การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงโดยแคลเซียมออกไซด์

กฤษฎา ผ่องแผ้ว

งานนิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
มิถุนายน 2559
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

คณะกรรมการควบคุมงานนิพนธ์และคณะกรรมการสอบงานนิพนธ์ ได้พิจารณางานนิพนธ์ของ กฤษฎา ผ่องแผ้ว ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

คณะกรรมการควบคุมงานนิพนธ์

.....อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

คณะกรรมการสอบงานนิพนธ์

.....ประธาน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยฉัตร วัฒนชัย)

.....กรรมการ
(ดร. มัทนา สันทัสนะโชค)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ อนุมัติให้รับงานนิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัยบูรพา

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ดร. อาณัติ ดีพัฒนา)
วันที่ 11 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2559

กิตติกรรมประกาศ

งานนิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาหลักและประธานกรรมการในการสอบปากเปล่างานนิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางที่ถูกต้อง ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วน และเอาใจใส่ด้วยดีเสมอมา ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอบกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยฉัตร วัฒนชัย และดร. มัทนา สันทัสนะโชค กรรมการการสอบปากเปล่างานนิพนธ์ และผู้ทรงคุณวุฒิทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจสอบ รวมทั้งให้คำแนะนำแก้ไขที่ใช้ในการวิจัยให้มีคุณภาพ ทำให้งานนิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ ดร. ยิ่งยศ ภู่อาภรณ์ ผู้ช่วยผู้อำนวยการฝ่ายสถานีวิจัย สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้สถานีทดลองที่ 2.2 TRXAS รวมทั้งให้คำแนะนำในการดำเนินการวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ตลอดจนเจ้าหน้าที่และนิสิตนักศึกษาปริญญาตรีที่ได้ให้ความช่วยเหลือความอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยในครั้งนี้

คุณค่าและประโยชน์ของงานนิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูกตเวทิตาแด่ บุพการี บูรพาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน ทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้มีการศึกษาและประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้

กฤษฎา ผ่องแผ้ว

54921322: สาขาวิชา: วิศวกรรมเคมี; วศ.ม. (วิศวกรรมเคมีและสิ่งแวดล้อม)
คำสำคัญ: คอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์/ แคลเซียมออกไซด์/ ออกซิเดชัน/ เคลือบฝังแบบเปียก/ ปฏิกิริยารีดักชันออกซิไดซ์/ อุณหภูมิที่โปรแกรม/ ดูดกลืนรังสีเอกซ์ระยะใกล้

กฤษฎา ผ่องแผ้ว: การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงโดยแคลเซียมออกไซด์ (INVESTIGATION OF REDUCTION BEHAVIOR AND OXIDATION NUMBER OF ZIRCONIUM OXIDE SUPPORTED COPPER CATALYSTS MODIFIED BY CALCIUM OXIDE) คณะกรรมการควบคุมงานนิพนธ์: สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ, Ph.D., 71 หน้า. ปี พ.ศ. 2559.

การวิจัยนี้ทำการศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ปรับปรุงโดยแคลเซียมออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้มี 4 ชนิด ได้แก่ Cu/CaO, Cu/ZrO_2, Cu/ZrO_2_CaO_IM และ Cu/ZrO_2_CaO_MI นำมาศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันผ่านวิธีการทดสอบ 4 แบบ คือ แบบ 1) และแบบ 2) ทดสอบการสลายตัวของน้ำหนักด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis, TGA) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจนจากถังแก๊สผสมและจากเครื่องผสมแก๊สจากภายนอก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันมากที่สุดคือ 338% และ 336% ตามลำดับ เช่นเดียวกับแบบ 3) Cu/CaO (117%) ทดลองโดยใช้วิธีการ Hydrogen temperature programmed reduction (H_2-TPR) โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemiSorb 2750 ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองในแบบ 4) ใช้เทคนิค in-situ X-ray Adsorption near edge structure (XANES) เพื่อวิเคราะห์หาเลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ชนิดต่าง ๆ (Cu^0, Cu^{+1}, Cu^{+2}) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านกระบวนการรีดักชัน และสามารถคำนวณหาความสามารถในการถูกรีดิวซ์ดังต่อไปนี้ Cu/ZrO_2_CaO_MI (100%) > Cu/ZrO_2_CaO_IM (77%) > Cu/CaO (69%) > Cu/ZrO_2 (51%) ตามลำดับ สำหรับค่าความสามารถในการถูกรีดิวซ์มีค่ามากกว่า 100% อาจเนื่องมาจากการสลายตัวของสารประกอบ $Ca(OH)_2$ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในบรรยากาศของแก๊สผสมในการทดสอบแบบ 1) และ 2) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นผิวในกระบวนการรีดักชัน จึงทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มจากปฏิกิริยาที่แท้จริงในการทดสอบแบบ 3 นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่แตกต่างกันจะมีผลต่อการเกิดอุณหภูมิรีดักชันที่แตกต่างกัน เมื่อใช้ความเข้มข้นต่ำพบว่า อุณหภูมิรีดักชันสูงกว่าหรือในทางกลับกัน

54921322: MAJOR: CHEMICAL ENGINEERING; M.Eng.
(CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING)
KEYWORDS: CUPPOER SERCOMIUM OXIDE/ CALCIUM OXIDE/ OXIDATION NUMBER/REDUCTION/ TEMPERATURE PROGRAMMED/ XANES

KRIDSADA PHONGPHAEW: INVESTIGATION OF REDUCTION BEHAVIOR AND OXIDATION NUMBER OF ZIRCONIUM OXIDE SUPPORTED COPPER CATALYSTS MODIFIED BY CALCIUM OXIDE. ADVISORY COMMITTEE: SOIPATTA SOISUWAN, Ph.D., 71 P. 2016.

This research investigated the reduction behavior and the oxidation number of copper zirconium oxide modified by calcium oxide. All catalysts were calcined at 650 ^{o}C. The catalysts were namely Cu/ZrO_2, Cu/CaO, Cu/ZrO_2_CaO_IM and Cu/ZrO_2_CaO_MI. Investigation of hydrogen temperature programmed reduction was carried out via four comparative methods i.e. Method 1) and 2) weight decomposition by Thermal gravimetric analysis (TGA) under absolutely mixing gas 5%H_2/N_2 and under 5%H_2/N_2 gas mixture arising from in-house mixing lines repectively. The Cu/CaO catalyst gave the highest percentage of reducibility at 338% via Method 1) and 336% via Method 2). Method 3) was carried out by Micromeritics chemisorb 2750 machine to obtain H_2 Temperature Programmed Reduction profiles which gave Cu/CaO (117%) which is the highest percentage of reducibility. The results via Method 4) employed X-ray adsorption near edge structure (XANES) to investigate the oxidation number of copper species i.e. Cu^0, Cu^{1+} and Cu^{2+} occurring under hydrogen temperature programmed reduction. Method 4) was the most reliable method which directly measured copper species via XANES and the reducibility were reasonable as Cu/ZrO_2_CaO_MI (100%) > Cu/ZrO_2_CaO_IM (77%) > Cu/CaO (69%) > Cu/ZrO_2 (51%). The resulting reducibility obtained via Method 1), 2) and 3) was more than a hundred possibly due to the over decomposition of $Ca(OH)_2$ weight occurring under gas mixture in Method 1) and 2) or chemical adsorption of hydrogen on the reduced catalyst surface that can cause the higher amount of hydrogen consumption in Method 3). Hydrogen concentration in H_2 temperature programmed reduction apparently effected on the reduction temperature. The lower hydrogen concentration can cause the higher reduction temperature or vice versa.

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

สารบัญ ..... ฉ

สารบัญตาราง ..... ฌ

สารบัญภาพ ..... ญ

บทที่

1 บทนำ 1

ความสำคัญและความเป็นมาของปัญหา 1

วัตถุประสงค์ 3

สมมติฐานการทดลอง 3

ขอบเขตงานวิจัย 4

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 6

2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 7

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน 7

การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม 9

เทคนิคการทดลอง X-ray ABSORPTION SPECTROSCOPY 15

การเกิดของรังสีเอ๊กซ์ 16

รังสีเอ๊กซ์กับการดูดกลืน 16

ตัวเร่งปฏิกริยา 20

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา 20

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 22

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 23

3 อุปกรณ์ สารเคมีและวิธีการทดลอง 26

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 26

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการทดสอบ 27

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
	การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา แบบที่ 1	27
	การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา แบบที่ 2	28
	การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา แบบที่ 3	33
	การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา แบบที่ 4	35
	การทดสอบหาเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากกระบวนการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน โดยใช้ข้อมูลการดูดกลืนรังสีเอกซ์ใกล้ขอบ	35
	สถานที่ดำเนินการทดลอง	38
4	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	39
	การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรม แบบที่ 1	39
	การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรม แบบที่ 2	43
	การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรม แบบที่ 3	46
	การศึกษาปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ in-situ X-ray ADSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE (XANES) แบบที่ 4	48
	การเปรียบเทียบผลการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา จากวิธีการทดสอบ แบบที่ 1, 2, 3 และ 4 (in-situ X-ray Adsorption Near Edge Structure (XANES) หลังจากปฏิกิริยารีดักชัน)	52
5	สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ	54
	ข้อเสนอแนะ	55
บรรณานุกรม		56

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
ภาคผนวก	59
ภาคผนวก ก	60
ประวัติย่อของผู้วิจัย	71

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

1-1 สารมาตรฐานคอปเปอร์ที่ใช้เป็นสารอ้างอิง 5

1-2 ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu/ZrO_2/CaO$ ที่เตรียมโดยกรรมวิธีการที่แตกต่างกัน 5

3-1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu/ZrO_2/CaO$ ที่เตรียมโดยกรรมวิธีการที่แตกต่างกัน 27

4-1 อุณหภูมิการเกิดการสลายตัวภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ
5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน และ% Reducibility แบบที่ 1 43

4-2 อุณหภูมิการเกิดการสลายตัวภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ
5% แก๊สไฮโดรเจนผสม แก๊สไนโตรเจน และ% Reducibility แบบที่ 2 46

4-3 อุณหภูมิการใช้แก๊สไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันจาก
เครื่อง Micromeritics chemiSorb 2750 และ% Reducibility แบบที่ 3 47

4-4 อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และ %Reducibility
จาก in-situ X-ray adsorption near edge structure (XANES) แบบที่ 4 51

4-5 เปรียบเทียบ % Reducibility ที่ได้จากวิธีการ 4 แบบ 52

4-6 เปรียบเทียบอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ที่ได้จากวิธีการ 4 แบบ 52

สารบัญภาพ

ภาพที่ หน้า

2-1 Thermal gravimetric analysis (TGA) 8

2-2 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม 10

2-3 วงจรของ Thermal conductivity detector (TCD) 10

2-4 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบการลดลงของแกนออกไซด์และแบบการเกิดนิวเคลียผลึกโดย α คือ สัดส่วนของออกไซด์ที่ไม่ถูกรีดิวซ์ 13

2-5 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา 14

2-6 ความถี่สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านพลังงานต่าง ๆ 16

2-7 การเกิดรังสีเอ็กซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมกับคายรังสีเอ็กซ์ 16

2-8 การเกิด X-ray absorption 17

2-9 การเกิด Fluorescent X-ray emission 18

2-10 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (ก) Transmission-model (ข) Fluorescent-yield Model และ (ค) กับ (ง) Electron-yield model 19

2-11 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ซึ่งแสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS โดยสเปกตรัมนี้ได้จากการวัดตัวอย่าง Mn_2O_3 (ตัวอย่างผง) ที่สถานี XAS ของ Beamline 8 ในสถาบันวิจัยซินโครตรอน 20

2-12 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของ Ni/Al_2O_3 กับปริมาณของโลหะ 21

2-13 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง 22

3-1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังแบบเปียก 26

3-2 เครื่องมือผสมแก๊ส 5% ของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจน (5% H_2/N_2) 29

3-3 ผลการทดลองน้ำหนักของสารตัวอย่างและอุณหภูมิจากเครื่อง TGA 31

3-4 อัตราการลดลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างและอุณหภูมิจากเครื่อง TGA 32

3-5 ส่วนกลับของอัตราการลดลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างและอุณหภูมิจากเครื่อง TGA 32

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ หน้า

3-6 ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาต่อเวลาต่อปริมาณ
ของสารตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ 33

3-7 การเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดย H_2-TPR 34

3-8 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการอัด 36

3-9 การเตรียมสเปกตรัมที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค TRXAS
ด้วยโปรแกรม Processing data 37

4-1 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมแบบที่ 1 39

4-2 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรม
แบบที่ 1 ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO 42

4-3 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมแบบที่ 2 44

4-4 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมแบบที่ 2
ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO 45

4-5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายใต้โปรแกรมที่อุณหภูมิ
โดยใช้เครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750 47

4-6 สเปกตัมของ X-ray adsorption near edge structure ของตัวเร่งปฏิกิริยา
หลังจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่าง ๆ 49

4-7 องค์ประกอบ (%) ของ $Cu^0/Cu^{1+}/Cu^{2+}$ หลังจากเกิดปฏิกิริยารีดักชัน
in-situ X-ray Adsorption Near Edge Structure (XANES) 49

บทที่ 1
บทนำ

ความสำคัญและความเป็นมาของปัญหา

อัตราการใช้พลังงานจากทรัพยากรธรรมชาติมีแนวโน้มสูงอย่างต่อเนื่อง โดยรายงานของกระทรวงพลังงานระหว่างประเทศ หรือ IEA (Internal energy agency) ร่วมกับกระทรวงพลังงาน “แนวโน้มพลังงานโลกในอนาคต ฉบับปี 2556” ฉบับพิเศษ คลอบคลุมทิศทางพลังงานในภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้หรืออาเซียน จากปัจจุบันถึงปี 2578 คาดการณ์ว่าตัวเลขเศรษฐกิจของอาเซียนในปัจจุบันขยายตัวเพิ่มขึ้นมากกว่า 2 เท่า เมื่อเทียบกับช่วงทศวรรษก่อน ในปี 2578 คาดการณ์ว่าตัวเลขเศรษฐกิจของอาเซียนจะขยายตัวเพิ่มขึ้นจากปัจจุบันถึง 3 เท่า และมีจำนวนประชากรเพิ่มขึ้นอีก 25% จากประมาณ 600 ล้านคนในปัจจุบัน จึงทำให้ความต้องการใช้พลังงานในภูมิภาคเติบโตขึ้นถึง 80% และเมื่อรวมการใช้พลังงานของอาเซียนเข้ากับจีนและอินเดียแล้วจะทำให้ศูนย์กลางพลังงานของโลกย้ายมาอยู่ที่เอเชีย

สำหรับประเทศไทย ปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานประมาณ 118 ล้านตันเทียบเท่าน้ำมัน หรือคิดเป็นสัดส่วนมากกว่า 20% ของภูมิภาค ประเทศไทยมีแหล่งผลิตน้ำมันและก๊าซธรรมชาติที่จำกัดจึงต้องนำเข้าเชื้อเพลิงสูงขึ้นอย่างมาก จนกลายเป็นประเทศที่มีการใช้พลังงานสูงในปี 2578 ทั้งนี้มาจากปัจจัยที่สำคัญ ซึ่งประกอบด้วย การคาดการณ์อัตราเติบโตทางเศรษฐกิจของสำนักงานเศรษฐกิจการคลัง ที่คาดว่าปี พ.ศ. 2559 เศรษฐกิจจะเติบโต 2.6% บวกกับปัจจัยขับเคลื่อนสำคัญจากการใช้จ่ายและการลงทุนของภาครัฐ และการเร่งรัดการลงทุนเพื่อปรับปรุงฟื้นฟูกิจการต่าง ๆ ที่ได้รับความเสียหายจากน้ำท่วมในช่วงปลายปี 2554 ที่ผ่านมา

เมื่อมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น จึงจำเป็นต้องมีการผลิตพลังงานจากแหล่งต่าง ๆ โดยเฉพาะพลังงานที่ผลิตจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ถ่านหิน น้ำมัน ก๊าธรรมชาติ หรือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ส่งผลให้ระดับปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปัจจุบันสูงเกิน 300 ppm ซึ่งปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้นนี้มีค่าความจุความร้อนสูงส่งผลให้มีความสามารถกักเก็บความร้อนไว้บนบรรยากาศของโลกมากขึ้นจนเกิดภาวะโลกร้อน และการเปลี่ยนแปลงของสภาวะอากาศ การเกิดปริมาณฝนมากกว่าปกติ หรือ ปัญหาการเกิดภัยแล้ง ดังเช่นปัจจุบันสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Kiley Kroh (2014) นักวิทยาศาสตร์ทางด้านสิ่งแวดล้อมระบุว่า ระดับคาร์บอนไดออกไซด์ถึงจุดสูงสุดครั้งสุดท้ายเกิดขึ้นเมื่อ 2 ล้านปีที่ผ่านมา หรือในยุคเรียกว่า “ไพลสโตซีน” (Pleistocene era) ซึ่งโลกมีอุณหภูมิสูงกว่าปัจจุบันมาก ความร้อนของโลกทำให้

น้ำแข็งที่ปกคลุมบริเวณขั้วโลกเกิดการละลาย ทำให้ระดับน้ำทะเลเพิ่มสูงกว่าปกติ 10-20 เมตร นักวิทยาศาสตร์และหลายหน่วยงานจึงได้คิดค้นวิจัยเพื่อลดปริมาณแก๊สเรือนกระจก โดยการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ให้เกิดประโยชน์ ซึ่งเป็นการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงสะอาดผ่านกระบวนการสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เพื่อผลิตเมทานอลที่สภาวะไม่รุนแรง โดย ธมลวรรณ เจษฎานุรักษ์ (2553) ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกา พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดและค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกา คือ 26% และ 94% ตามลำดับที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 220 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ปฏิกิริยาคาร์บอนออกไซด์ไฮโดรจิเนชันมีการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ผู้วิจัยจึงได้ตระหนักถึงความสำคัญ โดยการมุ่งเน้นพัฒนาคุณลักษณะและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2)

การประยุกต์ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดผ่านปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน สามารถช่วยควบคุมปริมาณการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศ ทั้งนี้ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันสามารถเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสารเชื้อเพลิงที่มีคุณค่า และมีค่าพลังงานจากปฏิกิริยาการเผาไหม้สูงถึง -238.7 KJ/mol ที่อุณหภูมิ 25 °C เมทานอลยังมีคุณสมบัติเป็นตัวทำละลายสารอินทรีย์ ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพลาสติก ยา และสารประกอบอินทรีย์ เช่น ฟอร์มาลดีไฮด์ เป็นต้น

การพัฒนาการผลิตเมทานอลผ่านปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส เช่น La Xiaoming Guo, Dongsen Mao, Guanzhong Lu, Song Wang and Guisheng Wu (2011) หรือ F Peng GaO et al. (2013) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะช่วยเพิ่มอัตราการผลิตเมทานอล งานวิจัยนี้จึงเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส โดยใช้แคลเซียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาหลัก คือ คอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Cu/ZrO_2) อย่างไรก็ตาม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องผ่านกระบวนการรีดักชัน เพื่อเปลี่ยนคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ให้เป็น Cu^0

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ได้แก่ Cu/ZrO_2 , Cu/CaO, Cu/ZrO_2_CaO_MI เตรียมผ่านกระบวนการผสม ZrO_2 และ CaO

