

โอเวน (Oven) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์ (Column) และเป็นส่วนที่ควบคุม อุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งการควบคุม อุณหภูมิของโอเวนนี้นสามารถปรับเปลี่ยนได้ 2 แบบ คือ Isocratic Temperature และ Gradient Temperature การเลือกใช้งานขึ้นอยู่กับความต้องการของผู้วิเคราะห์ แต่ข้อดีของการทำ Gradient Temperature คือสามารถใช้กับสารตัวอย่างที่มีจุดเดือดกว้าง (Wide Boiling Range) และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์ (Analysis Time)

๒๑. ๓๙๕

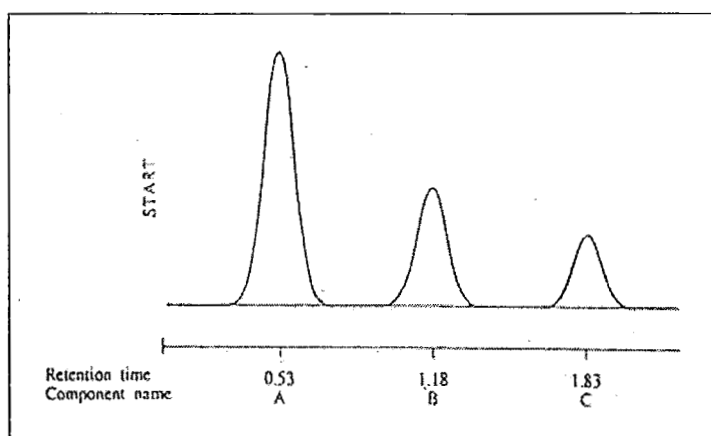
๐๔๘๑ น

ณ. ๓

264555

ดีเท็คเตอร์ (Detector) คือส่วนที่จะใช้สำหรับตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่างซึ่งความสามารถของการตรวจวัดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของดีเท็คเตอร์ที่เลือกใช้ ชนิดของดีเท็คเตอร์ที่ใช้กับเครื่อง GC นั้นมีอยู่หลายประเภทเช่น Thermal Conductivity Detector, Flame Ionization Detector, Electron Capture Detector และ Mass Spectrometry เป็นต้น

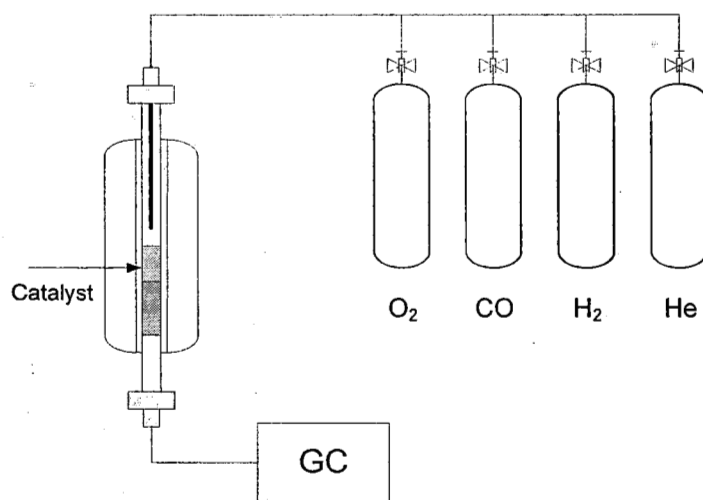
รีเทนชันไทม์ (Retention Time) คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ นับจากเวลาเริ่มต้นของการวิเคราะห์ถึงตำแหน่งเวลาที่ดีเท็คเตอร์อ่านค่าจุดยอดสัญญาณ (Peak) จากการตรวจวัดของสารนั้นๆ โดยรีเทนชันไทม์เป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดในสภาวะการวิเคราะห์เดียวกันทั้งชนิดของคอลัมน์ และอุณหภูมิที่ใช้ค่ารีเทนชันไทม์ของสารชนิดเดียวกันที่วิเคราะห์ได้ควรจะต้องคงที่หรือมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด ดังนั้น การตรวจพิสูจน์ชนิดของสารองค์ประกอบใดๆ ในของผสมตัวอย่างสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบค่ารีเทนชันไทม์ระหว่างสารองค์ประกอบในของผสมตัวอย่าง (Unknown) กับสารองค์ประกอบมาตรฐาน ทั้งนี้ขนาดของสารตัวอย่างมีความสำคัญอย่างมากในการวิเคราะห์ ซึ่งถ้าฉีดสารตัวอย่างเข้าไปมากเกินไปจะทำให้เกิดการเกินพิกัดของคอลัมน์ (Overloaded) ทำให้สัญญาณสูงสุดที่ตรวจวัดได้จะเปลี่ยนไป และทำให้ค่ารีเทนชันไทม์เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ อุณหภูมิของคอลัมน์ก็เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญต่อการแยกสารตัวอย่างโดยเมื่ออุณหภูมิของคอลัมน์เพิ่มขึ้นจะทำให้องค์ประกอบของสารมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้น ช่วยลดเวลาการวิเคราะห์สารในกรณีที่ประสิทธิภาพในการแยกตัวขององค์ประกอบไม่ดีพอ การลดอุณหภูมิของคอลัมน์ลงจะช่วยให้เกิดการแยกขององค์ประกอบต่างๆ ดีขึ้น ดังนั้นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการแยกที่ดีและมีรีเทนชันไทม์ไม่ยาวนานเกินไปควรมีการเลือกอุณหภูมิของคอลัมน์ที่เหมาะสม โดยทั่วไปแล้วจะเลือกใช้อุณหภูมิเฉลี่ยของจุดเดือดของสารตัวอย่างนั้นๆ ข้อควรระวังคือต้องไม่ให้อุณหภูมิของโอเวน (Oven) สูงเกินไป เพราะจะทำให้ของแข็งที่เป็นเฟสคงที่ (Stationary Phase) เกิดการสลายตัวได้ ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมที่ได้เรียกว่าโครมาโทแกรม (Chromatogram) ดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 โครมาโทแกรมแสดง Retention Time ขององค์ประกอบ A, B และ C

5. การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity test) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีที่กล่าวในข้างต้นจะถูกทดสอบในเครื่อง tubular micro reactor โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประมาณ 80 มิลลิกรัมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสามารถวัดได้จากเทอร์โมคัปเปิลที่สัมผัสด้านบนตัวเร่งปฏิกิริยาและเทอร์โมคัปเปิลนี้จะต่ออยู่กับอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิที่จะใช้ในการควบคุมอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว องค์ประกอบของก๊าซผสมสำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ 1% ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ก๊าซออกซิเจน และที่เหลือคือก๊าซฮีเลียม และองค์ประกอบของก๊าซผสม โดยอัตราการไหลของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ก่อนการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องถูกรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่พร้อมในการเกิดปฏิกิริยา องค์ประกอบของก๊าซผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้ว จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas chromatograph, GC) ซึ่งใช้ตัว Detector แบบ thermal conductivity (TCD) และคอลัมน์ที่ใช้ในการแยกก๊าซจะใช้ในการตรวจสอบ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ วิธีการนี้ทำให้สามารถหาปริมาณของสารที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาได้ โดยก๊าซผสมจะถูกวิเคราะห์องค์ประกอบทั้งที่ทางเข้าและทางออกจากเครื่องปฏิกรณ์ รูปที่ 2.4 แสดงให้เห็นถึงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นอยู่ในสภาวะก๊าซ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของเครื่องมือทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตั้งแต่ในอดีตจนถึงปัจจุบันได้มีงานวิจัยและบทความที่ศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขอยกตัวอย่างงานวิจัยที่มีความเกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

ศุภวัฒน์ วาจาเกียรติ (2544) ทำการศึกษาการเตรียมอลูมินาโดยกระบวนการโซลเจล กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการสังเคราะห์วัสดุประเภทเซรามิกชั้นสูงที่สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ข้อดีของกระบวนการโซลเจลคือผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวที่ดีกว่ากระบวนการผลิตอื่น งานวิจัยนี้ศึกษาสารปรับปรุงคุณภาพ 2 ชนิดคือ เอทิลอะซิโตนอะซิเตท และอะซิโตนอะซิโตน สารละลายแอลกอฮอล์ 2 ชนิดคือ โพรพิลแอลกอฮอล์และบิวทิลแอลกอฮอล์ ซึ่งจะทำการศึกษาทั้งในด้านของชนิด, ปริมาณ และเทคนิคการทำแห้งที่ต่างกันคือ การทำแห้งแบบ Atmospheric Drying และ ทำแห้งแบบ Supercritical Drying ว่าส่งผลอย่างไรต่อสมบัติทางกายภาพของอลูมินาที่ได้ จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างทางเคมีของสารปรับปรุงคุณภาพมีอิทธิพลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการ คือการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารปรับปรุงคุณภาพต่อสารตั้งต้นอลูมิเนียมเซกบิวทอกไซด์ ทำให้ความหนาแน่น, พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยของรูพรุนมีค่าลดลง จุดเดือดที่ต่างกันของสารละลายแอลกอฮอล์มีอิทธิพลต่ออลูมินาก็

ต่อเมื่อใช้สารปรับปรุงคุณภาพ เป็นเอทิลอะซิโตนอะซิเตทเท่านั้น ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนเชิงโมลของสารละลายแอลกอฮอล์ต่อสารตั้งต้นอูมิเนียมเซกบิวทอกไซด์ไม่มีอิทธิพลต่อสมบัติทางกายภาพของอูมินา ความดันที่ใช้ในเทคนิคการทำแห้งภายใต้สภาวะเหนือจุดวิกฤติที่มีบทบาทสำคัญต่อการเผาผลิก ทำให้อูมินาที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนมากกว่ามีปริมาณรูพรุนทั้งหมดมากกว่าและมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า เมื่อเทียบกับอูมินาที่ได้จากการทำแห้งที่ความดัน 1 บรรยากาศ

อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย (2549) ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-แพลเลเดียมบนซีเรีย (Pt-Pd/CeO_2) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศไฮโดรเจน มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพรเนชันบนตัวรองรับซีเรีย และศึกษาปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 50 ถึง 190 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ มีการศึกษาผลกระทบของการใช้ตัวรองรับ อัตราส่วนของแพลทินัม และแพลเลเดียม ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน ความเข้มข้นของไอน้ำ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ ซึ่งมีในส่วนผสมของรีฟอร์มก๊าซ ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแพลเลเดียมบนซีเรีย จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:7) Pt-Pd/CeO_2 โดยตัวรองรับซีเรียเตรียมด้วยวิธีโซลเจล มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่ทำการทดสอบ นอกจากนี้การเพิ่มไอน้ำในก๊าซตั้งต้นทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นในขณะที่การเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นมีผลในการลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อมีการเพิ่มทั้งไอน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน พบว่าผลบวกของการใส่น้ำมีผลมากกว่าผลลบของการใส่ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

พรรณี อัสวพิชยนต์ (2537) ทำการศึกษาการกำจัดก๊าซเสียโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคัดรณนัต (Catalytic Converter) โดยการควบคุมก๊าซไอเสียจากรถยนต์และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางและในงานวิจัยนี้ใช้โลหะแพลทินัมและโรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ซีเรียมอนอกไซด์เป็นตัวรองรับ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะประกอบไปด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซโพรเพน และปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ ช่วงอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่ร้อยละ 50 ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไนตริกออกไซด์ และ ก๊าซโพรเพน คือ 150 – 200 องศาเซลเซียส 250 – 550 องศาเซลเซียส และ 350 – 450 องศาเซลเซียส ตามลำดับ องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ซีเรีย ตัวเพิ่มประสิทธิภาพโรเดียม ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพ และความว่องไวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ปริมาณและสัดส่วนของโลหะ ตลอดจนลำดับการเติมโลหะ ปริมาณซีเรียที่เหมาะสมที่สุด ต่อการทำงาน คือ ร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนระหว่างโลหะแพลทินัม และโรเดียมคือ 3:1

