

ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา  
ทองและทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์แบบอสัณฐาน

นายทศพร มณีพรหม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBONMONOXIDE  
IN HYDROGEN-RICH STREAM OVER GOLD AND COPPER  
CATALYST SUPPORTED ON AMORPHOUS MANGANESE OXIDE

Mr.Tossaporn Maneeprom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองและ ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์แบบอสัณฐาน
โดย	นายทศพร มณีพรหม
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปตี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวลี พฤกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปตี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เหมะปะปะบุตร)

ทศพร มณีพรหม : ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองและทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์แบบอสัณฐาน. (PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBONMONOXIDE IN HYDROGEN-RICH STREAM OVER GOLD AND COPPER CATALYST SUPPORTED ON AMORPHOUS MANGANESE OXIDE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปตี, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย, 81 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองและทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์แบบอสัณฐานที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค บีอีที เอกซ์อาร์ดี เอสอีเอ็ม ทีอีเอ็ม เอฟทีไออาร์ และ ทีพีอาร์ จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Au-MnO<sub>2</sub> และ CuO-MnO<sub>2</sub> ในทุกช่วงอุณหภูมิ โดยสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 150 ถึง 210 องศาเซลเซียสเนื่องจากทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีการกระจายตัวที่ดีและสามารถยับยั้งการรวมตัวกันของอนุภาคทองทำให้มีขนาดอนุภาคที่เล็ก เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> มาศึกษาภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ และเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสมีความว่องไวมากที่สุดเนื่องจากอนุภาคของสารว่องไวมีการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดเล็ก อีกทั้งยังพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ ทอง:ทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่อัตราส่วน 7:3 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดโดยสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 130 ถึง 210 องศาเซลเซียส ในกรณีที่สารป้อนเข้ามีไอน้ำ ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ส่วนกรณีที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีทั้งไอน้ำกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความเสถียรภายใต้การใช้งานในแต่ละภาวะโดยทำการทดลองที่ภาวะละ 12 ชั่วโมง

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....  
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา.....2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 5272321923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBONMONOXIDE / GOLD-COPPER OXIDE MANGANESE OXIDE CATALYST / CO-PRECIPIATION

TOSSAPORN MANEEPROM : PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN HYDROGEN-RICH STREAM OVER GOLD AND COPPER CATALYST SUPPORTED ON AMORPHOUS MANGANESE OXIDE.

ADVISOR : ASSOC. PROF. NUTTAYA PONGSTABODEE, Ph.D,

CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 81 pp.

Preferential oxidation of carbon monoxide is one of the most important method for removing carbon monoxide from hydrogen-rich stream. Au-MnO<sub>2</sub> Cu-MnO<sub>2</sub> and bimetallic AuCuO-MnO<sub>2</sub> catalyst were prepared by co-precipitation method. The catalysts were characterized by means of BET XRD SEM TEM and TPR. The results indicated that AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> exhibited higher activities than Au-MnO<sub>2</sub> and CuO-MnO<sub>2</sub> at the all range of reaction temperature. Complete CO conversion was achieved at 150 – 210 °C. CuO was well-dispersed and retarded aggregation of Au-particles. In addition, the effects of aging for manganese oxide and calcination temperature on the catalyst performance were also investigated. The results showed that AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> catalyst prepared by simultaneous co-precipitation method calcined at 300 °C exhibited the highest activity. When increasing Au:Cu molar ratio from 1:1 to 7:3, complete CO conversion was achieved at lower temperature (130 – 210 °C). The temperature at the maximal CO conversion was shifted to 170 °C when adding H<sub>2</sub>O to the feed stream and to 190 °C when co-adding H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to the feed, respectively. It was still active for 12 hr in each test-conditions.

Department :.....Chemical Technology..... Student's Signature.....

Field of Study :.....Chemical Technology..... Advisor's Signature.....

Academic Year : 2011..... Co-advisor's Signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รongศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ และรองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย อาจารย์ที่ปรึกษา ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา มอบความรู้ แนวคิด และข้อคิดเห็นต่างๆ ในการทำ วิทยานิพนธ์เล่มนี้จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมี เทคนิคที่ได้มอบคำแนะนำและความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญและ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ ให้มีความสมบูรณ์ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการศูนย์ เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อีกทั้งบัณฑิตศึกษา จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินในการทำวิทยานิพนธ์ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ รวมไปถึงให้ความรู้และคำแนะนำในการวิเคราะห์ข้อมูล ต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่คอยดูแล ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและ ให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้ กำลังใจช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา โดยเฉพาะพี่ ธีระทัศน์ ศักดิ์วราธรณ์ ที่ให้ แนวคิด คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางการทำวิจัยเป็นอย่างดีเลิศในช่วงการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอมอบความดีทั้งหมดของงานวิจัยนี้ให้แก่ทุกท่านที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และที่ยัง ไม่ได้เอ่ยนามมา ณ โอกาสนี้ด้วย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 ไฮโดรเจน.....	4
2.1.1 คุณสมบัติของไฮโดรเจน.....	4
2.1.2 การผลิตไฮโดรเจน.....	4
2.1.3 การจัดเก็บไฮโดรเจน.....	5
2.1.4 เศรษฐศาสตร์แบบไฮโดรเจน.....	5
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	6
2.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธุ์.....	7
2.2.1.1 สารว่องไว.....	7
2.2.1.2 ตัวรองรับหรือตัวพา.....	9
2.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.2.2.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัว.....	10
2.2.2.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน.....	12

2.2.2.3	กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.2.2.4	การรีดิวส์เป็นโลหะ.....	14
2.3	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.3.1	สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.3.1.1	การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค.....	15
2.3.1.2	การเสื่อมสภาพจากความเป็นพิษหรือพอยซันนิง.....	16
2.3.1.3	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก.....	16
2.3.1.4	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซินเทอริง.....	16
2.4	ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์.....	17
2.5	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	18
<b>บทที่ 3</b>	<b>เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....</b>	<b>22</b>
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์.....	22
3.1.1	เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
3.1.2	เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
3.1.3	เทคนิควิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
3.2	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.2.1	สารเคมี.....	24
3.2.2	แก๊ส.....	24
3.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.4	วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
3.5	การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	27
3.6	ตัวแปรที่ศึกษา.....	27
<b>บทที่ 4</b>	<b>ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....</b>	<b>29</b>
4.1	การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
4.1.1	การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยวิธี N <sub>2</sub> adsorption/desorption.....	29
4.1.2	การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซเรย์อาร์ดี.....	32



4.1.3 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.1.4 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
4.1.5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคทีพีอาร์.....	40
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือก เกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Prox).....	42
4.2.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4.2.2 ผลของการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์.....	46
4.2.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4.2.4 ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ ทอง : ทองแดงของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO-MnO <sub>2</sub> .....	50
4.2.5 ศึกษาผลของการมีไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้า....	52
4.2.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่.....	54
4.2.7 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>58</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	58
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	60
<b>รายการอ้างอิง.....</b>	<b>61</b>
<b>ภาคผนวก .....</b>	<b>65</b>
ภาคผนวก ก.....	66
ภาคผนวก ข.....	69
ภาคผนวก ค.....	79
ภาคผนวก ง.....	80
<b>ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....</b>	<b>81</b>

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	เปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์.....	7
3.1	องค์ประกอบแก๊สขาเข้าที่ศึกษา.....	28
4.1	ขนาดอนุภาคทอง และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในภาวะต่างๆ.....	31
ก.1	ปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ออกซาลิกแอซิด ทองคอลลอยด์ และ คอปเปอร์ในเตรท ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	68

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
3.1	แสดงชุดทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
4.1	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ของตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	34
4.2	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO <sub>2</sub> ที่ไม่ผ่านการเผา และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 500 °C.....	34
4.3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO- MnO <sub>2</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลของทอง: ทองแดง ที่ 1:9 3:7 1:1 7:3 และ 9:1.....	35
4.4	ภาพถ่ายลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO <sub>2</sub> CuO-MnO <sub>2</sub> AuCuO(1:1)-MnO <sub>2</sub> (เผาที่อุณหภูมิ 300 °C)..	37
4.5	ภาพถ่ายลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของ Au-MnO <sub>2</sub> CuO-MnO <sub>2</sub> AuCuO (1:1)-MnO <sub>2</sub> (เผาที่อุณหภูมิ 300 °C) AuCuO (1:1) /MnO <sub>2</sub> ( Aging ตัวรองรับ 75 นาทีและเผาที่อุณหภูมิ 300 °C).....	37
4.6	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO <sub>2</sub> ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในภาวะที่แตกต่าง กันเป็นเวลา 12 ชั่วโมง.....	39
4.7	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)- MnO <sub>2</sub> หลังจากใช้งานและผ่านการกระตุ้น.....	40
4.8	แสดงผลการวิเคราะห์ที่พีอาร์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ...	41
4.9	แสดงผลการวิเคราะห์ที่พีอาร์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO-MnO <sub>2</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลของทอง : ทองแดง ต่างๆ.....	42

ภาพที่	หน้า	
4.10	ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวรองรับ $MnO_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO-MnO_2$ $Au-MnO_2$ และ $AuCuO(1:1)-MnO_2$ .....	45
4.11	ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวรองรับ $MnO_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา $CuO-MnO_2$ $Au-MnO_2$ และ $AuCuO(1:1)-MnO_2$ .....	45
4.12	ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(1:1)/MnO_2$ เเผาที่อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}C$ ที่ไม่ Aging ตัวรองรับ และ Aging ที่ 75 และ 150 นาที.....	47
4.13	ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(1:1)/MnO_2$ เเผาที่อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}C$ ที่ไม่ Aging ตัวรองรับ และ Aging ที่ 75 และ 150 นาที.....	47
4.14	ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(1:1)-MnO_2$ โดยใช้อุณหภูมิต่างกันในการเผาที่แตกต่างกัน.....	49
4.15	ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(1:1)-MnO_2$ โดยใช้อุณหภูมิต่างกันในการเผาที่แตกต่างกัน.....	49
4.16	ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(1:1)-MnO_2$ เเผาที่อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}C$ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ ทอง: ทองแดงที่แตกต่างกัน.....	51
4.17	ค่าการการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(1:1)-MnO_2$ เตรียมเผาที่อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}C$ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ ทอง: ทองแดง ที่แตกต่างกัน.....	51
4.18	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(7:3)-MnO_2$ กรณีมีไอน้ำ 10 % โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า.....	53
4.19	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(7:3)-MnO_2$ กรณีมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18 % โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า.....	53
4.20	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(7:3)-MnO_2$ กรณีมีทั้งไอน้ำ 10 % และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18 % โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า.....	54
4.21	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(7:3)-MnO_2$ ก่อนและหลังผ่านการกระตุ้น.....	55
4.22	ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา $AuCuO(7:3)-MnO_2$ ที่ใช้งานในภาวะต่างๆ.....	56
ข.1	การเกิดรังสีเอกซ์ .....	69

ภาพที่	หน้า
ข.2	ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของ รังสี..... 70
ข.3	องค์ประกอบของเครื่องมือ Powder X-Ray Diffractometer..... 71
ข.4	แผนภาพ IR สเปกโทรมิเตอร์..... 73
ข.5	แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM)..... 75
ข.6	แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)..... 77
ข.7	ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ แก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม..... 78
ง.1	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)- MnO <sub>2</sub> ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือก เกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ภาวะที่แตกต่างกันเป็นเวลา 12 ชั่วโมง..... 80
ง.2	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)- MnO <sub>2</sub> ที่ผ่านการใช้งานในภาวะที่มี CO <sub>2</sub> ร้อยละ 18 ในสารป้อนเข้า และตัวเร่ง ปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO <sub>2</sub> ที่ผ่านการกระตุ้นหลังใช้งาน..... 80

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัญหาหลักประมาณร้อยละ 80 ของพลังงานทั้งหมดที่ใช้ทั่วโลก มีแหล่งเชื้อเพลิงจากฟอสซิล แต่เชื้อเพลิงฟอสซิลมีปริมาณจำกัดและถูกคาดการณ์ว่ากำลังจะหมดลงในระยะเวลาอันใกล้ซึ่งสอดคล้องกับการคาดการณ์ของบริษัทปิโตรเลียม ผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากฟอสซิลไม่ว่าจะเป็นน้ำมันปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติจะถูกใช้อย่างมากในช่วงปี 2015 – 2020 หลังจากนั้นก็จะลดลง<sup>[1]</sup> นอกจากนี้การใช้พลังงานจากแหล่งฟอสซิลเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดปัญหาด้านมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม ไม่ว่าจะเป็นปัญหาโลกร้อน ปัญหาสภาพอากาศเปลี่ยนแปลงไม่เป็นไปตามฤดูกาล การละลายของธารน้ำแข็ง ปริมาณของน้ำทะเลสูงขึ้น ฝนกรด มลภาวะต่างๆ ป่าไม้และพื้นที่ทางการเกษตรถูกทำลายจากการทำเหมืองถ่านหิน เป็นต้น ก่อนปี 1970 มีการศึกษาเกี่ยวกับพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเนื่องจากสามารถแก้ปัญหาที่เกี่ยวกับมลภาวะได้ หลังจากนั้นเป็นต้นมาได้มีการวิจัย และพัฒนาไม่ว่าจะเป็นในมหาวิทยาลัยหรือห้องวิจัยทั่วโลกถึงหลักการขั้นพื้นฐานของการนำพลังงานไฮโดรเจนมาใช้ประโยชน์<sup>[1]</sup>

พลังงานไฮโดรเจนถือเป็นแหล่งพลังงานที่น่าสนใจด้วยข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับการใช้พลังงานชนิดอื่นในด้านต่างๆ เช่น มีน้ำหนักเบา มีประสิทธิภาพที่สูง และเป็นพลังงานที่สะอาด อีกหนึ่งสมบัติที่สำคัญคือไฮโดรเจนสามารถใช้งานผ่านกระบวนการไฟฟ้าเคมี โดยสามารถเปลี่ยนพลังงานเป็นไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีประสิทธิภาพสูงเหนือกว่าเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิลที่ต้องผ่านกระบวนการเผาไหม้เพื่อการผลิตพลังงานไฟฟ้า นอกจากนี้พลังงานไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานพาหนะโดยตรงหรือโดยผ่านเซลล์เชื้อเพลิง อีกทั้งยังสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้โรงงานอุตสาหกรรมได้ในอนาคต

ไฮโดรเจนซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตพลังงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงมีข้อจำกัดบางประการ คือ แก๊สไฮโดรเจนจะต้องมีความบริสุทธิ์สูง ในปัจจุบันแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ส่วนใหญ่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Steam reforming of hydrocarbon) และกระบวนการเกิดปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ (Water Gas Shift, WGS) ซึ่งมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ปนเปื้อนอยู่ ประมาณ 0.5 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แม้จะมีปริมาณเพียงเล็กน้อยแต่ส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงให้เสื่อมสภาพได้กระบวนการในการแก้ปัญหาหลักๆ ได้ถูกแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการ คือ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงให้ทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจน หรือ CO-PROX ซึ่งกระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่น่าสนใจ เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงมากนักใกล้เคียงกับอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิงจริง และสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือได้ในระดับหนึ่งในล้านส่วน ซึ่งเป็นระดับที่ไม่อันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งนี้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มีปัจจัยหลายๆอย่างเกี่ยวข้อง ไม่ว่าจะเป็นชนิดของตัวรองรับที่ใช้ ชนิดของตัวรองรับ และการปรับปรุงคุณสมบัติของตัวรองรับ วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

งานวิจัยนี้จึงศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์แบบอสังฐานในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นซึ่งการเลือกใช้โลหะผสมทอง-ทองแดงเนื่องจากทองมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่ทองแดงจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า จึงคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองและทองแดงสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีในช่วงของอุณหภูมิที่กว้างขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์แบบอสังฐานสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

1.3.2 ศึกษาผลของตัวแปรต่อความว่องไวในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ระยะเวลาในการ Aging ขณะเตรียมตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโลหะทองและโลหะทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์

1.3.3 ศึกษาความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ภายใต้ภาวะการทำงานที่กำหนด

1.3.4 ศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและนำกลับมาใช้งานใหม่

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์แบบบอัสตุนฐานที่สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไฮโดรเจน<sup>[2]</sup>