ก่อนการเคลือบฝังสารตั้งต้น (Mixing before impregnation) และ Cu/ZrO_2_CaO_IM เตรียมผ่านกระบวนการเคลือบฝังสารตั้งต้นของโลหะคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์และเคลือบฝังสารตั้งต้นของโลหะคอปเปอร์บนแคลเซียมออกไซด์ก่อนกระบวนการผสมตัวเร่งปกิกิริยาเชิงกายภาพ (Impregnation before mixing) เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว โดยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจะศึกษาผ่านวิธีการ 4 แบบ ได้แก่ แบบที่ 1) ใช้เครื่อง Thermal gravimetric analysis และ แก๊สผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจน (5% H_2/N_2) โดยใช้แก๊สผสมจากท่อแก๊ส ซึ่งสั่งผสมจากโรงงานของบริษัท Linde (Thailand), PLC. แบบที่ 2) ใช้เครื่อง Thermal gravimetric analysis และ แก๊สผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจน (5% H_2/N_2) โดยการผสมแก๊สสองชนิดภายในท่อผสม แบบที่ 3) การศึกษา Hydrogen temperature programmed reduction (H_2 TPR) โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemiSorb 2750 และ แบบที่ 4 การศึกษา in-situ Hydrogen temperature progammed reduction (H_2 TPR) ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค in- situ X-ray adsorption near edge structure (XANES)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 แบบ
2. เพื่อศึกษาผลกระทบของแคลเซียมออกไซด์ต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ผ่านกระบวนการรีดักชัน 4 แบบ

สมมติฐานการทดลอง

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำเมื่ออยู่บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์หลังจากกระบวนการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนสามารถเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก Cu^{2+} ไปเป็น Cu^0 หมดได้ 100%

ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ โดยผ่านวิธีการทดสอบ 4 แบบ ได้แก่

แบบที่ 1 ใช้เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis: TGA) สำหรับเก็บข้อมูล เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ภายใต้บรรยากาศของแก๊สผสม 5% แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจน โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจนจากท่อแก๊ส ที่สั่งจากโรงงาน ของบริษัท Linde (Thailand), PLC. มีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 ^{o}C/min

แบบที่ 2 ใช้เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis: TGA) สำหรับเก็บข้อมูล เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ภายใต้บรรยากาศของแก๊สผสม 5% แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจน โดยสร้างอุปกรณ์สำหรับผสมแก๊ส 5% แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจน เพื่อต่อกับเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน มีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 ^{o}C/min

แบบที่ 3 ทดสอบพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน Hydrogen temperature programmed reduction (H_2 TPR) โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemiSorb 2750 การวิเคราะห์จะทำการทดลองตั้งแต่อุณหภูมิ 30 ^{o}C ถึง 700 ^{o}C โดยผ่าน 10% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน และตรวจปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ Thermal conductivity detector (TCD) มีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 ^{o}C/min

แบบที่ 4 ทดสอบพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยใช้แก๊สผสม 50% แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจน โดยเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 30 ^{o}C ถึง 700 ^{o}C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 ^{o}C/min โดยใช้เทคนิค in-situ X-ray adsorption near edge structure (XANES) เพื่อวิเคราะห์หาเลขออกซิเดชันของโลหะคอปเปอร์ชนิดต่าง ๆ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ดังตารางที่ 1-1

ตารางที่ 1-1 สารมาตรฐานคอปเปอร์ที่ใช้เป็นสารอ้างอิง

ลำดับ	สารมาตรฐานอ้างอิง	เลขออดซิเดชั่น
1	Copper foil	Cu^{0}
2	Cu_2O	Cu^{+1}
3	CuO	Cu^{+2}

2. องค์ประกอบและรายละเอียดกรรมวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 1-2 ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu/ZrO_2/CaO$ ที่เตรียมโดยกรรมวิธีการที่แตกต่างกัน

ลำดับ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	Active Site	Support	วิธีการเตรียม	อุณหภูมิการเผา (°C)
1	Cu/ZrO_2	Cu	ZrO_2	Wetness impregnation	650
2	Cu/CaO	Cu	CaO	Wetness impregnation	650
3*	Cu/ZrO_2-CaO-IM	Cu	ZrO_2+CaO	Impregnation before mixing (แยก)	650
4*	Cu/ZrO_2-CaO-MI	Cu	ZrO_2+CaO	Mixing before impregnation (ผสม)	650

หมายเหตุ: Cu/ZrO_2-CaO-IM คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ Cu/CaO มาผสมทางกายภาพ (Impregnation before mixing) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 9 : 1 ตามลำดับ

Cu/ZrO_2-CaO-MI คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO ผสมเชิงกลบนตัวรองรับ ZrO_2 และ CaO โดยการใช้วิธีแบบเคลือบฝังแบบเปียก (Mixing before impregnation)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถประยุกต์ใช้วิธีการโปรแกรมอุณหภูมิรีดักชันด้วยไฮโดรเจน ผ่านเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนได้อย่างถูกต้อง

2. ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันในโครงงานนี้สามารถช่วยควบคุมปริมาณการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศได้

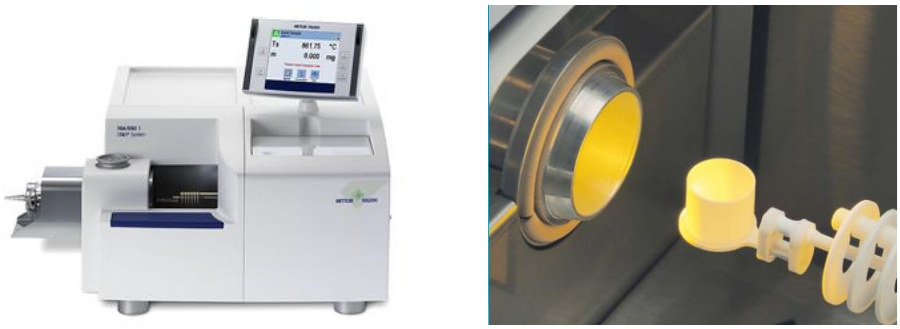
3. สามารถทราบสัดส่วนของเลขออกซิเดชันในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น เพื่อการเลือกใช้อุณหภูมิที่เหมาะในการเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสถานการณ์เกิดออกซิเดชัน (Oxidation state) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Cu/ZrO_2) เพื่อศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงโดยใช้สารประกอบแคลเซียมออกไซด์ (CaO) หลังการผ่านปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนสารประกอบ CuO ให้เป็นโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2 support) และมีแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ทำหน้าที่ปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหรือทำหน้าที่เป็นสารโปรโมท (Promoter) โดยการเลือกสภาวะสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน คือ อัตราการไหลของปฏิกิริยาของแก๊สรีดิวซิ่ง (Reducing gas) 30 ml/min ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 30 ^{o}C ถึง 700 ^{o}C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 ^{o}C/min ทั้งนี้การเร่งปฏิกิริยาต้องอาศัยตำแหน่งการดูดซับไฮโดรเจนซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา โดยพฤติกรรมการรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนสามารถตรวจสอบได้โดยการทดสอบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction; TPR) ผ่านเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis; TGA) พร้อมกับการศึกษาเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Cu/ZrO_2) ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy เพื่อนำผลการทดลองไปใช้อธิบายความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis; TGA)

Thermal gravimetric analysis, (TGA) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อรับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส (Gas adsorption) หรือการระเหยของไอน้ำ (Evaporation) การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)



ภาพที่ 2-1 Thermal gravimetric analysis (TGA) (Mettler Toledo, 2016)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็กซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไวสูง เช่น อากาศหรือออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดจากการระเหย การย่อยสลายหรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ความสามารถในการวิเคราะห์ข้อมูลของเครื่อง TGA มีดังต่อไปนี้

1. องค์ประกอบของสาร (Composition)
2. เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability or Decomposition)
3. ปริมาณสารสัมพันธ์ที่เกิดปฏิกิริยา (Stoichiometry of reaction)
4. จลพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา (Kinetics of reaction)
5. กระบวนการดูดและคายซับ (Desorption and adsorption processes)
6. การระเหย (Evaporation)

โดยทั่วไปเครื่องทดสอบการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis, TGA) สามารถทดสอบได้ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1,600 ^{o}C มีความถูกต้องและความแม่นยำของอุณหภูมิที่ +0.5 ^{o}C และ +0.3 ^{o}C ตามลำดับ

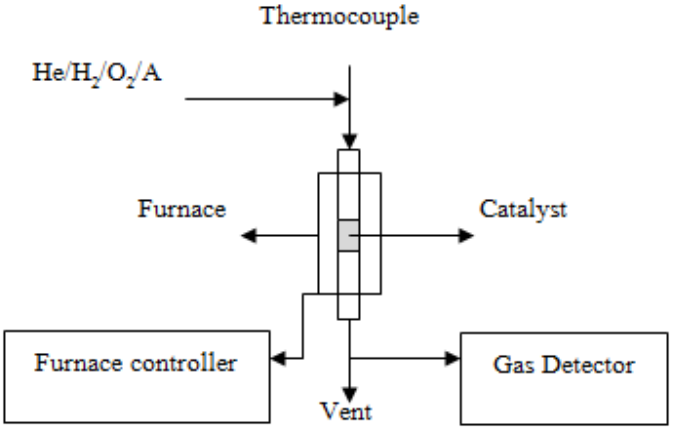
การประยุกต์ใช้งานหรือสามารถใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของตัวอย่างได้หลากหลายชนิด ทั้งตัวอย่างในกลุ่ม เซรามิก พลาสติก ตัวอย่างทางปิโตรเคมีและสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ ส่วนประกอบในอาหาร เป็นต้น

การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature programmed reduction, TPR)

เทคนิคอุณหภูมิที่โปรแกรมนั้นเป็นเทคนิคหนึ่งที่เราใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปจะนำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยามาบรรจุไว้ใน Sample cell จากนั้นให้แก๊สไหลผ่านตัวอย่างตามด้วยการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวอย่างตามอัตราที่กำหนด และตรวจวัดองค์ประกอบของแก๊สขาออก เทคนิคนี้แบ่งแยกไปตามประเภทปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและองค์ประกอบในแก๊สที่ไหลผ่าน กรณีที่เราผ่านแก๊สที่ประกอบไปด้วยสารตั้งต้นไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่กำหนด พร้อมกับคอยตรวจวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เรียกเทคนิคนี้ว่า Temperature programmed reaction ซึ่งถ้าเป็นการให้ไฮโดรเจนไปทำปฏิกิริยาโดยรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกเทคนิคนี้ว่า Temperature programmed reduction หรือ H_2-TPR

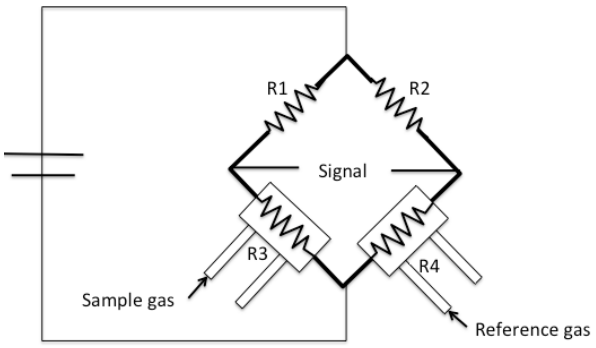
H_2-TPR เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวัดความยากง่ายในการรีดิวซ์สารประกอบโลหะออกไซด์ ซึ่งอาจบ่งบอกถึงอัตรกิริยา (Interaction) ระหว่างสารประกอบโลหะออกไซด์ (Active species) กับตัวรองรับ (Support) โดยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นขั้นตอนสุดท้ายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับและไม่มีตัวรองรับ ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้อยู่ในรูปโลหะ หรือเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือเป็นโลหะ โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน (H_2) หรือรีดิวซ์ซิงเอเจนต์อื่น เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สสังเคราะห์ (CO และ H_2)

ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาตามอุณหภูมิที่โปรแกรมแสดงไว้ในภาพที่ 2-2 โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษา เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจนหรือ แก๊ส A ซึ่งเป็นแก๊สใด ๆ ที่ต้องการใช้ในการศึกษา โดยแก๊สเหล่านี้ถูกผสมให้เจือจางและถูกนำพาเข้าเครื่องวัดด้วยแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม ไนโตรเจน เป็นต้น การไหลของแก๊สถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในเตาให้ความร้อนที่ต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นเส้นตรงด้วยอัตราประมาณ 0.1 ^{o}C/min ถึง 20 ^{o}C/min ตัวตรวจวัดแก๊สอาจเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector, TCD) หรืออาจเป็นเครื่อง Gas chromatography หรือเครื่องอื่น ๆ ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนหรือออกซิเจนหลังเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันหรือแก๊สที่ถูกดูดซับหรือคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือ กราฟแสดงปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิหรือเวลา



ภาพที่ 2-2 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

Thermal conductivity detector (TCD) หรือบางที่เรียกว่า Katharometer เป็นตัวตรวจวัดชนิดหนึ่งที่มีการประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์ต่าง ๆ เพื่อใช้ตรวจวัดการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารหรืออัตราการไหล เป็นต้น ตัวอย่างวงจรไฟฟ้าของ TCD แสดงไว้ในภาพที่ 2-3



ภาพที่ 2-3 วงจรของ Thermal conductivity detector (TCD) (MO Memoir, 2552)

การทำงานของ Thermal conductivity detector (TCD) อาศัยการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการระบายความร้อนของแก๊สที่ไหลผ่านขดลวดไฟฟ้าของตัวตรวจวัด โดยตัวตรวจวัดประกอบด้วยขดลวดไฟฟ้าที่ต่อเป็นวงจรวีตสโตนบริดจ์ (Wheatstone bridge) โดยมีสองขดลวดที่มีแก๊สไหลผ่าน (ขดลวด Sample ด้านซ้ายล่าง) และขดลวดอ้างอิงด้านขวาล่าง หลักการทำงานของ TCD อาศัยหลักการเมื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขดลวดไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ค่าหนึ่ง

กระแสไฟฟ้าจะทำให้ขดลวดนั้นมีอุณหภูมิสูงขึ้นตามสมการที่ (2-1) โดยพลังงานความร้อนแปรผันตามสมการที่ (2-1) และเมื่อขดลวดไฟฟ้ามีอุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานไฟฟ้าก็จะสูงขึ้น เมื่อความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้น้อยลง พอกระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้น้อยลง ขดลวดเย็นตัวลงกระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้มากขึ้นทำให้ขดลวดร้อนขึ้นอีก และกลับไปมาจนระบบจะเข้าสู่สมดุล โดยทั่วไปแล้วค่าการนำความร้อนของแก๊สจะแปรผกผันกับน้ำหนักโมเลกุลของแก๊ส กล่าวคือ แก๊สที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีค่าการนำความร้อนสูงกว่าแก๊สที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

$$E = I^2R \text{ เมื่อ I คือ กระแสและ R คือ ความต้านทาน} \qquad (2\text{-}1)$$

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมกัน หรืออาจไม่เกิดสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ (M_xO_y) เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับ H_2 เกิดเป็นโลหะและน้ำดังสมการ (2-2)

$$M_xO_y \text{ (solid)} + {}_yH_2 \rightarrow M \text{ (solid)} + {}_yH_2O \qquad (2\text{-}2)$$

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เมื่อค่าพลังงานอิสระของกิบบส์ที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) จะมีค่าเป็นลบซึ่งค่า ΔG จะขึ้นกับอุณหภูมิและความดันดังนี้

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \qquad (2\text{-}3)$$

เมื่อ

ΔG คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบบส์ในปฏิกิริยารีดักชัน (kJ/mol)

ΔG° คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบบส์ในปฏิกิริยารีดักชันที่สภาวะอิสระมาตรฐาน (kJ/mol)

n คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

P คือ ความดันย่อย (mmHg, atm)

เมื่อต้องการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่าน ต้องกำจัดสารผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่ง คือ น้ำออกไปจากระบบเพื่อทำให้อัตราส่วนระหว่างความดันย่อยของน้ำกับแก๊สไฮโดรเจนมีค่าน้อยกว่า 1 เพื่อทำให้เทอมที่สองในค่า ΔG เป็นลบเสมอ

โลหะออกไซด์หลายชนิด เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) และโลหะมีตระกูลมีค่า ΔG เป็นลบ ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจึงมีความเป็นไปได้สูงในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ สิ่งที่ต้องการคือ อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน

ในเทคนิค TPR อัตราเร็วของการเกิดรีดักชันจะเป็นฟังก์ชันกับเวลาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่คงที่ และปฏิกิริยาย้อนกลับจากโลหะไปเป็นโลหะออกไซด์เกิดน้อยมาก จึงสามารถเขียนการแสดงอัตราของปฏิกิริยารีดักชันได้ดังนี้

$$-\frac{d[MO_n]}{dt} = k_{red}[H_2]^p f([MO_n]) \qquad (2\text{-}4)$$

เมื่อ

$[MO_n]$ คือ ความเข้มข้นของโลหะออกไซด์

$[H_2]$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน

k_{red} คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

p คือ อันดับของปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจน

f คือ ฟังก์ชันซึ่งบอกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นกับความเข้มข้นของโลหะออกไซด์เพียงใด

t คือ เวลา

กำหนดให้ α คือ ปริมาณการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและเกิดเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนมากเกินพอจนทำให้ p = 0 และอุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่คงที่ ทำให้ได้ $dT = \beta dt$ และแทนค่า k_{red} ด้วยสมการของ อาร์เรเนียส (Arrhenius equation) จะได้สมการของกระบวนการรีดักชันที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนี้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{v}{\beta} e^{\frac{-E_{red}}{RT}} f(1-\alpha) \qquad (2\text{-}5)$$

เมื่อ

α คือ สัดส่วนของวัสดุที่ถูกรีดิวซ์

$f(1-\alpha)$ คือ ฟังก์ชันของสัดส่วนของวัสดุที่ไม่ถูกรีดิวซ์

v คือ Pre-Exponential factor

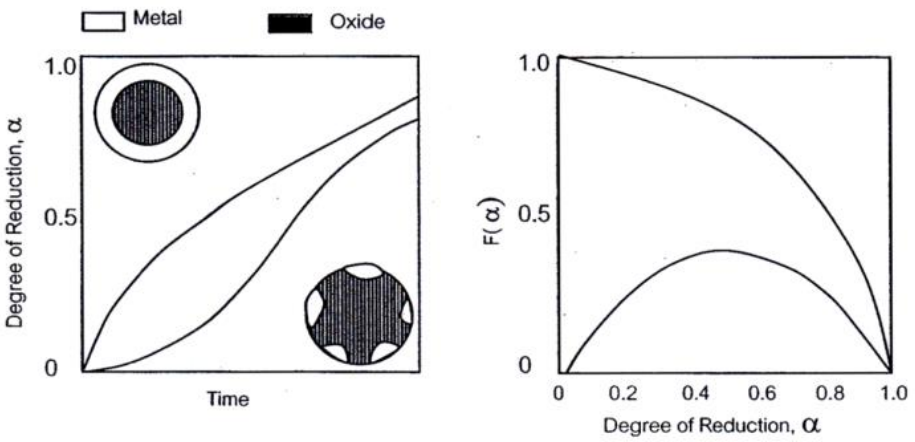
β คือ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ ซึ่งก็คือ dT/dt

E_{red} คือ พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยารีดักชัน

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

ฟังก์ชัน $f(1-\alpha)$ ขึ้นกับแบบจำลองที่ใช้ในกระบวนการรีดักชัน ซึ่งฟังก์ชันที่ง่ายที่สุด คือ $f(1-\alpha) = (1-\alpha)$ หรือ $f(1-\alpha) = (1-\alpha)^{q}$ แต่แบบที่ใกล้เคียงความเป็นจริงมี 2 แบบ คือ แบบการลดลงของแกนออกไซด์ (Contracting sphere) ตามสมการ $f(1-\alpha) = 3(1-\alpha)^{(1/3)}$ หรือ (Shrinking core) และแบบการเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation and Growth) ตามสมการ $f(1-\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(-2/3)}$