และลำดับการเติบโตโลหะที่เหมาะสมควรเป็น ซีเรียม-โรเดียม-แพลทินัม ตามลำดับ การดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว กระทำโดยการเผาผลาญตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวเพิ่มขึ้น และมีปริมาณของพื้นที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาลดลง คาดว่าผลดังกล่าวสืบเนื่องมาจากปรากฏการณ์อันตรกิริยาอย่างแรง การทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับสภาพด้วยวิธีดังกล่าว จะสามารถทำให้เพิ่มการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไนตริก ออกไซด์ และก๊าซโพเทน ขึ้นอีก 33 เปอร์เซ็นต์ 30 เปอร์เซ็นต์ และ 30 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ คาดว่าผลดังกล่าวสืบเนื่องมาจากวิธีการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซึ่งเห็นยวนาให้เกิดผลของอันตรกิริยาอย่างแรงระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ดังนั้นจึงช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Matina Thammachart, Vissanu Meeyoo, Thirasak Risksomboon and Somchai Osuwan (2001) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียมออกไซด์กับเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เพื่อใช้ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยก๊าซออกซิเจน การทดลองจะสนใจถึงรูปแบบโครงสร้างการเรียงตัวของซีเรียมและเซอร์โคเนียมออกไซด์ เมื่อทำการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ศึกษาสัดส่วนเชิงโมลระหว่างซีเรียมต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ตามสูตร โครงสร้าง $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยก๊าซออกซิเจน ในส่วนของวิธีการทดลอง จะใช้สารซีเรียมไนเตรต ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) และเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ผสมกับสารละลายยูเรียความเข้มข้น 0.4 โมลาร์ในอัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร ทำการทดลองโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายที่สัดส่วนต่างๆ เพื่อให้ค่า x มีค่าเท่ากับ 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 ตามลำดับเพื่อจะทำให้โครงสร้างของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นไปตามสูตร $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ โดยสารละลายที่ได้จากการเตรียมจะถูกนำไปเก็บในที่ที่มีอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 50 และ 120 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้องก่อนจะนำไปทำการเหวี่ยง เพื่อแยกตะกอนของแข็งออกจากสารละลายนำไปล้างด้วยเอทานอล ป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค นำไปทำให้แห้งโดยใส่ในเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสแล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ซีเรียมออกไซด์อย่างเดียวจะมีลักษณะของอนุภาคเป็นสายยาวบางๆ กระจายตัวกันอย่างกระจัดกระจาย แต่เมื่อมีการเติมเซอร์โคเนียมลงไปพบว่า ขนาดอนุภาคของซีเรียมจะมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มมากขึ้นซึ่งจะช่วยเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้างทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรทางอุณหภูมิมากขึ้นและเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะอีกด้วย อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซด์ก็มีผลต่อขนาดของผลึกเช่นกัน การทดลองพบว่าการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศา

เซลเซียสจะมีขนาดของอนุภาคประมาณ 5-6 นาโนเมตร การแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสจะมีขนาดของอนุภาคประมาณ 9-10 นาโนเมตร สรุปว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซด์จะทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยา การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดที่ใหญ่ขึ้นมีแนวโน้มจะทำให้การเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่ลดลง ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าสัดส่วนของซีเรียมต่อเซอร์โคเนียมก็มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยก๊าซออกซิเจนซึ่งพบว่า เมื่อสัดส่วนของซีเรียมต่อเซอร์โคเนียมลดลงก็จะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงตามไปด้วย เป็นไปตามสมการ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ซึ่งเมื่อ x มีค่าน้อยกว่า 0.5 ลักษณะของโครงสร้างจะเป็นแบบ Cubic แต่เมื่อ x มีค่ามากกว่า 0.5 ลักษณะของโครงสร้างจะเป็นแบบ Hexagonal สัดส่วนที่แสดงให้เห็นว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้มากที่สุดคือ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$

Sumeya Bedrane, Claude Descorme, Daniel Duprez (2002) ได้ศึกษาการตรวจสอบกระบวนการกักเก็บออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีเรียมและซีเรียมเซอร์โคเนียมซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จำพวกโลหะโนเบล คือ Rh, Pt, Pd, Ru และ Ir โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ถูกเตรียมบนตัวรองรับซีเรียมและซีเรียม-เซอร์โคเนียมเหมือนกัน จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ผลโดยวิธีการ XRD, การดูดซับก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ซึ่งกระบวนการกักเก็บออกซิเจนนี้ได้มีการตรวจสอบอย่างรอบคอบในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ตัวรองรับที่ใช้คือ CeO_2 และ $Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ และมุ่งเน้นความสนใจในเรื่องผลกระทบของโลหะและโครงสร้างออกไซด์บนการกักเก็บออกซิเจน จากการทดลองพบว่าตัวรองรับทั้งสองตัวที่สนใจถูกนำมาจากบริษัท Rhodia Electronics and Catalysis จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการอิมเพรคเนชัน โดยใช้โลหะ precursors คือ $Rh-(NO_3)_3$, $Pt-(NH_3)_4(OH)_2$, $Pd(NO_3)_2$, $Ru(NO)(NO_3)_3$ และ $Ir[CH(COCH_3)_2]_3$ จากการศึกษาพบว่าโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม-เซอร์โคเนียม ที่อุณหภูมิสูงมีผลต่อการกักเก็บก๊าซออกซิเจน และเมื่อทดสอบพื้นที่ผิวโดยวิธี BET พบว่า ไอริเดียมและตัวรองรับให้พื้นที่ผิวมากที่สุดเมื่อใช้ตัวรองรับเป็น CeO_2 และ $Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ ตามลำดับ และเมื่อวิเคราะห์ผลด้วย XRD พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวรองรับ CeO_2 และ $Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ มีค่าเท่ากับ 195 อังสตรอม และ 66 อังสตรอม ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าการกักเก็บออกซิเจนของโลหะแต่ละชนิด พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โลหะที่มีประสิทธิภาพการกักเก็บออกซิเจนมากที่สุดคือ $Ir/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ และ $Ru/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1000 และ 950 ไมโครโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกรัม ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาการใช้ตัวรองรับเป็น CeO_2 พบว่าเป็นที่โลหะชนิดเดียวกัน ความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนจะน้อยกว่า กล่าวคือ Ir/CeO_2 และ Ru/CeO_2 จะสามารถกักเก็บก๊าซออกซิเจนได้เท่ากับ 363 และ 250 ไมโครโมลของก๊าซ

คาร์บอนไดออกไซด์ต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ตัวรองรับเป็น $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ จากการทดลองจึงสรุปได้ว่า ไอริเดียมและรูทีเนียมบนตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ มีประสิทธิภาพการกักเก็บออกซิเจนมากที่สุดเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างผลึกมีขนาดเล็กมาก ประกอบกับพื้นที่ผิวปริมาณมาก จึงทำให้มีการกักเก็บออกซิเจนได้ดีกว่าโลหะตัวอื่น

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในการทำงานวิจัย อุปกรณ์และวิธีการทดลองถือเป็นส่วนสำคัญอย่างหนึ่งในการดำเนินงานเพื่อให้บรรลุเป้าหมาย และเพื่อให้ได้ผลการทดลองที่แม่นยำและเป็นที่ยอมรับ เพราะฉะนั้น เนื้อหาบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ขั้นตอนในการดำเนินงาน ตั้งแต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยวิธีการต่างๆ ได้แก่ โซลเจล โซลเจลขั้นตอนเดียว อิมเพคเนชัน และการตกตะกอนร่วม และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสถานะที่ใช้ในการศึกษาการทดลอง ตลอดจนรายละเอียดของแต่ละหัวข้อซึ่งสามารถแสดงตามลำดับดังนี้

3.1 สารเคมี

- 1) อลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Aluminium isopropoxide)

สูตรเคมี : $C_9H_{21}AlO_3$

บริษัทผู้ผลิต : Fluka

- 2) อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide)

สูตรเคมี : Al_2O_3

บริษัทผู้ผลิต : SIGMA - ALDRICH

- 3) อลูมิเนียมไนเตรต (Aluminium Nitrate)

สูตรเคมี : $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

บริษัทผู้ผลิต : Unilab

- 4) ซีเรียมออกไซด์ (Cerium Oxide)

สูตรเคมี : CeO_2

บริษัทผู้ผลิต : Riedel-de Haën

- 5) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium Oxide)

สูตรเคมี : ZrO_2

บริษัทผู้ผลิต : Riedel-de Haën

- 6) ซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต (Cerium(III)Nitrate Hexahydrate)

สูตรเคมี : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

บริษัทผู้ผลิต : SIGMA – ALDRICH

- 7) เซอร์โคเนียมไนเตรดไฮเดรต (Zirconyl Nitratehydrate)

สูตรเคมี : $\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr.aq}$

บริษัทผู้ผลิต : Fluka

- 8) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide)

สูตรเคมี : NH_4OH

บริษัทผู้ผลิต : Richer Chemicals

- 9) ไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลาตินेट (IV) ไฮเดรต

(Hydrogenhexachloroplatinate(IV)Hydrate)

สูตรเคมี : $\text{H}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$

บริษัทผู้ผลิต : Fluka

- 10) กรดไนตริก (Nitric acid)

สูตรเคมี : HNO_3

บริษัทผู้ผลิต : Carlo Erba Reagenti

- 11) น้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized Water)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) ชุดอุปกรณ์เครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular Micro Reactor)

- เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

- 2) เครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ

(Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer)

- 3) เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph or GC)

- 4) เครื่องวิเคราะห์การดูดซับของก๊าซ (Gas Sorption Analyzer)

- 5) ตู้อบ

- 6) เตาเผา

- 7) อ่างควบคุมอุณหภูมิ

- 8) เครื่องกวนแบบแม่เหล็กและความร้อน

- 9) แท่งแม่เหล็ก (Magnetic Bar)

- 10) ตะแกรงร่อน
- 11) เครื่องเหวี่ยง (Centrifuge)
- 12) เครื่องแก้ว

3.3 วิธีการทดลอง

ในการเตรียมตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ในอลูมินาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ประกอบไปด้วยวิธีการเตรียม 5 วิธี ได้แก่ กระบวนการโซลเจล โซลเจลขั้นตอนเดียว การตกตะกอนร่วม การเติมโลหะบนตัวรองรับด้วยวิธีอิมเพกเนชัน ซึ่งรายละเอียดของกระบวนการได้กล่าวตามลำดับดังนี้

3.3.1 การเตรียมด้วยวิธีโซลเจล

1. ให้ความร้อนน้ำดีไอออนไนซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียสด้วยแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) เป็นเวลา 30 นาที
2. เติมอลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ที่ทราบปริมาณสารแน่นอนในน้ำร้อนที่ได้จากข้อ 1 จากนั้นกวนสารละลายประมาณ 30 นาที
3. เติมกรดไนตริกที่ทราบปริมาณแน่นอนในสารละลายข้อ 2 ปริมาณกรดไนตริกที่เหมาะสมจะทำให้สารละลายเปลี่ยนจากขุ่นเป็นใส ทำการกวนสารละลายต่อไปประมาณ 30 นาที
4. เติมซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่ทราบปริมาณสารแน่นอนลงในสารละลาย จากนั้นกวนสารละลายประมาณ 30 นาที
5. เติมเซอร์โคเนียไนเตรตไฮเดรตที่ทราบปริมาณสารแน่นอนลงในสารละลายกวนสารละลายประมาณ 30 นาที จากนั้นหยุดให้ความร้อนประมาณ 30 นาที ทำการกวนสารละลายต่อไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 14-16 ชั่วโมง
6. ให้ความร้อนกับสารละลายในข้อที่ 5 ที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส สารละลายจะเปลี่ยนเป็นเจล โดยเจลที่ได้จะมีลักษณะคล้ายของแข็งที่ยังมีความนุ่มอยู่
7. นำเจลที่ได้ไปบ่มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
8. นำเจลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง จะได้ของแข็งแห้ง
9. นำของแข็งที่ได้ไปแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง

10. นำของแข็งที่ได้จากการเผาไหม้ให้ละเอียดและร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์บนอลูมินา
11. นำตัวรองรับที่ได้มาอิมเพกกับโลหะที่เตรียมไว้

3.3.2 วิธีโซลเจลขั้นตอนเดียว

1. ให้ความร้อนน้ำดีไอออนไนซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียสด้วยแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) เป็นเวลา 30 นาที
2. เติมอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในน้ำร้อนที่เตรียมจากข้อ 1 จากนั้นกวนสารละลายประมาณ 30 นาที
3. เติมกรดไนตริกที่ทราบปริมาณที่แน่นอนลงในสารละลาย จากนั้นกวนสารละลายต่อไปประมาณ 30 นาที
4. เติมซีเรียม (III) ในเตรตเฮกซะไฮเดรตลงในสารละลาย กวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที
5. เติมเซอร์โคเนียในเตรตไฮเดรตลงในสารละลาย จากนั้นกวนสารละลายประมาณ 30 นาที จากนั้นหยุดให้ความร้อนประมาณ 30 นาที
6. เติมไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรพลาตินेट (IV) ไฮเดรต ที่ทราบปริมาณสารแน่นอน จากนั้นหยุดให้ความร้อนประมาณ 30 นาที ทำการกวนสารละลายต่อไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 14-16 ชั่วโมง
7. บ่มเจลที่ได้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
8. ให้ความร้อนกับสารละลายในข้อที่ 7 ที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส สารละลายจะเปลี่ยนเป็นเจล โดยเจลมีลักษณะคล้ายของแข็งที่ยังมีความนุ่มอยู่
9. บ่มเจลที่ได้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
10. นำเจลที่ได้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง
11. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง
12. นำสารที่ได้มาบดแล้วร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช จากนั้นจะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.3 การเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