##### 2.1.1 คุณสมบัติของไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดและเป็นองค์ประกอบของน้ำที่เป็นปัจจัยสำคัญมากที่สุดของสิ่งมีชีวิตบนโลก เป็นโมเลกุลที่พบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ บรรยากาศบนโลกมีแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 0.1 ส่วนในล้านส่วน ความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลเท่ากับ 104 กิโลแคลอรีต่อโมล ดังนั้นเมื่อต้องการให้ไฮโดรเจนโมเลกุลทำปฏิกิริยาจึงต้องใส่พลังงานเพื่อทำลายความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลดังกล่าว เช่น เพิ่มอุณหภูมิ หรือใช้สารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ไฮโดรเจนอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสอยู่กลาง ภายในนิวเคลียสประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน และมีอิเล็กตรอนวิ่งรอบนอกเหมือนธาตุอื่นๆ ไฮโดรเจนมี 3 ไอโซโทป ขึ้นกับจำนวนโปรตอนและจำนวนนิวตรอนที่ต่างกันดังนี้

- ก. ไฮโดรเจน (Hydrogen) มีจำนวนโปรตอน 1 โปรตอน จำนวนนิวตรอน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 1.0078
- ข. ดิวเทอเรียม (Deuterium) มีจำนวนโปรตอน 2 โปรตอน จำนวนนิวตรอน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 2.0141
- ค. ทริเทียม (Tritium) มีจำนวนโปรตอน 3 โปรตอน จำนวนนิวตรอน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 3.0161

ลักษณะทั่วไปของไฮโดรเจนทั้ง 3 สถานะ คือ ไฮโดรเจนที่เป็นของแข็งจะไม่มีสี มีโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยม ปริมาตรต่อโมล (Molar Volume) เท่ากับ 2.56 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล ส่วนไฮโดรเจนที่เป็นของเหลวจะไม่มีสี มีค่าความหนืด (Viscosity) ต่ำ เคลื่อนที่ได้เร็ว ขณะที่ไฮโดรเจนที่เป็นแก๊สจะไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษ แก๊สไฮโดรเจน 1 ลิตร มีมวล 0.0898 กรัม

##### 2.1.2 การผลิตไฮโดรเจน<sup>[1]</sup>

ในปัจจุบันไฮโดรเจนส่วนใหญ่ผลิตมาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมัน และ ถ่านหิน ไฮโดรเจนถูกใช้ในกระบวนการของโรงกลั่นในการพัฒนาคุณภาพของน้ำมันดิบ

โดยเฉพาะกระบวนการ Hydrocracking และ Hydrotreating ในโรงงานอุตสาหกรรมเคมีได้มีการใช้ไฮโดรเจนเพื่อการสังเคราะห์สารเคมีต่างๆ เช่น แอมโมเนีย และเมทานอล นอกเหนือจากข้างต้น ไฮโดรเจนยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในด้านของเชื้อเพลิงได้อีกด้วย

เทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากฟอสซิลได้รับการพัฒนาและถูกใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมการผลิตไฮโดรเจน นั่นคือกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Partial oxidation of hydrocarbon) และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันถ่านหิน โดยกระบวนการต่างๆมีต้นทุนที่แตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีเหล่านี้ยังต้องอาศัยเชื้อเพลิงจากฟอสซิลและไม่สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปลดปล่อยออกมาได้ มีเพียงวิธีเดียวที่ผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ไม่มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยตรงคือวิธีการทางความร้อน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกโมเลกุล (Cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยวิธีนี้จะเน้นไปที่การผลิตคาร์บอน ในขณะที่การผลิตไฮโดรเจนเป็นเพียงผลพลอยได้และอยู่ในขั้นตอนการพัฒนาในห้องปฏิบัติการ

### 2.1.3 การจัดเก็บไฮโดรเจน (Hydrogen Storage)<sup>[3]</sup>

ในการเก็บแก๊สไฮโดรเจน สามารถใช้ตัวดูดซับเพื่อเก็บรักษาแก๊สไฮโดรเจนได้ 2 ชนิด คือ

- ก. Metal Hydrides เป็นตัวดูดซับและเก็บรักษาแก๊สไฮโดรเจนและสามารถปลดปล่อยออกมาได้เมื่อต้องการนำแก๊สไฮโดรเจนไปใช้ประโยชน์
- ข. Carbon Nanostructures เป็นตัวดูดซับที่มีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนขนาดเล็กมาก สามารถกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนไว้ได้ที่อุณหภูมิห้อง

### 2.1.4 เศรษฐศาสตร์แบบไฮโดรเจน (Hydrogen Economy)

ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้จากสิ่งที่อยู่รอบตัว ปัจจุบันจึงได้ถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในจรวดขับดันสำหรับส่งยานอวกาศ และเป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด ปราศจากมลพิษ ระบบการผลิตสามารถสร้างได้ในรูปแบบครัวเรือนและชุมชน ซึ่งทำให้เวทีการค้าด้านพลังงานของโลกเปลี่ยนไปอย่างสิ้นเชิง กลุ่มประเทศผู้ผลิตน้ำมันและกลุ่มบริษัทน้ำมันยักษ์ใหญ่ที่เคยผูกขาดตลาดโลกและมีอิทธิพลเรื่องพลังงานมาหลายศตวรรษ อาจสูญเสียอำนาจและอิทธิพลไป จะเป็นการบริหารจัดการด้านพลังงานที่กลับคืนสู่ภาคประชาชนและ

ก่อให้เกิดความยั่งยืนอย่างแท้จริง ซึ่งหากยุคเศรษฐกิจไฮโดรเจนเกิดขึ้นและสามารถทดแทนพลังงานจากฟอสซิลได้สำเร็จ ศูนย์กลางของระบบเศรษฐกิจอาจเป็นประเทศใดก็ได้ เพราะเป็นเทคโนโลยีที่มีราคาถูกลง ดังนั้นการค้นหาเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพและต้นทุนต่ำมากที่สุดในช่วงนี้จึงเป็นสิ่งที่หลายประเทศต้องการ ปัจจุบันจึงเกิดการพัฒนาเทคโนโลยีชนิดนี้อย่างไม่หยุดยั้งขณะที่ในประเทศไทยมีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีอยู่บ้างแล้ว โดยโรงงานจะใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงผลิตไอน้ำ แต่ปริมาณที่ใช้ยังมีอยู่น้อยมาก ดังนั้นกลยุทธ์หลักของการพัฒนาไปสู่ยุคดังกล่าว คือ การพัฒนาเทคโนโลยีอย่างไม่หยุดยั้ง

## 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[4]</sup>

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักเกิดขึ้นโดยเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว

กระบวนการที่ใช้ในอุตสาหกรรมมากมายซึ่งเกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวันของเราโดยตรงที่ใช้การเร่งปฏิกิริยาในการผลิต เช่น การผลิตแอมโมเนียซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการผลิตปุ๋ย การผลิตพลาสติกหรือเส้นใยสังเคราะห์ การผลิตยารักษาโรคหลายชนิด การควบคุมมลพิษทางอากาศจากการสันดาปของเครื่องยนต์ หรือการผลิตเคมีภัณฑ์

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภท ดังนี้

ก. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เรียกว่าเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

ข. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ พบได้ในอุตสาหกรรมหลายอย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก

จากสารผลึกภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือนำได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ อีกทั้งยังสามารถใช้ได้ ในภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองประเภทนี้มีความเหมือนและแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** เปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์<sup>[4]</sup>

ปัจจัยหรือตัวแปรที่สนใจ	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์
สารว่องไวเมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
สภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	แปรค่าได้	นาน
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ งาน	ทำได้ยาก	ทำได้ง่ายกว่า

### 2.2.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น

#### 2.2.1.1 สารว่องไว

สารว่องไวสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

ก. โลหะ เป็นสารที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนลิซิส (Hydrogenolysis) และ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่าง คือ นิกเกิลและแพลเลเดียม ทองแดงและเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไปโมเลกุลของไฮโดรเจนแตกตัวได้ทันทีบน แพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน

แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักถูกเปลี่ยนรูปเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียรสูงในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยามีเพียงโลหะหมู่แพลตทินัมเท่านั้น (ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เออร์เดียม แพลตทินัม ทอง และ เงิน) ที่มีความต้านทานในการเกิดออกไซด์ได้

ออกซิเจนจะถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นได้ยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้า เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

ข. โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอนซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับกับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเพื่อเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงบนอะตอมของออกซิเจน

ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรดแต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

ง. โลหะบนกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน

### 2.2.1.2 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือมีพื้นที่ผิวหน้าสูง แม้ว่าบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยเป็นระบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา (Silica,  $\text{SiO}_2$ ) หรืออะลูมินา (Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolites) ไทเทเนีย ( $\text{TiO}_2$ ) ซึ่งเราต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ สมบัติทั่วไปของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

- ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- ต้องมีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
- มีเสถียรภาพ ทนต่อภาวะต่างๆได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนนำกลับมาใช้ใหม่
- มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับจุดประสงค์การใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปอาจเกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง
- มีราคาถูก ซึ่งช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

## 2.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Preparation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะทั้งศิลปะและวิทยาศาสตร์ กล่าวคือ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ออกมาอาจไม่เหมือนกัน เพราะเราไม่อาจควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันทุกครั้งได้ แต่ปัจจุบันนี้ วิทยาการเจริญขึ้น สามารถควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไปทางศาสตร์มากขึ้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นศาสตร์ที่สำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยಾವิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยಾವิวิธพันธ์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมจะต้องมีความว่องไว ในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีเป็นสิ่งที่มีการพิจารณา มากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน คือ

- พื้นที่ผิว (Surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความว่องไวสูงจะต้องมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในจะมีค่าอยู่ในช่วง 10 m<sup>2</sup>/g ถึง 1000 m<sup>2</sup>/g อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายขนาดของรูพรุนอาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่กระจายซึ่งมีผลกระทบต่อความว่องไวของสารตั้งต้นที่ไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ ทำให้มีผลต่ออัตราเร็วและการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดเร็วจะต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (พื้นที่ผิวดำ)
- ความคงทน (Stability) มีความทนต่อความร้อน สารพิษ ทนต่อภาวะการทำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ และความแปรปรวนในภาวะของกระบวนการ
- สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็ง (Hardness) ทนต่อแรงกระแทกและแรงอัด

### 2.2.2.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัว (Impregnation Method)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินาลงในสารละลายเกลือของโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบฝังตัวสามารถแบ่งเป็น 2 วิธี คือ

ก. การฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับจะรู้จักต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกหากทำในห้องปฏิบัติการ

ข. การฝังตัวชนิดแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to incipient wetness) เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไปในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้จะต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การแจกแจงของเกลือในโลหะชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอเมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับแล้วปล่อยให้ทิ้งไว้ในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว หลังจาก 1 ชั่วโมงผ่านไป การแจกแจงของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้การแจกแจงของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัดเนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วขั้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบให้แห้ง ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกันเมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไปเนื่องจากความดันแคปิลารีจะดันให้สารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ด้วยเหตุนี้ในการ



อบแห้ง ปริมาณความร้อนที่ให้อาจต้องเป็นไปอย่างช้าๆ โดยให้อุณหภูมิค่อยๆ เพิ่มขึ้นประมาณ 3 – 5 องศาเซลเซียสต่อหน้าที่ การระเหยจะเป็นไปอย่างช้าๆ

#### 2.2.2.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน (Precipitation Method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบฝังตัว แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงได้ ซึ่งวิธีการแบบฝังตัวทำไม่ได้ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนมีอยู่ 2 วิธี คือ

ก. การตกตะกอนแบบธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว วิธีการทำได้โดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายพวกอัลคาไลไฮดรอกไซด์ (alkaline hydroxide) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide) หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต (ammonium carbonate) ซึ่งจะเกิดตะกอนออกมาในรูปของโลหะออกไซด์ (metal oxide) หรือโลหะคาร์บอเนต (metal carbonate) ที่สามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ได้เมื่อให้ความร้อน

ข. การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) เช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนแบบธรรมดา แต่แทนที่จะใช้โลหะเกลือเพียงอย่างเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อนเรียกว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์” (Catalyst precursor) เช่นถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ คือ  $Me_6^{2+} Al_2^{3+} (OH)_{16} CH_3 \cdot 4H_2O$  เมื่อ Me คือ ชนิดของโลหะบนตัวรองรับ ในการเตรียมโลหะบนตัวรองรับอื่นๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์จะมีลักษณะของสูตรที่แตกต่างกันออกไป

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

การเลือกโลหะเริ่มต้นจะต้องเป็นประเภทหาง่ายและละลายน้ำได้ดี ในบางกรณีต้องหลีกเลี่ยงการนำธาตุที่อาจเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายหรือทำให้เกิดความยากในกระบวนการต่อไป ตัวอย่างเช่น กรดที่ออกมาจากคลอไรด์ระหว่างการทำอุณหภูมิสุดท้ายสามารถมีฤทธิ์กัดกร่อนได้ ฮาโลเจนที่หลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายอาจเป็นสาเหตุทำให้เกิดหมู่ที่แสดงความเป็นกรดที่ไม่ต้องการขึ้นมา และสารประกอบไซโตเดียมจะช่วยให้เกิดการรวมตัวที่อุณหภูมิสูง

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับจะไม่สามารถใช้โลหะซัลเฟตได้เนื่องจากสามารถถูกรีดิวซ์ไปเป็นซัลไฟด์ซึ่งเป็นสารพิษสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะปกติจะเลือกใช้เกลือไนเตรท เพราะละลายน้ำได้ดี หาง่าย ราคาถูก แต่จะต้องควบคุม  $\text{NO}_x$  ที่เกิดขึ้น สารประกอบอินทรีย์อย่างเช่น ฟอรัมเมตหรือออกซาลेटก็อาจใช้ได้ถึงแม้ราคาจะแพงมากกว่าและส่วนที่หลุดออกมาจากการสลายตัวเมื่อให้ความร้อนอาจดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการเสื่อมสภาพไปบางส่วน

### 2.2.2.3 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ก. การล้าง (Washing) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้ไม่จำเป็นต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัว

ข. การทำให้แห้ง (Drying) สามารถทำได้ทั้งในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมงเพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

ค. การจัดรูป(Forming) การที่จะจัดรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นลักษณะแบบใดพิจารณาโดยความสมดุลของปัจจัยหลายอย่าง ประกอบด้วย สมบัติการไหลของของผสม และมีความแข็งแรงเพียงพอ โครงสร้างของรูเปิด และความว่องไวสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายรวมทั้งด้านราคาด้วย รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็ก ๆ (Granule) ทรงกลม (Sphere) เม็ดแบน (Tablet) วงแหวน (Ring) หรือทรงกระบอก (Cylinder)

ง. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) การเผาที่อุณหภูมิสูงมีเหตุผลหลายประการ คือ

- เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (Binder) และสารหล่อลื่นของตาย รวมทั้งอิออนบวกและอิออนลบที่ไม่เสถียรและระเหยได้ง่ายที่ได้เติมในขั้นตอนต้นๆ แต่ไม่เป็นที่ต้องการใน ตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายที่เตรียมได้
- อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่ง

ที่เกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusional limitation) อันเนื่องจากขนาดของรูพรุนเล็กกลง แต่สาเหตุที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยทั่วไปการ เลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผาขึ้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์

ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอลูมินาได้โลหะอลูมิเนต ( $\text{MeAl}_2\text{O}_4$ ) โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับอลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดโลหะอลูมิเนต เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำจะมีโอกาสเกิดอลูมิเนตได้ง่ายมากกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

#### 2.2.2.4 การรีดิวส์เป็นโลหะ (Reduction to metal)

การเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดิวส์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ หรือเตาเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะหลังการรีดิวส์ว่าโลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดิวส์มีความว่องไวสูง สามารถถูกติดไฟได้เอง ควรทำการรีดิวส์ในเตาปฏิกรณ์แต่ถ้าทำไม่ได้ควรเพิ่มความระมัดระวังในการรีดิวส์เป็นอย่างมาก

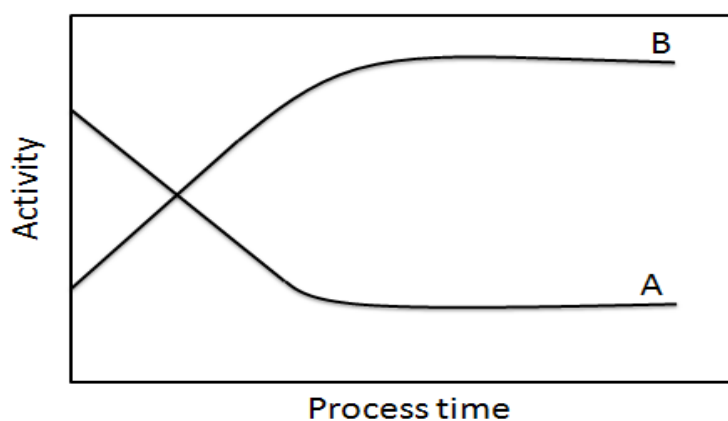
การรีดิวส์โลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นแก๊สไฮโดรเจนเพียงอย่างเดียวหรือผสมแก๊สไนโตรเจนลงไปด้วย (เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย) นอกจากนี้ อาจพ่นสารอื่นลงไปอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอเพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วการเกิดรีดักชันโดยเกิด Hydroxylate ที่ผิว