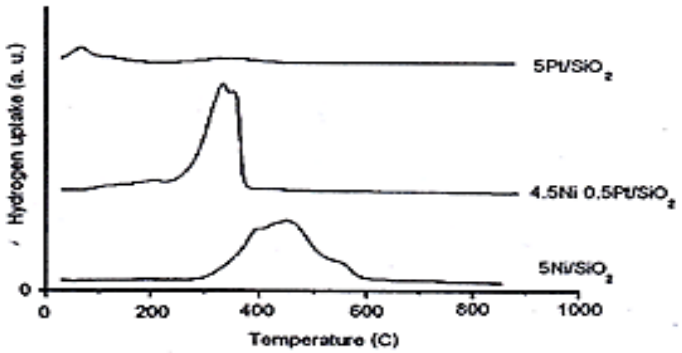
ภาพที่ 2-4 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบการลดลงของแกนออกไซด์และแบบการเกิดนิวเคลียผลึกโดย α คือ สัดส่วนของออกไซด์ที่ไม่ถูกรีดิวซ์ (Robert & Melvin, 1999)

ในภาพที่ 2-4 แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน 2 แบบ คือ แบบการลดลงของแกนออกไซด์ ซึ่งอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจะเร็วในตอนต้น เนื่องจากผิวหน้าสามารถดูดซับ H_2 ได้ดี ทำให้การรีดักชันที่ผิวหน้าเกิดได้อย่างรวดเร็ว แต่การเกิดจะลดลงเรื่อย ๆ เนื่องจากผิวมีข้อจำกัดของการแพร่เข้าไปภายในของอนุภาค ดังนั้นการรีดักชันสำหรับออกไซด์ที่อยู่ลึกในอนุภาคจะเกิดได้ยาก ส่วนแบบการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้น การเกิดรีดักชันในตอนต้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับอะตอมของ H_2 ที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าจะเกิดขึ้นได้ยาก แต่เมื่อมีโลหะเกิดขึ้นแล้ว

โลหะที่เกิดขึ้นจะเป็นตำแหน่งกัมมันต์สำหรับให้ H_2 มาดูดซับได้ง่าย จากนั้น H_2 ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์เหล่านั้นจะเคลื่อนไปรีดิวซ์ออกไซด์ที่อยู่ใกล้เคียง การเกิดรีดักชันจะเกิดได้เร็วเพิ่มขึ้นจนกระทั่งผิวหน้าทั้งหมดถูกรีดิวซ์และลักษณะของอนุภาคจะกลายเป็นแบบการลดลงของแกนออกไซด์ ทำให้การรีดิวซ์จะช้าลงเนื่องจากปัญหาของการแพร่ของ H_2 ซึ่งพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยารีดักชันประมาณได้จากค่าอุณหภูมิสูงสุด (Tmax)

ตัวอย่างของปฏิกิริยารีดักชันแสดงไว้ในภาพที่ 2-5 ซึ่งแสดงปริมาณ H_2 ที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา PtO_2/SiO_2 ไปเป็น Pt/SiO_2 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่ายที่อุณหภูมิห้องปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

$$PtO_2 + 2H_2 \rightarrow Pt + 2H_2O \qquad (2\text{-}7)$$



ภาพที่ 2-5 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (Robert & Melvin, 1999)

การรีดิวซ์ NiO/SiO_2 ไปเป็น Ni/SiO_2 ซึ่งเกิดขึ้นได้ยากกว่าต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าปฏิกิริยา $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$ จุดสูงสุดของการรีดิวซ์ที่กว้างของ Ni เป็นผลมาจากมีอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) หลายชนิดอยู่บนซิลิกา (SiO_2) หรือมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ทำให้การรีดิวซ์เกิดได้ช้า เนื่องจากการเคลื่อนที่ของ H_2 เข้าสู่ภายในอนุภาคออกไซด์เกิดได้ยาก นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการรีดิวซ์โลหะผสมระหว่างนิกเกิลและแพลทินัม (PtO_xNiO_y/SiO_2) ไปเป็น $PtNi/SiO_2$ ซึ่งอุณหภูมิการรีดิวซ์ของ Ni ลดลงเนื่องจากการเกิดโลหะผสมหรืออัลลอยด์ระหว่าง Ni กับ Pt โดยแพลทินัมออกไซด์ (PtO) จะถูกรีดิวซ์ก่อนที่อุณหภูมิต่ำ และทำหน้าที่เป็นพื้นที่กัมมันต์ให้ H_2 มาดูดซับ หลังจากนั้นไฮโดรเจนบนแพลทินัมสามารถเคลื่อนไปยัง NiO ที่อยู่ติดกันได้ง่าย ทำให้การรีดิวซ์ของ NiO เกิดได้ง่ายขึ้น

เทคนิคการทดลอง X-ray ABSORPTION SPECTROSCOPY (XAS)

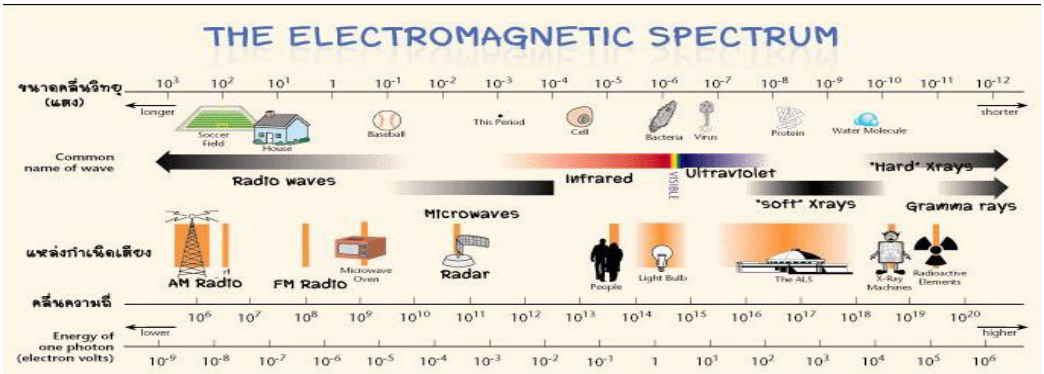
เทคนิคการทดลอง X-ray absorption spectroscopy (XAS) เป็นเทคนิคการทดลองที่มีความสำคัญยิ่งต่องานวิเคราะห์โครงสร้างในระดับอะตอม เป็นเครื่องมือวิจัยที่สามารถนำไปประยุกต์ได้ในหลายสาขาวิชา เช่น วัสดุศาสตร์ ชีววิทยา วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม เป็นต้น เทคนิค XAS อาศัยการศึกษาข้อมูลในสเปกตรัมที่เรียกว่า X-ray Absorption fine structure, (XAFS) ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้าง 2 ส่วน คือ

1. X-ray absorption near edge structure (XANES)
2. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)

การศึกษาสเปกตรัม XANES และ EXAFS จากการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง จะทำให้เราทราบข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมโดยรอบของอะตอมที่ดูดกลืนรังสี สถานะเคมีของอะตอม (Chemical state) สถานะออกซิเดชันของอะตอม (Oxidation state) และจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณใกล้เคียง (Coordination number) อย่างไรก็ตาม เทคนิค XAS เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาโครงสร้างอะตอมในระยะสั้น (Local atomic structure) มีระยะตรวจสอบได้ประมาณ 6 อังสตรอมรอบอะตอมกลาง ซึ่งต่างจากเทคนิค XRD (X-ray diffraction) ที่สามารถตรวจสอบโครงสร้างอะตอมได้ในระยะที่ไกลกว่า แต่ข้อดีของเทคนิค XAS คือ ตัวอย่างของการทดลองไม่จำเป็นต้องมีโครงสร้างแบบผลึกและไม่มีข้อจำกัดของลักษณะทางกายภาพ เช่น ของแข็ง ของเหลว ก๊าซ สารละลาย ผง แผ่นฟิล์ม เป็นต้น

การทดลองด้วยเทคนิค XAS จำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน เนื่องจากเป็นรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มสูงและมีพลังงานโฟตอนที่ต่อเนื่องสำหรับการวัดสเปกตรัม รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ประกอบด้วยสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กในทิศทางที่ตั้งฉากกันและตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่น ความยาวคลื่น (Wavelength) ของรังสีเอกซ์อยู่ในช่วงประมาณ 0.1 A^{o} (อังสตรอม) ถึง 10 A^{o} ซึ่งเทียบได้กับขนาดของอะตอมและโมเลกุล (ภาพที่ 2-6) รังสีเอกซ์จึงสามารถตรวจสอบวัตถุได้ในระดับอะตอมและโมเลกุล รังสีเอกซ์ประกอบด้วยอนุภาคพื้นฐานที่เรียกว่า โฟตอน (Photon) พลังงานของโฟตอน (E, หน่วย eV) มีค่าสอดคล้องกับความยาวคลื่น (λ, หน่วย A^{o}) ของรังสีเอกซ์ตามสมการ 2-8

$$E = \frac{12398.2}{\lambda} \qquad (2\text{-}8)$$



ภาพที่ 2-6 ความถี่ของสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านพลังงานต่าง ๆ (Oey, 2012)

1. การเกิดของรังสีเอ็กซ์

เมื่อยิงอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น อิเล็กตรอนหรือรังสีเอกซ์ปฐมภูมิไปกระทบอนุภาคที่เป็นเป้า ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงในของอะตอมอนุภาคที่เป้าหลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น (ภาพที่ 2-7ก) ที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพที่ต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่า จะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่างอยู่อย่างรวดเร็ว แต่การเข้ามาจะต้องคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของความร้อนและรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 2-7ข)

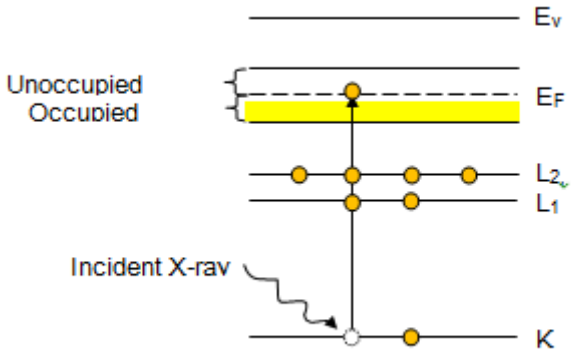
ภาพที่ 2-7 การเกิดรังสีเอ็กซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมกับคายรังสีเอ็กซ์

2. รังสีเอ็กซ์กับการดูดกลืน (วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2549)

การดูดกลืนรังสี (Photoelectric absorption) เป็นอันตรกิริยาพื้นฐานที่สำคัญที่สุดระหว่างโฟตอนกับอิเล็กตรอนในอะตอม ซึ่งอะตอมจะใช้พลังงานของโฟตอนเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสของอะตอมให้เปลี่ยนสถานะพลังงานอิเล็กตรอนจะย้ายจากชั้น

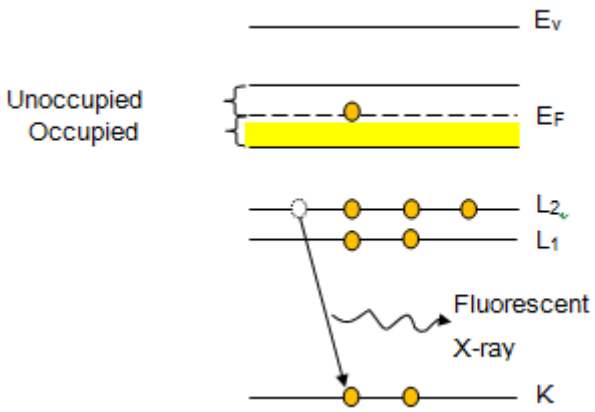
พลังงานระดับลึก เช่น ชั้น K และชั้น L1 (2, 3) ไปยังสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ซึ่งอยู่เหนือระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi energy level, E_F) คือ ระดับพลังงานที่กำหนดสภาวะสมดุลเชิงความร้อนของระบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และปริมาณของอิเล็กตรอนทั้งหมดในระบบ ซึ่งแสดงดังภาพที่ 2-8 การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดสถานะว่างที่ชั้นพลังงานระดับลึกที่อิเล็กตรอนเคยอยู่เดิม เราจึงเรียกการดูดกลืนตามชั้นพลังงานที่มีสถานะว่างเกิดขึ้น เช่น K-edge absorption และ L1 (2, 3) -edge absorption

พลังงานของโฟตอนที่ทำให้เกิดการดูดกลืนของรังสีเอกซ์ในอะตอม จะต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของชั้น K กับพลังงานของสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ เราเรียกค่านี้ว่า Threshold energy และที่ Threshold energy การดูดกลืนรังสีจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ปรากฏให้เห็นเป็นขอบในสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีของอะตอม ดังนั้นจึงเรียกพลังงาน Threshold energy ในอีกชื่อหนึ่งว่า K-edge energy หรือพลังงานที่ขอบการดูดกลืน ในกรณีที่อะตอมมีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนจะเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Electron binding energy, EB) เช่น อะตอมของโลหะ



ภาพที่ 2-8 การเกิด X-ray absorption (วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2549)

หลังจากการเกิด Photoelectric absorption อะตอมจะอยู่ในสถานะกระตุ้น เนื่องจากมีสถานะว่างเกิดขึ้นในชั้นพลังงานระดับลึก อะตอมจะกลับสู่สถานะปกติโดยการย้ายสถานะจากชั้นพลังงานที่สูงกว่ามายังสถานะว่างนี้ และพลังงานส่วนเกินของอิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาเป็นรังสีเอ๊กซ์หรือโฟตอน เราเรียกกระบวนการนี้ว่า การเรืองแสง (Fluorescent X-ray emission) ดังแสดงในภาพที่ 2-9



ภาพที่ 2-9 การเกิด Fluorescent X-ray emission (วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2549)

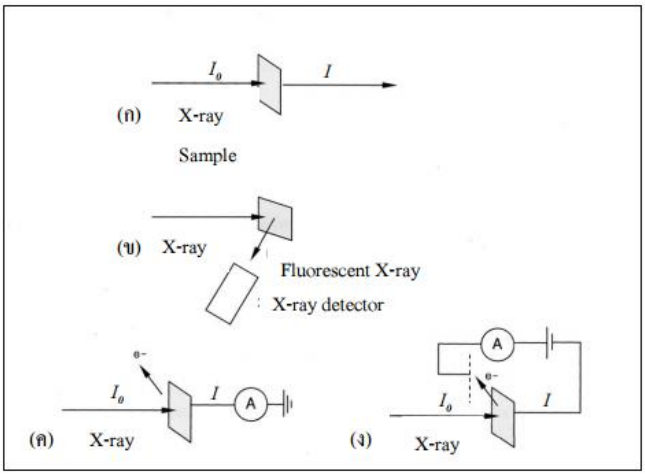
พลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเรืองแสงจะมีค่าเท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าและพลังงานของสถานะว่างในชั้นที่ต่ำกว่า เนื่องจากอะตอมมีชั้นพลังงานอยู่หลายชั้น อะตอมจึงปล่อยรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานแตกต่างกันได้หลายค่า เช่น $K\alpha_{1(2)}$, $K\alpha_{1(2,3)}$ และ $L\alpha_{1(2)}$ เป็นต้น พลังงานของรังสีเอกซ์เรืองแสงเป็นค่าที่จำเพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอม เราจึงสามารถใช้รังสีเรืองแสงระบุชนิดของอะตอมได้

ในทางปฏิบัติเราสามารถเลือกการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างได้ 3 วิธี คือ

1. การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (Transmission-model XAS)
2. การวัด XAS แบบเรืองแสง (Fluorescent-model XAS)
3. การวัด XAS แบบกระแสอิเล็กตรอน (Electron-yield XAS)

โดยในแต่ละวิธีมีความเหมาะสมและประสิทธิภาพสำหรับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันไป เช่น องค์ประกอบ ลักษณะทางกายภาพ ความเข้มข้นของอะตอม ความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง เป็นต้น การวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่าน แสดงดังภาพที่ 2-10ก จะเป็นการวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากความเข้มข้นของรังสีที่ลดลงหลังจากการเดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มข้นรังสีก่อน (I_0) และหลังตัวอย่าง (I) มีความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2-9)

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{2-9}$$

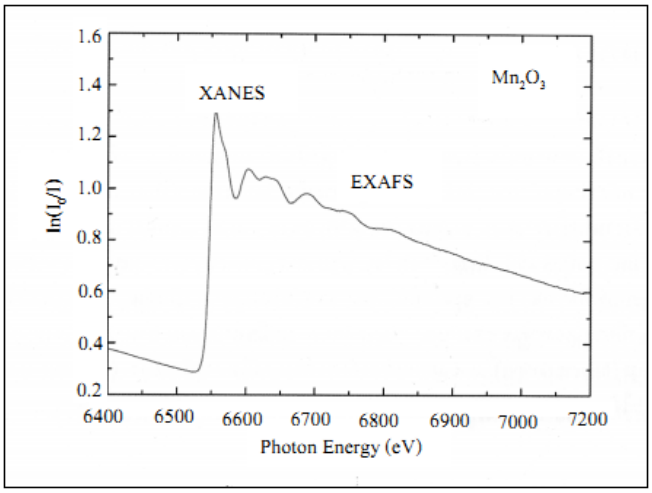


ภาพที่ 2-10 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (ก) Transmission-model (ข) Fluorescent-yield model และ (ค) กับ (ง) Electron-yield model (วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2549)

โดยที่ตัวแปร μ และ χ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์และความหนาของตัวอย่างตามลำดับ ส่วนการวัดในอีกสองวิธีคือ การวัดสัญญาณเรืองแสง I_f แสดงดังภาพที่ 2-10ข และการวัดสัญญาณอิเล็กตรอน I_e แสดงดังภาพที่ 2-10ค และภาพที่ 2-10ง ซึ่งเป็นฟังก์ชั่นกับพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (μ) ในสมการ (2-10) จะถูกกำหนดด้วยสมการที่แตกต่างกันกับสมการ (2-9) คือ

$$I_{(f,e)} = \mu I_0 \qquad (2\text{-}10)$$

ไม่ว่าจะวัด XAS ด้วยวิธีไหนก็ตาม ผลของสเปกตรัมที่ได้ควรจะมีลักษณะที่เหมือนกัน แสดงดังภาพที่ 2-11 เป็นสเปกตรัม XAS ของอะตอมแมงกานีส ซึ่งสเปกตรัม XAS ประกอบด้วยโครงสร้างหลัก 2 ชนิด คือ โครงสร้าง X-ray absorption near edge Structure (XANES, คำย่ออ่านว่า “เซนต์”) และโครงสร้าง Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS, คำย่ออ่านว่า “เอ็กซาฟส์”)



ภาพที่ 2-11 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ซึ่งแสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS โดยสเปกตรัมนี้ได้จากการวัดตัวอย่าง Mn_2O_3 (ตัวอย่างผง) ที่สถานี XAS ของ Beamline 8 ในสถาบันวิจัยซินโครตรอน (วันทนา คล้ายสุบรรณ์, 2549)

ตัวเร่งปฏิกริยา (CATALYST)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลง การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภท คือ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สถานะของเหลวหรือแก๊ส

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกันกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซหรือของเหลว

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 หลัก คือ ตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยา (Active site) ส่วนที่สอง คือ ตัวรองรับ (Support) และส่วนที่สาม คือ ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter)

1. ตัวรองรับ (Support)

สมบัติที่สำคัญที่สุด คือ การมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จกกันดี คือ ซิลิกา (Silica: SiO_2) อะลูมินา (Alumina: Al_2O_3) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolites) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide: TiO_2) เป็นต้น สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

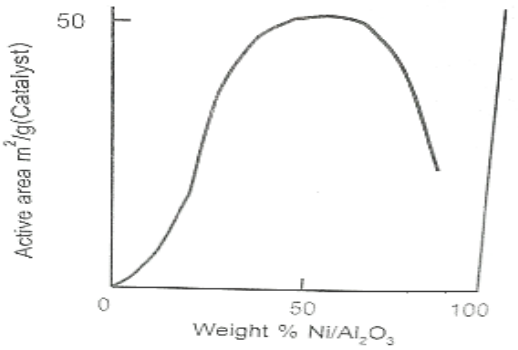
ต้องเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา

มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อความขูดขีด หรือการบีบอัด

มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่าง ๆ ให้ระหว่างการทำปฏิกิริยา

มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง รวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่พอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูง คือ การมีรูพรุนขนาดเล็กแต่ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ (Metal loading) ไม่ควรมีมากเกินไป ซึ่งอาจจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปริมาณโลหะมีผลต่อการเกิดซินเทอริง (Sintering) คือ อนุภาคโลหะเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง ดังแสดงในภาพที่ 2-12 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวของตัวรองรับ Al_2O_3 กับปริมาณโลหะนิกเกิล จะเห็นว่าหลังจากปริมาณของนิกเกิลเกิน 50% พื้นที่ผิวของตัวรองรับจะลดลงเนื่องจากเกิดการซินเทอริง



ภาพที่ 2-12 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของ Ni/Al_2O_3 กับปริมาณของโลหะ

(จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

2. ตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยา (Active site)

เป็นบริเวณหนึ่งที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถือว่าเป็นส่วนที่มีความสำคัญที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยภายในตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยา จะประกอบไปด้วย 3 ส่วน คือ

2.1 บริเวณจับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ (Binding site) คือ บริเวณที่ทำให้สารตั้งต้นเข้ามาจับกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี

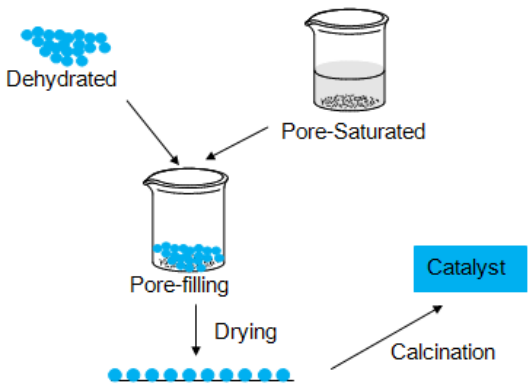
2.2 บริเวณเร่งปฏิกิริยา (Catalyst site) คือ บริเวณตำแหน่งที่ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาทั้งการสร้างพันธะและการแตกออกของพันธะ

2.3 สารโปรโมท (Promoter) เป็นสารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อย ๆ แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาหรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จุดประสงค์ของการเติมตัวโปรโมเตอร์อีกอย่าง คือ ยับยั้งการเกิดของปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ เช่น การเกิดโค้ก ซึ่งมักจะเกิดจากปฏิกิริยาแครกกิงบนตำแหน่งที่เป็นกรดบรอสเตด ตามด้วยการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วยกรด (Acid-catalyze) เกิดบน $(CH_2)_n$ ซึ่งจะคลุมผิวหน้าและปิดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา การกำกัดโค้ก (Coke) สามารถทำได้โดยการเผาไล่ที่อุณหภูมิสูง

เนื่องจากโครงงานวิจัยต้องการผลิตเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดพลังงานกระตุ้น และต้องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารโปรโมท CaO เป็นสารโปรโมทที่น่าสนใจ เนื่องจากมีงานวิจัยพบว่า CaO สามารถดูดซับ CO_2 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำเคลือบฝัง (Impregnation) เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก เพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์ คือ ต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า Impregnation wetness ขั้นตอนการเตรียมโดยทั่วไปแสดงใน ภาพที่ 2-13



ภาพที่ 2-13 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง

เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่เข้าไปของสารละลายเข้าในรูพรุนได้ดียิ่งขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าของตัวรองรับเปียกพอดีลงไปในตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาณของรูพรุน หรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทรายปริมาณที่แน่นอน แล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรของตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามที่ต้องการ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจทำให้เกิดการกระจายของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนเกิดการตกตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้ามถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปจะทำให้สารละลายติดอยู่เฉพาะด้านบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดเฉพาะด้านบน การทำให้แห้งในอัตราที่พอเหมาะจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่า ๆ กัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างของรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ จึงต้องทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

การแคลไซน์ เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดการควบแน่นได้ การแคลไซน์เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตเมทานอลได้มีผู้ทำการศึกษาอย่างหลากหลาย ซึ่ง Alain Bill., (1998) ได้ทำการศึกษาการผลิตเมทานอลโดยใช้เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ CuO/ZrO_2 และ $CuO/ZnO/Al_2O_3$ ในสภาวะความดันต่ำ (≤ 10 bar) และอุณภูมิต่ำ ($\leq 100\ ^{o}C$) พบว่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ด้วยไฮโดรเจนไปเป็นเมทานอลในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ความดันและอุณหภูมิต่ำส่งผลให้มีเมทานอลในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น Cu/ZrO_2 มีการผลิตเมทานอลได้ดีกว่า $CuO/ZnO/Al_2O_3$

ทั้งนี้สิ่งที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการยังขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมตัวอย่าง Zhuang, Bai, Lui, and Yan (2010) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ด้วยวิธีการเตรียมตัวอย่างแบบสัดส่วนการตกตะกอน (Fractional precipitation) และแบบเคลือบฝังและตกตะกอน (Impregnation and Precipitation) โดยวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วย BET, XRD, In-situ IR และ XPS ศึกษาตัวเร่ง

ปฏิกิริยาผ่านกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยา CO_2 Hydrogenation พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบการเคลือบฝังและตกตะกอนมีอัตราการผลิตเมทานอลสูง ซึ่งเกิดจากเตรียมแบบการเคลือบฝังและตกตะกอนมีการกระจายตัวของ CuO สูงและแรงกระทำระหว่าง Cu และ ZrO_2 มีมากกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ Cu : ZrO_2 เท่ากับ 30 : 70 ร้อยละโดยน้ำหนักผสมกับ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ นำไปตกตะกอนนาน 6 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง โดยการเผาเพื่อการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ที่เป็นสารตั้งต้น นอกจากนี้ Nantana and Thongthai (2014) ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO_2 ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมโดยใช้เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ($CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$) เป็นสารช่วยร่วมตกตะกอน และศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเซอร์โคเนียมไดออกไซด์จะทำให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็กลง ซึ่งส่งผลให้ค่าการแปรผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น เมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO-ZrO_2 ในอัตราส่วน 40 : 20 : 40 ให้ค่าผลได้ของเมทานอลสูงสุดเท่ากับ 65 กรัมเมทานอลต่อกิโลกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหนึ่งชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 240 °C

การศึกษาคุณลักษณะปฏิกิริยารีดักชันของ CuO/CeO_2 และ CuO/ZrO_2 เพื่อดูการกระจายตัวของ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ฟลูออไรด์ (Kundakovic & Stephanopoulos, 1998) คือ La-doped CeO_2 และ Y-doped ZrO_2 โดยใช้ Temperature programmed reduction โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สมีเทน (H_2-TPR หรือ CH_4-TPR), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) และ X-Ray Powder Diffraction (XRD) ในการวิเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง พบว่าที่การเติมคอปเปอร์ (Cu) ต่ำกว่า 15% ทำให้ CuO กระจายตัวและจะจับตัวเป็นกลุ่มเล็ก ๆ ซึ่งจะใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำ และหากเติมคอปเปอร์ (Cu) มากกว่า 15% พบว่า CuO มีอนุภาคของกลุ่มก้อนขนาดใหญ่และใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิการรีดิวซ์ของกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของ CuO แต่หากการเติม Cu น้อยกว่า 5% พบว่า Cu มีการกระจายตัวสูงหรือมี Cu^{2+} ซึ่งมีปฏิสัมพันธ์ (Interaction) ของออกไซด์ฟลูออไรด์ที่แข็งแรง ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์จึงสูงแต่ยังต่ำกว่าอุณหภูมิในการรีดิวซ์กลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของ CuO และพบว่าการกระจายตัวของ Cu ใน Ce(La)O_2 มีความเสถียรกว่ากระจายใน Zr(Y)O_2 ดังนั้นการรีดิวซ์ CuO บนตัวเร่งปฏิกิริยา Zr(Y)O_2 จึงต้องใช้อุณหภูมิที่ต่ำ สำหรับความสามารถในการรีดิวซ์ (%Reducibility) สามารถ

ตรวจสอบได้ด้วยเครื่อง H_2-TPR และ CH_4-TPR และพบว่า La จะช่วยส่งเสริมการเกิดเมทานอล หรือผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ

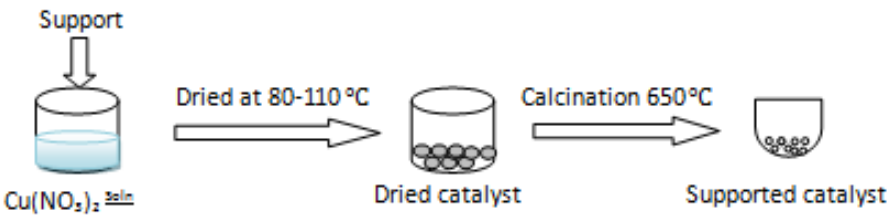
มีการศึกษาผลกระทบของ La ซึ่งพื้นผิวของ La_2O_3 จะมีคุณสมบัติเป็นเบสลงในตัวเร่งปฏิกิริยา (Cu/ZrO_2) และปฏิกิริยา CO_2 Hydrogenetion โดยมีการเติม La ในปริมาณที่แตกต่างกันที่ถูกเตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ของยูเรียไนเตรท และใช้เทคนิคการดูดซับไนโตรเจน (Guo, Maoa, Lua, Wang & Wua, 2011) XRD ปฏิกิริยาการดูดซับ N_2O XPS TPR H_2-TPD และ CO_2-TPD ในการตรวจสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยา CO_2 Hydrogenetion พบว่าเมื่อเติม La ในปริมาณเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวของ Cu มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงแรกจากนั้นพื้นที่ผิวของ Cu จะลดลง ในขณะที่ขนาดและความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา La-CuO/ZrO_2 เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ผลที่ได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงให้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างการเปลี่ยนแปลง CO_2 และพื้นที่ผิวของ Cu นอกจากนี้พบว่าในช่วงแรกมีการเลือกเกิดเมทานอล ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 3
อุปกรณ์ สารเคมีและวิธีการทดลอง

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมและการหาค่าความสามารถในการถูกรีดิวซ์ (Reducibility) ดำเนินการศึกษาวิธีการ 4 แบบ ได้แก่ แบบที่ 1) ใช้เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน (Thermogravimetric analysis) และแก๊สผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจน (5% H_2) โดยใช้แก๊สผสมจากท่อแก๊ส ซึ่งสั่งผสมจากบริษัท Linde (Thailand) PLC แบบที่ 2) ใช้เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน (Thermogravimetric analysis) และแก๊สผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจน (5% H_2) โดยการผสมแก๊สสองชนิดภายในท่อผสม แบบที่ 3) การศึกษา Hydrogen temperature programmed reduction (H_2 TPR) โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 และ แบบที่ 4 การศึกษา Hydrogen temperature progammed reduction (H_2-TPR) ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray adsorption near edge Structure (XANES) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะเตรียมผ่านวิธีการเคลือบฝังและผ่านกระบวนการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 650 ^{o}C และโดยคำนวณให้ใช้สารตั้งต้น $Cu(NO_3)_2$ เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของโลหะคอปเปอร์ 10% โดยน้ำหนัก หลังจากกระบวนการรีดิวซ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อศึกษาสมบัติการรีดิวซ์ โดยแก๊สไฮโดรเจนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนเซอร์โคเนียมออกไซด์ปรับปรุงโดยแคลเซียมออกไซด์ ถูกเตรียมผ่านวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wetness impregnation) โดยการผสมตัวรองรับกับสารละลาย $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ ด้วยผสมเชิงกล จากนั้นอบไล่น้ำที่อุณภูมิ 80-110 ^{o}C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่ความดันบรรยากาศที่อุณภูมิ 650 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3-1



ภาพที่ 3-1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังแบบเปียก

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการทดสอบ

ตารางที่ 3-1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu/ZrO_2/CaO$ ที่เตรียมโดยกรรมวิธีการที่แตกต่างกัน

ลำดับ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	Active Site	Support	วิธีการเตรียม	อุณหภูมิการเผา (°C)
1	Cu/ZrO_2	Cu	ZrO_2	Wetness impregnation	650
2	Cu/CaO	Cu	CaO	Wetness impregnation	650
3*	Cu/ZrO_2-CaO-IM	Cu	ZrO_2+CaO	Impregnation before mixing (แยก)	650
4*	Cu/ZrO_2-CaO-MI	Cu	ZrO_2+CaO	Mixing before impregnation (ผสม)	650

หมายเหตุ: Cu/ZrO_2-CaO-IM คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ Cu/CaO มาผสมทางกายภาพ (Impregnation before mixing) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 9 : 1 ตามลำดับ

Cu/ZrO_2-CaO-MI คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO ผสมเชิงกลบนตัวรองรับ ZrO_2 และ CaO โดยการใช้วิธีแบบเคลือบฝังแบบเปียก (Mixing before impregnation)

การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 1

ใช้เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน และแก๊สผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจน (5% H_2) โดยใช้แก๊สผสมจากท่อแก๊ส ซึ่งสั่งผสมจากบริษัท Linde (Thailand) PLC

1. เครื่องมือและอุปกรณ์

1.1 เครื่อง Thermogravimetric analysis รุ่น Mettler Toledo 850

1.2 ถ้วยชั่งสารตัวอย่าง (Alumina crucible)

1.3 ช้อนตักสาร (Spatula)

2. แก๊สและสารเคมี

2.1 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ (99.95%) ผลิตโดยบริษัท Linde (Thailand) PLC

2.2 แก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน ซึ่งมีความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน 5% โดยโมล ผลิตโดยบริษัท Linde (Thailand) PLC

3. วิธีการดำเนินการทดสอบ

การทดสอบจะใช้เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน สำหรับวัดค่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะทดสอบภายใต้ 2 สภาวะ คือ 1) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนและ 2) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน ปริมาณน้ำหนักที่ลดลงเมื่อเวลาที่เปลี่ยนแปลงสามารถคำนวณหาอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิใด ๆ ทั้งภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และบรรยากาศของแก๊สผสมของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน ข้อมูลที่ได้จากการทดลองภายใต้บรรยากาศทั้งสองสภาวะ สามารถนำมาใช้หาค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

4. วิธีการทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน

4.1 ทดสอบเครื่องชั่งเปล่าในสภาวะไนโตรเจน โดยใส่ครูซิเบิลเปล่า (Crucible) ลงบนบริเวณกลางเครื่องชั่ง โดยปรับอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็น 30 ml/min จากนั้นเริ่มทดสอบที่อุณหภูมิ 30 °C จนถึงอุณหภูมิ 700 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min

4.2 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ช้อนตักสารขนาดเล็กความจุไม่เกิน ½ ของครูซิเบิล (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 10 mg) ลงในครูซิเบิลที่ผ่านกระบวนการจากข้อ 1 และวางลงบนบริเวณกลางเครื่องชั่ง หลังจากนั้นทำการทดลองซ้ำข้อ 1 และคำนวณหาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามสมการ (3-1, 3-2 และ 3-3)

<u>หมายเหตุ</u> การทดสอบในบรรยากาศของแก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน แก๊สผสมจากท่อแก๊สจะถูกต่อกับเครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน ณ ตำแหน่งของ Reactive gas

การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2

ใช้เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน (Thermogravimetric analysis) และ แก๊สผสมไฮโดรเจนและไนโตรเจน (5% H_2) โดยการผสมแก๊สสองชนิดภายในท่อผสม

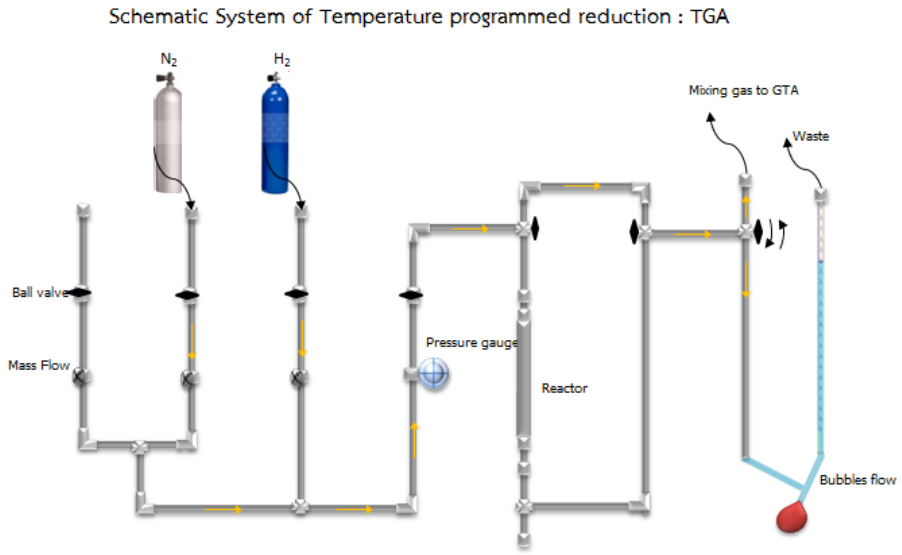
1. เครื่องมือและอุปกรณ์

1.1 เครื่อง Thermogravimetric analysis รุ่น Mettler Toledo 850

1.2 ถ้วยชั่งสารตัวอย่าง (Alumina crucible)

1.3 ช้อนตักสาร (Spatula)

1.4 ท่อผสมแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน ดังภาพที่ 3-2



ภาพที่ 3-2 เครื่องมือผสมแก๊ส 5% ของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจน (5% H_2/N_2)

2. แก๊สและสารเคมี

2.1 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ (99.95%) ผลิตโดยบริษัท Linde (Thailand) PLC

2.2 แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (99.95%) ผลิตโดยบริษัท Linde (Thailand) PLC

3. วิธีการดำเนินการทดสอบ

การทดสอบจะใช้เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน สำหรับวัดค่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะทดสอบภายใต้ 2 สภาวะ คือ 1) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และ 2) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน ปริมาณน้ำหนักที่ลดลงเมื่อเวลาที่เปลี่ยนแปลงสามารถคำนวณหาอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิใด ๆ ทั้งภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และบรรยากาศของแก๊สผสมของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน ข้อมูลที่ได้จากการทดลองภายใต้บรรยากาศทั้งสองสภาวะ สามารถนำมาใช้หาค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

4. วิธีการทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน

4.1 ทดสอบเครื่องชั่งเปล่าในสภาวะแก๊สไนโตรเจน โดยใส่ครูซิเบิลเปล่า (Crucible) ลงบนบริเวณกลางเครื่องชั่ง โดยปรับอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็น 30 ml/min จากนั้นเริ่มทดสอบที่อุณหภูมิ 30 °C จนถึงอุณหภูมิ 700 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min

4.2 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ช้อนตักสารขนาดเล็กความจุไม่เกิน ½ ของครูซิเบิล (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 10 mg) ลงในครูซิเบิลที่ผ่านกระบวนการจากข้อ 1 และวางลงบนบริเวณกลางเครื่องชั่ง หลังจากนั้นทำการทดลองซ้ำข้อ 1 และคำนวณหาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันตามสมการ (3-1, 3-2 และ 3-3)