1. ชั่งสารอลูมิเนียมไนเตรด ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และเซอร์โคเนียไนเตรดไฮเดรต ตามน้ำหนักที่คำนวณได้ จากนั้นนำมาละลายน้ำดีไอออนไนซ์
2. กวนสารละลายให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันประมาณ 30 นาที

3. นำสารละลายที่ได้มาทำให้ตกตะกอนโดยการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ค่อยๆหยดสารแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงในสารละลายสังเกตตะกอนที่เกิดขึ้น
4. นำสารละลายที่ได้มาควั่นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. นำสารละลายไปเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อล้างตะกอนให้สะอาด ทำการแยกตะกอนออก
6. นำตะกอนที่ได้ใส่บีกเกอร์ ตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. นำตะกอนที่ได้จากข้อ 6 ไปเข้าตู้อบ อบด้วยอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
8. นำของแข็งที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
9. นำของแข็งที่ได้จากการเผามาบดให้ละเอียด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวรองรับซีเรียมออกไซด์-เซอร์โคเนียมออกไซด์บนอลูมินา
10. นำตัวรองรับที่ได้มาอิมเพรคกับโลหะที่เตรียมไว้

3.3.4 การเตรียมด้วยวิธีอิมเพรคเนชัน

1. ชั่งสารอลูมิเนียมออกไซด์ ตามน้ำหนักที่คำนวณได้
2. ชั่งน้ำหนักของเซอร์โคเนียในเตตระไฮเดรตตามน้ำหนักที่คำนวณได้
3. หาปริมาณของน้ำหนักของน้ำที่ทำให้สารในข้อที่ 1 เปียกพอดี
4. เติมเซอร์โคเนียในเตตระไฮเดรตลงในน้ำที่ทราบปริมาณในข้อที่ 3
5. นำสารละลายในข้อที่ 4 มาผสมกับตัวรองรับในข้อที่ 1 โดยผสมให้เข้ากันเป็นอย่างดี
6. นำของแข็งที่ได้ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง
7. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง
8. นำของแข็งที่ได้จากการเผามาบดให้ละเอียด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวรองรับเซอร์โคเนียมบนอลูมินา
9. ชั่งน้ำหนักของซีเรียม (III) ในเตตระเอทกซ์ไฮเดรต ตามน้ำหนักที่คำนวณได้
10. หาปริมาณของน้ำหนักของน้ำที่ทำให้สารในข้อที่ 8 เปียกพอดี
11. เติมซีเรียม (III) ในเตตระเอทกซ์ไฮเดรต ลงในน้ำที่ทราบปริมาณในข้อที่ 10
12. นำสารละลายในข้อที่ 11 มาผสมกับตัวรองรับในข้อที่ 9 โดยผสมให้เข้ากันเป็นอย่างดี

13. นำของแข็งที่ได้ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง
14. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง
15. นำของแข็งที่ได้จากการเผามาบดให้ละเอียด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวรองรับซีเรียมออกไซด์-เซอร์โคเนียมออกไซด์บนอลูมินา
16. นำตัวรองรับที่ได้มาอิมเพรคกับโลหะที่เตรียมไว้

3.3.4 การเตรียมด้วยวิธีการผสมโลหะออกไซด์โดยตรง

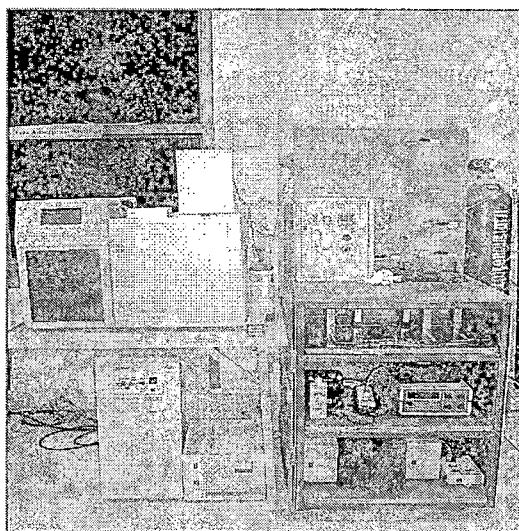
1. ชั่งสารอลูมิเนียมออกไซด์ ตามน้ำหนักที่คำนวณได้
2. ชั่งน้ำหนักของเซอร์โคเนียมออกไซด์ตามน้ำหนักที่คำนวณได้
3. หาปริมาณของน้ำหนักของน้ำที่ทำให้สารในข้อที่ 1 เปียกพอดี
4. เติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ลงในน้ำที่ทราบปริมาณในข้อที่ 3
5. นำสารละลายในข้อที่ 4 มาผสมกับตัวรองรับในข้อที่ 1 โดยผสมให้เข้ากันเป็น อย่างดี
6. ชั่งน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ตามน้ำหนักที่คำนวณได้
7. หาปริมาณของน้ำหนักของน้ำที่ทำให้สารในข้อที่ 5 เปียกพอดี
8. นำสารละลายในข้อที่ 7 มาผสมกับตัวรองรับในข้อที่ 1 โดยผสมให้เข้ากันเป็น อย่างดี
9. นำของแข็งที่ได้ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง
10. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง
11. นำของแข็งที่ได้จากการเผามาบดให้ละเอียด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวรองรับซีเรียมออกไซด์-เซอร์โคเนียมออกไซด์บนอลูมินา

3.4 ขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม จากวิธีในข้างต้นจะถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular Micro Reactor) โดยการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.1 ในการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 80 มิลลิกรัม อุณหภูมิในการ เกิดปฏิกิริยาสามารถวัดได้จาก เทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K-Type Thermocouple) ที่สัมผัสด้านบน ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ศึกษาอยู่ในช่วง 80-250 องศาเซลเซียส สำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO oxidation reaction) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบความว่องไวใน

การเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยก๊าซผสมประกอบด้วย 1% ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ของก๊าซออกซิเจน และ 98 %ของก๊าซฮีเลียม อัตราการไหลของก๊าซโดยรวมเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และสำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Selective CO oxidation reaction) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 32 มิลลิกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา โดยก๊าซผสมประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 55 และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 43 อัตราการไหลของก๊าซมีค่าเท่ากับ 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ก่อนการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องผ่านด้วย ก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง องค์ประกอบของก๊าซผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แล้ว จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟที่ใช้ ดีเทคเตอร์แบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) และคอลัมน์ ที่ใช้ในการแยกก๊าซคือ Molecular Sieve คอลัมน์นี้ใช้ในการตรวจสอบก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซออกซิเจน ก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ วิธีการนี้ทำให้สามารถทำสมดุลมวลสารของคาร์บอนได้



รูปที่ 3.1 เครื่อง Tubular micro reactor ต่อกับ เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph, GC)

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในการพัฒนาและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาได้ถูกนำมาศึกษา ซึ่งประกอบด้วยสัดส่วนเชิงน้ำหนักของสารโปรโมทหรือปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ ลำดับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมและเซอร์โคเนียม วิธีการเตรียมตัวรองรับ ชนิดของโลหะที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยสามารถแบ่งเนื้อหาของบทนี้ออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวรองรับ และการทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และปฏิกิริยาการเลือกกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งแสดงรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

4.1 คุณสมบัติของตัวรองรับ

คุณสมบัติของตัวรองรับถือเป็นปัจจัยที่สำคัญปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับทุกตัวจะถูกนำมาศึกษาและวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกเฉลี่ย และองค์ประกอบของโลหะออกไซด์ เพื่อหาคุณสมบัติที่เกิดจากปัจจัยในการเตรียมที่แตกต่างกันรายละเอียดแสดงได้ดังนี้

4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ

ตัวรองรับทุกตัวจะถูกนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งสามารถจัดเป็นกลุ่มตามปัจจัยที่ทำการศึกษาได้ดังนี้ ลำดับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมและสารตั้งต้นเซอร์โคเนียม สัดส่วนของสารโปรโมทหรือสัดส่วนซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ วิธีการเตรียมตัวรองรับ และชนิดของโลหะที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้จากการวิเคราะห์จะถูกนำไปเป็นข้อมูลในการวิเคราะห์ควบคู่กับการวิเคราะห์ผลการทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวรองรับต่างๆ สามารถแสดงรายละเอียดได้ดังนี้

1. ลำดับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมและเซอร์โคเนียม

ตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม เซอร์โคเนียม และอลูมินา ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจล โดยมีองค์ประกอบดังนี้ อลูมินาออกไซด์ร้อยละ 60 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 36 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 4 ในการเตรียมตัวรองรับได้ศึกษาลำดับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมและสารตั้งต้นเซอร์โคเนียม คุณสมบัติของโลหะออกไซด์ผสมสุดท้ายที่ได้ ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่มีลำดับการใส่ซีเรียมที่ต่างกัน

กระบวนการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ (ตารางเมตรต่อกรัม)
วิธีโซลเจลเติมซีเรียมก่อน	158.5
วิธีโซลเจลเติมซีเรียมหลัง	152.7

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่มีลำดับการใส่สารตั้งต้นซีเรียมที่ต่างกัน จากพื้นที่ผิวจำเพาะพบว่าตัวรองรับทั้งสองตัวให้พื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน โดยตัวรองรับที่ใส่สารซีเรียมก่อนมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 158.5 ตารางเมตรต่อกรัม ตัวรองรับที่ใส่สารซีเรียมหลังมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 152.7 ตารางเมตรต่อกรัม ตัวรองรับที่ใส่ซีเรียมก่อนจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าเล็กน้อย ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 3.7 ของพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมด จากงานวิจัยของ Matina Thammachart และคณะ (2001) ได้ศึกษาผลกระทบของการมีเซอร์โคเนียม-ออกไซด์ในตัวรองรับ พบว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์ช่วยเพิ่มความทนทานต่อความร้อนทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของสารประกอบโลหะออกไซด์สุดท้ายมีค่าเพิ่มมากขึ้น สำหรับการสลับลำดับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมและเซอร์โคเนียม จากงานวิจัยของ อรรถเดช ศรีชวา และอรอนงค์ จุลพันธ์ (2006) และงานวิจัยของประธาน กิตติศักดิ์มนตรี และภูวิชญ์ คร้ามพักตร์ (2007) กล่าวว่า การเตรียมตัวรองรับที่มีการเติมสาร โปรโมทซีเรียม เซอร์โคเนียม ส่งผลกระทบบต่อคุณสมบัติของตัวรองรับ พบว่าลำดับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมและเซอร์โคเนียมมีความสำคัญโดยการเติมสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมก่อนซีเรียม จะทำให้เซอร์โคเนียมไปสร้างพันธะกับอลูมินาก่อน ซึ่งทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายของโลหะออกไซด์ที่สามารถทนทานต่อความร้อนได้ดี และส่งผลกระทบถึงพื้นที่ผิวจำเพาะทำให้มีค่ามากขึ้นเมื่อเติมสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมก่อนซีเรียม โดยสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยของทั้งสองคือ ร้อยละ 80 ต่อ 20 ซึ่งผล

การทดลองนี้แตกต่างกับผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งในการทดลองนี้ใช้สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 90 ต่อ 10 พบว่าปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์น้อยกว่าในงานวิจัยอื่นที่ได้กล่าวมาข้างต้น ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ในสารโปรโมทส่งผลกระทบท่อพื้นที่ผิวจำเพาะมากและลำดับการเติมสารโปรโมททั้ง 2 ชนิดนี้จะมีผลกระทบท่อพื้นที่ผิวจำเพาะ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณของเซอร์โคเนียมออกไซด์ต้องมีปริมาณที่มากพอในการเกิดพันธะกับอลูมินาออกไซด์

2. สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์

ตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ ผสมซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจล โดยมีองค์ประกอบดังนี้ อลูมินาออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 60 และออกไซด์ผสมของซีเรียมและเซอร์โคเนียมคงที่ที่ร้อยละ 40 ในการศึกษาสัดส่วนของสารโปรโมท สัดส่วนของออกไซด์ผสมของซีเรียมและเซอร์โคเนียมถูกแบ่งออกเป็น 4 ส่วนดังนี้ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 60 เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 40 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60 และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ตัวรองรับทุกตัวจะถูกนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่มีสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ต่างๆ

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์	พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)
80 ต่อ 20	162.5
60 ต่อ 40	170.8
40 ต่อ 60	177.5
20 ต่อ 80	176.3

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่มีสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ต่างกัน ตัวรองรับทั้งหมดถูกเตรียมด้วยวิธีการโซลเจล และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่อปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่