อุณหภูมิที่ใช้รีดิวส์โลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางธาตุ รวมทั้ง ทองแดง เงิน ทอง รีเนียม โคโรเนียม วานาเดียม แทนทาลัม ไทเทเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300 ถึง 600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดในการรีดิวส์ต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์

### 2.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้งานไปเรื่อยๆ มีโอกาสที่จะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ อาจเกิดจากภาวะสิ่งแวดล้อมจากระบบ จึงต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ

สำหรับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อสัมผัสกับสารตั้งต้นเกิดขึ้นได้ 2 ทิศทาง ดังภาพที่ 2.1 กรณี A จะเห็นได้ว่าการสูญเสียความสามารถในการเปลี่ยนปฏิกิริยาจนในที่สุดเข้าสู่สมดุลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้นๆ ในขณะที่อีกกรณีหนึ่ง คือ กรณี B ก็มัมันตภาพอาจเปลี่ยนไปในทางที่มากขึ้นลักษณะเช่นนี้เกิดขึ้นบ้าง ซึ่งจำเป็นต้องตีความหมายให้ถูกต้องขึ้นกับปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษาเนื่องจากกรณีนี้จะพบเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนรูปของเฟส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ



ภาพที่ 2.1 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา A) ลดลง B) เพิ่มขึ้น<sup>[4]</sup>

### 2.3.1 สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดผลจากเชิงกล ผลเชิงความร้อน และผลเชิงเคมี แต่ในทางปฏิบัตินับว่าเป็นการยากที่จะความแตกต่างของสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน ชนิดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังนี้

#### 2.3.1.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

แม้ว่าเม็ดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาเฉพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมักสืบเนื่องจากการแตกหรือเกิดผลอนุภาคและนำไปสู่การอุดตันการไหล

ภายในเครื่องปฏิกรณ์ และนำไปสู่การสะสมของความร้อนเฉพาะที่ (Hot spot) ซึ่งเป็นผลร่วมของความ  
ความร้อน และการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา

### 2.3.1.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากความเป็นพิษหรือพอยซันนิง

พอยซันนิง (Poisoning) เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการ  
เกาะติดของสารพอยซัน (Poison) บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมี  
อย่างแข็งแรง (Strong chemisorptions) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถ  
เร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยซันดังกล่าวนั้นอาจมีการปนเปื้อนในสารป้อน ซึ่งพอยซันนิงจะส่งผลให้เกิด  
การปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้น และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้ง  
ต้นปฏิกิริยาแทนเนื่องจากผลทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนไป คำว่าสารพอยซันในที่นี้จึงสารที่เป็นพิษ  
ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.3.1.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก

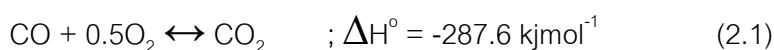
สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน หรือ  $\text{CO}_x$  มักมี  
ปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reactions) เกิดขึ้น ทำให้กลุ่มของคาร์บอนที่ปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นผิว  
กระตุ้นแบบกายภาพ (Physical) ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เราเรียกกลุ่ม  
คาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณถ่านโค้กหากมี  
มากถึงร้อยละ 15–20 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีผลต่อปฏิกิริยา

### 2.3.1.4 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซินเทอริง

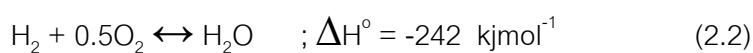
ซินเทอริง (Sintering) เป็นการลดลงของพื้นผิวกัมมันต์โดยมีการปรับ  
โครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลทางด้านความร้อนและทางกายภาพ ซิน  
เทอริงสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัว  
รองรับซึ่งเป็นการเคลื่อนมารวมกัน (Migration) ของผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดย  
ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือการกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาด  
ของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ ภาวะดำเนินการสาร  
ปนเปื้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ เป็นต้น

## 2.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential CO oxidation)<sup>[5]</sup>

การทำให้แก๊สไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์โดยมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่ในระดับน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วนนั้นสามารถทำได้โดยเลือกใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต้องมีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมีผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไม่มีการสูญเสียปริมาณของแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.1



สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงเมื่อใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ การดำเนินการภายใต้ภาวะที่เหมาะสม เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการป้อนของสารป้อนเข้า และที่สำคัญอีกสิ่งหนึ่งคือ ในกระบวนการต้องไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3



หากปฏิกิริยาที่ 2.2 และ 2.3 เกิดขึ้นในกระบวนการ จะทำให้แก๊สไฮโดรเจนซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงมีปริมาณลดลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นจะต้องมีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันส่วนใหญ่ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในภาวะของไฮโดรเจนนั้น ปัจจุบันได้มีการแบ่งเป็น 2 ประเภทหลักๆ ดังนี้

ก. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะไม่มีตระกูล เช่น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}$

ข. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูลต่างๆ เช่น Pt, Ir, Pd, Ru และ Rh โดยใช้ตัวรองรับเป็น  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  เป็นต้น

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Valdeses-Solis และคณะ<sup>[6]</sup> ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธี SACOP (Silica aquagel confined co-precipitation) โดยข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ คือ มีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย ราคาของพรีเคอร์เซอร์ที่ถูกและยังสามารถสังเคราะห์โลหะออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง โดยการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกันในทุกช่วงอุณหภูมิ ในขณะที่ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีการเสื่อมสภาพช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ซึ่งจากผลการทดลองของ FT-IR พบว่า สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเกิดจากการฟอर्मตัวของสารประกอบกลุ่มคาร์บอนเนตบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Liu และคณะ<sup>[7]</sup> ได้ศึกษาอัตราส่วนระหว่าง Au:Cu บนตัวรองรับ  $\text{SiO}_2$  โดยอัตราส่วนของ Au:Cu ที่ศึกษาอยู่ที่ 3:1 ถึง 20:1 เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคทองที่คำนวณโดยเทคนิคเอกซเรย์ดีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจะมีขนาดอนุภาคทองที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 3 ถึง 3.6 นาโนเมตรในทุกอัตราส่วนของโลหะผสม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวทองมีขนาดอนุภาคทองที่ประมาณ 5.7 นาโนเมตร โดยที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของทุกอัตราส่วนระหว่าง Au:Cu มีค่าถึงร้อยละ 100 อัตราส่วนของแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร และจะเกิดการลดลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 30 ถึง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งปริมาณการลดลง และช่วงอุณหภูมินั้นจะขึ้นกับอัตราส่วนของ Au:Cu เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Au-Cu กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Au และ Cu บนตัวรองรับ  $\text{SiO}_2$  พบว่าโลหะผสม Au-Cu มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

Chang และคณะ<sup>[8]</sup> ได้ศึกษาผลของตัวรองรับ  $\text{CeO}_2$  และ  $\text{MnO}_2$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับ และศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาก่อนและหลังการเติมทองลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของตัวรองรับ  $\text{CeO}_2$  และ  $\text{MnO}_2$  มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ สูงขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อศึกษาปริมาณของผลึกของตัวรองรับ  $\text{MnO}_2$

พบว่า ปริมาณของผลึกใน  $\text{MnO}_2$  ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียม ซึ่งจะส่งผลต่อแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคของทอง และตัวรองรับ จากการศึกษาพบว่าทองบนตัวรองรับ  $\text{MnO}_2$  ที่มีลักษณะสัณฐานและอัสัณฐาน สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่อุณหภูมิต่ำมากๆ แต่เมื่อศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อระยะเวลาดำเนินไป พบว่าตัวรองรับ  $\text{MnO}_2$  ที่มีลักษณะ อัสัณฐาน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเหลือประมาณร้อยละ 75 ขณะที่  $\text{MnO}_2$  แบบอัสัณฐานมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือประมาณร้อยละ 92 เมื่อระยะเวลาผ่านไป 90 นาที

Wang และคณะ<sup>[9]</sup> ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับ แอลฟาแมงกานีสออกไซด์ โดยใช้ปริมาณของทองที่ 3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับ จากผลของภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า ขนาดผลึกของทองประมาณ 2.2 นาโนเมตร ซึ่งขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนมากเกินพอที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ โดยให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ถึงร้อยละ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 20 ถึง 70 องศาเซลเซียส ในส่วนของความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้ดีโดยให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 100 ในช่วงเวลาที่ทำการทดสอบ 11 ชั่วโมง แต่เมื่อทำการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความว่องไวลดลง สาเหตุมาจากการเกิดสารประกอบคาร์บอนเนตบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและไปกีดขวางส่วนว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Luengnaruemitchai และคณะ<sup>[10]</sup> ได้ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/MnO}_x$  และ  $\text{Au/FeO}_x$  สำหรับปฏิกิริยาเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลจากภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope) พบว่า ขนาดผลึกของทองในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/FeO}_x$  มีขนาดเล็กกว่า (ประมาณ 3 นาโนเมตร) ขนาดของทองในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/MnO}_x$  (ประมาณ 10 นาโนเมตร) ซึ่งขนาดของผลึกของทองส่งผลถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/MnO}_x$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 93 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 58 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/FeO}_x$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 98 และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะ



ลดลง เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน ส่วนค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 53 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

Mozer และคณะ<sup>[11]</sup> ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับอลูมินาในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในภาวะอุดมคติ และภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสารป้อนเข้า ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับ จากผลการทดลองพบว่า การผสมทองแดงปริมาณ 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเข้ากับทอง ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะอุดมคติ จะให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสถึง 150 องศาเซลเซียส ซึ่งการเติมทองแดงในปริมาณที่พอดีจะช่วยทำให้ทองเกิดการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดอนุภาคที่เล็กผลการทดสอบ DRS UV – vis ที่ไม่มีการใช้ของ Plasmon band ซึ่งบ่งบอกได้ว่า ทองมีขนาดอนุภาคที่เล็ก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในทางกลับกันการเติมทองแดงในปริมาณที่มากเกินไปซึ่งในงานวิจัยได้ทดลองเติมทองแดงปริมาณ 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากปริมาณของทองแดงที่มากเกินไปจะไปกีดขวางส่วนที่ว่องไวของทอง (Active site) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี ส่วนผลของการมีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้า ผลการศึกษาพบว่าน้ำเป็นผลดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่เดียวกันการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงจากการเกิดสารประกอบคาร์บอนเนตบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

Fonseca และคณะ<sup>[12]</sup> ได้ศึกษาผลของการเติมทองลงในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ซึ่งเตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation) พบว่า ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว  $\text{Au/CeO}_2$  มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด โดยที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสสามารถให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 50 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว  $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$  ต้องใช้อุณหภูมิถึง 80 องศาเซลเซียสเพื่อให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว  $\text{Au/CeO}_2$  ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{Au-CuO}_x/\text{CeO}_2$  สามารถให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว  $\text{Au/CeO}_2$  ที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 120 องศาเซลเซียสขึ้น

ไปตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Au-CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> สามารถให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 100 จนถึงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

Njagi และคณะ<sup>[13]</sup> ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีดอกซ์ (Redox method) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีสที่แตกต่างกัน ผลการทดลองพบว่าแมงกานีสออกไซด์ที่ไม่มีการผสมทองแดงสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้แต่ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะต่ำ โดยจะเริ่มเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 120 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการเติมทองแดงลงไปไม่ว่าอัตราส่วนใดก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความว่องไวมากยิ่งขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของทองแดงต่อแมงกานีสที่ 10 เปอร์เซนต์โดยโมล สามารถให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าร้อยละ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 75 องศาเซลเซียส โดยความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้จากการมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง (ประมาณ 268 ตารางเมตรต่อกรัม) การผสมที่เป็นเนื้อเดียวกัน และการมีพลังงานกระตุ้นที่ต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

## บทที่ 3

### เครื่องมือและการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

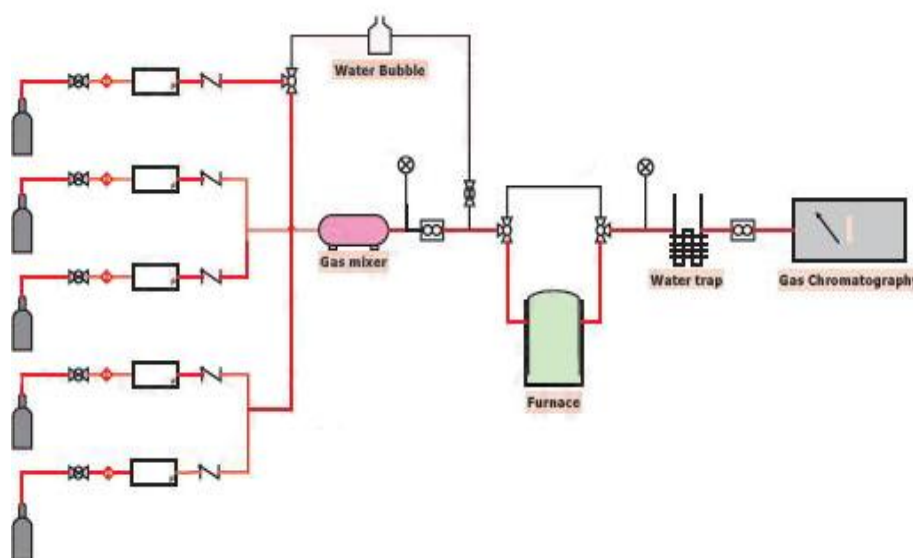
##### 3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปีกเกอร์ขนาด 10 250 600 และ 1000 มิลลิลิตร
2. กระจกตวงปริมาตร 50 และ 100 มิลลิลิตร
3. แท่งแก้วคนสาร หลอดหยด ช้อนตักสาร และกระดาษชั่งสาร
4. ไมโครปิเปต (Micropette) บริษัท Traff Lab ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
5. เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer) รุ่น C-MAG HS7 บริษัท IKA<sup>®</sup> ประเทศจีน
6. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
7. เทอร์โมมิเตอร์
8. อินดิเคเตอร์ชนิดกระดาษ (pH – Indicator) บริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
9. นาฬิกาจับเวลา
10. ครกบดสาร
11. ตู้อบแห้ง (Drying oven) รุ่น Ecocell บริษัท MMM Group ประเทศแคนาดา
12. เตาเผา (Muffer furnace) รุ่น ESF12/10 บริษัท Carbolite ประเทศอังกฤษ
13. น้ำปราศจากไอออน (น้ำดีไอ)

##### 3.1.2 เครื่องมือและ อุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องควบคุมการไหล (Mass flow controller) รุ่น GFC 1715 บริษัท AALBORG ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. อุปกรณ์การผสมแก๊ส (Gas mixer)
3. อุปกรณ์ให้น้ำแก๊ส (Gas bubble)
4. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (PID temperature)
5. เครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วรูปตัวยูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 มิลลิเมตร
6. อุปกรณ์ดักจับไอน้ำ (Water trap)

7. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC) รุ่น Agilent Technologies 6890N ประเทศสหรัฐอเมริกา
8. คิวทซ์วูล (Quartz wool)
9. อุปกรณ์ ท่อและวาล์วประกอบเป็นชุดทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แสดงชุดทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.1.3 เทคนิควิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS Diffraktometer D8 ประเทศเยอรมัน ใช้เพื่อวิเคราะห์ลักษณะผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เทคนิควิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption/desorption measurement, BET) ยี่ห้อ micrometrics รุ่น ASAP 2020 Surface area and porosity analyzer ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 ประเทศญี่ปุ่น ใช้เพื่อ

วิเคราะห์การกระจายตัวของทองและทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์

4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5800LV ประเทศญี่ปุ่น ใช้เพื่อวิเคราะห์สัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. เทคนิคมือวิเคราะห์การเกิดรีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจน (Temperature program reduction, TPR) ยี่ห้อ micrometrics รุ่น Autochem II Chemisorption Analyzer ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้เพื่อศึกษาอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. พูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

#### 3.2.1 สารเคมี

1. ไฮโดรเจนเตตระคลอโรอริกไตรไฮเดรต ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 มวลโมเลกุล 394 จากบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
2. คอปเปอร์ (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 มวลโมเลกุล 241.60 จากบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
3. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 มวลโมเลกุล 158.03 จากบริษัท Ajax ประเทศออสเตรเลีย
4. ออกซาลิกแอซิด ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5, มวลโมเลกุล 126.07, จากบริษัท Ajax ประเทศออสเตรเลีย
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99, มวลโมเลกุล 40, จากบริษัท Labscan Asia Co.,Ltd ประเทศไทย