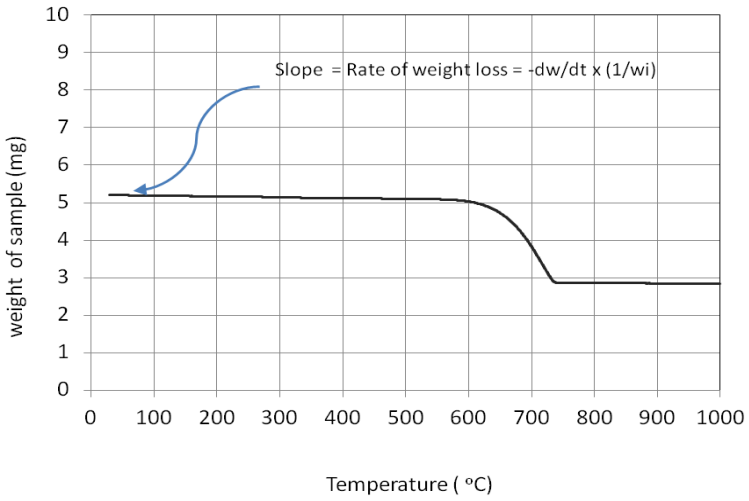
<u>หมายเหตุ</u>: การทดสอบในบรรยากาศของแก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนจะถูกผสมภายในระบบผสมแก๊สในภาพที่ 3-2 โดยมีอัตราการไหลรวมของแก๊สผสมมีค่าเท่ากับ 30 ml/min โดยที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนจะถูกปรับที่ 1.5 ml/min และ อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนจะถูกปรับที่ 28.5 ml/min แก๊สผสมจากท่อแก๊สจะถูกต่อกับเครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน ณ ตำแหน่งของ Reactive gas

5. แนวทางการวิเคราะห์ผลการทดลองแบบที่ 1 และแบบที่ 2

ผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง TGA รายงานผลการทดลองในรูปกราฟของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลา (min) หรืออุณหภูมิ (°C) รูปตัวอย่างที่ได้จาการทดลองดังภาพที่ 3-3 แสดงผลน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงต่อเวลาหรืออุณหภูมิ โดยตั้งสมมติฐานสารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจนได้ผลิตภัณฑ์ คือ น้ำและโลหะดังสมการ (3-1)

$$MO_n + nH_2 \rightarrow M^0 + nH_2O \qquad (3\text{-}1)$$

แก๊สไฮโดรเจนสามารถรีดิวซ์ออกไซด์ของโลหะเกิดโลหะและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งน้ำจะหลุดออกจากสารตัวอย่างไปพร้อมกับแก๊สไนโตรเจนเหลือโลหะในภาชนะ

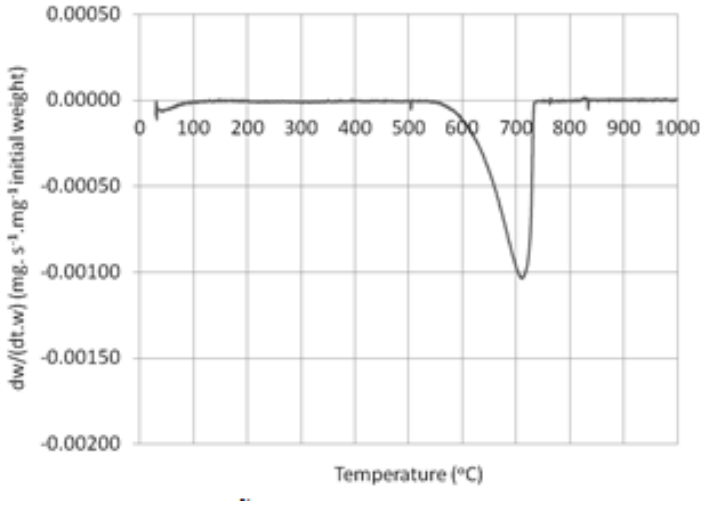


ภาพที่ 3-3 ผลการทดลองน้ำหนักของสารตัวอย่างและอุณหภูมิจากเครื่อง TGA

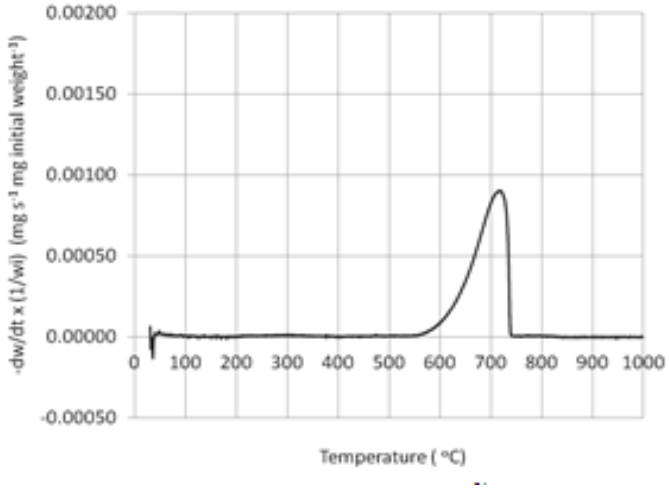
ปริมาณออกซิเจนในสารตัวอย่างที่เกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ลดลง และสามารถคิดย้อนกลับไปหาจำนวนโมลทั้งหมดของ H_2 ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดสามารถบอกได้อย่างชัดเจนจากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสลายตัวต่อน้ำหนักเริ่มต้นของการสลายตัว ซึ่งคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\frac{dw}{dt} \times \frac{1}{\text{initial weight}} = \text{Rate of Weight Loss} \qquad (3\text{-}2)$$

อัตราการสลายตัวของสารตัวอย่าง (Decomposition rate) หรืออัตราการลดลงของสารตัวอย่าง (Rate of weight loss) มีค่าเท่ากับ อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อเวลา (dw/dt, $mg \cdot s^{-1}$) ต่อน้ำหนักเริ่มต้นของสารตัวอย่าง (Initial weight, mg) ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการลดลงของสารตัวอย่างและอุณหภูมิสามารถแสดงดังภาพที่ 3-4 สามารถนำไปสร้าง Temperature programmed reduction profile ได้โดยการกลับเครื่องหมายของอัตราการลดลงของน้ำหนัก ซึ่งมีความสัมพันธ์กับอัตราการใช้ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนดังภาพที่ 3-5



ภาพที่ 3-4 อัตราการลดลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างและอุณหภูมิจากเครื่อง TGA

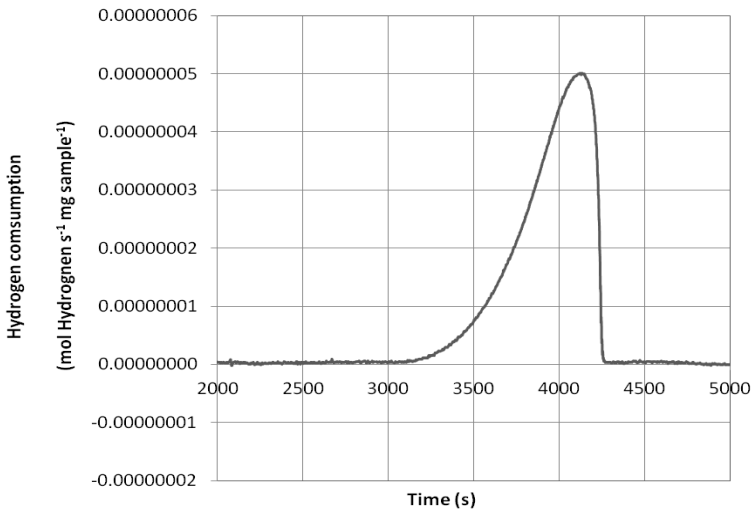


ภาพที่ 3-5 ส่วนกลับของอัตราการลดลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างและอุณหภูมิจากเครื่อง TGA

6. การคำนวณหาปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณจากสมการดังต่อไปนี้

คิดจากน้ำหนักที่ลดลง คือ ปริมาณออกซิเจนที่หายไป เนื่องจากเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นจำนวนโมลของไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใด ๆ คือ

$$\text{Amount of Hydrogen} = \frac{\text{mg O}}{\text{s .mg sample}}\left|\frac{1\text{ g O}}{1000\text{ mg O}}\right|\frac{1\text{ mol O}}{18\text{ g O}}\left|\frac{1\text{ mol H}_2}{1\text{ mol O}}\right| \ldots \text{ mol H}_2\text{ s}^{-1}\text{ mg sample}^{-1} \quad (3\text{-}3)$$



ภาพที่ 3-6 ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาต่อเวลาต่อปริมาณของสารตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ

พื้นที่ใต้ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้และเวลาในภาพที่ 3-4 สามารถนำไปคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับสารตัวอย่าง 1 mg เมื่อนำปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมาเปรียบเทียบกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ไม่มีตัวรองรับโดยใช้ปริมาณของ CuO ที่เท่ากัน ข้อมูลดังกล่าวสามารถคำนวณหาความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (% Reducibility) ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\%\text{Reducibility} = \frac{\text{Amount of hydrogen consumption for } Cu/ZrO_2 \text{ 1 mg}}{\text{Amount of hydrogen consumption for pure theoretical CuO containing in } Cu/ZrO_2 \text{ 1 mg}} \times 100 \qquad (3\text{-}4)$$

การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 3

การศึกษา Hydrogen temperature programmed reduction (H_2 TPR) โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750

เทคนิคการทดลองด้วยวิธี H_2-TPR เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวัดความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบโลหะออกไซด์ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้อยู่ในรูปโลหะ โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิตั้งแต่ 30 ^{o}C ถึง 700 ^{o}C ตรวจสอบสัญญาณด้วย Thermal conductivity detector (TCD)

1. เครื่องมือและอุปกรณ์

1.1 เครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750

1.2 ช้อนตักสาร (Spatula)

2. สารเคมี

2.1 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ (99.5%)

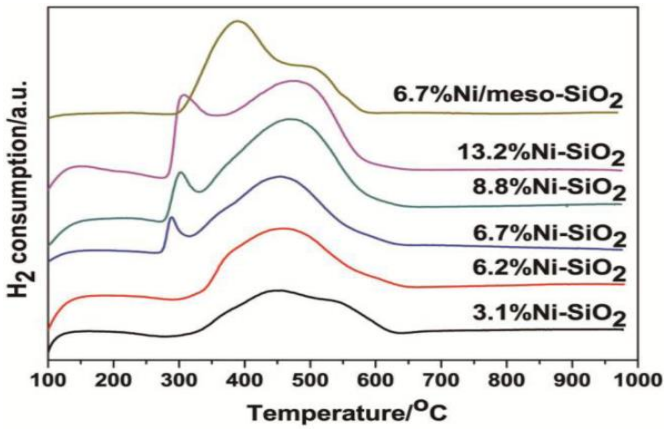
2.2 10% แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สอาร์กอน (10% H_2/Ar)

3. การดำเนินการทดสอบ

การทดสอบโดยการปล่อย 10% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สอาร์กอนเข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนจะทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกำจัดน้ำออกจากระบบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นทำการวิดคราะห์โดยการเพิ่มอุณหภูมิ 10 ^{o}C/min จนถึงอุณหภูมิ 700 ^{o}C ภายใต้บรรยากาศแก๊สผสมไฮโดรเจน 10% ในแก๊สอาร์กอน ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณจาก TCD สามารถนำมาคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

4. แนวทางการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผลการทดลองที่ได้จากการทำ H_2-TPR โดยใช้เครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750 รายงานผลการทดลองในรูปกราฟของความเข้มของสัญญาณหรือปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้จาการทดลองดังภาพที่ 3-7



ภาพที่ 3-7 การเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดย H_2-TPR (Wenjia et al., 2014)

พื้นที่ใต้ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้และเวลาในภาพที่ 3-7 สามารถนำไปคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับสารตัวอย่าง 0.1 mg เมื่อนำ

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมาเปรียบเทียบกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ไม่มีตัวรองรับปริมาณที่เท่ากัน ข้อมูลดังกล่าวสามารถคำนวณหาความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (% Reducibility) ได้ดังสมการ (3-4) ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 4

การศึกษา Hydrogen temperature progammed reduction (H_2 TPR) ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค in-situ X-ray adsorption near edge structure (XANES)

เทคนิคการทดลอง X-Ray absorption spectroscopy (XAS) คือ การทดลองและศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชั่นของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอกซ์ โดยโครงสร้างของ XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอม รูปร่างของโครงสร้าง XANES มีความเฉพาะเจาะจงกับสภาวะแวดล้อมทางเคมีของอะตอม สามารถใช้วิเคราะห์ชนิดเคมีของอะตอม (Fingerprinting) แยกแยะองค์ประกอบเคมีในสารตัวอย่าง (Principle component analysis) และสามารถศึกษาสถานะเลขออกซิเดชั่นของอะตอมได้

การทดสอบหาเลขออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากกระบวนการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน โดยใช้ข้อมูลการดูดกลืนรังสีเอกซ์ใกล้ขอบ (X-ray ABSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE: XANES)

1. เครื่องมือและอุปกรณ์

1.1 ระบบลำเลียงแสงและสถานีทดลองแสงซินโครตรอน in-situ X-ray adsorption near edge structure (XANES)

1.2 เครื่องอัดเม็ดตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา Hydraulic press

1.3 แบบอัดเม็ดตัวอย่าง Evacuable pellet die

1.4 เครื่องบดตัวอย่าง Fritsch pulverisett23

1.5 ช้อนตักสาร (Spatula)

2. สารเคมี

2.1 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ (99.95%)

2.2 แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (99.95%)

2.3 โบรอนไนไตท์ (Boron nitride)

3. การดำเนินการทดสอบ

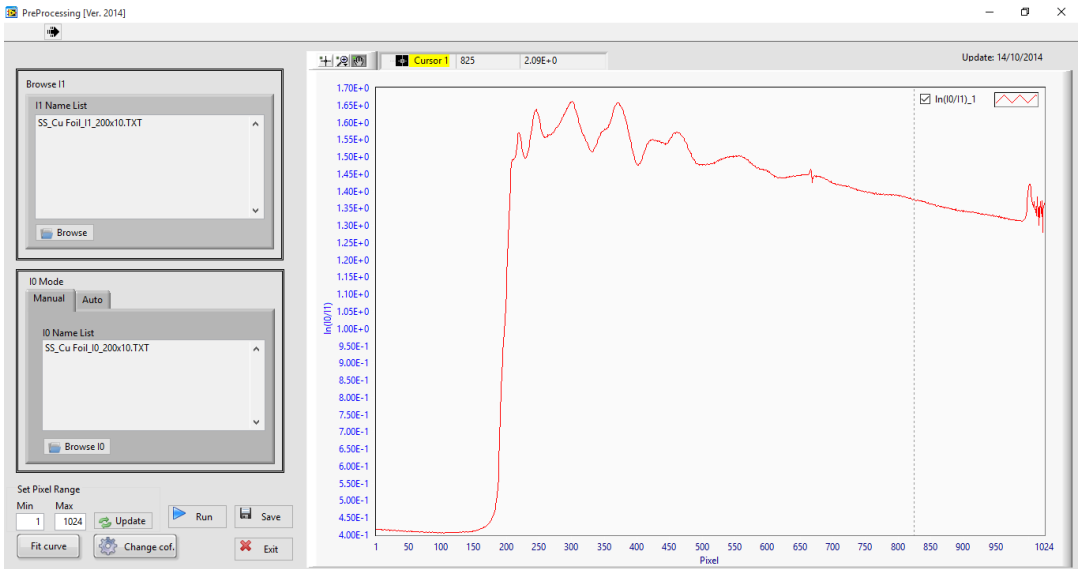
3.1 เตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการอัดเม็ด โดยชั่งสารตัวเร่งปฏิกิริยาต่อโบรอนไนไตท์ (BN) อัตราส่วน 1 : 5 เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคงตัวเมื่อนำไปอัดเม็ด จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่อง Fritsch pulverisett23 เป็นเวลา 15 นาที นำตัวอย่างที่ได้จากการบดไปอัดเม็ดด้วยอุปกรณ์ Evacuable pellet die และอัดเม็ดด้วยเครื่อง Hydraulic press (pressure 1.5 tons, hold 1 min) ดังภาพที่ 3-8

ภาพที่ 3-8 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการอัด

3.2 นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ 1 ไปทดลองด้วยเทคนิค Time-resolved X-ray absorption spectroscopy (TRXAS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่วัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบส่องผ่านและบันทึกค่าการวัดสเปกตรัมของตัวอย่างที่อุณหภูมิ 30 ^{o}C, 100 ^{o}C, 150 ^{o}C, 200 ^{o}C, 300 ^{o}C, 350 ^{o}C และที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4. แนวทางการวิเคราะห์ผลการทดลอง

สเปกตรัมที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค TRXAS จะประกอบด้วยไฟล์ I0 และ I1 ดังภาพที่ 3-9 จึงไม่สามารถเปิดดูข้อมูลด้วยโปรแกรม Athena ได้โดยตรง จึงจำเป็นต้องเตรียมข้อมูลด้วยโปรแกรม Preprocessing data ก่อน



ภาพที่ 3-9 การเตรียมสเปกตรัมที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค TRXAS ด้วยโปรแกรม Processing data

เมื่อทำการแปลงไฟล์ดิบจากโปรแกรม Processing data เพื่อให้สามารถเปิดและประมวลผลด้วยโปรแกรม Athena ได้แล้ว ทำการเปลี่ยนสเปกตรัมที่วัดได้ในรูป pixel เป็น energy เพื่อทำการประมวลผลจากสเปกตรัมที่ได้ด้วยวิธี Linear combination fitting เพื่อหาสัดส่วนของ Cu^0, Cu^{1+}, Cu^{2+} ปริมาณ Cu^0, Cu^{1+}, Cu^{2+} ณ อุณหภูมิ 30 ^oC ถูกนำไปใช้ในการคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทางทฤษฎี และปริมาณ Cu^0, Cu^{1+}, Cu^{2+} หลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 400 ^oC จะถูกนำมาคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อใช้ในการคำนวณหา % Reducibility ดังสมการ (3-5)

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามจริง}}{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามทฤษฎี}} \times 100 \qquad (3\text{-}5)$$

สถานที่ดำเนินการทดลอง

1. ห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา ตำบลแสนสุข อำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี 20130

2. สถานีวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) อาคารสิรินธรวิชโชทัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ตำบลสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

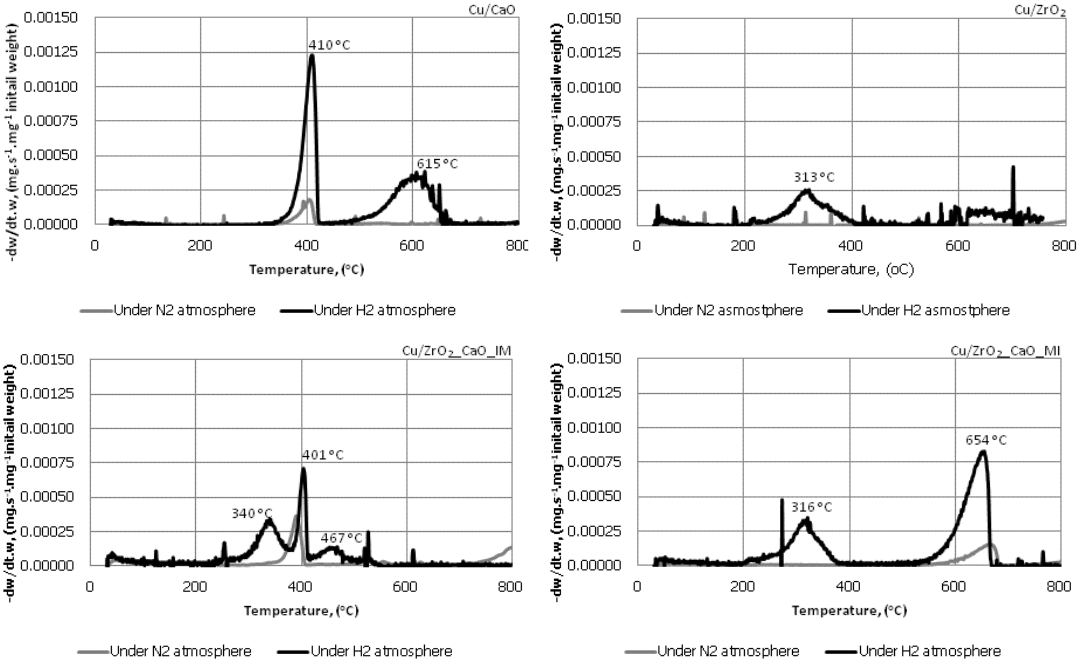
3. ห้องปฏิบัติการภาควิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรม แบบที่ 1 (HYDROGEN TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการเตรียมจะถูกนำมาตรวจสอบทางความร้อน โดยใช้เครื่อง Thermal gravimetric analysis (TGA) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนผสมไนโตรเจน เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4-1 ซึ่งการสลายตัวทางความร้อนเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน สามารถอธิบายได้ ดังต่อไปนี้ 1) การสลายตัวของน้ำที่ถูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิด ณ อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือด หรือสูงกว่าเล็กน้อย 2) การสลายตัวของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปออกไซด์ (M_xO_y) หรือ ไฮดรอกไซด์ ($M_x(OH)_y$) การเกิดปรากฏการณ์ดังกล่าว เกิดเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามิได้เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไนโตรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 4-1 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมแบบที่ 1