ทำการศึกษาประกอบไปด้วย ร้อยละซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ดังนี้ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ 20 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 60 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ 40 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ 60 และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะได้ผลการทดลองดังนี้ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 162.5 ตารางเมตรต่อกรัม ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 60 ต่อเซอร์โคเนียมร้อยละ 40 ให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 170.8 ตารางเมตรต่อกรัม ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ 60 ให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 177.5 ตารางเมตรต่อกรัม ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 176.3 ตารางเมตรต่อกรัม จากผลการวิเคราะห์ข้างต้น พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่วิเคราะห์ได้เปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณซีเรียมออกไซด์ในสารประกอบ โดยที่เมื่อปริมาณซีเรียมออกไซด์ลดลงหรือปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะจะเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณซีเรียมออกไซด์ประมาณร้อยละ 40 และร้อยละ 20 พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งผลการทดลองเป็นเช่นนี้ อาจเป็นเพราะว่า เซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นออกไซด์ที่มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังนั้นการที่มีเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณมาก ส่งผลให้ผนังของโลหะออกไซด์ทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการเผาจึงลดการพังทลายของผนังนำไปสู่พื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้นซึ่งงานวิจัยของ N. Laosiripojana และคณะ (2007) ได้ใช้เซอร์โคเนียมออกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น

3. วิธีการเตรียมตัวรองรับ

ตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ ผสมซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ถูกเตรียมด้วยวิธีการต่างกัน โดยมีองค์ประกอบของอลูมินาออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 60 และออกไซด์ผสมของซีเรียมและเซอร์โคเนียมคงที่ที่ร้อยละ 40 โดยแบ่งเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 ตัวรองรับทุกตัวจะถูกนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีการต่างๆ

วิธีการเตรียม ตัวรองรับ	พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)
วิธีโซลเจลขั้นตอนเดียว	195.0
วิธีตกตะกอนร่วม	174.2
วิธีโซลเจล	162.5
วิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง	106.0
วิธีอิมเพรคนันซ์	89.8

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีการต่างกัน ตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลขั้นตอนเดียวให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 195.0 ตารางเมตรต่อกรัม วิธีผสมสารประกอบออกไซด์ให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 106.0 ตารางเมตรต่อกรัม วิธีอิมเพรคนันซ์ให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 89.8 ตารางเมตรต่อกรัม วิธีตกตะกอนร่วมให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 174.2 ตารางเมตรต่อกรัม วิธีโซลเจลให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 162.5 ตารางเมตรต่อกรัม จากปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ วิธีการเตรียมตัวรองรับที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ วิธีโซลเจลขั้นตอนเดียว วิธีตกตะกอนร่วม วิธีโซลเจล วิธีผสมโลหะออกไซด์โดยตรง และวิธีอิมเพรคนันซ์ ตามลำดับ

4. ชนิดของโลหะ

ตัวรองรับที่จะนำมาทดสอบชนิดของโลหะที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการบอมนอกไฮโดรออกซิเดชัน ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งมีองค์ประกอบของโลหะออกไซด์ดังนี้ อลูมินาออกไซด์ร้อยละ 60 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียออกไซด์ร้อยละ 8 ตัวรองรับดังกล่าวจะถูกโคปด้วยโลหะชนิดต่างกัน ซึ่งประกอบด้วย แพลทินัม รูทีเนียม แพลเลเดียม ซึ่งมีปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่อิมเพรดด้วยโลหะต่างชนิด

ชนิดของโลหะที่ อิมเพรดบนตัวรองรับ	พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ (ตารางเมตรต่อกรัม)
แพลทินัม (Pt)	162.5
แพลเลเดียม (Pd)	164.0
รูทีเนียม (Ru)	166.6

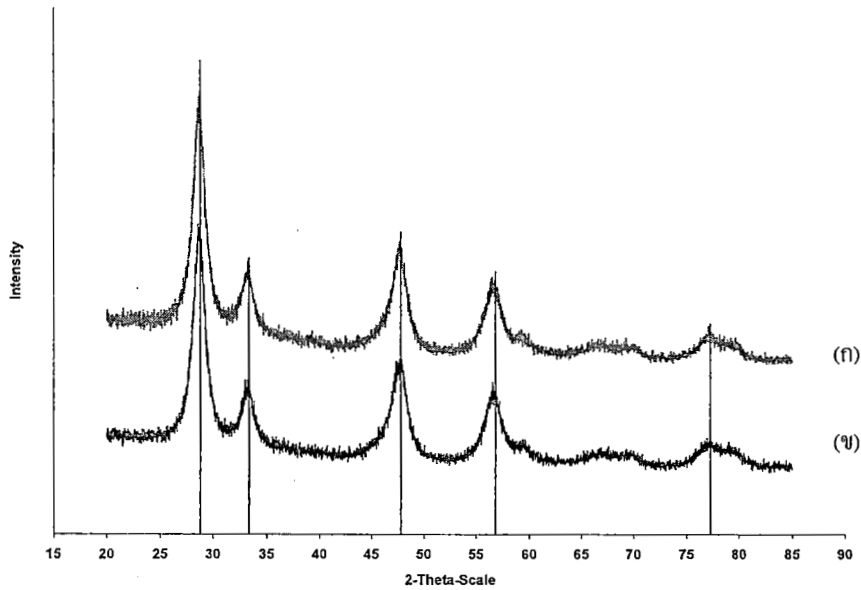
ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับที่อิมเพรดด้วยโลหะต่างชนิดกัน ได้แก่ แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) และรูทีเนียม (Ru) จากตารางพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ให้พื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน ซึ่งให้พื้นที่ผิวจำเพาะดังนี้ ตัวรองรับที่อิมเพรดด้วยแพลทินัมให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 162.5 ตารางเมตรต่อกรัม ตัวรองรับที่อิมเพรดด้วยแพลเลเดียมให้พื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 164.0 ตารางเมตรต่อกรัม และตัวรองรับที่อิมเพรดด้วยรูทีเนียมให้พื้นที่ผิวจำเพาะ 166.6 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งพื้นที่ผิวดังกล่าวมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากตัวรองรับทั้งสามถูกเตรียมด้วยวิธีการและสัดส่วนเดียวกัน

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกของตัวรองรับ

ในการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับ คือ ขนาดผลึกของตัวรองรับ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าขนาดผลึกส่งผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาด้วยเหตุนี้คณะผู้ทำงานวิจัยจึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบหาขนาดผลึกและโครงสร้างของตัวรองรับ ซึ่งสามารถแบ่งตามปัจจัยที่ศึกษาได้ดังนี้

1. ลำดับการเติมสารประกอบซีเรียม

ตัวรองรับที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล ที่มีลำดับการเติมสารประกอบซีเรียมต่างกัน จะถูกนำมาวิเคราะห์หาขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน โดยวิธีโซลเจลที่มีลำดับการเติมสารประกอบซีเรียมที่ต่างกัน เทียบกับซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์มาตรฐาน

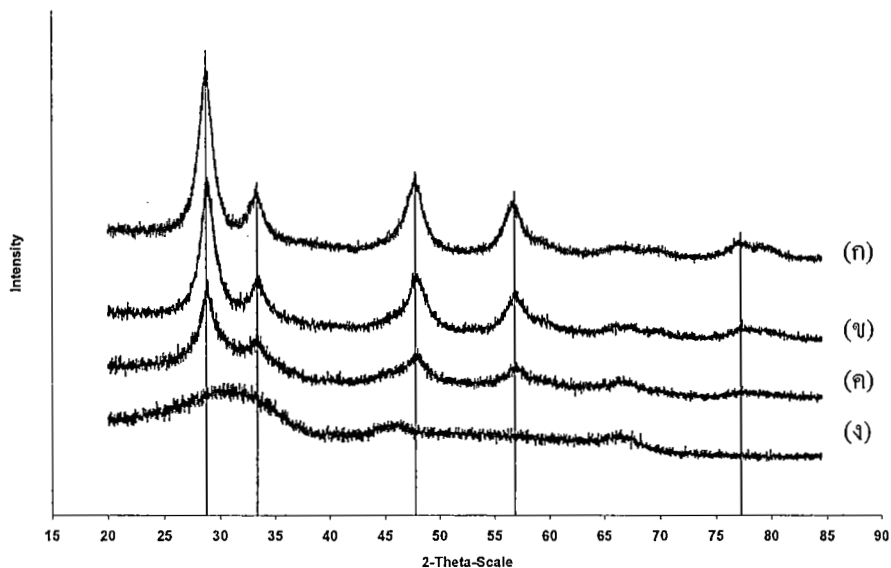
ก) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 90:10 เติมนสารตั้งต้นซีเรียมก่อน

ข) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 90:10 เติมนสารตั้งต้นซีเรียมหลัง

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นว่าการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีโซลเจล ที่มีลำดับการเติมสารประกอบซีเรียมต่างกัน ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของผลึกที่ได้ ซึ่งทำให้ซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ทำปฏิกิริยาร่วมกันได้เป็นซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) โดยสังเกตได้จากเส้นแนวตั้งซึ่งเป็นรูปแบบมาตรฐานตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ส่วนเส้นกราฟคือผลการวิเคราะห์ตำแหน่งจุดยอดสัญญาณที่เกิดจากการหักเหของรังสีเอ็กซ์บนสารตัวอย่าง พบว่าตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของสารตัวอย่างจะตรงกับตำแหน่งของสารประกอบซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์แสดงว่าซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นรูปแบบของสารประกอบที่อยู่ในสารตัวอย่าง สำหรับขนาดผลึกของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลที่มีลำดับการเติมสารประกอบซีเรียมต่างกัน สามารถคำนวณจากสมการของแบร็ก (Bragg) พบว่าตัวรองรับที่เตรียมโดยการเติมสารประกอบซีเรียมก่อนจะมีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 6.8 นาโนเมตร ตัวรองรับที่เตรียมโดยการเติมสารประกอบซีเรียมหลังจะมีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 6.1 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีขนาดใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับทั้งสองพบว่า มีค่าที่ใกล้เคียงกันด้วย ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าลำดับการเติมสารโปรโมทไม่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของตัวรองรับ เมื่อตัวรองรับมีปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก เช่นในกรณีนี้สัดส่วนร้อยละซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 90 ต่อ 10

2. สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์

ตัวรองรับที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล ที่มีสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ต่างกัน จะถูกนำมาวิเคราะห์หาขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล ก) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80:20 ข) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60:40 ค) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 40:60 และ ง) ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20:80

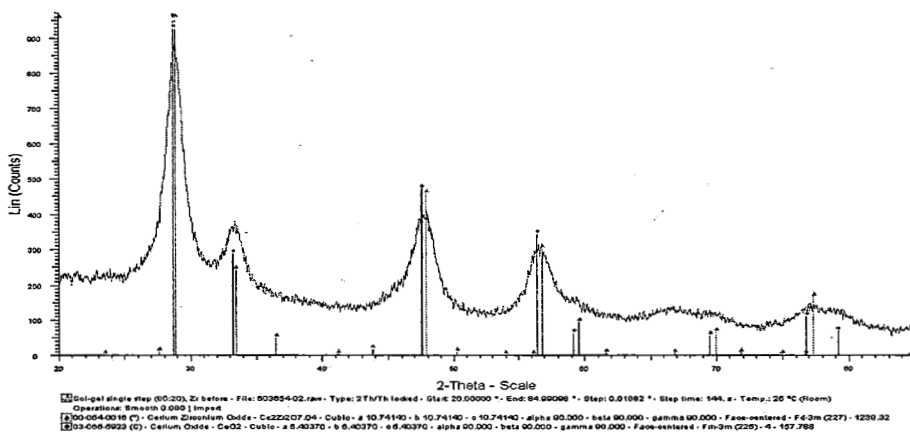
จากรูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล โดยมีสัดส่วนซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ดังนี้ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 60 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 40 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60 และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20

ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 จากกราฟพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสัดส่วนซีเรียม-ออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 80 ต่อ 20 ร้อยละ 60 ต่อ 40 และร้อยละ 40 ต่อ 60 ให้สารประกอบในรูปซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) สังเกตได้จากเส้นแนวตั้งที่แสดงจุดยอดสัญญาณมาตรฐานของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีตำแหน่งและความสูงที่ตรงและเป็นสัดส่วนกับผลกราฟของตัวรองรับที่นำมาทดสอบ สำหรับตัวรองรับที่เตรียมด้วยซีเรียม-ออกไซด์ร้อยละ 20 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ไม่สามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารได้ อาจเนื่องมาจากสารตัวอย่างมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก และมีการกระจายตัวที่ดีของซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ สำหรับขนาดผลึกเฉลี่ยของโลหะออกไซด์ในตัวรองรับสามารถเรียงลำดับจากขนาดเล็กไปใหญ่ได้ดังนี้ ตัวรองรับที่เตรียมด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 เซอร์โคเนียมร้อยละ 80 ตัวรองรับที่เตรียมด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60 ตัวรองรับที่เตรียมด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 60 เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 40 และตัวรองรับที่ประกอบด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 ซึ่งมีขนาดผลึกเฉลี่ยดังนี้ เล็กกว่า 3 นาโนเมตร 6.3 นาโนเมตร 6.6 นาโนเมตร และ 7.5 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกอาจกล่าวได้ว่า ขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ในตัวรองรับส่งผลกระทบท่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยตัวรองรับที่มีขนาดผลึกออกไซด์เล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและตัวรองรับที่มีขนาดผลึกใหญ่จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดน้อยลง ดังเช่น กรณีนี้คือที่ตัวรองรับเป็นโลหะออกไซด์ผสมที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 ต่อ 80 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดคือ 176.3 ตารางเมตรต่อกรัม โดยมีขนาดผลึกออกไซด์เล็กกว่า 3 นาโนเมตร ขณะที่ตัวรองรับที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 80 ต่อ 20 มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำที่สุดคือ 162.5 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีขนาดผลึกออกไซด์ประมาณ 7.5 นาโนเมตร