#### 3.2.2 แก๊ส

1. แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)

2. แก๊สออกซิเจน 5% โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
3. แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท PRAX AIR (ประเทศไทย) จำกัด
4. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท PRAX AIR (ประเทศไทย) จำกัด
5. แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 10% โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)

### 3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม โดยปัจจัยในกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่คาดว่าจะมีผลต่อความว่องไวที่ทำการศึกษามี 2 ปัจจัย คือระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาขณะเตรียมตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ (Aging) และ อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมสารละลาย ไฮโดรเจนเตตระคลอโรอริกไตรไฮเดรต ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) และเตรียมสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) เพื่อความสะดวกและแม่นยำในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีรายละเอียดดังนี้

- สารละลาย ทองคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.0633 โมลาร์ เตรียมโดยการละลายทองคลอไรด์ ปริมาณ 5 กรัม ในน้ำดีไอ 200 มิลลิลิตร
- สารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เตรียมโดยการละลายคอปเปอร์ไนเตรทปริมาณ 24.16 กรัม ในน้ำดีไอ 1000 มิลลิลิตร

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีและมีการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ (0, 75 และ 150 นาที)

- 3.3.1 ละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ) 1.208 กรัมในน้ำดีไอ 120 มิลลิลิตร จะได้สารละลายสีม่วงเข้มและละลายออกซาลิกแอซิด ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 2.404 กรัม ในน้ำดีไอ 240 มิลลิลิตร จะได้สารละลายใส ไม่มีสี

- 3.3.2 ผสมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และสารละลายออกซาลิกแอซิด ที่เตรียมไว้ลงในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตรและทำการกวนด้วยเครื่องกวนสารที่ความเร็ว 110 รอบต่อนาที จะเกิดตะกอนสีดำแล้วนำไปทำขั้นตอนที่ 3.3.3 ต่อทันทีจะได้ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ที่ไม่มีการ Aging หากทำการกวนแล้วตั้งตะกอนทิ้งไว้ 75 และ 150 นาที เพื่อให้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและออกซาลิกแอซิดทำปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์ ก่อนที่จะนำไปดำเนินการต่อไปในขั้นตอนที่ 3.3.3 จะเรียกตัวรองรับนี้ว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ที่มีการ Aging 75 และ 150 นาที ตามลำดับ
- 3.3.3 เติมสารละลายทองคอลลอยด์ และคอปเปอร์ในเตรทตามปริมาณที่กำหนด (จากตาราง ก.1) ในสารแขวนลอยที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.3.2
- 3.3.4 ตกตะกอนทอง และทองแดง โดยการค่อยๆหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และทำการกวนด้วยเครื่องกวนสารที่ความเร็วรอบ 110 รอบต่อนาทีจนกระทั่งสารแขวนลอยมีค่าความเป็นกรด-ด่าง ประมาณ 9-10 จะเห็นตะกอนสีดำของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3.5 ให้ความร้อนสารแขวนลอยจนมีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และทำการกวนด้วยเครื่องกวนสารที่ความเร็วรอบ 110 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3.3.6 นำตะกอนที่เกิดขึ้นล้างด้วยน้ำดีไอเพื่อกำจัดไอออนต่างๆที่ตกค้างขณะทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3.7 นำตะกอนใส่ถ้วยเซรามิก เปิดฝาเล็กน้อย และนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะบรรยากาศ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.3.8 นำตะกอนที่แห้งมาบดด้วยครกบดสารจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการเผา (Calcination) และนำตะกอนแห้งที่ผ่านการบดด้วยครกบดสารไปเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียสในภาวะบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

### 3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.4.1 บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.1 กรัม ลงในหลอดปฏิกิริยารูปตัวยู โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ระหว่างควอทซ์รูปรับวาล์วให้แก๊สซาเข้าผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.4.2 เปิดแก๊สสังเคราะห์ซาเข้า และวัดองค์ประกอบแก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ควบคุมอัตราการไหลที่ 50 มิลลิลิตรต่ออนาที
- 3.4.3 ปรับอุณหภูมิเตาในช่วงอุณหภูมิ 30 – 210 องศาเซลเซียส
- 3.4.4 วัดองค์ประกอบของแก๊สซาออกหลังจากผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

### 3.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ใหม่

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาผ่านแก๊สออกซิเจนแบบ In situ ที่ความเข้มข้น 5% โดยปริมาตรผสมด้วยแก๊สฮีเลียม โดยปรับอุณหภูมิ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกปรับอุณหภูมิที่ 150 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการกระตุ้น 1 ชั่วโมง และขั้นตอนที่สองปรับอุณหภูมิเพิ่มเป็น 250 องศาเซลเซียสใช้เวลาในการกระตุ้น 2 ชั่วโมง

### 3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

- 3.6.1 ชนิดของโลหะ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวทอง โลหะเดี่ยวทองแดง และโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์
- 3.6.2 ระยะเวลาในการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ โดยศึกษา 3 ภาวะ คือ ไม่ Aging และ Aging ที่เวลา 75 และ 150 นาที
- 3.6.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาภายใต้ภาวะบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียส
- 3.6.4 อัตราส่วนโดยโมลของทองและทองแดง ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม โดยศึกษาอัตราส่วนของทองต่อทองแดง ที่ 9:1 7:3 1:1 3:7 และ 1:9
- 3.6.5 องค์ประกอบของแก๊สซาเข้าดังตารางที่ 3.1



### ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบแก๊สขาเข้าที่ศึกษา

H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
40%	1%	1%	-	-
40%	1%	1%	18%	-
40%	1%	1%	-	10%
40%	1%	1%	18%	10%

\* สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

3.6.6 ความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 720 นาที ใน 4 ภาวะต่อเนื่องกัน คือ

- ภาวะในอุดมคติ (Ideal condition) แก๊สสังเคราะห์ขาเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม
- แก๊สสังเคราะห์ขาเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม
- แก๊สสังเคราะห์ขาเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ไอน้ำ 10% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม
- ภาวะจริง (Real condition) แก๊สสังเคราะห์ขาเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% และไอน้ำ 10% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

3.6.7 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้วิเคราะห์มีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวทองและทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์โดยใช้ปริมาณของโลหะว่างไว้ที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) โดยใช้ระยะเวลาในการ Aging สำหรับ ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์(ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและออกซาลิกแอซิด) และอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

เทคนิคต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

##### 4.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยเทคนิค $N_2$ adsorption/desorption

ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆภายใต้ภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน และขนาดอนุภาคทองที่ระนาบ (111) พบว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์( $MnO_2$ ) มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 193.7 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งค่อนข้างสูงเป็นผลทางบวกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ หากทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่เหมาะสมมีโอกาสที่จะทำให้ตัวว่างไว้ที่เดิมลงไปมีการกระจายตัวที่ดีบนตัวรองรับ โดยปกติแล้วเมื่อเติมตัวว่างไว้บนตัวรองรับแล้วจะส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเนื่องจากตัวว่างไว้เข้าไปเกาะในรูพรุนของตัวรองรับ แต่จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเติมตัวว่างไว้ทั้ง ทอง ทองแดง หรือ โลหะผสมทอง-ทองแดง จะพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากตัวว่างไว้ไม่ได้เข้าไปเกาะในรูพรุนของตัวรองรับแต่เกาะอยู่ที่ผิวด้านนอกของตัวรองรับ อีกทั้งตัวว่างไว้มีขนาดเล็กกระจายตัวเกาะอยู่บนตัวรองรับเป็นผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่วิเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบชนิดของตัวว่างไว้ที่เติมลงไปพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $CuO-MnO_2$  ให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด ประมาณ 285.2 ตารางเมตรต่อกรัม มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $AuCuO(1:1)-MnO_2$  (ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับและเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) และ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $Au-MnO_2$  ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 270.2

และ 234.8 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-MnO}_2$  ให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากเพราะว่าทองแดงมีขนาดอนุภาคที่เล็กและกระจายตัวได้ดีทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามีมาก ดังผลเอกซาร์ดีดั่งภาพที่ 4.1 ไม่ปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง 35.5 และ 38.7 เมื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาและทำการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 270 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  ที่ทำการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า คือ ประมาณ 227 ตารางเมตรต่อกรัม จึงกล่าวได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของตัวว่องไวทองจาก 13.6 นาโนเมตร เป็น 20.8 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองกับทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่า 200 ตารางเมตรต่อกรัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของทอง:ทองแดง ที่ 1:1 จะให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด ส่วนพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO(7:3)-MnO}_2$  หลังผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยสารป้อนเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ไอน้ำร้อยละ 10 และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม เป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจากประมาณ 242 เป็น 178 ตารางเมตรต่อกรัมเนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนถูกบดบังด้วยกลุ่มของสารประกอบคาร์บอนที่เกิดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้า (ดังผลที่ได้จากการวิเคราะห์เอพทีไออาร์ในหัวข้อที่ 4.1.4)

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคทอง และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในภาวะต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาสำหรับ Aging ตัวรองรับ (นาท)	อุณหภูมิในการเผาตัวเร่ง ปฏิกิริยา <sup>a</sup> (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิวจำเพาะ <sup>b</sup> (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดผลึกของอนุภาคทองที่ ระนาบ (111) <sup>c</sup> (นาโนเมตร)
MnO <sub>2</sub>	-	300	193.7	-
Au-MnO <sub>2</sub>	0	300	234.8	15.1
CuO-MnO <sub>2</sub>	0	300	285.2	-
AuCuO(1:1)-MnO <sub>2</sub>	0	-	267.9	34.2
AuCuO(1:1)-MnO <sub>2</sub>	0	300	270.2	13.6
AuCuO(1:1)/MnO <sub>2</sub>	75	300	211.2	21.8
AuCuO(1:1)-MnO <sub>2</sub>	0	500	226.7	20.8
AuCuO(1:9)-MnO <sub>2</sub>	0	300	205	-
AuCuO(3:7)-MnO <sub>2</sub>	0	300	248.6	16.7
AuCuO(7:3)-MnO <sub>2</sub>	0	300	242.6	16.8
AuCuO(9:1)-MnO <sub>2</sub>	0	300	235.9	21.1
AuCuO(7:3)-MnO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0	300	178.71	-

<sup>a</sup> การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

<sup>b</sup> วิเคราะห์ด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption/desorption

<sup>c</sup> คำนวณจากสมการ Debye Scherrer

\* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส โดยสารป้อนเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 ไอน้ำร้อยละ 10 และ CO<sub>2</sub> ร้อยละ 18 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

#### 4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซาร์ดี

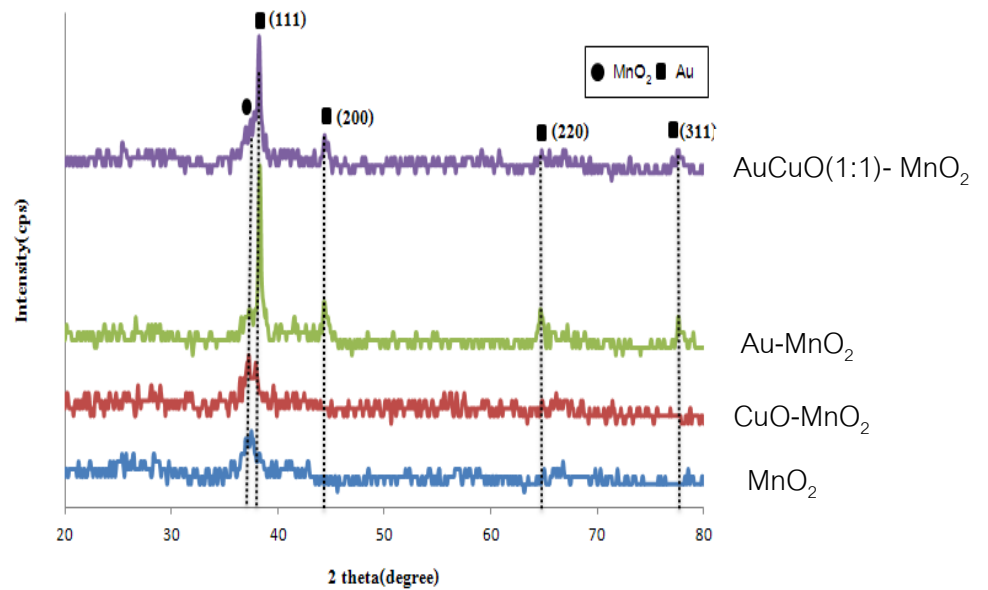
ภาพที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{CuO-MnO}_2$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{Au-MnO}_2$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$ ) จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จะมีพีคหลักที่กว้างและแบนที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $37.3^\circ$  ซึ่งเป็นตำแหน่งบ่งชี้ของแมงกานีสออกไซด์แบบออสถุฐาน พิจารณาพีคของทองแดงออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์พบว่าไม่ปรากฏที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ที่  $35.5^\circ$  และ  $38.7^\circ$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของทองแดงออกไซด์ที่ระนาบ (-111) และ (200) ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์จะพบพีคเพิ่มเติมที่บ่งชี้ถึงทอง ( $\text{Au}^0$ ) ที่ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $38.3^\circ$   $44.4^\circ$   $64.5^\circ$  และ  $77.1^\circ$  ตามลำดับ<sup>[14]</sup> ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ จะปรากฏพีคของทองเท่านั้น ณ ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $38.3^\circ$   $44.4^\circ$  และ  $77.1^\circ$  ตามลำดับ จะไม่พบพีคของทองแดงออกไซด์ ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าอนุภาคทองช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคทองแดงทำให้มีขนาดเล็กกว่า 5 นาโนเมตรจึงไม่สามารถตรวจจับพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ได้ จากภาพที่ 4.1 จะสังเกตได้ว่า ความสูงของพีคของทองที่ระนาบ(111) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  มีค่าต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$  ซึ่งจะส่งผลให้อนุภาคของทองที่ระนาบ (111) ที่คำนวณได้จากสมการ Debye Scherrer สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  มีขนาดเล็กกว่าขนาดอนุภาคของทองที่ตำแหน่ง (111) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$  ดังตารางที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$  มีขนาดอนุภาคของทองที่ระนาบ(111)ประมาณ 15.1 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  มีขนาดอนุภาคของลดลงเหลือประมาณ 13.3 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu และคณะ<sup>[7]</sup> ที่ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา พบว่าเมื่อผสมทองกับทองแดงที่อัตราส่วนต่างๆขนาดอนุภาคของทองจะมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวทองบนตัวรองรับซิลิกาเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีความว่องไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวที่มีขนาดอนุภาคของทองที่ใหญ่กว่า

ภาพที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  ที่ไม่ผ่านการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ โดยไม่ผ่านการเผาและเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์พบพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $38.3^\circ$   $44.4^\circ$   $64.5^\circ$  และ  $77.1^\circ$  ซึ่งเป็นตำแหน่งบ่งชี้ของทองที่ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ตามลำดับ จะสังเกตได้ว่าความสูงของพีคมีค่า

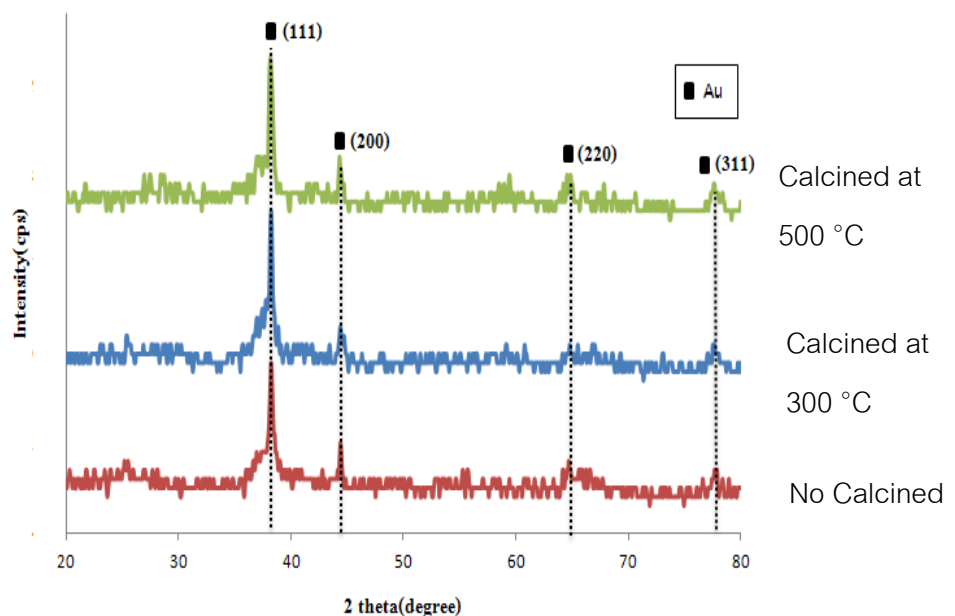
ต่างกันเมื่อใช้ภาวะในการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน โดยพบว่าขนาดอนุภาคทองที่ระนาบ (111) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดประมาณ 13.3 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผา และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคประมาณ 34.2 และ 20.8 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งการเผาจะช่วยให้อนุภาคของทองมีการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์ ส่งผลให้อนุภาคทองของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผา มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผา<sup>[15,16]</sup> ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคทองที่ใหญ่กว่าการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เพราะอุณหภูมิที่สูงสามารถทำให้อนุภาคของทองเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มหรือก้อน ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง<sup>[17,18]</sup> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กมีโอกาสที่จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าเนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกาะหรือถูกดูดซับได้ดีบริเวณขอบและมุมของบนพื้นผิวของอนุภาคทอง การที่อนุภาคทองมีขนาดเล็กนั้นคือมีปริมาณของขอบและมุมที่มาก