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะศึกษาการสลายตัวของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนผสมกับแก๊สไนโตรเจน การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO พบว่ามีการสลายตัวของน้ำหนักทั้งภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน โดยภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C และภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C และ 600 ^{o}C ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบอัตราการสลายตัวของน้ำหนักภายใต้สภาวะของแก๊สทั้งสอง ในสภาวะแก๊สไฮโดรเจนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มีอัตราการสลายตัวของน้ำหนักมากกว่าภายใต้สภาวะของแก๊สไนโตรเจน โดยพิจารณาจากพื้นที่ใต้กราฟของการสลายตัวของน้ำหนักภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน การสลายตัวที่เกิดภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนสามารถอธิบายได้จากการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนมีคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันระหว่างโลหะออกไซด์ดังสมการ (4-1) ผลต่างของพื้นใต้กราฟสุทธิจะนำมาคำนวณหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยากับโลหะออกไซด์ และคำนวณหาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน หรือ Reducibility

$$M_xO_y(s) + yH_2(g) \rightarrow xM^0(s) + yH_2O(g) \qquad (4\text{-}1)$$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 พบว่ามีการสลายตัวของน้ำหนักภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนเท่านั้น ซึ่งแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO ที่มีการสลายตัวของน้ำหนักทั้งสภาวะแก๊สไฮโดรเจนและไนโตรเจน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 มีการสลายตัวของน้ำหนักที่อุณหภูมิ 325 ^{o}C ซึ่งสลายตัวได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO แสดงว่าปฏิกิริยารีดักชันของ Cu_xO_y บนตัวรองรับ ZrO_2 จะเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าปฏิกิริยารีดักชันของ Cu_xO_y บนตัวรองรับ CaO ทั้งนี้สันนิษฐานว่าแรงกระทำระหว่างอนุภาค Cu_xO_y บน ZrO_2 มีค่าต่ำกว่าแรงกระทำระหว่างอนุภาคของ Cu_xO_y บน CaO

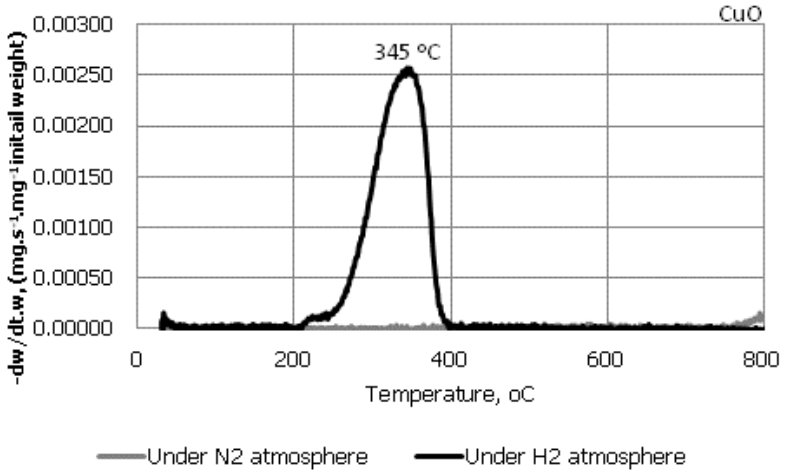
ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO2_CaO_IM ซึ่งเกิดจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ผสมแบบเชิงกลกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO ที่อัตราส่วน 9:1 โดยน้ำหนัก พบว่ามีพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของน้ำหนักคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ Cu/CaO ดั่งเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM ประกอบด้วย Cu/ZrO_2 และ Cu/CaO จึงมีการสลายตัวของน้ำหนักที่ภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 340^{o}C คล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และสลายตัวที่อุณหภูมิ 401 ^{o}C ซึ่งคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO ตามลำดับ สอดคล้องกับการสลายตัว

ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนที่มีการสลายตัวของน้ำหนักที่อุณหภูมิ 400 °C เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO สำหรับการสลายตัวที่อุณหภูมิ 467 °C ภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM อาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO ที่ถูกผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ที่ทำงานร่วมกันของ Cu/ ZrO_2 และ Cu/CaO ให้เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากการผสมตัวรองรับ ZrO_2 และ CaO ที่อัตราส่วน 9 : 1 โดยน้ำหนักและผ่านกระบวนการเคลือบฝังแบบเปียก (Mixing before impregnation) พบว่ามีพฤติกรรมการสลายตัวของน้ำหนักมีความผสมผสานกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO และ Cu/ZrO_2 และมีพฤติกรรมการสลายตัวแตกต่างจาก Cu/ZrO2_CaO_IM ถึงแม้จะมีองค์ประกอบของธาตุใกล้เคียงกัน กล่าวคือ มีการสลายตัวของน้ำหนักที่อุณภูมิ 316 °C ซึ่งคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และการสลายตัวที่อุณหภูมิ 654 °C ซึ่งคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO การผสมกันของตัวรองรับ ZrO_2 และ CaO ทำให้คุณสมบัติการสลายตัวของ Cu/CaO ที่อุณหภูมิ 410 °C หายไป แต่การสลายตัวจะปรากฏอย่างชัดเจน ณ อุณหภูมิ 654 °C ทั้งภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน สันนิษฐานว่าการสลายตัวดังกล่าวเป็นการสลายตัวของกลุ่ม OH ในตัวรองรับ โดยเฉพาะ CaO ซึ่งอยู่ในรูป $Ca(OH)_2$ ทั้งหมด จากการผสมตัวรองรับก่อนกระบวนการเคลือบฝัง (Mixing before impregnation)

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาจะมีองค์ประกอบของ CuO หลังจากกระบวนการแคลซิเนชั่น ดังนั้นจึงต้องนำ CuO บริสุทธิ์มาศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจน เพื่อใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงสำหรับการคำนวณหาค่าความสามารถในการถูกรีดิวซ์ (Reducibility) จากภาพที่ 4-2 แสดงผลการสลายตัวทางความร้อนของ CuO พบว่ามีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 345 °C ภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนเท่านั้น ซึ่งการสลายตัวของ CuO เกิดจาก CuO ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน หรือแก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ดังสมการ (4-2)

$$CuO\ (s) + H_2\ (g) \rightarrow Cu^0\ (s) + H_2O\ (g) \qquad (4\text{-}2)$$



ภาพที่ 4-2 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิ ที่โปรแกรมแบบที่ 1 ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO

พื้นที่ใต้กราฟของการเกิดปฏิกิริยาสามารถนำมาเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยพื้นที่ใต้กราฟแสดงถึงน้ำหนักที่สลายตัวไปของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองการหาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (% Reducibility) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน แบบที่ 1 ดังตารางที่ 4-1

จากตารางที่ 4-1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนมีการสลายตัวของน้ำหนักมากกว่าภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน พื้นที่ใต้กราฟที่แตกต่างกันของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนแสดงถึงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สลายตัวอันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน หรือเทียบเท่ากับน้ำหนักของออกซิเจนในตัวเร่งปกิกิริยาที่หายไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ (4-1) ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งหากมีค่ามากจะแสดงถึงความสามารถการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสูง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสูงที่สุดคือ 338% เนื่องจาก Cu/CaO มีการสลายตัวภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนสูงสุด โดยมีพื้นที่สุทธิหลังจากหลังลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศไนโตรเจนสูงสุดเท่ากับ 0.07865 รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI และ Cu/ZrO_2_CaO_IM ที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเท่ากับ 307% และ 138% ซึ่งมีพื้นที่สุทธิหลังจากหลังลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศไนโตรเจนเท่ากับ 0.07162 และ 0.04183 ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสลายตัวภายใต้สภาวะแก๊ส

ไฮโดรเจนมากกว่า CuO บริสุทธิ์ โดยสันนิษฐานได้ว่าอาจเกิดจาก 2 ปัจจัย คือ 1) เกิดจาก CuO สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้อย่างสมบูรณ์ หรือเกิดสารประกอบ Cu_xO_y เช่น Cu_2O ซึ่งต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า CuO, 2) อาจเกิดจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์สปีชีส์ $Ca_x(OH)_y$ ที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยารีดักชัน หรือ 3) แคลเซียมออกไซด์สปีชีส์เกิดการสลายตัว จึงทำให้มีพื้นที่การสลายตัวภายใต้สภาวะไฮโดรเจนมากกว่า CuO บริสุทธิ์

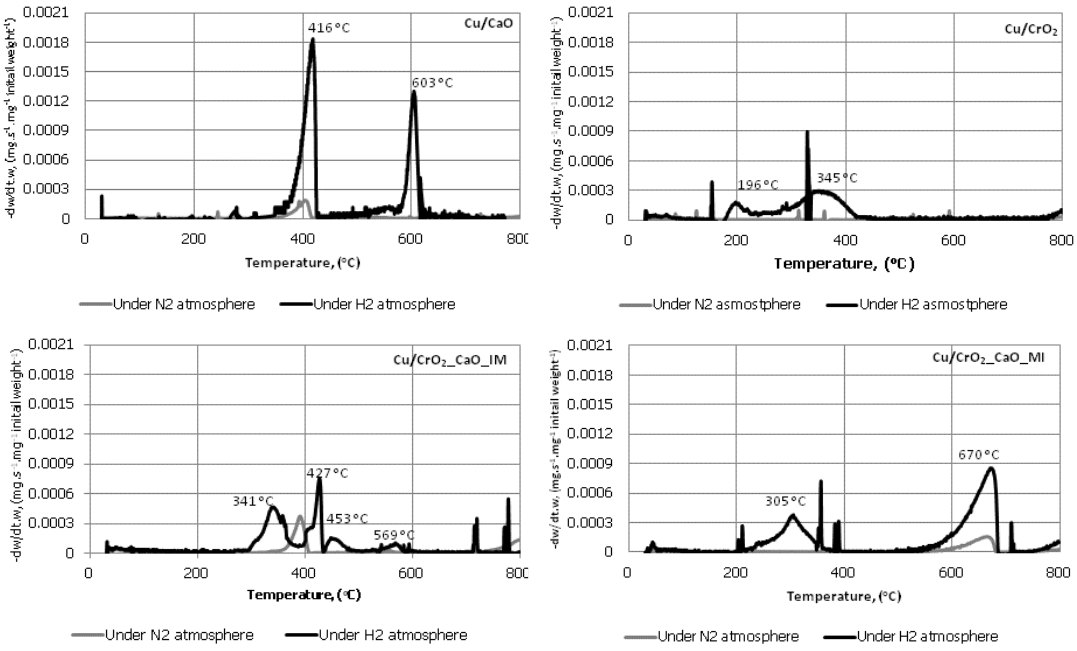
ตารางที่ 4-1 อุณหภูมิการเกิดการสลายตัวภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจน ผสมแก๊สไนโตรเจน และ % Reducibility แบบที่ 1

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้บรรยากาศ (^oC)						พื้นที่ใต้กราฟ*	% Reducibility
	แก๊สไนโตรเจน			5% H_2 ในแก๊สผสม H_2+N_2				
	T1	T2	T3	T1	T2	T3		
Cu/CaO	-	410	-	-	410	615	0.07865	338
Cu/ZrO_2	-	-	-	313	-	-	0.02157	93
Cu/ZrO_2_CaO_IM	-	400	-	340	401	467	0.04183	138
Cu/ZrO_2_CaO_MI	-	-	655	316	-	654	0.07162	307
CuO(9.94228 mg)	-	-	-	345	-	-	0.02330	100

หมายเหตุ: คิดเฉพาะพื้นใต้กราฟของบรรยากาศ H_2+N_2 หักลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศไนโตรเจน

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรม แบบที่ 2 (HYDROGEN TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดลองตรวจสอบทางความร้อน โดยใช้เครื่อง Thermal gravimetric analysis (TGA) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สผสมไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนจากท่อผสมแก๊สภายนอก โดยผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4-3



ภาพที่ 4-3 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมแบบที่ 2

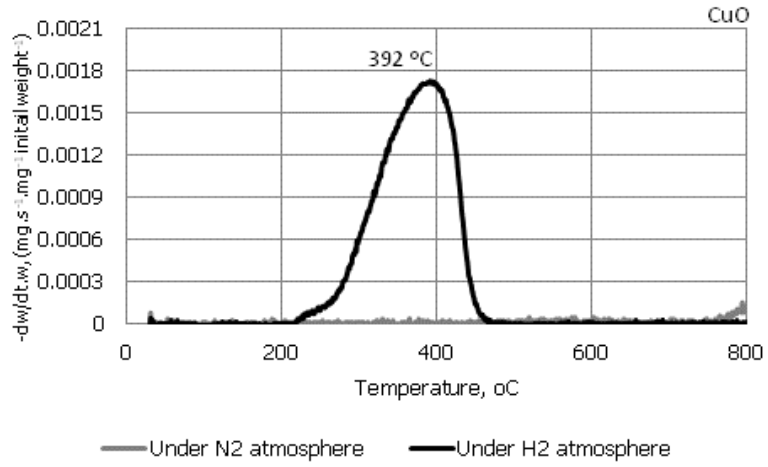
การทดลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมแบบที่ 2 มีความแตกต่างจากแบบที่ 1 เนื่องจากวิธีการแบบที่ 2 จะผสมแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนก่อนป้อนเข้าสู่เครื่อง Thermogravimetric analysis ในขณะวิธีการแบบที่ 1 จะใช้แก๊สผสมจากถังแก๊ส ซึ่งทั้งสองวิธีการจะให้ผลการทดลองคล้ายคลึงกัน จากภาพที่ 4-3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มีการสลายตัวของน้ำหนักภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 416 ^{o}C และ 603 ^{o}C และภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 404 ^{o}C

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2, Cu/ZrO_2_CaO_IM และ Cu/ZrO_2_CaO_MI มีพฤติกรรมการสลายตัวเช่นเดียวกันกับการทดลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบที่ 1 ที่ใช้แก๊สผสมไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนจากถังผสมเช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 มีการสลายตัวภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 345 ^{o}C เท่านั้น และCu/ZrO_2_CaO_IM มีการสลายตัวภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C และการสลายตัวภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 341 ^{o}C, 427 ^{o}C และ 569 ^{o}C ซึ่งมีพฤติกรรมการสลายตัวคล้ายคลึงกับการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO และ Cu/ZrO_2 ดั้งเดิมรวมกัน เนื่องจาก Cu/ZrO_2_CaO_IM ประกอบด้วย Cu/ZrO_2 และ Cu/CaO ที่ผสมกันเชิงกลในอัตราส่วน 9 : 1 จึงแสดงพฤติกรรมการสลายตัวคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองออกมา ในส่วนของการสลายตัวภายใต้บรรยากาศของ

แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 453 °C สันนิษฐานว่าอาจเกิดจากการสลายตัวของ CuO เคลือบฝังบนการทำงานร่วมกันกับตัวรองรับ ZrO_2 และ CaO

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI พบว่ามีการสลายตัวของน้ำหนักภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 655 °C และมีการสลายตัวของน้ำหนักภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 305 °C และ 670 °C ตามลำดับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO มีพฤติกรรมการสลายตัวของน้ำหนักจากการทดลองใช้แก๊สผสมไนโตรเจนและไฮโดรเจนจากภายนอก (95 : 5) พบว่าสลายตัวเฉพาะภายใต้บรรยากาศสภาวะแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 392 °C เท่านั้น ดังภาพที่ 4-4



ภาพที่ 4-4 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมแบบที่ 2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO

พิจารณาการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO ภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรมทั้งแบบที่ 1 และแบบที่ 2 พบว่า การทดลองการทำอุณหภูมิโปรแกรมแบบที่ 1 ที่ใช้แก๊สผสม 5% แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจนเกิดการรีดิวซ์ที่อุณภูมิต่ำกว่าที่ 345 °C ในขณะที่การทำอุณหภูมิโปรแกรมแบบที่ 2 ที่แก๊สผสม 5% ไฮโดรเจนในไนโตรเจนจากภายนอกเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 392 °C และพื้นที่ใต้กราฟน้อยกว่าการทดสอบแบบที่ 1 เล็กน้อย นั่นหมายความว่า การทดลองการทำอุณหภูมิโปรแกรมแบบที่ 1 เกิดการรีดิวซ์ได้ดีกว่าแบบที่ 2 เล็กน้อย ดังแสดงในตาราง 4-2

ตารางที่ 4-2 อุณหภูมิการเกิดการสลายตัวภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน และ% Reducibility แบบที่ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้บรรยากาศ (^{0}C)						พื้นที่ใต้กราฟ*	% Reducibility
	แก๊สไนโตรเจน			5% H_2 ในแก๊สผสม H_2+N_2				
	T1	T2	T3	T1	T2	T3		
Cu/CaO	-	404	-	-	416	603	0.07733	336
Cu/ZrO_2	-	-	-	345	-	-	0.03829	167
Cu/ZrO_2_CaO_IM	390	-	-	341	427	569	0.03177	138
Cu/ZrO_2_CaO_MI	-	-	655	305	-	670	0.06975	303
CuO(10.5359 mg)	-	-	-	392	-	-	0.02300	100

หมายเหตุ: คิดเฉพาะพื้นใต้กราฟของบรรยากาศ H_2+N_2 หักลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศไนโตรเจน

จากตารางที่ 4-2 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มีการสลายทั้งในภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจน โดยมีพื้นที่ใต้กราฟสุทธิหลังหักลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 0.07733 คิดเป็นความสามารถในการเกิดการรีดิวซ์ (% Reducibility) เท่ากับ 336% ซึ่งมากที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดลอง ลำดับลองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI, Cu/ZrO_2 และ Cu/ZrO_2_CaO_IM ตามลำดับ โดยมีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 เท่านั้นที่มีการสลายตัวของน้ำหนักภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนเพียงอย่างเดียว

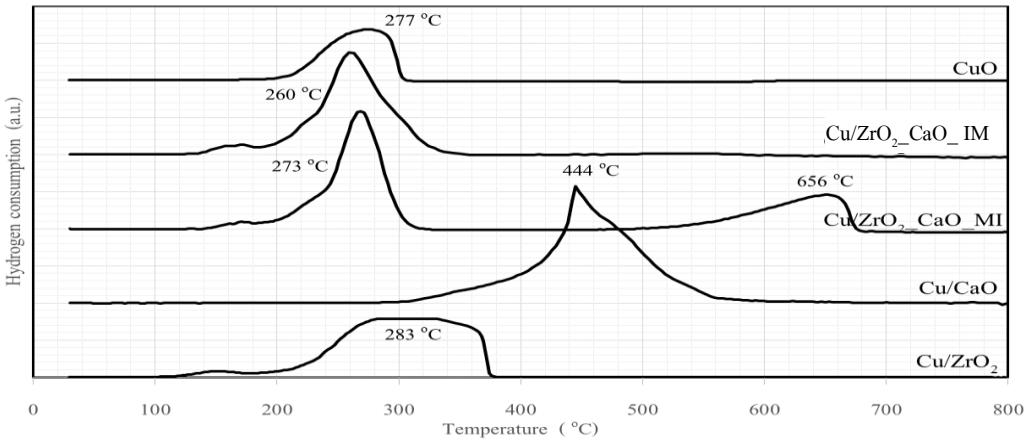
การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิที่โปรแกรม แบบที่ 3 (HYDROGEN TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION)

การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนตามโปรแกรมที่อุณหภูมิ แบบที่ 3 คือการทำการทดลองโดยใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ซึ่งจะวัดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นไปตามสมการ (4-3) หรือ สมการ (4-4) หรือ สมการ (4-5)

$$CuO\,(s) + H_2\,(g) \longrightarrow Cu^0\,(s) + H_2O\,(g) \qquad (4\text{-}3)$$

$$Cu_2O\ (s) + H_2\ (g) \rightarrow 2Cu^0\ (s) + H_2O\ (g) \quad (4\text{-}4)$$

$$Cu_xO_y\ (s) + yH_2\ (g) \rightarrow xCu^0\ (s) + yH_2O\ (g) \quad (4\text{-}5)$$



ภาพที่ 4-5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายใต้โปรแกรมที่อุณหภูมิ โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750

ตารางที่ 4-3 อุณหภูมิการใช้แก๊สไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยารีดักชันจากเครื่อง Micromeritics Chemisorb 2750 และ% Reducibility แบบที่ 3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (^oC)			พื้นที่ใต้กราฟ	% Reducibility
	T1	T2	T3		
Cu/CaO	-	-	444	12.67	117
Cu/ZrO_2	147	283	-	11.37	105
Cu/ZrO_2_CaO_IM	170	260	-	9.2	85
Cu/ZrO_2_CaO_MI	175	273	656	11.51	106
CuO	-	277	-	10.84	100

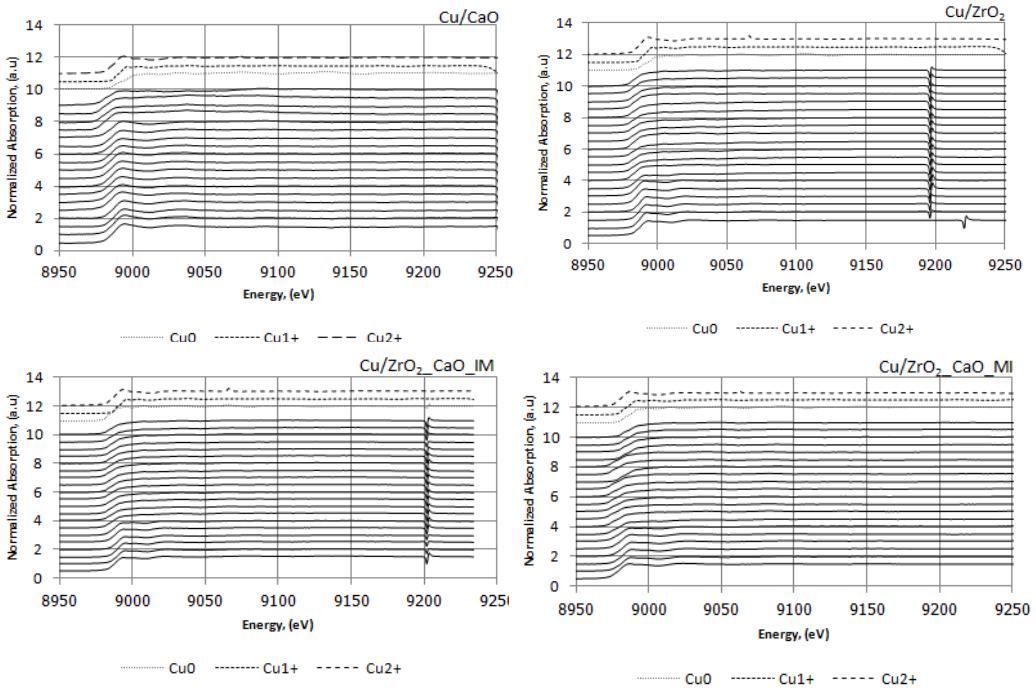
จากผลการทดสอบ Temperature programmed reduction ได้จากเครื่องมือ Micromeritics chemisorb 2750 พบว่าอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่ำกว่าการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนตามโปรแกรมที่อุณหภูมิแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ยกเว้นในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO

เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 444 ^{o}C และมีพื้นที่ใต้กราฟมากที่สุดสำหรับผลการทดสอบโดย Temperature Programmed Reduction ได้จากเครื่องมือ Micromeritics ChemiSorb 2750 คือ 12.67 แสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มีความสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันเท่ากับ 117 ลำดับรองลงมาคือ Cu/ZrO_2_CaO_MI, Cu/ZrO_2 และ Cu/ZrO_2_CaO_IM โดยมีความสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันเท่ากับ 106, 105 และ 85 ตามลำดับ เนื่องจากการทดสอบโดยใช้วิธี Temperature programmed reduction ได้จากเครื่องมือ Micromeritics chemisorb 2750 เป็นการวัดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง ค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่มากกว่า 100% สันนิษฐานว่า อาจเป็นเพราะปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปไม่ได้ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งเพียงอย่างเดียว แต่อาจถูกตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับเอาไว้บางส่วนจึงทำให้เห็นว่ามีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันมาก แต่เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับการทดสอบแบบที่ 1 และแบบที่ 2 พบว่ามีแนวโน้มลำดับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี % Reducibility ไปในทิศทางเดียวกัน คือ Cu/CaO >Cu/ZrO_2_CaO_MI > Cu/ZrO_2 > Cu/ZrO_2_CaO_IM

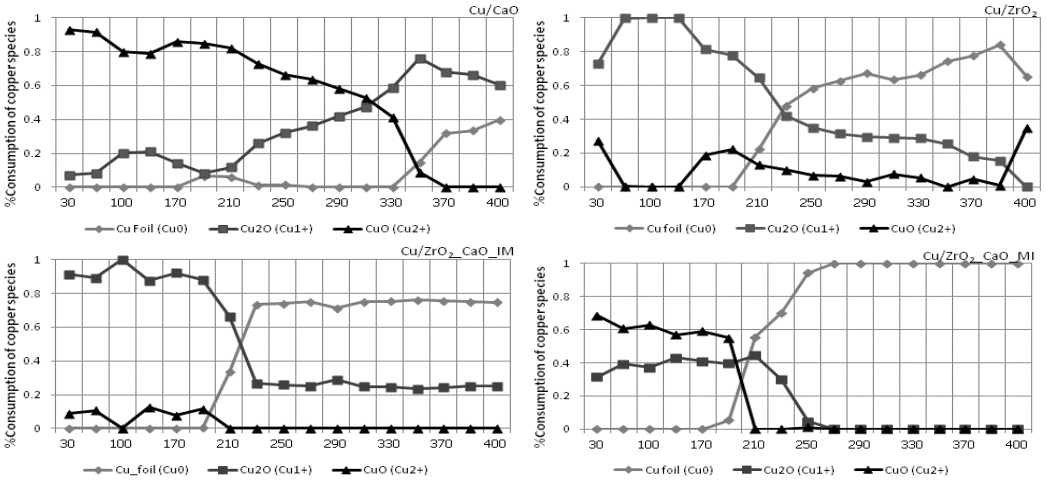
การศึกษาปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ IN-SITU X-RAY ADSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE (XANES) แบบที่ 4

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาทดสอบด้วย in-situ X-ray adsorption near edge structure (XANES) เพื่อนำผลของสเปกตรัม XANES ไประบุสถานะออกซิเดชันที่ต่างกันของอะตอมชนิดเดียวกันในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยผลที่ได้จากการทดลองแสดงในภาพที่ 4-6

จากภาพที่ 4-6 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของเส้นสเปกตรัมในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดระหว่างการเกิดกระบวนการรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนผสมไนโตรเจน ระหว่างอุณหภูมิ 30 ^{o}C ถึง 400 ^{o}C เปรียบเทียบกับเส้นสเปกตรัมอ้างอิงของ Cu เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนผสมไฮโดรเจน ในแต่ละช่วงอุณหภูมิจะมีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันไปเป็น Cu^0 แสดงดังภาพที่ 4-7



ภาพที่ 4-6 สเปกตัมของ X-ray Adsorption Near Edge Structure ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่าง ๆ



ภาพที่ 4-7 องค์ประกอบ (%) ของ $Cu^{0}/Cu^{1+}/Cu^{2+}$ หลังจากเกิดปฏิกิริยารีดักชัน in-situ X-ray Adsorption near edge structure (XANES)

ตัวเร่งปฏิกริยา Cu/CaO

เริ่มต้นการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO ประกอบไปด้วย Cu^{1+} และ Cu^{2+} เท่ากับ 7% และ 93% ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น Cu^{2+} จะเริ่มเปลี่ยนเป็น Cu^{1+} ที่อุณหภูมิ 230 ^{o}C และที่อุณหภูมิ 300 ^{o}C จะเริ่มเกิดเป็น Cu^{0} เนื่องจาก Cu^{1+} บางส่วนเกิดการเปลี่ยนเป็น Cu^{0} และมีประมาณ 40% ที่ 400 ^{o}C ส่วน Cu^{2+} ถูกรีดิวซ์กลายเป็น Cu^{1+} จนหมด

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2

เริ่มต้นการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 ประกอบด้วย Cu^{1+} และ Cu^{2+} โดยส่วนใหญ่จะเป็น Cu^{1+} ถึง 73% ในขณะที่ Cu^{2+} มีเพียง 27% เท่านั้น แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น Cu^{2+} จะถูกรีดิวซ์กลายเป็น Cu^{1+} ทั้งหมดหลังจากนั้น Cu^{1+} มีการเปลี่ยนแปลงเป็น Cu^{2+} (เล็กน้อย) ตั้งแต่อุณหภูมิ 170 ^{o}C และค่อย ๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Cu^{1+} เปลี่ยนเป็น Cu^{0} ตั้งแต่อุณหภูมิ 200 ^{o}C จนถึงอุณหภูมิ 395 ^{o}C เกิดเป็น Cu^{0} 84% และที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C เกิดเป็น Cu^{0} 65%

ตัวเร่งปกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM

เริ่มต้นการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM มี Cu^{1+} อยู่เป็นจำนวนมากเท่ากับ 91% ในขณะที่ Cu^{2+} มีอยู่เท่ากับ 9% ซึ่งมีพฤติกรรมเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 และ Cu/CaO แต่พฤติกรรมแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างมีความใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกริยา Cu/ZrO_2 เป็นหลัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 90% และ Cu/CaO 10% (อัตราส่วน 9 : 1) ซึ่งที่อุณหภูมิ 220 ^{o}C เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงของ Cu^{1+} ไปเป็น Cu^{0} 75% จนกระทั่งอุณหภูมิ 400 ^{o}C

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI

เริ่มต้นการทดลองตัวเร่งปฏิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI ประกอบด้วย Cu^{1+} และ Cu^{2+} ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน โดยมี Cu^{2+} และ Cu^{1+} เท่ากับ 69% และ 31% ตามลำดับคงที่ไปจนถึงอุณหภูมิ 190 ^{o}C เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI ถูกเตรียมจากตัวรองรับผสมกันระหว่าง ZrO_2 และ CaO ในอัตรส่วน 9 : 1 แล้วจึงค่อยนำมาฝังแน่นแบบเปียก (Mixing before impregnate) จะส่งผลให้เกิด Cu^{1+} และ Cu^{2+} ใกล้เคียงกัน ที่อุณหภูมิ 270 ^{o}C เกิดเป็น Cu^{0} 100 % จนถึงอุณหภูมิ 400 ^{o}C

ตารางที่ 4-4 อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และ %nReducibility จาก in-situ X-ray adsorption near edge structure (XANES) แบบที่ 4

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (°C)		% Reducibility*	อุณหภูมิในการเกิด Cu^0
	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$	$Cu^{1+} \rightarrow Cu^0$		
Cu/CaO	>190	>300	69	370
Cu/ZrO_2	>150	>190	51	250
	$Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+}$			
Cu/ZrO_2_CaO_IM	>210	>190	77	230
Cu/ZrO_2_CaO_MI	>210	>170	100	270

หมายเหตุ: อุณหภูมิในการเกิด Cu^0 ดังภาคผนวก ก (1-4)

จากตารางที่ 4-4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของอะตอมจาก Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{1+} ที่อุณหภูมิ 190 °C และเปลี่ยนจาก Cu^{1+} ไปเป็น Cu^0 ที่อุณหภูมิ 370 °C เมื่อสิ้นสุดอุณหภูมิ 400 °C ตัวเร่งมีการรีดิวซ์เกิดเป็น Cu^0 เท่ากับ 69% เมื่อคำนวณ % Reducibility มีค่าเท่ากับ 69% ดังภาคผนวก ก

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 มีพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างที่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่อุณหภูมิของการเริ่มต้นการทดลอง คือ มีการเปลี่ยนแปลงจาก Cu^{1+} ไปเป็น Cu^{2+} ที่อุณหภูมิ 150 °C และเกิดการรีดิวซ์จาก Cu^{1+} ไปเป็น Cu^0 ที่อุณหภูมิ 250 °C มีความสามารถในการรีดิวซ์ (Reducibility) เท่ากับ 51%

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM และ Cu/ZrO_2_CaO_MI มีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของอะตอมที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน และสามารถรีดิวซ์กลายเป็น CuO หมดที่อุณหภูมิ 400 °C มีความสามารถในการรีดิวซ์ (Reducibility) เท่ากับ 77% และ 100% ตามลำดับ

การเปรียบเทียบผลการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา จากวิธีการทดสอบ แบบที่ 1, 2, 3 และ 4 (IN-SITU X-RAY ADSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE (XANES) หลังจากปฏิกิริยารีดักชัน)

ตารางที่ 4-5 เปรียบเทียบ % Reducibility ที่ได้จากวิธีการ 4 แบบ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% Reducibility จากการทดสอบที่แตกต่างกัน			
	แบบ 1	แบบ 2	แบบ 3	แบบ 4
Cu/CaO	338	336	117	69
Cu/ZrO_2	93	167	105	51
Cu/ZrO_2_CaO_MI	307	303	106	77
Cu/ZrO_2_CaO_IM	138	138	85	100

จากตารางที่ 4-5 พบว่าผลการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีการทดสอบ แบบที่ 1, 2 และ 3 มีแนวโน้มของผลการทดลองไปในทิศทางเดียวกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มี % Reducibility มากที่สุด รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI ในขณะที่แบบที่ 4 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI มี % Reducibility มากที่สุด

ตารางที่ 4-6 เปรียบเทียบอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ที่ได้จากวิธีการ 4 แบบ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจากการทดสอบที่แตกต่างกัน (^{o} C)			
	แบบ 1	แบบ 2	แบบ 3	แบบ 4
Cu/CaO	400/600	416/603	444	370
Cu/ZrO_2	325	345	283	250
Cu/ZrO_2_CaO_MI	310/650	305/670	273/656	230
Cu/ZrO_2_CaO_IM	340/400/460	341/427/569	260	270

จากตารางที่ 4-6 พบว่าอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในแบบที่ 1, 2 และ 3 ใกล้เคียงกัน แต่ในขณะที่แบบที่ 4 มีอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนจะมีผลต่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เมื่อความเข้มข้นสูงปฏิกิริยาจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าการทดลองที่ความเข้มข้นต่ำ เนื่องจากการทดลองแบบ 1 และ 2 ใช้ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่ 5% H_2/N_2 ในขณะที่แบบที่ 2 และ 3 มีค่าเท่ากับ 10% H_2/Ar_2 และ 50% H_2/N_2 ตามลำดับ

บทที่ 5
สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา จากวิธีการทดสอบ แบบที่ 1 โดยใช้เครื่อง Thermal gravimetric analysis (TGA) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนผสมไนโตรเจนจากถังผสม มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (% Reducibility) ของทุกตัวเร่งปกิกิริยาใกล้เคียงกับการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ 2 ที่ใช้แก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนผสมไนโตรเจนจากถังเครื่องผสมแก๊สจากภายนอก โดย % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงจากมากไปน้อยคือ Cu/CaO, Cu/ZrO_2_MI, Cu/ZrO_2_IM และ Cu/ZrO_2 แต่เนื่องจาก % Reducibility เกิน 100% เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO บริสุทธิ์ อาจเกิดจากมีการสลายตัวของกลุ่ม -OH- โดยเฉพาะ $Ca(OH)_2$ ที่อาจอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้เกิดสลายตัวของน้ำหนักมากขึ้น ซึ่งไม่ใช่เป็นเพียงการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO เพียงอย่างเดียว เช่นเดียวกับการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา จากวิธีการทดสอบ แบบที่ 3 ที่ใช้วิธี Temperature programmed reduction ได้จากเครื่องมือ Micromeritics chemisorb 2750 ที่มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำปกิกิริยาตัวกับเร่งปฏิกิริยามากทำให้แสดงผลของ % Reducibility มากกว่าร้อยเปอร์เซ็นต์ อาจเป็นเพราะมีปริมาณไฮโดรเจนบางส่วนที่ถูกดูดซับโดยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย สำหรับการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา จากวิธีการทดสอบ แบบที่ 4 in-situ X-ray adsorption near edge - structure (XANES) หลังจากปฏิกิริยารีดักชันที่ใช้การวัดความสามารถในการรีดิวซ์โดยตรงจากรังสีเอกซ์พบว่า Cu/ZrO_2_CaO_MI สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ร้อยเปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ Cu/ZrO_2_CaO_IM, Cu/CaO และCu/ZrO_2 มี %Reducbility เท่ากับ 77, 69 และ 51 ตามลำดับ

เนื่องจากวิธีการทดสอบแบบที่ 4 เป็นการวัดหาปริมาณสปีชีร์ของคอปเปอร์โดยตรง ด้วยสเปกตรัมที่ได้จากการแทรกสอดของรังสีเอกซ์ โดยวิธีการ in-situ X-ray Adsorption Near Edge Structure จากการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 แบบ วิธีที่ 4 เป็นวิธีที่สามารถนำมาหาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมที่สุด

นอกจากนี้พบว่า ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนจะมีผลต่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เมื่อความเข้มข้นสูงปฏิกิริยาจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าการทดลองที่ความเข้มข้นต่ำ

ข้อเสนอแนะ

การทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์โดยน้ำหนักด้วยความร้อน (Thermal gravimetric analysis, TGA) ไม่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีความเสถียรทางความร้อน หรือ เกิดการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สไนโตรเจน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาปรับปรุงด้วย CaO เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าว จึงไม่เหมาะที่จะทดสอบหาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยเครื่องวิเคราะห์โดยน้ำหนักด้วยความร้อน แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 สามารถใช้วิธีการวิเคราะห์นี้ได้

บรรณานุกรม

จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. (2547). *การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์ (Catalysis: Fundamentals and Applications*. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ธมลวรรณ เจษฎานุรักษ์. (2553). *ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกา (CARBON DIOXIDE HYDRO GENATION OVER ALUMINA-SILICA COMPOSITES-SUPPORTED COBALT CATALYST*. วิทยานิพนธ์การศึกษามหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

วันทนา คล้ายสุบรรณ์. (2549). *เทคนิคการทดลอง X-Ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม* (พิมพ์ครั้งที่ 1). นครราชสีมา: ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ

สำนักงานนโยบายและยุทธศาสตร์ สำนักงานปลัดกระทรวงพลังงาน. (2557). *ภาพอนาคตพลังงานไทย*. กรุงเทพ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Alain Bill. (1998). *Carbondioxide hydrogenation to methanol at low pressure and temperature. Lausanne*. EPFL.