3. วิธีการเตรียมตัวรองรับ

ตัวรองรับที่ได้จากวิธีการเตรียมด้วยวิธีโซลเจล โซลเจลขึ้นตอนเดียววิธีตกตะกอนร่วม อิมเพรคเนชัน และการผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง จะถูกนำมาวิเคราะห์หาขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรคชัน ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.3-4.7

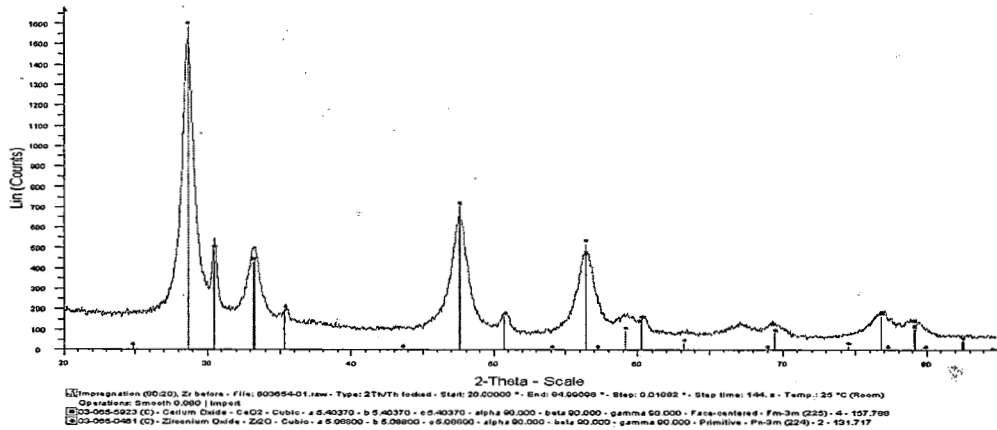
3.1 วิธีโซลเจลชั้นตอนเดียว



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลชั้นตอนเดียว เทียบกับซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์มาตรฐาน

จากรูปที่ 4.3 จะเห็นว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีโซลเจลชั้นตอนเดียว ทำให้ซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์มีการทำปฏิกิริยาร่วมกันได้เป็นซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) โดยสังเกตได้จากเส้นสีแดงแนวตั้งซึ่งเป็นรูปแบบมาตรฐานตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ส่วนเส้นกราฟคือ ผลการวิเคราะห์ตำแหน่งจุดยอดสัญญาณที่เกิดจากการหักเหของรังสีเอ็กซ์บนสารตัวอย่าง พบว่าตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของสารตัวอย่างจะตรงกับตำแหน่งของสารประกอบซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์แสดงว่าซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นรูปแบบของสารประกอบที่อยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งนี้ได้มีการเปรียบเทียบกราฟนี้กับรูปแบบจุดยอดสัญญาณมาตรฐานของสารประกอบซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ พบว่าไม่มีจุดยอดสัญญาณใดมีตำแหน่งกับจุดยอดสัญญาณมาตรฐานของออกไซด์ทั้งสอง แสดงว่า สารประกอบตัวอย่างไม่มีซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ปรากฏอยู่ในสารตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลชั้นตอนเดียว สำหรับขนาดผลึกของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลชั้นตอนเดียว สามารถคำนวณจากสมการของแบรกก (Bragg) พบว่ามีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 6.3 นาโนเมตร ผลวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรคชันสำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีอิมเพรคเนชันแสดงดังรูปที่ 4.4

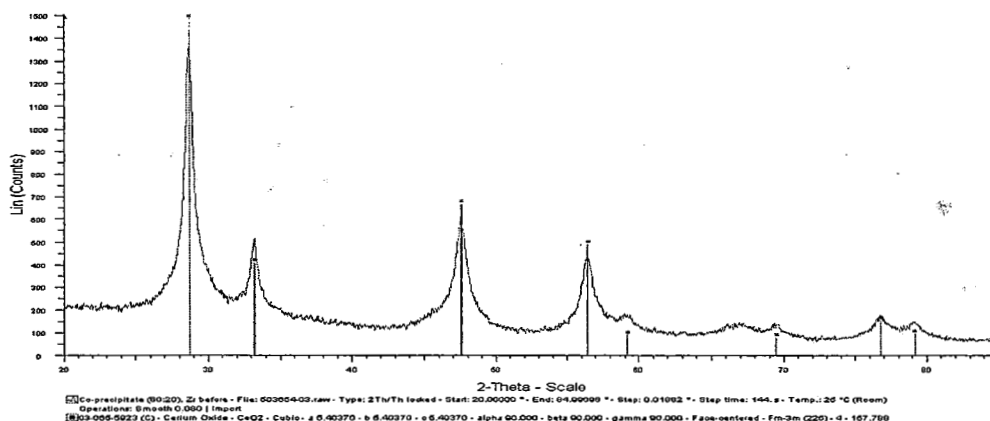
3.2 วิธีย้อมเพรคเนชัน



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดีฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีย้อมเพรคเนชัน เทียบกับซีเรียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์มาตรฐาน

ในขณะที่ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดีฟแฟรคชัน สำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีย้อมเพรคเนชันในรูปที่ 4.4 พบว่าเส้นกราฟของสารตัวอย่างมีจุดยอดสัญญาณตรงกับตำแหน่งของรูปแบบมาตรฐานของสารประกอบซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ แต่ไม่มีจุดยอดสัญญาณใดตรงกับตำแหน่งจุดยอดสัญญาณมาตรฐานของสารประกอบซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ แสดงว่าในสารตัวอย่างนี้มีสารประกอบซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ หรืออาจกล่าวอีกในหนึ่งว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีย้อมเพรคเนชัน สารตั้งต้นซีเรียมและเซอร์โคเนียมไม่มีการเกิดปฏิกิริยาร่วมกันโดยที่ขนาดผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์เท่ากับ 8.2 นาโนเมตร และ 37.4 นาโนเมตร ตามลำดับ ผลวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดีฟแฟรคชันสำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมแสดงดังรูปที่ 4.5

3.3 วิเคราะห์ก่อนรวม

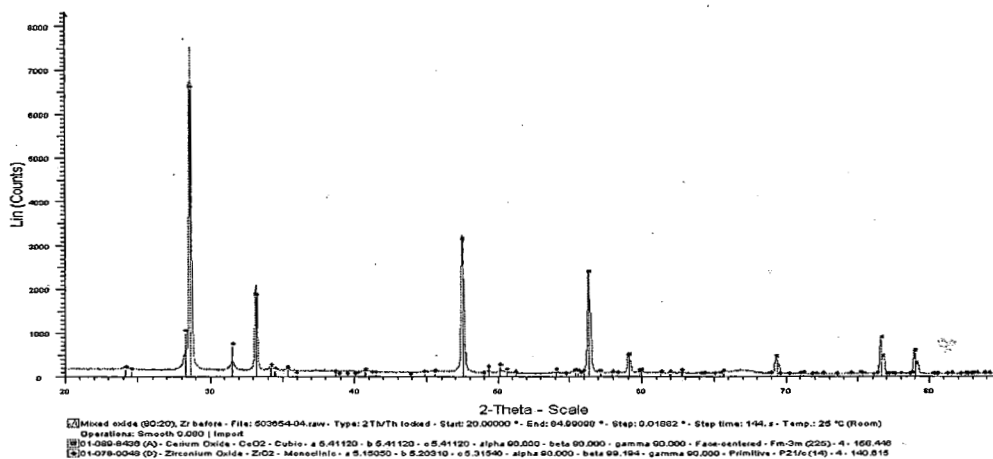


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม เทียบกับซีเรียมออกไซด์มาตรฐาน

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีตกตะกอนร่วม ทำให้ซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์มีการทำปฏิกิริยาร่วมกันได้เป็นซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) โดยสังเกตได้จากเส้นแนวตั้งซึ่งเป็นรูปแบบมาตรฐานตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของซีเรียมออกไซด์ ส่วนเส้นกราฟคือ ผลการวิเคราะห์ตำแหน่งจุดยอดสัญญาณที่เกิดจากการหักเหของรังสีเอ็กซ์บนสารตัวอย่าง พบว่าที่ตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของสารตัวอย่างจะตรงกับตำแหน่งของสารประกอบซีเรียมออกไซด์แสดงว่าซีเรียมออกไซด์เป็นรูปแบบของสารประกอบที่อยู่ในสารตัวอย่าง แต่เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างมีเซอร์โคเนียมประกอบอยู่ แสดงว่า สารประกอบตัวอย่างมีเซอร์โคเนียมออกไซด์ปรากฏอยู่ แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันไม่พบจุดยอดสัญญาณที่ตรงกับเซอร์โคเนียมออกไซด์ในผลการวิเคราะห์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่ามีเซอร์โคเนียมออกไซด์อยู่ในโลหะออกไซด์ผสมนี้โดยที่ขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์มีขนาดเล็กกว่า 3 นาโนเมตร สำหรับขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม สามารถคำนวณจากสมการของแบรค (Bragg) พบว่ามีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 10.2 นาโนเมตรและกล่าวได้ว่าขนาดผลึกของเซอร์โคเนียมออกไซด์มีขนาดเล็กกว่า 3 นาโนเมตร แสดงว่าเมื่อเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีตกตะกอนร่วม เซอร์โคเนียมออกไซด์สามารถกระจายตัวได้เป็นอย่างดีบนตัวรองรับ ผลวิเคราะห์

ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันสำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรงแสดงดังรูปที่ 4.6

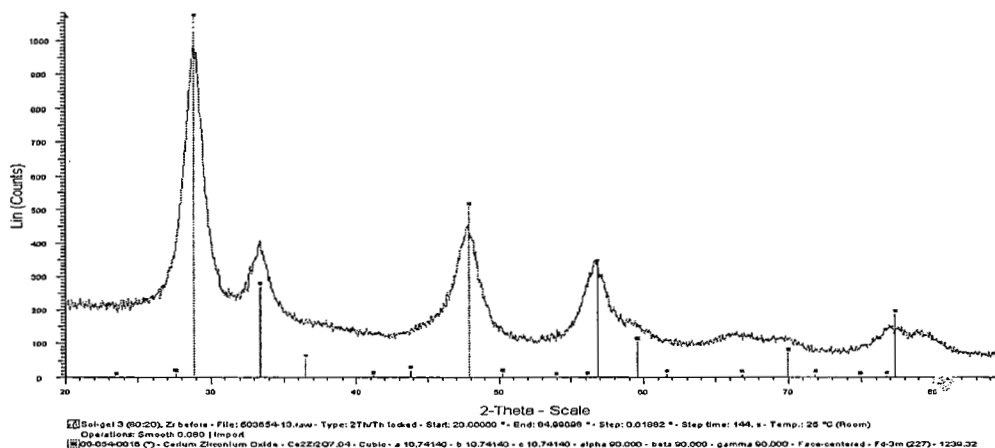
3.4 วิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง เทียบกับซีเรียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์มาตรฐาน

จากรูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง พบว่า เส้นกราฟของสารตัวอย่างมีจุดยอดสัญญาณตรงกับตำแหน่งของรูปแบบมาตรฐานของสารประกอบซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ แต่ไม่มีจุดยอดสัญญาณใดตรงกับตำแหน่งจุดยอดสัญญาณมาตรฐานของสารประกอบซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ แสดงว่าในสารตัวอย่างนี้มีสารประกอบซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ นั่นคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง สารตั้งต้นไม่มีการเกิดปฏิกิริยาร่วมกันอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน เมื่อคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ได้ขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 40.9 นาโนเมตร และ 29.5 นาโนเมตร ตามลำดับ ผลวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันสำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแสดงดังรูปที่ 4.7

3.5 วิธีโซลเจล



รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล เทียบกับซีเรียมเซอรโคเนียมออกไซด์