[19]

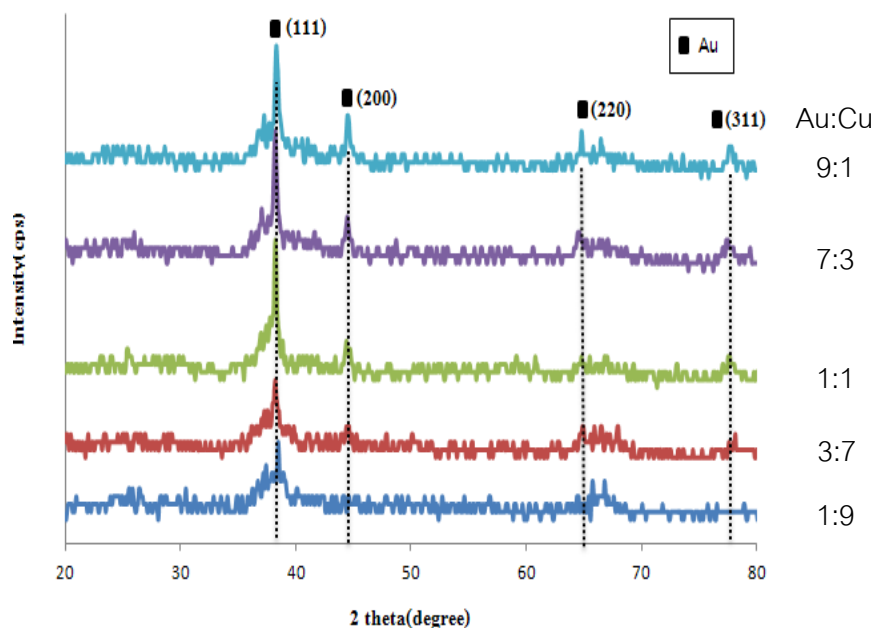
ภาพที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO-MnO}_2$  ที่อัตราส่วนโดยโมลของทอง: ทองแดงที่ 1:9 3:7 1:1 7:3 และ 9:1 จากผลการวิเคราะห์พบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณทองที่มากจะแสดงความเข้มของพีคที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของทองที่น้อย ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทุกอัตราส่วนเลย



ภาพที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ของตัวอย่างรับแมงกานีสออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> CuO-MnO<sub>2</sub> และ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่มีการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่มีการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ ไม่ผ่านการเผา และผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO-MnO}_2$  ที่อัตราส่วนโดยโมลของทอง: ทองแดง ที่ 1:9 3:7 1:1 7:3 และ 9:1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่มีการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

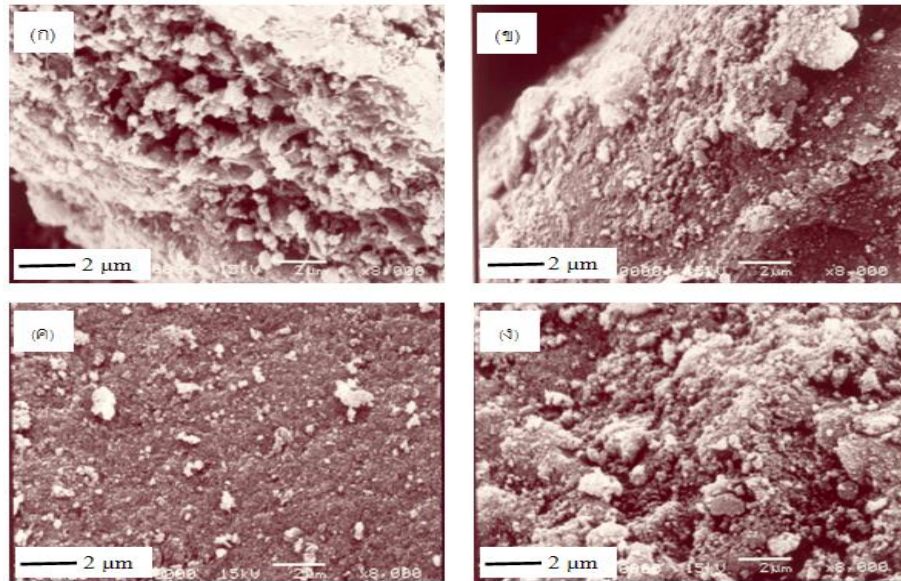
#### 4.1.3 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 4.4 แสดงผลวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพโดยวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 8000 เท่า เปรียบเทียบระหว่างตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ (Aging 75 นาที และเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) กับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$   $\text{CuO-MnO}_2$  และ  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  (ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่ Aging ตัวรองรับและเผาภายใต้ภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) จากภาพที่ 4.4 (ก) เป็นภาพของตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ จะเห็นว่า มีลักษณะขรุขระมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด มีรูพรุน ไม่มีภาพร่างที่แน่นอน ส่วนลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$  แสดงดังภาพที่ 4.4 (ข) จะมีความแตกต่างจากตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์คือ ความขรุขระและรูพรุนจะเหลือน้อยลงซึ่งถูกแทนที่โดยอนุภาคทองโดยบางส่วนมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-MnO}_2$  แสดงดังภาพที่ 4.4 (ค) จะเห็นว่าลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างเรียบอาจเป็นเพราะอนุภาคของทองแดงมีขนาดเล็กมาก (จากผลเอกซเรย์ที่ไม่ปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์) ส่วนตัวเร่ง

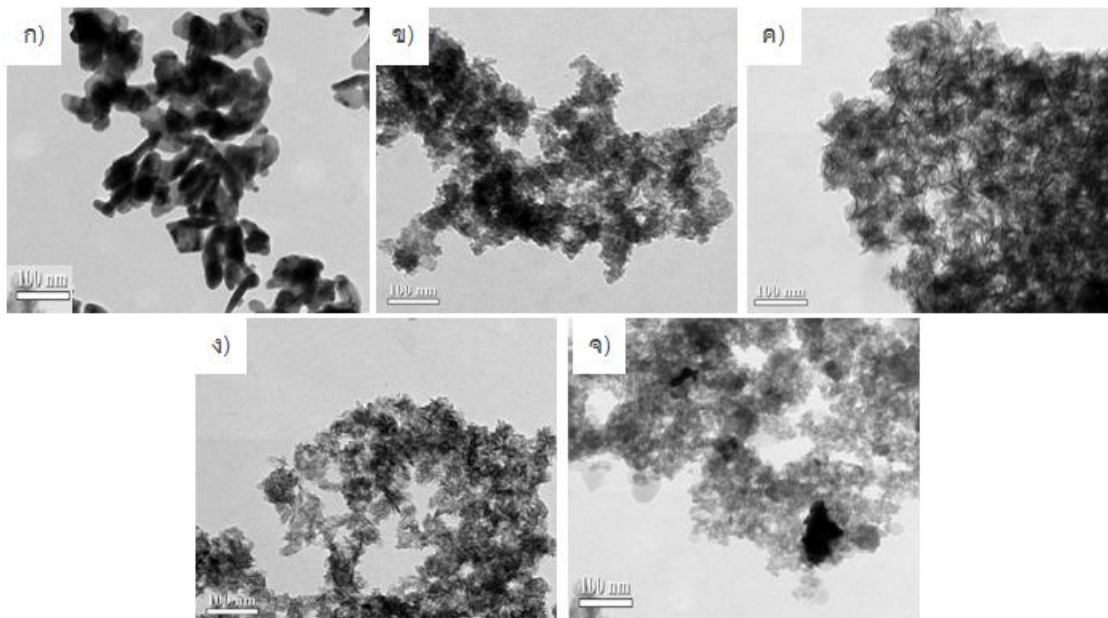


ปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ดังภาพที่ 4.4 (ง) ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความขรุขระพอสมควรและแทบจะไม่มีส่วนที่เรียบปรากฏ

ภาพที่ 4.5 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) สำหรับทองแดง และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$ ,  $\text{CuO-MnO}_2$  (ไม่ Aging ตัวรองรับ) และ  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับ และ Aging ตัวรองรับที่ 75 นาที โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูกเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาทองแดงดังภาพที่ 4.5 (ก) จะเห็นลักษณะของอนุภาคทองแดงที่ค่อนข้างชัดเจน มีรูปร่างที่แน่นอน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$  และ  $\text{CuO-MnO}_2$  จากภาพที่ 4.5 (ข) และ 4.5 (ค) โดยส่วนที่เป็นสีเทาคือส่วนของตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และในส่วนที่เป็นสีดำคือส่วนของโลหะว่องไว ทอง หรือทองแดง พบว่ามีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอสำหรับในส่วนของโลหะว่องไว เมื่อเปรียบเทียบการกระจายตัวของโลหะว่องไวทอง-ทองแดงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่ทำการเตรียมโดยใช้ระยะเวลาในการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ที่ต่างกัน คือ ไม่ Aging และ Aging ที่ 75 นาที ดังภาพที่ 4.5 (ง) และ 4.5 (จ) ตามลำดับ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่ไม่ทำการ Aging ตัวรองรับมีการกระจายตัวของโลหะว่องไวที่ดีกว่าและไม่มีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนเหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่มีการ Aging ตัวรองรับที่ 75 นาที ซึ่งจะเห็นการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ค่อนข้างชัดเจน ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วมสองขั้นตอน (Double stage co-precipitation) โลหะว่องไวสามารถตกตะกอนไปพร้อมๆ กับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและออกซาลิกแอซิดที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์จะทำให้เกิดการฟอร์มตัวของโครงสร้างแบบต่อเนื่องกัน ในขณะที่การ Aging ตัวรองรับที่ 75 นาทีนั้น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและออกซาลิกแอซิดจะเกิดปฏิกิริยาเป็นแมงกานีสออกไซด์ก่อนที่จะเติมโลหะว่องไวลงไปซึ่งปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโลหะว่องไวถือว่าเป็นปริมาณที่ค่อนข้างสูงทำให้โลหะว่องไวบางส่วนเกิดการรวมตัวกันซึ่งส่งผลในทางลบต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.4 ภาพถ่ายลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM): (ก) ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/MnO<sub>2</sub> (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/MnO<sub>2</sub> (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

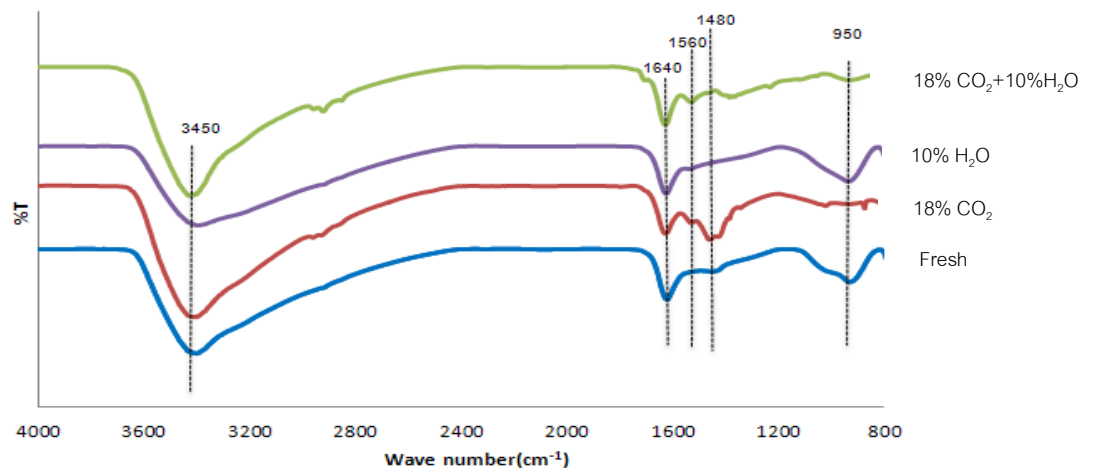


ภาพที่ 4.5 ภาพถ่ายลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา: (ก) Cu (ข) Au-MnO<sub>2</sub> (ค) CuO-MnO<sub>2</sub> (ง) AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (จ) AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> มีการ Aging ตัวรองรับ 75 นาทีและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

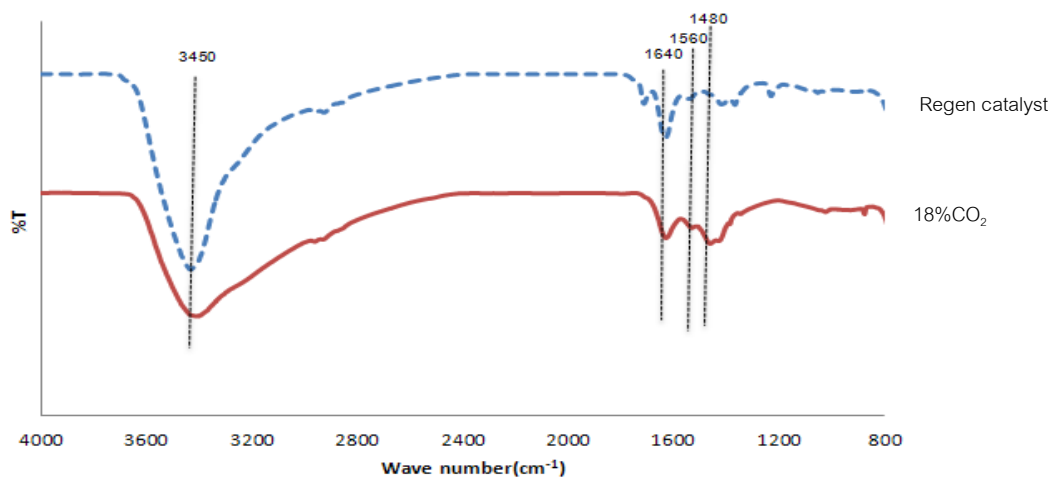
#### 4.1.4 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 4.6 แสดงการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอฟทีไออาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(7:3)\text{-MnO}_2$  ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ภาวะต่างๆเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์พบว่าเกิดพีคของหมู่ฟังก์ชันหลักๆอยู่สองกลุ่มคือหมู่ฟังก์ชันของกลุ่มไฮดรอกซิลและหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบคาร์บอเนต โดยหมู่ฟังก์ชันของกลุ่มไฮดรอกซิลจะแสดงพีคในช่วงความยาวคลื่นที่ 860 ถึง 1180 เซนติเมตร<sup>-1</sup> และช่วงความยาวคลื่น 2500 ถึง 3650 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เมื่อพิจารณาในช่วงความยาวคลื่น 860 ถึง 1180 เซนติเมตร<sup>-1</sup> จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและผ่านการใช้งานในภาวะที่มีไอน้ำในสารป้อนเข้าร้อยละ 10 โดยปริมาตรจะมีปริมาณของกลุ่มไฮดรอกซิลค่อนข้างสูงกว่าในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้าเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิลเพื่อเกิดเป็นสารประกอบคาร์บอเนต จึงทำให้พีคในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวมีปริมาณที่ลดลง ในขณะที่หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบคาร์บอเนตจะแสดงพีคของความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 1200 ถึง 1800 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งในช่วงดังกล่าวนี้จะปรากฏพีคย่อยๆอีก 3 พีคดังนี้ 1480 1560 และ 1640 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งแต่ละพีคจะแสดงถึงการฟอร์มตัวกันของสารประกอบคาร์บอเนตที่แตกต่างกัน 3 รูปแบบ คือ ไบคาร์บอเนต(Bicarbonate) ยูนิเดนเทตคาร์บอเนต(Unidentate carbonate) และ ไบเดนเทตคาร์บอเนต(Bidentate carbonate) ตามลำดับ<sup>[20]</sup> จากผลการวิเคราะห์จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(7:3)\text{-MnO}_2$  ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานจะปรากฏพีคของกลุ่มไฮดรอกซิล ในขณะที่พีคของสารประกอบคาร์บอเนตจะปรากฏเพียงพีคของไบเดนเทตคาร์บอเนตเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในทุกภาวะ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตร จะปรากฏพีคไบคาร์บอเนตค่อนข้างชัดเจนเมื่อเทียบกับ การทดลองในภาวะอื่นๆ ซึ่งไบคาร์บอเนตเกิดได้จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวในการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงซึ่งจะส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[21]</sup> โดยหมู่ไบคาร์บอเนตนี้มีพันธะหรือแรงยึดเหนี่ยวที่เกาะกับพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ที่ต่ำกว่าคาร์บอเนตตัวอื่นๆทำให้สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วมากระตุ้นเพื่อให้ไบคาร์บอเนตนี้หลุดออกไป ดังภาพที่ 4.7 แสดงผลเอฟทีไออาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(7:3)\text{-MnO}_2$  ที่ผ่านการใช้งานในภาวะสารป้อนเข้าที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตรเป็นเวลา 12 ชั่วโมงและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นหลังจากใช้งานในภาวะข้างต้น ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการกระตุ้นพีคของ ไบคาร์บอเนตจะมีความเข้มลดลงแสดงให้เห็นว่าไบคาร์บอเนต

ถูกกำจัดออกไปจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่คาร์บอนตัวอื่นๆเช่น ยูนิเดนเทต คาร์บอนและ ไบเดนเทตคาร์บอน ความเข้มของพีคลดลงเพียงเล็กน้อยเป็นเพราะคาร์บอนเหล่านี้มีพันธะหรือแรงยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่าทำให้ต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นที่สูงกว่าเพื่อให้หลุดออกไป เมื่อพิจารณาหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 3450 เซนติเมตร<sup>-1</sup> จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นจะมีหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว เนื่องจากไบคาร์บอนที่เกาะกับหมู่ไฮดรอกซิลได้ถูกกำจัดออกไปทำให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้น



**ภาพที่ 4.6** ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ภาวะที่แตกต่างกันเป็นเวลา 12 ชั่วโมง : (—) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (—) ภาวะที่มี CO<sub>2</sub> ร้อยละ 18 โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส (—) ภาวะที่มีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (—) ภาวะที่มีทั้ง CO<sub>2</sub> ร้อยละ 18 และไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส



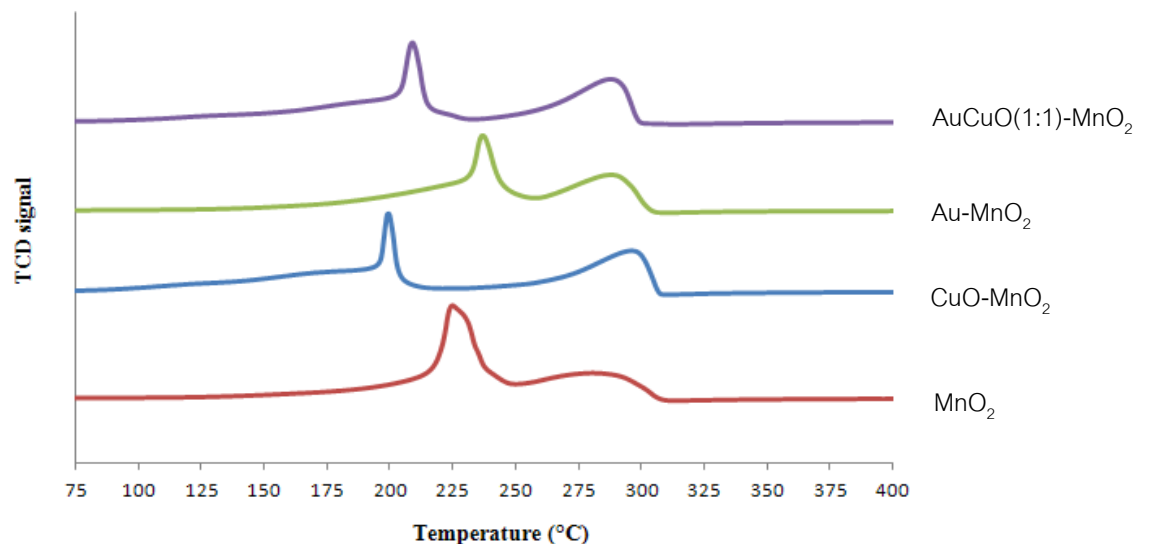
**ภาพที่ 4.7** ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> : (—) ผ่านการใช้งานในภาวะที่มี CO<sub>2</sub> ร้อยละ 18 โดยปริมาตร ในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส (----) ผ่านการกระตุ้นด้วย 5% ออกซิเจนในแก๊สฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในช่วงแรก และ 250 องศาเซลเซียสอีก 2 ชั่วโมงต่อมา

#### 4.1.5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคทีพีอาร์ (Temperature programmed reduction)

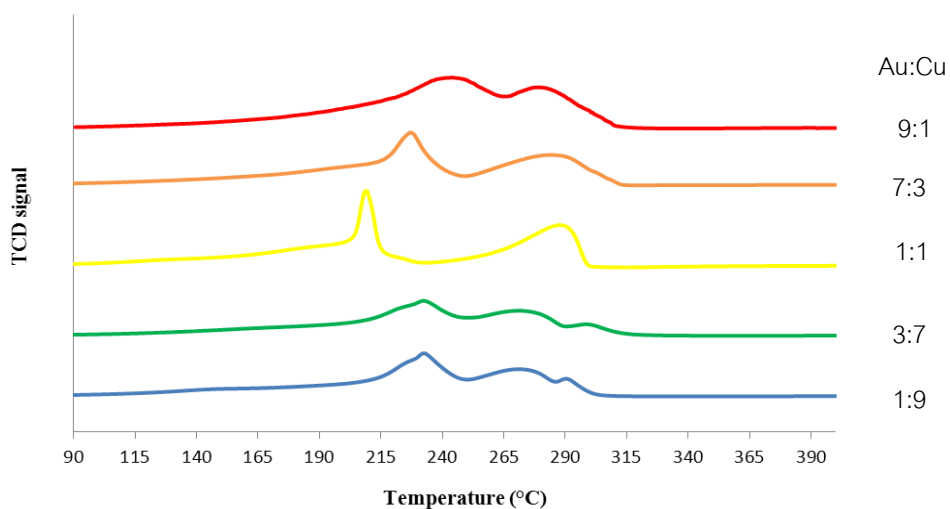
ภาพที่ 4.8 แสดงผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ทดสอบด้วยเทคนิคทีพีอาร์ของตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ (Aging 75 นาที และเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) และตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> CuO-MnO<sub>2</sub> และ AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่มีการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับแมงกานีสออกไซด์โดยทั่วไปสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชัน 3 ขั้นตอน คือ MnO<sub>2</sub> --> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>--> Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>--> MnO ซึ่งควรจะปรากฏพีคในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน 3 พีค ซึ่งในงานวิจัยเมื่อพิจารณาผลการทดลองเอกซ์อาร์ดีจะพบพีคของ MnO<sub>2</sub> ปรากฏค่อนข้างชัดเจนกว่าแมงกานีสออกไซด์ในรูปแบบอื่นๆ จึงคาดว่า MnO<sub>2</sub> จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันผ่าน Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> เพื่อเกิดเป็น MnO<sup>[23,23]</sup> เมื่อเปรียบเทียบพีคแรกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์กับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> และ Au-MnO<sub>2</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ โดยจะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งหมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> สามารถรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> ถูกรีดิวซ์ได้ยากที่สุดโดยพีคแรกอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 235 องศาเซลเซียส สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> ถูกรีดิวซ์ได้ยากที่สุด เนื่องจากทองจะไม่

ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายขึ้นหากทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไปทองจะเกิดการรีดักชันในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไปก่อนแล้ว<sup>[24]</sup> เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> พบว่า พีคแรกของการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 205 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> และ Au-MnO<sub>2</sub> โดยตำแหน่งพีคที่สองของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามจะอยู่ที่อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 290 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สูงสามารถบอกได้ถึงแรงยึดเหนี่ยวภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงต้องใช้พลังงานที่มากเพื่อให้ออกซิเจนหลุดออกและเกิดการรีดิวซ์ได้ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่ำ นั่นคือแก๊สไฮโดรเจนสามารถถูกดูดซับลงบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่าย<sup>[25]</sup>

ภาพที่ 4.9 แสดงผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO-MnO<sub>2</sub> ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับและผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนโดยโมลของทอง: ทองแดงแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวแสดงไฮโดรเจนรีดักชันของแมงกานีส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> สามารถเกิดไฮโดรเจนรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ



ภาพที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ทีพีอาร์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ : (—)ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ (—)CuO-MnO<sub>2</sub> (—)Au-MnO<sub>2</sub> (—)AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ; ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีการ Aging ตัวรองรับและผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



**ภาพที่ 4.9** ผลการวิเคราะห์ที่พีอาร์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO-MnO<sub>2</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลของทอง: ทองแดง ที่ 1:9 3:7 1:1 7:3 และ 9:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีการ Aging ตัวรองรับและผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Prox)

ในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการทดสอบโดยใช้ปริมาณของโลหะว่องไวที่ 5% โดยน้ำหนัก ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม ทดลองภายใต้ภาวะความดันบรรยากาศ ใช้อุณหภูมิทดสอบในช่วง 30 ถึง 210 องศาเซลเซียส โดยความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ในเทอมของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Conversion) และ ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity)

##### 4.2.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

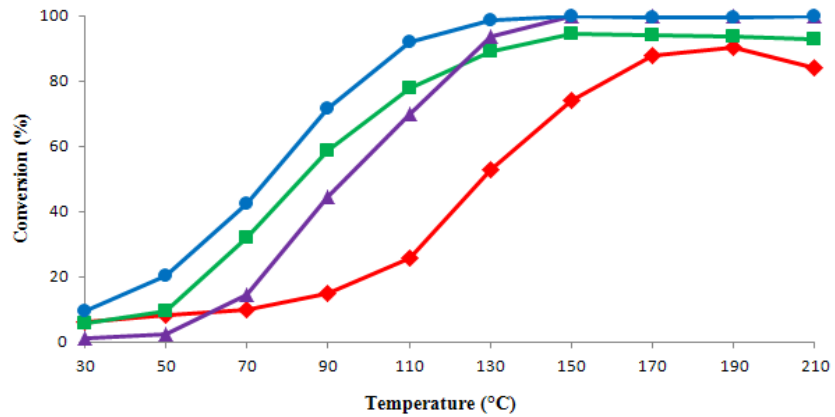
การเปรียบเทียบความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ (Aging 75 นาที และเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) กับตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> CuO-MnO<sub>2</sub> และ AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่มีการ Aging ตัวรองรับและผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.10 สำหรับค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ 4.11 สำหรับค่าการเลือก

เกิดปฏิกิริยา ตามลำดับ พบว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ซึ่งที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส แสดงค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 90 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 40 ซึ่งค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างน้อยแสดงให้เห็นว่าแมงกานีสออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ก็จริงแต่อาจจะไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้งานโดยตรงในปฏิกิริยานี้ งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแมงกานีสออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้หลากหลายปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ต่างๆที่เป็นมลพิษเพื่อให้ออกกลับมาในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ<sup>[28]</sup> เป็นต้น การเติมสารว่องไวทองแดง ทอง หรือโลหะผสมทอง-ทองแดงลงในตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์จึงมีความจำเป็นเพื่อให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งจากผลการทดลองดังภาพที่ 4.10 และ 4.11 พบว่าการเติมสารว่องไวต่างๆสามารถเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งสิ้น เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> พบว่าที่อุณหภูมิ 150 ถึง 210 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 หรือสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ร้อยละ 69 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 110 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิ 130 ถึง 210 องศาเซลเซียสจะให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดมีค่าร้อยละ 94 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะว่องไวไม่ว่าจะเป็น ทอง หรือ ทองแดงลงไปบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้นเมื่อพิจารณาผลของพื้นที่ผิวจำเพาะในตารางที่ 4.1 และจากผลที่พิจารณาดังภาพที่ 4.8 จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> และ AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> เริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิใกล้เคียงกันคือประมาณ 80 องศาเซลเซียส ส่วนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> จะเริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิที่สูงกว่า คือประมาณ 110 องศาเซลเซียส ออกซิเจนบนพื้นผิวดังตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> และ AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> สามารถถูกปลดปล่อยได้ง่ายกว่า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> แต่ผลการทดลองจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/MnO<sub>2</sub> มีความว่องไวกว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> ในช่วงอุณหภูมิต่ำ อาจเป็นเพราะว่าพลังงานกระตุ้น

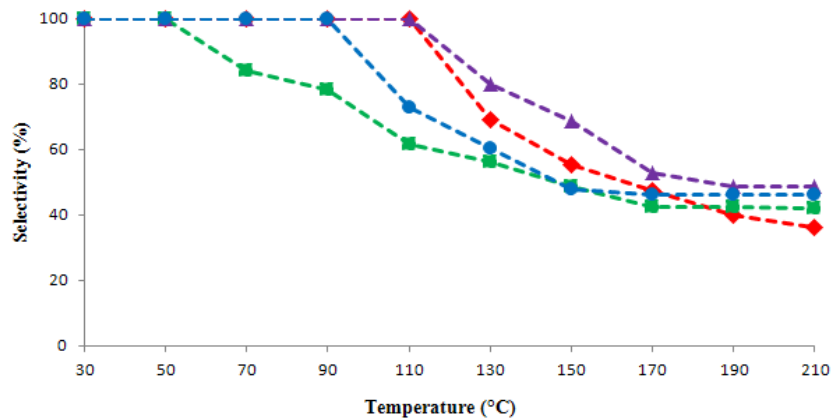


(Activation Energy) ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนอนุภาค Au(111) มีค่าน้อยกว่า พลังงานกระตุ้นของ Cu(111) กล่าวคือต้องใช้พลังงานที่สูงกว่าในการกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์<sup>[30]</sup> ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> ใช้งานได้ดีในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> และ Au-MnO<sub>2</sub> ดังภาพที่ 4.11 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub> มีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 130 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ เพราะว่าในช่วงอุณหภูมินี้ของสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Site reaction) โดยสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สไฮโดรเจนได้ ทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-MnO<sub>2</sub>

เมื่อพิจารณาผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> พบว่ามีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ในช่วงของอุณหภูมิ โดยที่ช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 210 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิกว่า 80 องศาเซลเซียส โดยมากกว่าช่วงอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/MnO<sub>2</sub> ถึง 20 องศาเซลเซียส ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณร้อยละ 48 สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> มีความว่องไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Au-MnO<sub>2</sub> และ CuO-MnO<sub>2</sub> เนื่องจากการผสมทองแดงกับทอง ทองแดงสามารถยับยั้งการรวมตัวกันของทองทำให้ผลึกของทองมีขนาดที่เล็กลงเมื่อเทียบกับขนาดของทองในตัวเร่งปฏิกิริยา Au-MnO<sub>2</sub> และช่วยให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามีสูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu และคณะ<sup>[7]</sup> ที่ทำการศึกษาอัตราส่วนของทองต่อทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า การผสมทองแดงลงไปช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคทองมีขนาดที่เล็กลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวทอง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุดอยู่ที่อัตราส่วนของทองต่อทองแดงที่ 3 ต่อ 1 ในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> มาศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม โดยทำการศึกษาผลของการ Aging ขณะสังเคราะห์ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป



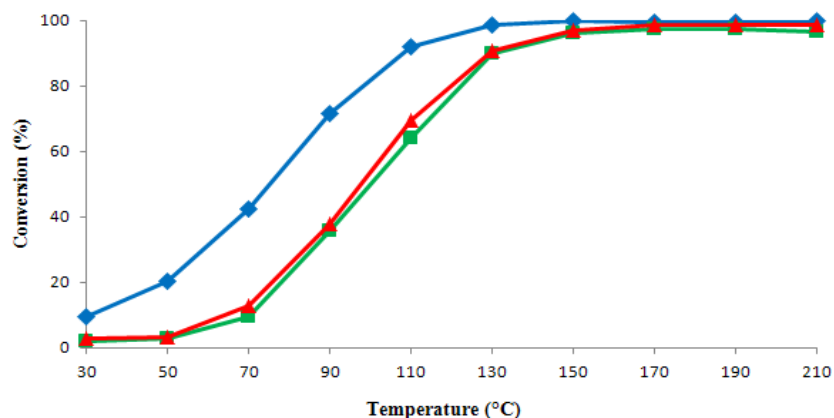
ภาพที่ 4.10 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา: (♦) MnO<sub>2</sub> (▲) CuO-MnO<sub>2</sub> (■)Au-MnO<sub>2</sub> (●)AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub>; แก๊สขาเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สซีเลียม