Chirapol Sintunawa. (2009). *Bangkok Assessment Report on Climate Change 2009*. Bangkok: Bangkok Metropolitan Administration.

F Peng GaO, Feng Li, Lina Zhang, Ning Zhao, Fukui Xiao, Wei Wei, Liangshu Zhong &Yuhan Sun. (2013). Influence of fluorine on the performance of fluorine-modified Cu/Zn/Al catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol. *Journal of CO_2 Utilization, 2*, 16-23.

Guo X., Maoa D., Lua D., Wang C. & Wua G. (2011). The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO_2 for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 345*, 60–68.

Jeans Hagen. (1999). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Germany: Wiley-VCH.

Kiley Kroh. (2014). *Claimateprogress: Carbon Dioxide Levels Just Hit Their Highest Point In 800,000 Years.* 9 April 2014 [Online].

Kundakovic Lj & Stephanopoulos M.M. (1998). Reduction characteristics of copper oxide incerium and zirconium oxide system. *Applied Catalysis A:* General, 171, 1329.

La Xiaoming Guo, Dongsen Mao, Guanzhong Lu, Song Wang & Guisheng Wu. (2011). The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO_2 for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 345*, 60-68.

Mettler Toledo. (2016). *Thermal gravimetric analysis (TGA)*. http://int.mt.com/int/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/ TA_Family_Browse/TGA.html.

MO Memoir. (2552). Thermal Conductivity Detector (TCD). http://tamagozzilla.blogspot.com/2009/08/mo-memoir-thermal-conductivity-detector.html.

Nantana Kachaban & Thongthai Witoon. (2014). *Synthesis of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts for methanol production from CO_2 hydrogenation*. Master's thesis, Chemical Engineering, Kasetsart University, Thailand.

Oey. (2012). The electromagnetic spectrum. http://oeydms.weebly.com/energy-and-waves.html

Paul Gabbott. (2008). *Applications of thermal analysis* (pp. 87-118). United Kingdom1: Blackwell Publishing. Press.

Robert J. Farrauto & Melvin C. Hobson. (1999). *Encyclopedia Physical Science and Technology 3rd ed.: Catalyst Charaterization*, 501-526

Thamonwan Jetsadanurak. (2010). *Carbon Dioxide Hydro Genation Over Alumina-Silica Composites-Supported Cobalt Catalyst*. Master's thesis, Department of Engineering, Chulalongkorn University

Nikulshina V., Galvez M.E. & Steinfeld A. (2007). Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO_2 from air via the $Ca(OH)_2$–$CaCO_3$–CaO solar thermochemical cycle. *Journal Chemical Engineering, 129*, 75-83.

Wenjia Cai, Lin Ye, Li Zhang, Yuanhang Ren, Bin Yue *, Xueying Chen & Heyong He. (2014). Highly Dispersed Nickel-Containing Mesoporous Silica with Superior Stability in Carbon Dioxide Reforming of Methane: The Effect of Anchoring. *Materials, 7(3)*, 2340-2355.

Wenqian Xu, Pedro J. Ramirez & Dario Stacchiola. (2015). *The Carburization of Transition Metal Molybdates (M_xMoO_4, M= Cu, Ni or Co) and the generation of Highly Active Matal/Carbide Catalysts for CO_2 Hydrogenation*. New York: Springer Science and Business Media published.

Zhuang H., Bai S., Liu X., & Yan Z. (2010). Structure and performance of Cu/ZrO_2 catalyst for the synthesis of methanol from CO_2 hydrogenetion. *Fuel Chemistry and Technoogy, 38*, 462-467.

.

.

.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

แสดงการคำนวณผลที่ได้จากการทดลอง

การคำนวณความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (% Reducibility)

1. การทดลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน และ % Reducibility แบบที่ 1

ตารางภาคผนวกที่ ก-1 ผลการหาพื้นที่ใต้กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน แบบที่ 1

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้บรรยากาศ (^{o}C)						พื้นที่ใต้กราฟสุทธิ*
	แก๊สไนโตรเจน			5% H_2 ในแก๊สผสม H_2+N_2			
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	
Cu/CaO	-	400	-	-	410	615	-
พื้นที่ใต้กราฟ		0.00689			0.04316	0.04238	0.07865
Cu/ZrO_2	-	-	-	313	-	-	-
พื้นที่ใต้กราฟ	-	-	-	0.02157	-	-	0.02157
Cu/ZrO_2_CaO_IM	-	400	-	340	401	467	-
พื้นที่ใต้กราฟ	-	0.00973	-	0.02024	0.01347	0.00812	0.03210
Cu/ZrO_2_CaO_MI	-	-	655	310	-	654	-
พื้นที่ใต้กราฟ	-	-	0.01116	0.02404	-	0.05874	0.07162
CuO(9.94228 mg)	-	-	-	345	-	-	-
พื้นที่ใต้กราฟ	-	-	-	0.023163	-	-	0.02330

หมายเหตุ: คิดเฉพาะพื้นใต้กราฟของบรรยากาศ H_2+N_2 หักลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศไนโตรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดลองโดยใช้เครื่อง Thermal gravimetric analysis (TGA) ภายใต้สภาวะแก๊สที่กำหนด จะเกิดการสลายตัวของน้ำหนักที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อนำมาพล็อตกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่หายไปต่ออุณหภูมิจะได้กราฟดังแสดงในภาพที่ 4-1 และ 4-2 ทำการหาพื้นที่ใต้กราฟของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้โปแกรม fityk เพื่อหาปริมาณการใช้ไฮโดรเจน (H_2 Consumption) ที่แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังสมการที่ 4-1 ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ผลจากการหาพื้นที่ใต้กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางภาคผนวกที่ ก-1

จากการทดลองใช้ CuO เท่ากับ 9.94228 mg มีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 0.023163 ถ้า CuO 1 mg จะมีพื้นที่เท่ากับ 0.02330

จากนั้นคำนวณหาค่าความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปกิกิริยา โดยคิดเทียบจากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับสารตัวอย่าง 1 mg เมื่อนำปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมาเปรียบเทียบกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ไม่มีตัวรองรับ ดังสมการที่ ก-1

$$\%\ \text{Reducibility} = \frac{\text{Amount of hydrogen consumption for } Cu/ZrO_2 \text{ 1 mg}}{\text{Amount of hydrogen consumption for pure theoretical CuO containing in } Cu/ZrO_2 \text{ 1 mg}} \times 100 \qquad (ก\text{-}1)$$

ตัวอย่างเช่น คำนวณหา % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO

$$\%\ \text{Reducibility} = \frac{0.07865}{0.02330} \times 100 = 338\%$$

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ คำนวณเช่นเดียวกันนี้ ผลการคำนวณแสดงในตารางภาคผนวกที่ ก-2

ตารางภาคผนวกที่ ก-2 แสดงผลการคำนวณหา %Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน แบบที่ 1

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้บรรยากาศ (^{o}C)						พื้นที่ใต้กราฟ*	% Reducibility
	แก๊สไนโตรเจน			5% H_2 ในแก๊สผสม H_2+N_2				
	T1	T2	T3	T1	T2	T3		
Cu/CaO	-	400	-	-	410	615	0.07865	338
Cu/ZrO_2	-	-	-	313	-	-	0.02157	93
Cu/ZrO_2_CaO_IM	-	400	-	340	401	467	0.03210	138
Cu/ZrO_2_CaO_MI	-	-	655	310	-	654	0.07162	307
CuO(9.94228 mg)	-	-	-	345	-	-	0.02330	100

หมายเหตุ: คิดเฉพาะพื้นใต้กราฟของบรรยากาศ H_2+N_2 หักลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศไนโตรเจน

1.2 การทดลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน และ% Reducibility แบบที่ 2-3 คำนวณแบบเดียวกันกับแบบที่ 1

ผลจากการหาพื้นที่ใต้กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดลองแบบที่ 2-3 แสดงในตารางภาคผนวกดังต่อไปนี้

ตารางภาคผนวกที่ ก-3 แสดงผลการหาพื้นที่ใต้กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน แบบที่ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้บรรยากาศ (^{o}C)						พื้นที่ใต้กราฟ*
	แก๊สไนโตรเจน			%5 H_2 ในแก๊สผสม H_2+N_2			
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	
Cu/CaO	-	404	-	-	416	603	-
พื้นที่ใต้กราฟ	-	0.00689	-	-	0.06140	0.02282	0.07733
Cu/ZrO_2	-	-	-	345	-	-	-
พื้นที่ใต้กราฟ	-	-	-	0.03892	-	-	0.03829
Cu/ZrO_2_CaO_IM	390	-	-	341	427	569	-
พื้นที่ใต้กราฟ	0.00973	-	-	0.02010	0.01849	0.00291	0.03177
Cu/ZrO_2_CaO_MI	-	-	655	305	-	670	-
พื้นที่ใต้กราฟ	-	-	0.01116	0.02033	-	0.06057	0.06975
CuO(10.5359 mg)	-	-	-	392	-	-	0.02300
พื้นที่ใต้กราฟ	-	-	-	0.24235	-	-	0.02300

หมายเหตุ: คิดเฉพาะพื้นใต้กราฟของบรรยากาศ H_2+N_2 หักลบพื้นที่ใต้กราฟของบรรยากาศไนโตรเจน

จากการทดลองใช้ CuO เท่ากับ 10.5359 mg มีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 0.0242235 ถ้า CuO 1 mg จะมีพื้นที่เท่ากับ 0.02300

จากนั้นคำนวณหาค่าความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปกิกิริยา โดยคิดเทียบจากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับสารตัวอย่าง 1 mg เมื่อนำปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมาเปรียบเทียบกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ไม่มีตัวรองรับ ดังสมการที่ ก-1

ตัวอย่างเช่น คำนวณหา % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{0.07733}{0.02300} \times 100 = 336\%$$

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ คำนวณเช่นเดียวกันนี้ ผลการคำนวณแสดงในตารางภาคผนวกที่ ก-4

ตารางภาคผนวกที่ ก-4 แสดงผลการคำนวณหา % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน แบบที่ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการสลายตัวภายใต้บรรยากาศ (^{o}C)						พื้นที่ใต้กราฟ*	% Reducibility
	แก๊สไนโตรเจน			5% H_2 ในแก๊สผสม H_2+N_2				
	T1	T2	T3	T1	T2	T3		
Cu/CaO	-	404	-	-	416	603	0.07733	336
Cu/ZrO_2	-	-	-	345	-	-	0.03829	167
Cu/ZrO_2_CaO_IM	390	-	-	341	427	569	0.03177	138
Cu/ZrO_2_CaO_MI	-	-	655	305	-	670	0.06975	303
CuO(10.5359 mg)	-	-	-	392	-	-	0.02300	100

ตารางภาคผนวกที่ ก-6 แสดงผลการคำนวณหา % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะบรรยากาศ แก๊สไนโตรเจน และ 5% แก๊สไฮโดรเจนผสมแก๊สไนโตรเจน แบบที่ 3

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (^{o}C)			พื้นที่ใต้กราฟ	% Reducibility
	T1	T2	T3		
Cu/CaO	-	-	444	12.67	117
Cu/ZrO_2	147	283	-	11.37	105
Cu/ZrO_2_CaO_IM	175	273	656	11.51	106
Cu/ZrO_2_CaO_MI	170	260	-	9.2	85
CuO	-	277	-	10.84	100

1.3 การคำนวณหา %Reducibility จาก in-situ X-ray Adsorption Near Edge Structure (XANES)

ทำการคำนวณโดยใช้สมการที่ (3-5)

$$\%\ \text{Reducibility}^{*} = \frac{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามจริง}}{\text{ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาตามทฤษฎี}} \times 100$$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO

เริ่มการทดลองจนถึงสิ้นสุดการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CaO มีองค์ประกอบของเลขออกซิเดชันดังนี้

<u>เริ่มการทดลอง</u>	→	<u>สิ้นสุดการทดลอง</u>
$Cu^{0}/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}$		$Cu^{0}/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}$
0/ 7/ 93		40/ 60/ 0

<u>คำนวณหา H_2 ตามทฤษฎีดังนี้</u>

$2CuO + H_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O$ (ก-1)

$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu^{0} + H_2O$ (ก-2)

Cu^{2+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 93% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{1+} ทั้งหมด 93% จาก CuO 2 โมล ทำปฏิกิริยากับ H_2 1 โมล โดยจะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{CuO}{H_2} = \frac{93}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{93}{2} = 46.5\%$$

Cu^{1+} จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{0} ทั้งหมด 100% จะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{100}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{100}{2} = 50\%$$

ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางทฤษีเท่ากับ 96.5%

<u>คำนวณหา H_2 จากการทดลอง</u>ดังนี้

Cu^{2+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 93% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{1+} ทั้งหมด 93% จะใช้ H_2 เท่ากับ 46.5 โมเลกุล และ Cu^{1+} ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{0} ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{40}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{40}{2} = 20\%$$

ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางจากการทดลอง
เท่ากับ 46.5 + 20 = 66.5%
จากสมการ (3-5) คำนวณหา %Reducibility ได้ดังนี้

$$\%\text{Reducibility} = \frac{66.5}{96.5} \text{x } 100 = 69\%$$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2

เริ่มการทดลองจนถึงสิ้นสุดการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2 มีองค์ประกอบของเลขออกซิเดชันดังนี้

<u>เริ่มการทดลอง</u>	→	<u>สิ้นสุดการทดลอง</u>
$Cu^0/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}$		$Cu^0/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}$
0/ 73/ 27		65/ 0/ 35

<u>คำนวณหา H_2 ตามทฤษฎีดังนี้</u>

$2CuO + H_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O$ (ก-1)

$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu^0 + H_2O$ (ก-2)

Cu^{2+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 27% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{1+} ทั้งหมด 73% จาก CuO 2 โมล ทำปฏิกิริยากับ H_2 1 โมล โดยจะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{CuO}{H_2} = \frac{27}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{27}{2} = 13.5\%$$

Cu^{1+} จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ทั้งหมด 100% จะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{100}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{100}{2} = 50\%$$

ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางทฤษีเท่ากับ 63.5%

<u>คำนวณหา H_2 จากการทดลอง</u>ดังนี้

Cu^{1+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 73% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ทั้งหมด 65% ดังนั้นจะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{65}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{65}{2} = 32.5\%$$

ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางจากการทดลองเท่ากับ 32.5%

จากสมการ (3-5) คำนวณหา % Reducibility ได้ดังนี้

$$\%\ \text{Reducibility} = \frac{32.5}{63.5} \text{x}\ 100 = 51\%$$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM

เริ่มการทดลองจนถึงสิ้นสุดการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_IM มีองค์ประกอบของเลขออกซิเดชันดังนี้

<u>เริ่มการทดลอง</u>	$\rightarrow$	<u>สิ้นสุดการทดลอง</u>
$Cu^0/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}$		$Cu^0/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}$
0/ 91/ 9		72/ 25/ 0

<u>คำนวณหา H_2 ตามทฤษฎี</u>ดังนี้

$2CuO + H_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O$ (ก-1)

$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu^0 + H_2O$ (ก-2)

Cu^{2+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 9% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{1+} ทั้งหมด 91% จาก CuO 2 โมลทำปฏิกิริยากับ H_2 1 โมล โดยจะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{CuO}{H_2} = \frac{9}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{9}{2} = 4.5\%$$

Cu^{1+} จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ทั้งหมด 100% จะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{100}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{100}{2} = 50\%$$

ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางทฤษีเท่ากับ 54.5%

<u>คำนวณหา H_2 จากการทดลอง</u>ดังนี้

Cu^{2+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 9% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{1+} ทั้งหมด 91% จะใช้ H_2 เท่ากับ 4.5 โมเลกุล และ Cu^{1+} ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{75}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{75}{2} = 37.5\%$$

ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางจากการทดลอง

เท่ากับ 37.5 + 4.5 = 42%

จากสมการ (3-5) คำนวณหา % Reducibility ได้ดังนี้

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{42}{54.5} \text{x } 100 = 77\%$$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI

เริ่มการทดลองจนถึงสิ้นสุดการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO_2_CaO_MI มีองค์ประกอบของเลขออกซิเดชันดังนี้

<u>เริ่มการทดลอง</u>	→	<u>สิ้นสุดการทดลอง</u>
Cu^0/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}		Cu^0/ Cu^{1+}/ Cu^{2+}
0/ 31/ 69		100/ 0/ 0

<u>คำนวณหา H_2 ตามทฤษฎี</u>ดังนี้

$2CuO + H_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O$ (ก-1)

$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu^0 + H_2O$ (ก-2)

Cu^{2+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 69% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{1+} ทั้งหมด 31% จาก CuO 2 โมล ทำปฏิกิริยากับ H_2 1 โมล โดยจะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{CuO}{H_2} = \frac{69}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{69}{2} = 34.5\%$$

Cu^{1+} จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^0 ทั้งหมด 100% จะใช้ H_2 ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{100}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{100}{2} = 50\%$$

ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางทฤษีเท่ากับ 50+34.5 = 84.5%

<u>คำนวณหา H_2 จากการทดลอง</u>ดังนี้

Cu^{2+} เมื่อเริ่มทดลองมีอยู่ 69% จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{1+} ทั้งหมด 31% จะใช้ H_2 เท่ากับ 34.5 โมเลกุล และ Cu^{1+} ถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu^{0} ดังนี้

$$\frac{2}{1} = \frac{Cu^{1+}}{H_2} = \frac{100}{H_2}$$

$$H_2 = \frac{100}{2} = 50\%$$

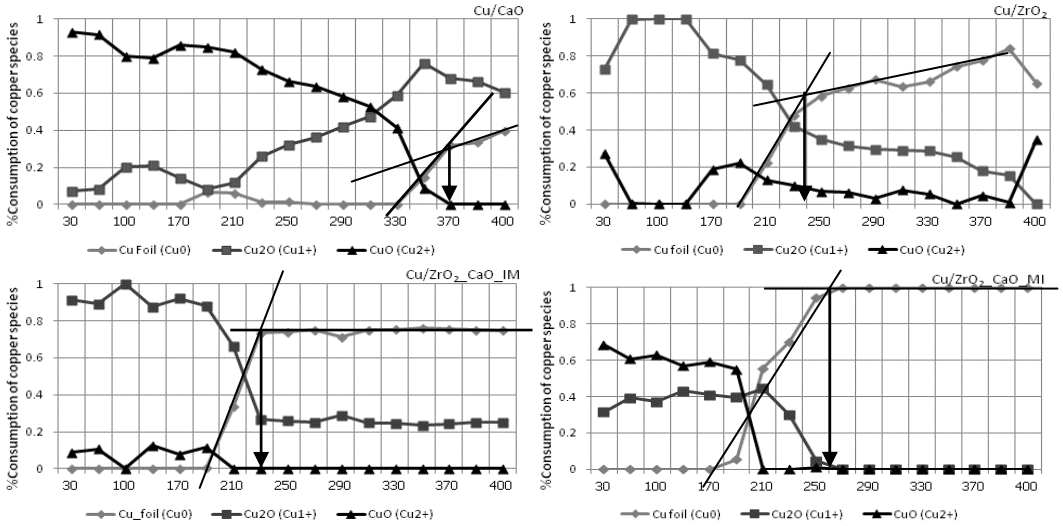
ดังนั้น H_2 ที่ใช้ในการเปลี่ยน Cu^{2+} ไปเป็น Cu^{0+} ทางจากการทดลอง

เท่ากับ 34.5 + 50 = 84.5%

จากสมการ (3-5) คำนวณหา % Reducibility ได้ดังนี้

$$\% \text{ Reducibility} = \frac{84.5}{84.5} \text{x } 100 = 100\%$$

1.4 แสดงวิธีการหาอุณหภูมิในการเกิด Cu^0 ในการทดลองปฏิกิริยารีดักชันตามโปรแกรมอุณหภูมิ in-situ X-ray Adsorption Near Edge Structure (XANES)



ภาพภาคผนวกที่ ก-1 อุณหภูมิในการเกิด Cu^0