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีโซลเจล ทำให้ซีเรียมออกไซด์และเซอรโคเนียมออกไซด์มีการทำปฏิกิริยาร่วมกันได้เป็นซีเรียมเซอรโคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) โดยสังเกตได้จากเส้นแนวตั้งซึ่งเป็นรูปแบบมาตรฐานตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของการหักเหของรังสีเอกซ์บนสารตัวอย่าง พบว่าที่ตำแหน่งจุดยอดสัญญาณของสารตัวอย่างจะตรงกับตำแหน่งของสารประกอบซีเรียมเซอรโคเนียมออกไซด์แสดงว่าซีเรียมเซอรโคเนียมออกไซด์เป็นรูปแบบของสารประกอบที่อยู่ในสารตัวอย่าง สำหรับขนาดผลึกของซีเรียมเซอรโคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล สามารถคำนวณจากสมการของแบร็ก (Bragg) พบว่ามีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 6.5 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึก อาจนำมาใช้อธิบายผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวรองรับโลหะออกไซด์ซีเรียม เซอรโคเนียมและอลูมินาต่อพื้นผิวจำเพาะ ดังนี้ พิจารณขนาดผลึกของสารประกอบออกไซด์ที่อยู่ในตัวรองรับพบว่า ตัวรองรับที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลขั้นตอนเดียวมีขนาดผลึกออกไซด์เล็กที่สุดคือ 6.3 นาโนเมตร จึงทำให้ตัวรองรับมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดคือ 195 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซลเจลมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 174.2 ตารางเมตรต่อกรัมและ

162.5 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อพิจารณาขนาดผลึกพบว่าวิธีตกตะกอนร่วมให้ซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 10.2 ตารางเมตรต่อกรัมและเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยต่ำกว่า 3 นาโนเมตร และสำหรับวิธีโซลเจล พบว่าได้ผลึกผสมของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 6.5 นาโนเมตร ดังนั้นการที่วิธีตกตะกอนร่วมได้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าวิธีการโซลเจล อาจเป็นเพราะการกระจายตัวที่ดีของเซอร์โคเนียมออกไซด์ส่งผลกระทบให้ผนังของโลหะออกไซด์สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ดี และสำหรับกรณีของการเตรียมด้วยวิธีอิมเพกเนชันได้พื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดอาจเป็นเพราะขนาดผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ 8.2 นาโนเมตร และขนาดผลึกเฉลี่ยของเซอร์โคเนียมออกไซด์ 37.4 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่ากรณีที่เตรียมโดยวิธีอื่น ๆ นั้นเอง

นอกจากนี้แล้วผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟรคชันยังทำให้ทราบว่า การเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีการที่แตกต่างกันส่งผลกระทบต่อโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบออกไซด์สุดท้าย โดยการเตรียมสารโปรโมทน์ด้วยวิธีโซลเจลและโซลเจลขั้นตอนเดียว สารตั้งต้นซีเรียมและเซอร์โคเนียมจะสร้างพันธะต่อกันในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาควบแน่น ดังนั้นโครงสร้างทางเคมีที่พบหลังจากการเผาจะพบอยู่ในรูปของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) โดยผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ D. Hari Prasad และคณะ (2007) และงานวิจัยของ Gabriela Pérez-Osorio และคณะ (2007) ที่พบว่าการเตรียมสารประกอบออกไซด์ผสมโดยวิธีโซลเจลขั้นตอนเดียวและวิธีโซลเจล โลหะที่เตรียมจะมีการสร้างพันธะต่อกัน ขณะที่สารโปรโมทน์ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม อิมเพกเนชัน และการผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง รูปแบบโครงสร้างทางเคมีที่พบจะอยู่ในรูปของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) แสดงว่าในการเตรียมสารประกอบออกไซด์ด้วยวิธีดังกล่าวเป็นเพียงการผสมทางกายภาพไม่มีการเกิดพันธะขึ้น

4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมด จะถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แก้ว ภายใต้ก๊าซผสมที่ประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 80 มิลลิกรัม อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมของก๊าซผสมคือ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ผลการทดลองสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนย่อยดังนี้

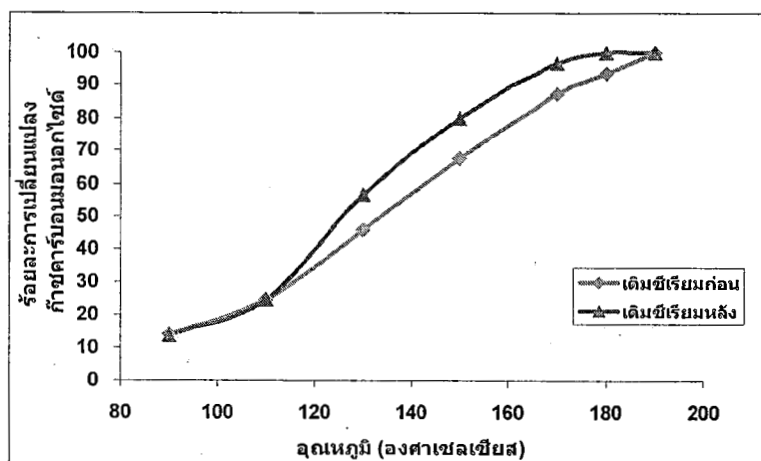
4.2.1 ผลกระทบของลำดับการใส่สารตั้งต้นซีเรียม และสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

4.2.2 ผลกระทบของปริมาณสารตั้งต้นซีเรียม และสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมที่อยู่ในตัวรองรับต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

4.2.3 ผลกระทบของชนิดโลหะต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

4.2.1 ผลกระทบของลำดับการใส่ซีเรียม และเซอร์โคเนียมต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบลำดับของการใส่ซีเรียม และเซอร์โคเนียม ต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน สามารถเตรียมด้วยวิธีการโซลเจล ที่ตัดส่วนซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 90 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 10 ของสารประกอบซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะถูกนำไปทดสอบองค์ประกอบเพื่อให้แน่ใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีปริมาณของซีเรียม และเซอร์โคเนียมที่ถูกต้องก่อนนำไปทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะก๊าซผสมที่ได้กล่าวข้างต้นโดย ตัวรองรับทั้งสองมีการเติมแพลทินัมในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล โดยศึกษาลำดับการเติมสาร โปรโมท

จากรูปที่ 4.8 พบว่าแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

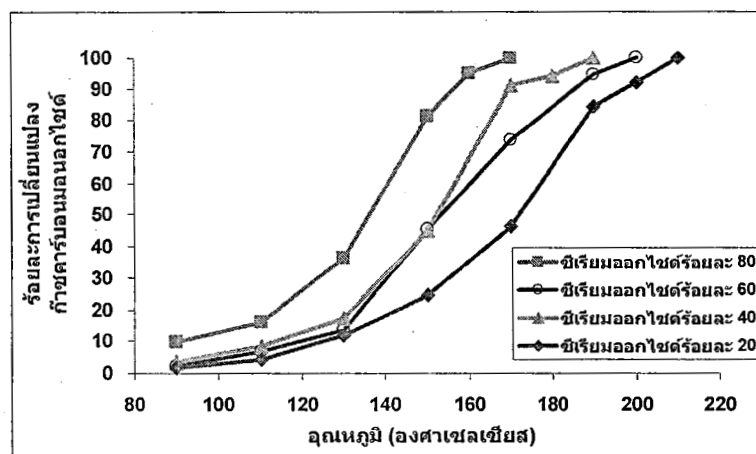
สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้มากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 90-110 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกัน แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเคียวเริ่มต้นซีเรียมนั้นในลำดับหลังจะแสดงให้เห็นว่ามีความว่องไวที่ดีกว่า คืออุณหภูมิที่ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เปลี่ยนไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลงดังนี้ ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 57 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 80 และที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 100 ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับที่มีการเคียวซีเรียมก่อนเซอร์โคเนียมที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 46 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 68 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 93 และที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 100

สารตัวอย่างทั้งสองมีขนาดผลึกซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ใกล้เคียงกัน จากผลการทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจะมีความต่างกันในช่วงที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 110 องศาเซลเซียส สาเหตุอาจจะเนื่องมาจากในกลไกการเกิดปฏิกิริยาก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เผาไหม้กับก๊าซออกซิเจนที่มาจากโครงผลึก (Lattice) ของซีเรียมออกไซด์ โดยซีเรียมออกไซด์จะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก 4^+ เป็น 3^+ จากงานวิจัยของ Sandrine Ricote และคณะ (2006) พบว่าเมื่อซีเรียมออกไซด์มีการสูญเสียออกซิเจนที่อยู่ในตำแหน่งระหว่างแพลทินัมกับซีเรียมที่ติดกัน ทำให้ตำแหน่งดังกล่าวเป็นตำแหน่งสำคัญที่ทำให้เกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้น ดังนั้นการที่เคียวซีเรียมก่อนเซอร์โคเนียม บางส่วนของเซอร์โคเนียมอาจจะไปปิดกั้นบางส่วนของซีเรียมออกไซด์จึงทำให้สูญเสียตำแหน่งกัมมันต์ ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง ซึ่งผลการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของอรรณเดช ตรีขวา และอรอนงค์ จุลพันธ์ (2006)

4.2.2 ผลกระทบของปริมาณซีเรียม และเซอร์โคเนียมที่อยู่ในตัวรองรับต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ในการศึกษาผลกระทบของปริมาณซีเรียมและเซอร์โคเนียมต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ต่างกันทั้ง 4 ตัวอย่าง ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจล ก่อนนำไปทดสอบองค์ประกอบเพื่อให้ตรวจสอบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีปริมาณของซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ตามต้องการ ตัวรองรับทุกตัวจะถูกอัดด้วยโลหะแพลทินัมร้อยละ 1

โดยน้ำหนักและเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะถูกนำไปทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะก๊าซผสมที่ประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 80 มิลลิกรัม อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมของก๊าซผสมคือ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการรับอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ต่างๆ

จากรูปที่ 4.9 พบว่าแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสถึง 130 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์เท่ากับร้อยละ 60 ต่อ 40 ร้อยละ 40 ต่อ 60 และร้อยละ 20 ต่อ 80 มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันซึ่งอยู่ในช่วงร้อยละ 1 ถึง 20 ของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อ 20 สามารถเร่งได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงร้อยละ 10 ถึง 40 และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นในช่วง 130 องศาเซลเซียส ถึง 170 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับประกอบด้วยซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อ 20 ร้อยละ 60 ต่อ 40 ร้อยละ 40 ต่อ 60 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็นร้อยละ 100 ร้อยละ 90 ร้อยละ 80 ตามลำดับ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับประกอบด้วย

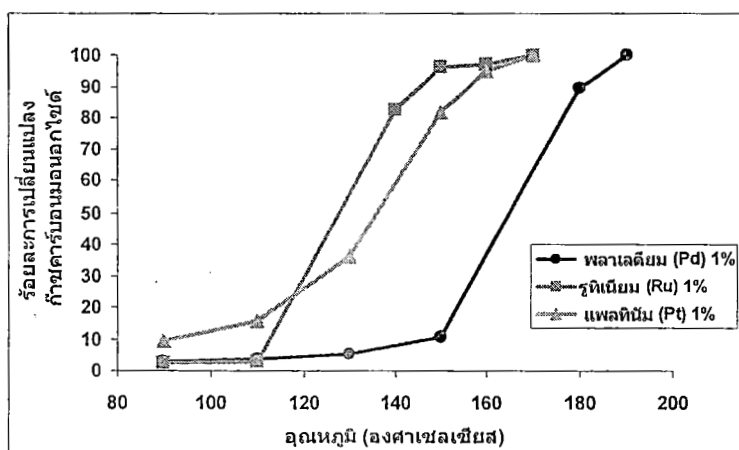
ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 ต่อ 80 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นร้อยละ 40 ซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างสมบูรณ์ สามารถพิจารณาได้จากอุณหภูมิที่ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยาหมด โดยเรียงลำดับความว่องไวมากไปหาน้อยได้ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับประกอบด้วยซีเรียมออกไซด์เซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อ 20 ร้อยละ 40 ต่อ 60 ร้อยละ 60 ต่อ 40 และร้อยละ 20 ต่อ 80 โดยมีอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิดังนี้ 170 องศาเซลเซียส 190 องศาเซลเซียส 200 องศาเซลเซียส และ 210 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากการทดลองอาจกล่าวได้ว่าปริมาณซีเรียมออกไซด์ในตัวรองรับส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาและสัดส่วนที่เหมาะสมของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 80 ต่อ 20 โดยน้ำหนัก