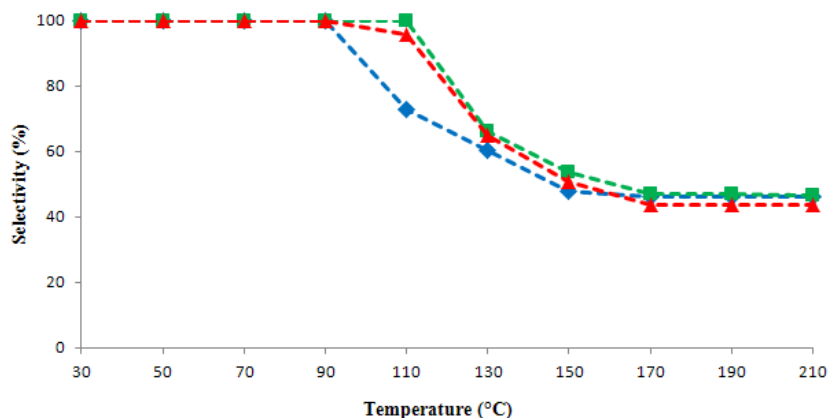
ภาพที่ 4.11 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา: (♦) MnO<sub>2</sub> (▲) CuO-MnO<sub>2</sub> (■)Au-MnO<sub>2</sub> (●)AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub>; แก๊สขาเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1% โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สซีเลียม

#### 4.2.2 ผลของการ Aging ขณะเตรียมตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์หรือ การศึกษาระยะเวลาในการให้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและออกซาลิคแอซิดเกิดปฏิกิริยาเป็น แมงกานีสออกไซด์ก่อนการเติมโลหะว่องไวลงไปต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)/\text{MnO}_2$  โดยทำการศึกษาที่ 3 ภาวะ คือ ไม่ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ และ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ เป็นเวลา 75 และ 150 นาที โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูก เผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการทดลอง เป็นดังภาพที่ 4.12 และ 4.13 เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)-\text{MnO}_2$  ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับมีค่าการเปลี่ยนของแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดในทุกช่วงอุณหภูมิ เพราะว่าการ Aging ตัวรองรับในขณะที่เตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับจะเกิดปฏิกิริยาเป็นแมงกานีสออกไซด์ก่อนที่จะใส่โลหะว่องไวลงไป ทำให้โลหะว่องไวบางส่วนไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนของแมงกานีสออกไซด์และมีการกระจายตัวที่ไม่ ดี มีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ดังผลจากภาพถ่าย TEM ดังภาพที่ 4.5 (ง) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามี ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่น้อยลง เมื่อเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(1:1)/\text{MnO}_2$  ที่มีระยะเวลาในการ Aging ตัวรองรับเป็นเวลา 75 และ 150 นาที แสดงผล ของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกันมาก อาจกล่าวได้ว่าช่วงเวลา หลังจาก 75 นาที เป็นต้นไปตัวรองรับได้เกิดปฏิกิริยาเป็นแมงกานีสออกไซด์อย่างสมบูรณ์แล้วทำให้ การเติมสารว่องไวลงไปมีผลที่ไม่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาพบว่า มีค่า ค่อนข้างใกล้เคียงกันในช่วงอุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ขึ้นไป จากผลการทดลองข้างต้นจึงได้ เลือกตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(1:1)-\text{MnO}_2$  ที่ไม่มีการ Aging ตัวรองรับ มาทำการศึกษาผลของ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป



ภาพที่ 4.12 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  เมาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาในการ Aging ตัวรองรับต่างกัน: (◆) ไม่ Aging (■) Aging 75 นาที (▲) Aging 150 นาที; แก๊สขาเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สฮีเลียม

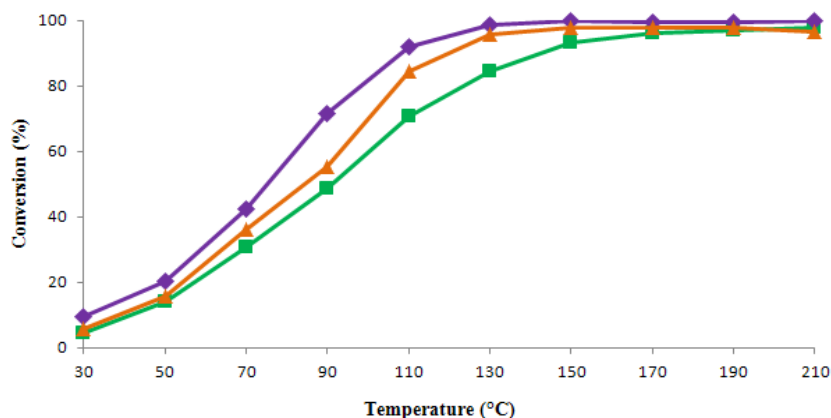


ภาพที่ 4.13 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  เมาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาในการ Aging ตัวรองรับต่างกัน: (◆) ไม่ Aging (■) Aging 75 นาที (▲) Aging 150 นาที; แก๊สขาเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สฮีเลียม

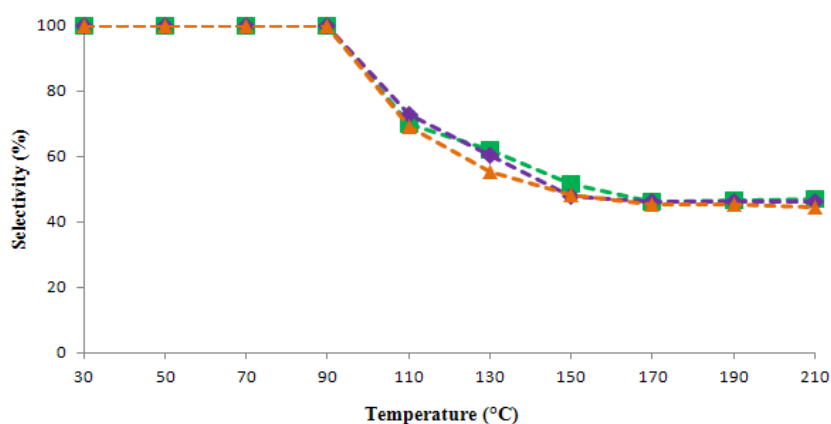
#### 4.2.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้ได้ศึกษาภาวะที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่เตรียมโดยการไม่ Aging ตัวรองรับ โดยทำการศึกษาที่ 3 ภาวะ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่ไม่เผา และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4.14 และ 4.15 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(1:1)\text{-MnO}_2$  ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แสดงค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด ในทุกๆช่วงอุณหภูมิ โดยให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แสดงค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ลดลงมา โดยให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นต้นไปเช่นกัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาจะให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่น้อยที่สุด โดยให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 97 ที่อุณหภูมิ 190 และ 210 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเผาในภาวะทั้งสองข้างต้น เมื่อพิจารณา ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก

สาเหตุของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดอาจเป็นเพราะอุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิที่ไม่สูงจนเกินไปที่จะทำให้ขนาดของสารว่องไวเกิดการรวมตัวกัน โดยการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นั้นเมื่อพิจารณาขนาดของอนุภาคทองที่คำนวณได้จากผลเอกซ์อาร์ดี ดังตารางที่ 4.1 พบว่า ขนาดอนุภาคทองมีขนาดประมาณ 20.8 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดที่ใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่มีขนาดประมาณ 13.6 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาจะมีขนาดของผลึกที่ใหญ่ที่สุดเนื่องจากอาจมีการปนเปื้อนของอนุภาคต่างๆในระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกเผาไล่ออกไปปะปนอยู่กับโลหะว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะที่จะเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ขนาดอนุภาคทองมีขนาดเล็กกระจายตัวได้ดีและพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความขรุขระซึ่งจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง โดยงานวิจัยของ Wolf และคณะ<sup>[17]</sup> ได้ทำการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาภายใต้บรรยากาศของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับไททานเนียมออกไซด์ พบว่า การเผาที่อุณหภูมิ 200 และ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคของทองจะใหญ่ขึ้นขึ้นโดยผลการทดลองเอกซ์อาร์ดีที่สามารถตรวจจับพีคของอนุภาคทองได้



ภาพที่ 4.14 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> เตรียมโดยการไม่ Aging ตัวรองรับ โดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่างกัน: (■) ไม่เผา (◆) เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (▲) เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง; แก๊สเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สฮีเลียม



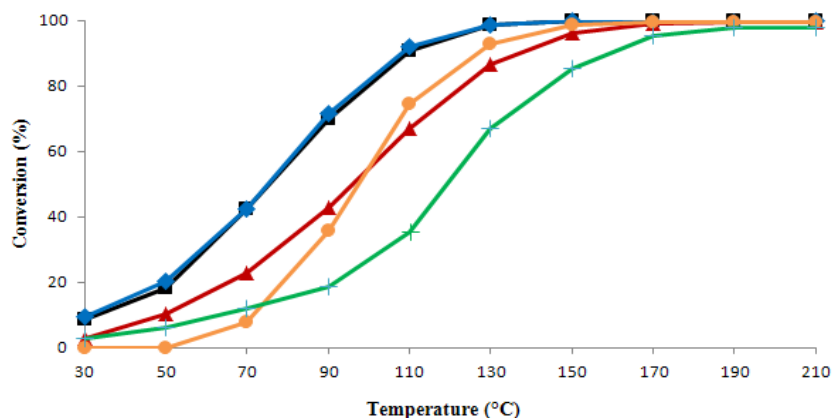
ภาพที่ 4.15 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> เตรียมโดยการไม่ Aging ตัวรองรับ โดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่างกัน: (■) ไม่เผา (◆) เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (▲) เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง; แก๊สเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สฮีเลียม

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.2.2 และ 4.2.3 ทำให้ได้ทราบภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO-MnO<sub>2</sub> คือ ไม่ทำการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ และเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอน

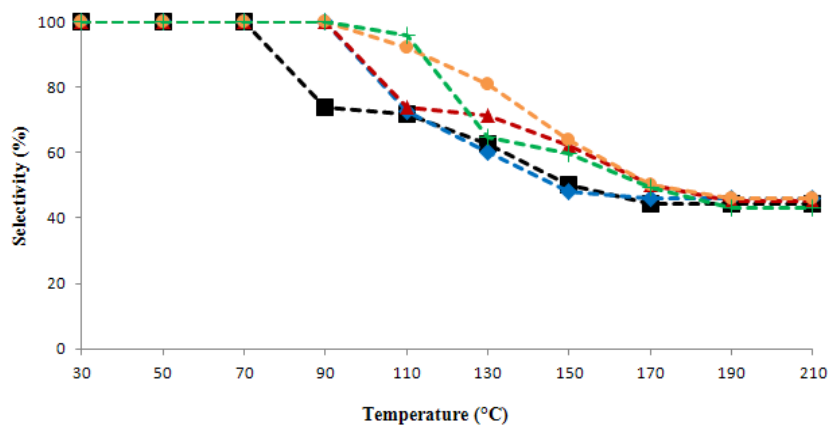
ถัดไปในงานวิจัยคือทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ ทอง: ทองแดงของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO-MnO<sub>2</sub> โดยทำการศึกษาที่ 5 อัตราส่วน ดังนี้ 1:9 3:7 1:1 7:3 และ 9:1

#### 4.2.4 ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ ทอง: ทองแดง ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO-MnO<sub>2</sub>

ภาพที่ 4.16 และ 4.17 แสดงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO-MnO<sub>2</sub> โดยมีอัตราส่วนของ ทอง: ทองแดง ดังนี้ 1:9 3:7 1:1 7:3 และ 9:1 ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ไม่ถูก Aging และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> และ AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด โดยตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> สามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และมีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาร้อยละ 63 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ในอุณหภูมิเดียวกันให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกือบร้อยละ 100 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาร้อยละ 60 โดยงานวิจัยของ Mozer และคณะ<sup>[11]</sup> ได้ศึกษาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของทองต่อทองแดง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทอง-ทองแดงบนตัวรองรับอลูมินา จากผลการทดลองพบว่า การผสมทองแดงปริมาณร้อยละ 0.5 และ 1.0 โดยน้ำหนักเข้ากับทอง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 150 องศาเซลเซียส ซึ่งการเติมทองแดงในปริมาณที่พอดีจะช่วยทำให้ทองเกิดการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดอนุภาคที่เล็ก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว ในทางกลับกันการเติมทองแดงเพิ่มขึ้นเป็น 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากปริมาณของทองแดงที่มากเกินไปจะไปปิดขวางส่วนที่ว่องไวของทอง (Active site) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> และ AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> ดังรูปที่ 4.17 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> มีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ประมาณร้อยละ 100 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> จะมีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาลดลงเหลือประมาณร้อยละ 74 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณทองในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมจะทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากทองสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีจึงสามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนได้ทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่า



ภาพที่ 4.16 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO-MnO}_2$  เตรียมโดยการไม่ Aging ตัวรองรับและเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของ ทอง: ทองแดง ที่แตกต่างกัน: (●) 1:9 (▲) 3:7 (◆) 1:1 (■) 7:3 (+) 9:1; แก๊สเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สฮีเลียม

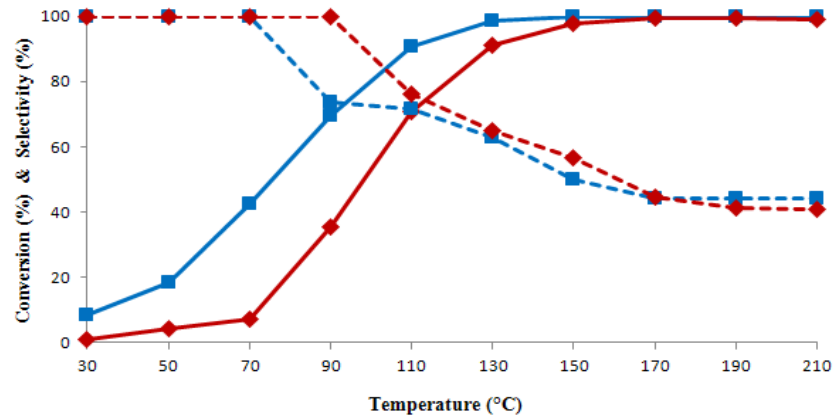


ภาพที่ 4.17 ค่าการการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO-MnO}_2$  เตรียมโดยการไม่ Aging ตัวรองรับและเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของทอง:ทองแดง ที่แตกต่างกัน: (●) 1:9 (▲) 3:7 (◆) 1:1 (■) 7:3 (+) 9:1; แก๊สเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลในแก๊สฮีเลียม