จากผลการทดลองนี้อาจกล่าวได้ว่าปริมาณซีเรียมออกไซด์ส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโดยจากงานวิจัย Marta Boaro และคณะ (2004) กล่าวว่าซีเรียมออกไซด์มีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนที่จะช่วยในปฏิกิริยาออกซิเดชันในสภาวะที่ขาดออกซิเจน และจากงานวิจัยของ Jeong-Rang Kim และคณะ (2006) ได้กล่าวว่าการใช้ซีเรียมออกไซด์ผสมกับเซอร์โคเนียมออกไซด์ ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนที่กักเก็บมีค่าเพิ่มขึ้น จากการทดลองตัวรองรับที่ถูกเตรียมด้วยวิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรง ซึ่งจะถูกนำไปวิเคราะห์ความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนที่อุณหภูมิ 427 องศาเซลวิน พบว่าตัวรองรับที่เตรียมโดยมีสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์อย่างเดียวยังจะสามารถกักเก็บออกซิเจนได้ 533 ไมโคร โมลของก๊าซออกซิเจนต่อกรัม เมื่อใช้ตัวรองรับที่เตรียมโดยมีสัดส่วนของเซอร์โคเนียมออกไซด์อย่างเดียว จะไม่สามารถกักเก็บออกซิเจนได้เลย แต่เมื่อใช้ตัวรองรับที่เตรียมโดยมีสัดส่วนของซีเรียมผสมกับเซอร์โคเนียมออกไซด์ในสัดส่วนซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 65 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 35 โดยโมลอะตอม จะสามารถกักเก็บออกซิเจนได้ถึง 680 ไมโคร โมลของก๊าซออกซิเจนต่อกรัม แต่อย่างไรก็ตามปริมาณสัดส่วนซีเรียมต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำให้ได้ปริมาณการกักเก็บออกซิเจนมากที่สุดยังไม่ได้รับการศึกษา ซึ่งจากผลการทดลองนี้ที่ปริมาณสัดส่วนซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 80 ต่อ 20 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด อาจกล่าวได้ว่าที่สัดส่วนนี้เป็นสัดส่วนที่ดีที่สุดในการกักเก็บออกซิเจนให้แก่แพลทินัม สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน นอกจากนั้นแล้วขนาดผลึกซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) อาจส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดังเนื่องจากที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60 ต่อ

40 และร้อยละ 40 ต่อ 60 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับทั้งสองให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกันและตัวรองรับทั้งสองมีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันคือ 6.6 นาโนเมตรและ 6.3 นาโนเมตร ตามลำดับ

4.2.3 ผลกระทบของชนิดโลหะต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

การศึกษาผลกระทบของชนิดโลหะต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจลและสารประกอบออกไซด์ที่เหมือนกัน ซึ่งประกอบด้วย อลูมินาออกไซด์ร้อยละ 60 ซีเรียออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียออกไซด์ร้อยละ 8 ตัวรองรับที่ได้จะถูกอิมเพรคด้วยโลหะที่ศึกษา ซึ่งจะประกอบด้วย โลหะรูทีเนียม โลหะแพลทินัม และโลหะแพลเลเดียม ในปริมาณร้อยละ 1 โดยหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงดังรูป ที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะต่างชนิดกัน

จากรูปที่ 4.10 พบว่าแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ถึง 130 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะรูทีเนียมมีการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดในตอนท้าย เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลทินัม และโลหะแพลเลเดียม แต่ถ้าพิจารณาในตอนต้น จะพบว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลทินัมสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะรูทีเนียมและโลหะแพลเลเดียม จนถึงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นถึง 110 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะรูทีเนียมเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างรวดเร็วจากประมาณต่ำกว่าร้อยละ 10 เป็นประมาณร้อยละ 85 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสซึ่งค่านี้เป็นค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลทินัมโดยที่แพลทินัมที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสจะมีค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 60 ซึ่งต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลเลเดียมที่พบว่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นไปอย่างช้าๆในช่วงอุณหภูมิ 90-140 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาต่อในช่วงอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสถึง 170 องศาเซลเซียส พบว่าในช่วงอุณหภูมินี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะรูทีเนียมและแพลเลเดียม สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สมบูรณ์ ซึ่งมีอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลเลเดียมไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้หมด แต่เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จนสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส จากการทดลองนี้อาจกล่าวได้ว่าการใช้โลหะโนเบลต่างชนิดบนตัวรองรับชนิดเดียวกัน ส่งผลกระทบต่อความว่องไวของโลหะในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม แสดงให้เห็นความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าโลหะแพลทินัม ขณะที่โลหะแพลเลเดียมมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาช้าที่สุด ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ P.V. Snytnikov และคณะ (2002) ที่ศึกษาผลกระทบของโลหะแพลทินัม แพลเลเดียม และรูทีเนียม ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งจากผลการทดลอง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไปทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะรูทีเนียมมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 99 เมื่อมีอุณหภูมิประมาณ 105-120 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลทินัมมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 99 เมื่อมีอุณหภูมิประมาณ 135-160 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลเลเดียมมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 55 เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 155 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการทดลองอาจสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะรูทีเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลทินัม สามารถเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อิมเพรคด้วยโลหะแพลเลเดียม ทั้งนี้สาเหตุที่โลหะทั้งสามชนิดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันนั้น

อาจจะเกิดจาก ความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่จะใช้ทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของโลหะมีความแตกต่างกัน

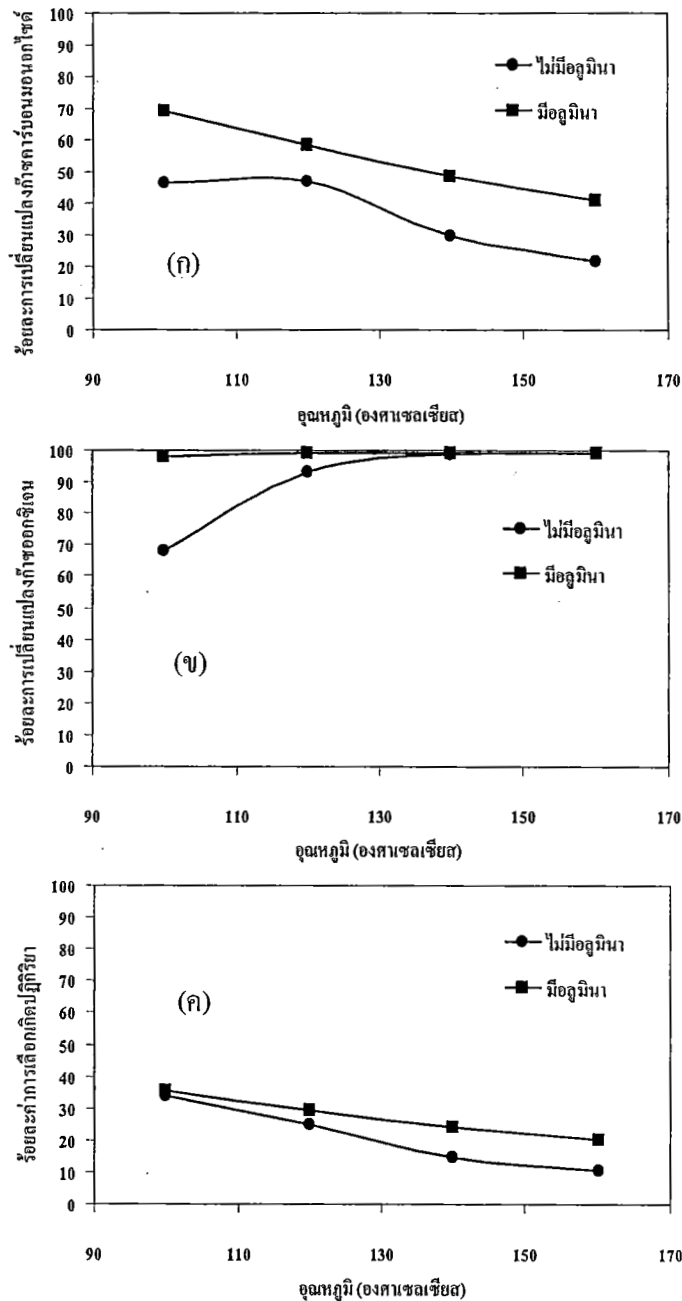
4.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

จากการทดลองเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมให้ผลความว่องไวที่ดีต่อการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ และตัวรองรับส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับต่างๆ ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันภายใต้ก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 55 และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 43 ของปริมาณก๊าซรวม อัตราการไหลโดยรวมของก๊าซผสม 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 32 มิลลิกรัม ผลการทดลองที่ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนดังนี้

1. ผลกระทบของการเติมลูมินาบนตัวรองรับต่อการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับ
2. ผลกระทบของปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับต่อการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับ

4.3.1 ผลกระทบของการเติมลูมินาบนตัวรองรับต่อการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับลูมินาที่โปรโมทโดยซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีลูมินาออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 60 โดยน้ำหนักและออกไซด์ผสมของซีเรียมและเซอร์โคเนียมคงที่ที่ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก โดยสัดส่วนของสารโปรโมทซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก นำมาทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน แล้วนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก ทำการทดลองภายใต้ก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 ก๊าซฮีเลียมร้อยละ 48 และก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 ของปริมาณก๊าซรวม อัตราการไหลโดยรวมของก๊าซผสม 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ปริมาณตัวรองรับ 32 มิลลิกรัม ผลการทดลองดังรูป 4.11



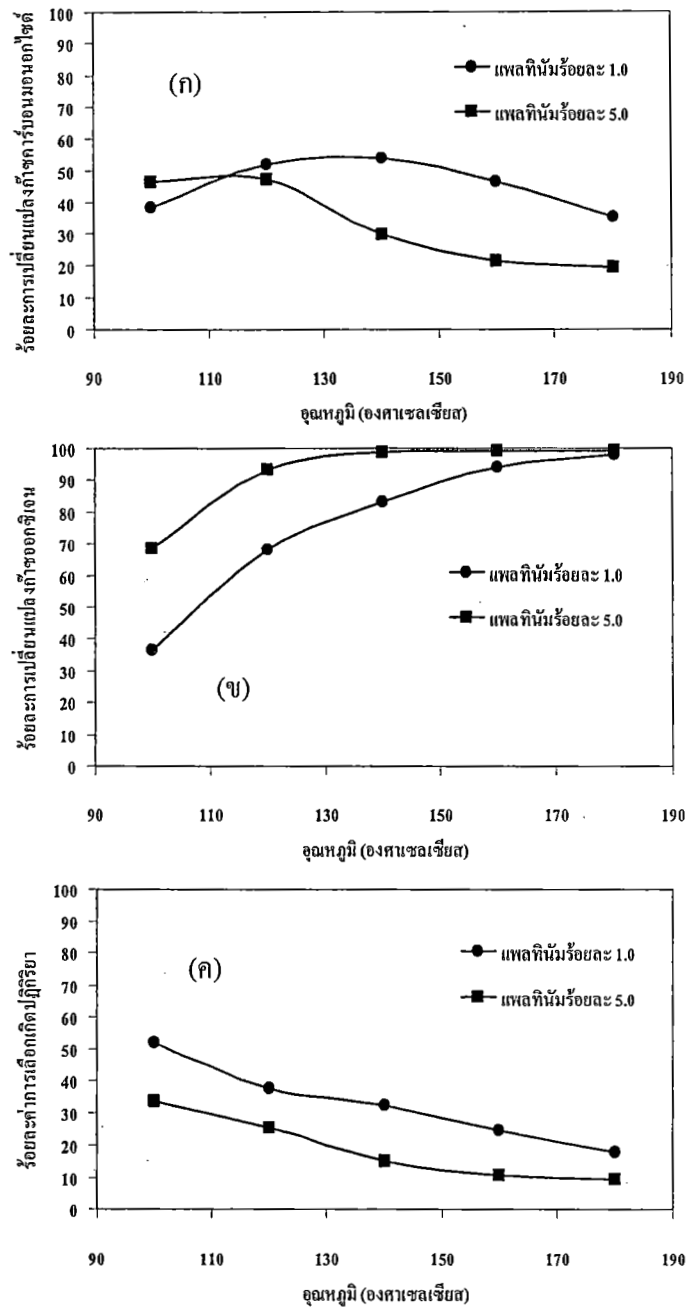
รูปที่ 4.11 การทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่ไม่มีอุณิมาและมีอุณิมา โดยปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชัน

จากรูปที่ 4.11 พบว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่มีลูมินา ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 69 ขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนเป็น 98 ดังนั้นเมื่อคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเป็น 35 ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 120 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเป็นร้อยละ 49 และการใช้ก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 99 และเมื่อคำนวณค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงเป็นร้อยละ 24 จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 140 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเป็นร้อยละ 59 และการใช้ก๊าซออกซิเจนยังคงเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 99 และเมื่อคำนวณค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงเป็นร้อยละ 29 เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาขึ้นไปจนถึง 160 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงจนมีค่าเป็นร้อยละ 41 ส่วนค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 99 และเมื่อคำนวณค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงจนถึงร้อยละ 20 ดังนั้นแสดงว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นออกซิเจนที่เหลืออยู่สามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจึงทำให้สังเกตเห็นการลดลงของการเลือกทำปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่ไม่มีลูมินา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่มีลูมินา มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่ไม่มีลูมินาในทุกๆช่วงอุณหภูมิ ที่เป็นเช่นนี้อาจเพราะการเติมลูมินาลงบนตัวรองรับจะทำให้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวรองรับที่ไม่ได้ทำการเติมลูมินาจึงทำให้โลหะแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีพื้นที่ในการกระจายตัวได้มากกว่าจึงส่งผลให้โลหะแพลทินัมสามารถเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีกว่า

4.3.2 ผลกระทบของปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับต่อการเลือกเกิดการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับ

ส่วนนี้เป็นการทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับบนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยกำหนดปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าร้อยละ 1.0 และ 5.0

โดยน้ำหนัก ทำการทดลองภายใต้ก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 ก๊าซฮีเลียมร้อยละ 48 และก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 ของปริมาณก๊าซรวม อัตราการไหลโดยรวมของก๊าซผสม 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ปริมาณตัวรองรับ 32 มิลลิกรัม นำผลที่ได้จากการทดลองมาเปรียบเทียบในการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองดังรูป 4.12



รูปที่ 4.12 การทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแฟลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยปริมาณแฟลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับ มีค่าร้อยละ 1.0 และ 5.0 โดยน้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชัน

ออกซิเดชันได้ดี หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งที่แพลทินัมขนาดผลึกใหญ่จะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันนั่นเอง

จากการทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่มีอนุภาคนา มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชัน ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับที่ไม่มีอนุภาคนา และตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์โดยปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก

จากผลการทดลองที่ได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆไปทดสอบ พบว่าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใดที่ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันถึงร้อยละ 100 สาเหตุอาจเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองทุกตัวนั้นมีส่วนประกอบของซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนได้มาก แต่เนื่องจากการทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันมีการใช้ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนที่มีปริมาณที่มากเกินไปได้ดีกว่าก๊าซการรับอนุมอนอกไฮดรอกไซด์ ดังนั้นก๊าซการรับอนุมอนอกไฮดรอกไซด์จึงทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนได้น้อยจึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันจากการทดสอบมีค่าต่ำ ดังนั้นจากการทดลองสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์โดยปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก สามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันได้ดีที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Roh และคณะ(2004) ที่ได้ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 80 ต่อ 20 โดยน้ำหนัก โดยปริมาณแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับมีค่าร้อยละ 0.5 และ 1.0 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีค่าการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง ร้อยละ 96 ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส

เมื่อเปรียบเทียบผลการเร่งปฏิกิริยาการรับอนุมอนอกไฮดรอกซิเดชันของแพลทินัมบนตัวรองรับดังนี้ อนุภาคนา ซีเรียมอนุภาคนา ซีเรียมเซอร์โคเนียมอนุภาคนา และซีเรียมเซอร์โคเนียม พบว่า แพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมเซอร์โคเนียมอนุภาคนาเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจากคุณสมบัติการกักเก็บออกซิเจนของตัวรองรับดังกล่าวทำให้สามารถกักเก็บ

ออกซิเจนได้ในปริมาณสูงที่สุดในขณะที่ ตัวรองรับอลูมินาไม่สามารถกักเก็บออกซิเจนได้เลย ดังนั้นแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินาจะเร่งปฏิกิริยาได้ช้าที่สุด เมื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเลือกคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่า มีเพียงแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมอลูมินา เท่านั้นที่ให้ค่าคาร์บอนมอนอกไซด์คอนเวอร์ชันสูงที่สุดคือ ร้อยละ 97.3 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และค่าการเลือกคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นร้อยละ 53 ที่ก๊าซผสมประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 55 และที่เหลือคือ ก๊าซฮีเลียม ในขณะที่แพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมเซอร์โคเรเนียมอลูมินาให้ค่าคาร์บอนมอนอกไซด์คอนเวอร์ชันสูงน้อยกว่าร้อยละ 85 ที่สภาวะเดียวกัน สาเหตุที่แพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมเซอร์โคเรเนียมอลูมินาให้ค่าคาร์บอนมอนอกไซด์คอนเวอร์ชันน้อย อาจเนื่องมาจากปริมาณออกซิเจนที่ปลดปล่อยโดยตัวรองรับถูกก๊าซไฮโดรเจนใช้ในปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาจึงอยู่ในลักษณะการแข่งขันระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน และสภาวะที่ใช้มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากกว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 55 เท่า ดังนั้นการปริมาณออกซิเจนที่กักเก็บโดยตัวรองรับจึงมีโอกาสน้อยที่ก๊าซไฮโดรเจนจะไปใช้ในปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงาน

การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการบอมนอกไฮโดรออกซิเดชันได้ถูกนำมาศึกษาในหลายด้าน เช่น กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ วิธีการเตรียมตัวรองรับ ชนิดของโลหะที่อิมเพกบนตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาตามสภาวะดังกล่าวจะถูกนำไปทดสอบหาคุณสมบัติเฉพาะตัว และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการบอมนอกไฮโดรออกซิเดชัน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ผลกระทบของกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ วิธีการเตรียมตัวรองรับ และชนิดของโลหะที่อิมเพกบนตัวรองรับต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ ผลกระทบของสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ วิธีการเตรียมตัวรองรับ และชนิดของโลหะที่อิมเพกบนตัวรองรับ ต่อขนาดและโครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์ และต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการบอมนอกไฮโดรออกซิเดชันและ ปฏิกิริยาการเลือกเกิดการบอมนอกไฮโดรออกซิเดชัน ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- 1) ลำดับขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีโซลเจล พบว่าลำดับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมและสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมไม่ส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ
- 2) ปริมาณสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ให้ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดคือ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60 รองลงมาคือ สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 ต่อ 80 ซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60 ต่อ 40 และซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อ 20 ตามลำดับ
- 3) วิธีการเตรียมตัวรองรับที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดคือ วิธีโซลเจลขั้นตอนเดียว รองลงมาคือ วิธีตกตะกอนร่วม วิธีโซลเจล วิธีผสมสารประกอบออกไซด์ และวิธีอิมเพกเซชันตามลำดับ

- 4) การอิมเพรคโลหะต่างชนิดกัน ในร้อยละ 1 โดยน้ำหนักลงบนตัวรองรับที่มีปริมาณสัดส่วนออกไซด์ผสมเดียวกันและเตรียมด้วยวิธีเดียวกัน ไม่ส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 5) ลำดับขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีโซลเจล พบว่าการเติมสารตั้งต้นซีเรียมก่อนให้ขนาดผลึกเฉลี่ยที่ใกล้เคียงกับการเติมสารตั้งต้นซีเรียมหลัง ซึ่งตัวรองรับทั้งสองอยู่ในรูปของสารประกอบซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
- 6) ตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลที่มีสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียม-ออกไซด์ต่างกัน พบว่าจะได้สารประกอบออกไซด์ผสมในรูปของสารประกอบซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
- 7) สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยเล็กสุด คือ สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 โดยมีขนาดผลึกเฉลี่ยเล็กกว่า 3 นาโนเมตร รองลงมาเป็นตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 60 ตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 60 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 40 และตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 ตามลำดับ
- 8) วิธีการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรงและวิธีอิมเพรค-เนชัน สารประกอบออกไซด์ที่ได้จะอยู่ในรูปซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) กับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ซึ่งให้ขนาดผลึกเฉลี่ยดังนี้ วิธีผสมสารประกอบออกไซด์โดยตรงให้ขนาดผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ 41.0 นาโนเมตร และขนาดผลึกเฉลี่ยของเซอร์โคเนียมออกไซด์ 29.5 นาโนเมตร ขณะที่วิธีอิมเพรคเนชันให้ขนาดผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ 8.2 นาโนเมตร และขนาดผลึกเฉลี่ยของเซอร์โคเนียมออกไซด์ 37.4 นาโนเมตร
- 9) วิธีโซลเจล โซลเจลขั้นตอนเดียว และวิธีตกตะกอนร่วม สารประกอบออกไซด์ที่ได้จะอยู่ในรูปซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ซึ่งให้ขนาดผลึกเฉลี่ยดังนี้ วิธีโซลเจลให้ขนาดผลึกเฉลี่ย 6.6 นาโนเมตร วิธีโซลเจลขั้นตอนเดียวให้ขนาดผลึกเฉลี่ย 6.3 นาโนเมตร และวิธีตกตะกอนร่วมให้ขนาดผลึกเฉลี่ย 10.2 นาโนเมตร
- 10) กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมก่อน พบว่ามีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารตั้งต้นซีเรียมที่ก่อน
- 11) สัดส่วนของซีเรียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมากที่สุดคือ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 80 ต่อเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20 รองลงมาคือ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 40 กับเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 20

ละ 60 ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 60 กับเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 40 และซีเรียม-ออกไซด์ ร้อยละ 20 กับเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 80 ตามลำดับ

- 12) โลหะโนเบลที่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีที่สุด คือ โลหะรูทีเนียม รองลงมาคือ โลหะแพลทินัม โลหะแพลเลเดียม ตามลำดับ
- 13) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับอลูมินาที่โปรโมทโดยซีเรียม ออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมที่ได้ปลงบนตัวรองรับอื่นๆ ที่ศึกษา
- 14) การเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ลงในตัวรองรับซีเรียมอลูมินา ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีขึ้นสาเหตุเกิดจากตัวรองรับมี การกักเก็บออกซิเจนในปริมาณมาก อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันในสภาวะที่มี ไฮโดรเจนมากเกินไปพบว่าการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเนื่องจากเกิดการ แข่งขันระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงเป็นสาเหตุทำให้ไม่สามารถกำจัด ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้
- 15) อลูมินาทำให้โครงสร้างของตัวรองรับแข็งแรง และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

บรรณานุกรม

- จตุพร วิชาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดาบุรุษ. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์.
กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- เบญจวรรณ ทองแผ่ และ จันจิรา รักษาการ. การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัว
รองรับอลูมินาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน. วิศวกรรมศาสตร์
(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา, 2549.
- พรรณี อัสวพิชยนต์. การกำจัดแก๊สเสียโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดัดรยนต์. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต
วิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. บัณฑิตวิทยาลัย, 2537.
- วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับฟิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพมหานคร:
สำนักพิมพ์ ส.ส.ท (สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.
- ศุภวัฒน์ วาจาเกียรติ. การเตรียมอลูมินาโดยกระบวนการโซลเจล. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต
วิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย, 2544.
- สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพมหานคร:
สำนักพิมพ์ท็อป, 2546.
- อรรณเดช ตรีชวา และ อรอนงค์ จุลพันธ์. ผลกระทบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท
แพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินาต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์.
วิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา, 2549.
- A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez. "Interactions of CO with Pt/ceria catalysts", Applied
Catalysis B: Environmental 22 (1999) 215–230.
- A. Manasilp, E. Gulari. "Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell
applications", Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 17–25.
- D. H. Prasad, H.-Y. Jung, H.-G. Jung, B.-K. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee. "Single step
synthesis of nano-sized $\text{NiO}-\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ composite powders by glycine nitrate
process", Materials Letters 62 (2008) 587–590.
- E. Seker, N. Yasyerli, E. Gulari, C. Lambert, R. H. Hammerleb. "NO_x reduction by urea under
lean conditions over single step sol-gel Pt/alumina catalyst", Applied Catalysis B:
Environmental 37 (2002) 27–35.

- G.P. Osorio, F. Castillon, A. Simakov, H. Tiznado. "Effect of ceria-zirconia ratio on the interaction of CO with $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce}_x\text{-Zr}_{1-x})\text{O}_2$ catalysts prepared by sol-gel method", *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 219–225.
- H.-S. Roh, H.S. Potdar, K.-W. Jun, S.Y. Han, J.-W. Kim. "Low temperature selective CO oxidation in excess of H_2 over $\text{Pt}/\text{Ce-ZrO}_2$ catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 93, pp. 3–4, 2004.
- I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia. "Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H_2 gas purification for fuel cell", *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 195–203.
- J. Mikulova, S. Rossignol, F. Gérard, D. Mesnard, C. Kappenstein and D. Duprez. "Properties of cerium-zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr-Ce-Pr-O ternary oxides", *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2511–2520.
- J.-R. Kim, W.-J. Myeong, S.-K. Ihm. "Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water", *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 57–63.
- M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V. D. Santo, M. Giona, A. Trovarelli. "On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004) 225–237.
- M. S. Kumar, D. Chen, J. C. Walmsley, A. Holmen. "Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15 : Effect of Pt particle size", *Catalysis Communications* 9 (2008) 747–750.
- M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan. "Catalytic activity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation", *Catalysis Today* 68 (2001) 53–61.
- N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat. "Reactivity of high surface area CeO_2 synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam", *Chemical Engineering Journal* 127 (2007) 31–38.
- N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat. "Effect of high surface area CeO_2 and Ce-ZrO_2 supports over Ni catalyst on CH_4 reforming with H_2O in the presence of O_2 , H_2 , and CO_2 ", *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 264–273.

- P.V. Snytnikov, V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev, P.G. Tsyrlunikov, N.B. Shitova, D.A. Shlyapin. "Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts", *Applied Catalysis A: General* 239 (2003) 149–156.
- S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez. "Investigation of the oxygen storage process on ceria and ceria–zirconia-supported catalysts", *Catalysis Today* 75 (2002) 401–405.
- S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P. M. Patterson, B. H. Davis. "Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt", *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 35–47.
- Y. Xu, X. Lin. "Selectively attaching Pt-nano-clusters to the open ends and defect sites on carbon nanotubes for electrochemical catalysis", *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5140–5149.