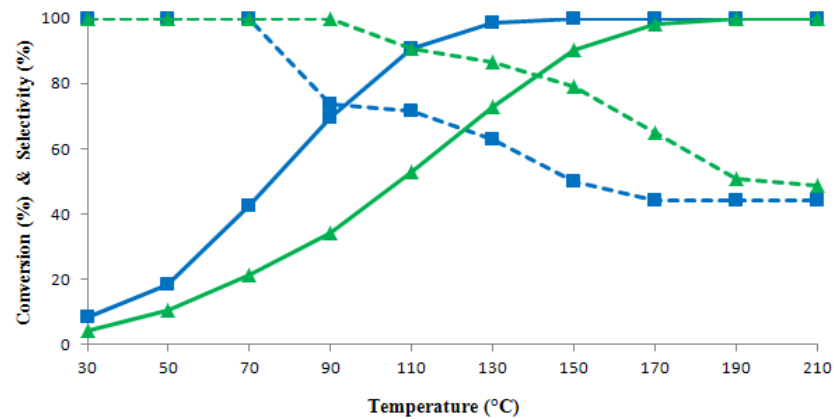


#### 4.2.5 ผลของไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้า

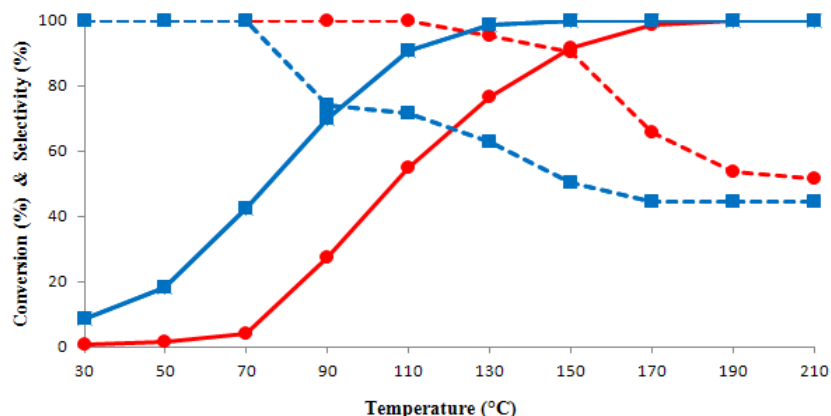
ภาพที่ 4.18 4.19 และ 4.20 เปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ไม่ถูก Aging และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อสารป้อนเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียมซึ่งจะเรียกว่าภาวะอุดมคติกับภาวะที่ใกล้เคียงภาวะจริงต่างๆ ประกอบด้วย ภาวะที่มีการเติมไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า ภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า และภาวะที่มีการเติมทั้งไอน้ำร้อยละ 10 และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า ผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> สามารถให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เกือบร้อยละ 100 ในทุกกรณีแต่อุณหภูมิที่ใช้จะสูงขึ้น ในกรณีที่มีไอน้ำร้อยละ 10 ในสารป้อนเข้า อุณหภูมิที่จะทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดจะเพิ่มจากภาวะในอุดมคติประมาณ 20 องศาเซลเซียส เนื่องจากไอน้ำสามารถถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นจากงานวิจัยของ Costello และคณะ<sup>[30]</sup> ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับแอลฟาอลูมินาในกรณีที่มีไอน้ำในสารป้อนเข้า พบว่าการมีน้ำช่วยลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทอง เนื่องจากน้ำช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากโมเลกุล (Dehydroxylation) ของปฏิกิริยา  $2\text{Au-OH} \rightarrow \text{Au-O-Au} + \text{H}_2\text{O}$  ทำให้ Au-OH ที่เป็นส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มียังเหลืออยู่ในระบบมาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตร ในสารป้อนเข้าและการมีทั้งน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้า จะทำให้อุณหภูมิของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเพิ่มจากภาวะในอุดมคติประมาณ 40 องศาเซลเซียส เนื่องจากการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะไปแข่งกันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังสามารถฟอร์มตัวเป็นสารประกอบในกลุ่มคาร์บอนเนตและคาร์บอกซิเลตซึ่งจะไปเกาะอยู่บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง<sup>[11,12]</sup> โดยผลการทดสอบเอฟทีไออาร์ดังภาพที่ 4.6 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานเป็นเวลา 12 ชั่วโมงในกรณีที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% จะเห็นว่าไม่มีพีคของสารประกอบในกลุ่มของคาร์บอนเนตเกิดขึ้นจริง



ภาพที่ 4.18 ความว่องไวตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> เปรียบเทียบความแตกต่างของสารป้อนเข้า (—) Conversion(%) (-----) Selectivity(%), องค์ประกอบแก๊สขาเข้าเมื่อ (■) ไม่มีการเติมน้ำ (◆) มีการเติมน้ำ 10 % โดยปริมาตร



ภาพที่ 4.19 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> เปรียบเทียบความแตกต่างของสารป้อนเข้า (—) Conversion(%) (-----) Selectivity(%), องค์ประกอบแก๊สขาเข้าเมื่อ (■) ไม่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲) มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% โดยปริมาตร



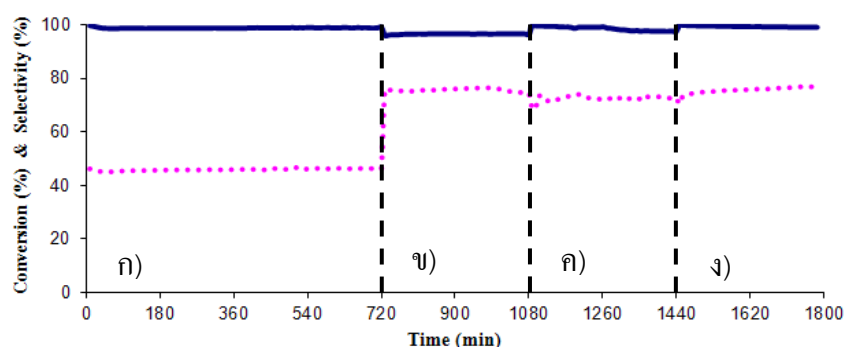
ภาพที่ 4.20 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> เปรียบเทียบความแตกต่างของสารป้อนเข้า (—) Conversion(%) (-----) Selectivity(%), องค์ประกอบแก๊สขาเข้าเมื่อ (■) ไม่มีการเติมน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (●) มีการเติมน้ำ 10% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% โดยปริมาตร

#### 4.2.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

ในการทดลองนี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ไม่ถูก Aging และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ผ่านการใช้งานเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยสารป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตรสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม มาทำการกระตุ้น โดยใช้แก๊สออกซิเจนร้อยละ 5 โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม โดยจะทำ 2 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกคือปิดการป้อนแก๊สขาเข้าทั้งหมดและป้อนเฉพาะแก๊สออกซิเจนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วโดยปรับอุณหภูมิที่ 150 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดไอน้ำและสารที่ระเหยได้ง่ายออกก่อน จากนั้นขั้นตอนที่สองทำการปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 250 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 2 ชั่วโมง ที่เลือกใช้อุณหภูมินี้เนื่องจากการกำจัดหมู่คาร์บอนเนตออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สาเหตุที่ไม่ใช้อุณหภูมิที่สูงกว่านี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หากทำการกระตุ้นเกินอุณหภูมิที่ทำการเผา จะทำให้โครงสร้างต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยามีโอกาสเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยผลการทดลองเป็นดังภาพที่ 4.21 โดยภาพที่ 4.21(ก) เป็นการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากรณีที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเข้าร้อยละ 18 โดยปริมาตร เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถใช้งานได้ดี มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 99 ส่วนค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ร้อยละ 46 จากนั้นศึกษาภาวะในอุดมคติที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลแสดงในภาพที่ 4.21(ข) ซึ่งจะพบว่า ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเหลือร้อยละ 97 (จากผลการทดลองใน

ภาวะอุดมคติของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ดังภาพที่ 4.18(ก) ที่มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100) ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าร้อยละ 76 สาเหตุที่ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานเพราะว่า การใช้งานในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะทำให้เกิดกลุ่มสารประกอบคาร์บอนเตไปปกคลุมพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงดังผลเอฟที่ไออาร์ในภาพที่ 4.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในกรณีที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปรากฏพีคที่ความยาวคลื่น 1480 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นพีคของ ไบคาร์บอนเต

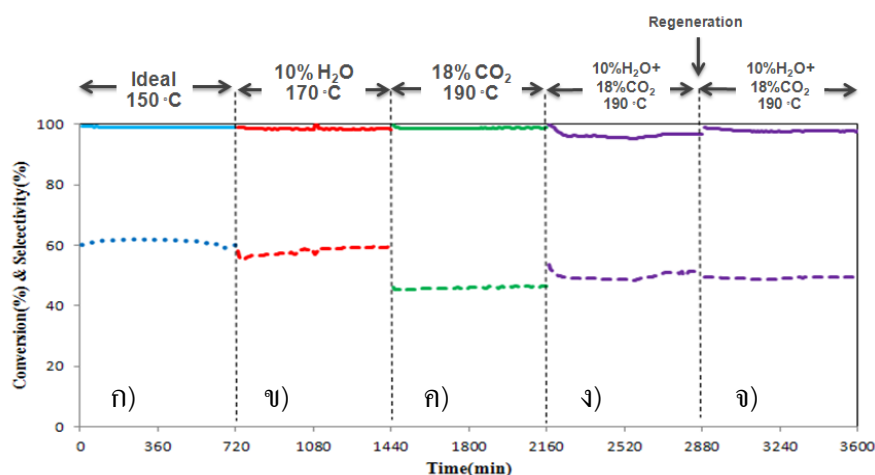
ผลจากการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4.21(ค) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นในครั้งที่หนึ่งจะมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการกระตุ้นในภาพที่ 4.21(ข) โดยให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 99 ในสามชั่วโมงแรกและลดลงเหลือร้อยละ 97 ในอีกสามชั่วโมงต่อมา จึงได้ทำการกระตุ้นอีกครั้งดังภาพที่ 4.17(ง) โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 99 อีกครั้ง จากผลการทดลองนี้ทำให้เห็นว่าเราสามารถทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพด้วยวิธีการข้างต้น ซึ่งผลการทดลองนี้สามารถอธิบายได้จากผลเอฟที่ไออาร์ดังภาพที่ 4.7 โดยจะเห็นว่าพีคของไบคาร์บอนเตลดลงอย่างชัดเจนหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผ่านการกระตุ้น



**ภาพที่ 4.21** ความว่องไวตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> ก่อนและหลังผ่านการกระตุ้น (—) Conversion(%) (---) Selectivity(%), (ก) สารป้อนเข้ามีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% ในแก๊สขาเข้า ทดลองที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส (ข) ภาวะอุดมคติก่อนการกระตุ้น ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ค) ภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้นครั้งที่ 1 ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ง) ภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้นครั้งที่ 2 ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

#### 4.2.7 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(7:3)\text{-MnO}_2$  ตัวรองรับแมงกานีส ออกไซด์ไม่ถูก Aging และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ ออกซิเจน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำการศึกษากวาระที่แตกต่างกันของสารป้อนเข้า 4 กวาระ คือ กวาระในอุดมคติ กวาระที่มีการเติมไอน้ำร้อยละ 10 กวาระที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 และ กวาระที่มีการเติมทั้งน้ำร้อยละ 10 และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตร ซึ่งแต่ละกวาระทำการศึกษากวาระเป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง โดยผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.22 (ก) (ข) (ค) และ (ง) ตามลำดับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกวาระ อุดมคติ กวาระที่มีการเติมน้ำร้อยละ 10 และ กวาระที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตร ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 99 ขึ้นไปและค่อนข้างคงที่ไม่เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแตกต่างจากกวาระที่มีทั้งน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงเหลือร้อยละ 96 จึงได้ทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งผลการทดลองเป็นดังภาพที่ 4.22(จ) ซึ่งพบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กลับมาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 98



ภาพที่ 4.22 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{AuCuO}(7:3)\text{-MnO}_2$  (—) Conversion(%) (----) Selectivity(%), (ก) กวาระอุดมคติ ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ข) มีไอน้ำ 10% ในแก๊สขาเข้า ทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (ค) มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% ในแก๊สขาเข้า ทดลองที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส (ง) มีทั้งไอน้ำ 10% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18% ในแก๊สขาเข้า ทดลองที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส (จ) มีทั้งไอน้ำ 10% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 18%(หลังผ่านการกระตุ้น) ทดลองที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาศึกษาในแต่  
ละภาวะ ค่อนข้างมีความเสถียรในช่วงเวลาของการทดสอบและสามารถให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊ส  
คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ค่อนข้างสูง ซึ่งถือว่าเป็นผลที่ค่อนข้างดีหากจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปประยุกต์  
ในการใช้งานจริงต่อไป

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO-MnO}_2$  ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ระยะเวลาในการ Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของทองต่อทองแดง และผลขององค์ประกอบสารป้อนเข้าที่แตกต่างกันต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที พบว่าตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 193.7 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อเติมตัวว่องไว ไม่ว่าจะเป็ ทอง ทองแดง หรือ โลหะผสมทอง-ทองแดง จะพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะมีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-MnO}_2$  ให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด ประมาณ 285.2 ตารางเมตรต่อกรัม มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  (ที่ไม่มี Aging ตัวรองรับและเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) และ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au-MnO}_2$  ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 270.2 และ 234.8 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว  $\text{Au-MnO}_2$  และ  $\text{CuO-MnO}_2$  ในทุกช่วงอุณหภูมิ โดยสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 150 ถึง 210 องศาเซลเซียส เนื่องจากทองแดง ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีการกระจายตัวที่ดีและสามารถยับยั้งการรวมตัวกันของอนุภาคทอง ซึ่งจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์ดีพบว่าขนาดอนุภาคทองในตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  มีขนาดเล็กที่สุด(ที่ไม่มี Aging ตัวรองรับและเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ประมาณ 13.6 นาโนเมตร สำหรับผลของภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO(1:1)-MnO}_2$  ที่ไม่มี Aging ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ และเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสมีความว่องไวมากที่สุด ซึ่งจาก

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ที่ไม่ทำการ Aging ตัวรองรับมีการกระจายตัวของโลหะว่องไวที่ดีกว่าและไม่มีกำบังตัวกัน เป็นกลุ่มก้อนเหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO(1:1)/MnO<sub>2</sub> ที่มีการ Aging ตัวรองรับที่ 75 นาที ส่วนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะทำให้ขนาดอนุภาคของเล็กที่สุด และมีการกระจายตัวที่ตีบนตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ เมื่อทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของทอง: ทองแดง ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม AuCuO-MnO<sub>2</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่อัตราส่วน ทอง:ทองแดง ที่ 7:3 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด สามารถให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 130 ถึง 210 องศาเซลเซียส และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาร้อยละ 63 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่อัตราส่วน ทอง:ทองแดง ที่ 7:3 มาศึกษาผลขององค์ประกอบสารป้อนเข้าที่แตกต่างกัน ซึ่งพบว่าการมีสารป้อนเข้ามีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 99 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ส่วนกรณีที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 และมีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตรให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ซึ่งการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิสำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเกิดจากการมีไอน้ำและสารประกอบกลุ่มคาร์บอนเนตปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระตุ้นโดยผ่านแก๊สออกซิเจนแบบ In situ ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตรสมมูลด้วยแก๊สฮีเลียม โดยปรับอุณหภูมิ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกปรับอุณหภูมิที่ 150 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการกระตุ้น 1 ชั่วโมง และขั้นตอนที่สองปรับอุณหภูมิเพิ่มเป็น 250 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการกระตุ้น 2 ชั่วโมง ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้ดีอีกครั้ง โดยให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 97 สำหรับก่อนการกระตุ้น เป็นร้อยละ 99 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จากผลเอพทีไออาร์พบว่า การเพิ่มขึ้นของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์หลังการกระตุ้นเกิดจากสารประกอบไบคาร์บอนเนตบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกำจัดออกไป ผลของความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความเสถียรภายใต้การใช้งานในภาวะอุดมคติ มีไอน้ำร้อยละ 10 มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 และมีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 18 โดยปริมาตรในสารป้อนเข้า ซึ่งแต่ละภาวะทำการทดลองเป็นเวลา 12 ชั่วโมง



## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม  $\text{AuCuO}(7:3)\text{-MnO}_2$  สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิ 130 ถึง 210 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่กว้าง จึงสามารถประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความเสถียรภายใต้ภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

## รายการอ้างอิง

- [1] Frano Barbir. PEM Fuel Cell : Theory and Practice. USA : Elsevier Academic Press, 2005.
- [2] กระทรวงพลังงาน. รู้เพื่อเรื่องพลังงาน [online]. Available from: <http://www.energy.go.th/th/knowledgeDetail.asp?id=36> [20 พฤษภาคม 2549].
- [3] กระทรวงพลังงาน. ไฮโดรเจน เชื้อเพลิงแห่งอนาคต. Energy plus 2(เมษายน-มิถุนายน): 24-27.
- [4] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547. ย้ายไปภาคผนวกแล้ว
- [5] Padilla, R., Benito, M., Ramos, R., Serrano-Lotina, A.M., and Bertrand, L.D., Platinum supported catalysts for carbon monoxide preferential oxidation, Journal of Power Sources 192 (2009) : 114-119.
- [6] Valdes-Solis, T., Lopez, I., and Marban, G. Copper manganite as a catalyst for the PROX reaction. Deactivation studies. Hydrogen Energy 35 (2010) 1879-1887.
- [7] Liu, X., Wang, A., Zhang, T., Su, D.S., and Mou, C.Y. AuCu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation : Effects of Au/Cu ratios. Catalysis Today 160 (2011): 103-108.
- [8] Chang, L.H., Sasirekha, N., Rajesh, B., and Chen, Y.W. CO oxidation on ceria- and manganese oxide-supported gold catalysts. Separation and Purification Technology 58 (2007): 211-218.
- [9] Wang, L.C., Huang, X.S., Liu, Q., Liu, Y.M., Cao, Y., He, H.Y., Fan, K.N., and Zhuang, J.H. Gold nanoparticles deposite on manganese(III) oxide as novel efficient catalyst for low temperature CO oxidation. Journal of Catalysis 259 (2008): 66-74.
- [10] Luengnaruemitchai, A., Kim Thoa, D.T., Osuwan, S. Erdogan Gulari. A comparative study of Au/MnO<sub>x</sub> and Au/FeO<sub>x</sub> catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream. International Journal of Hydrogen

Energy 30 (2005): 981-987.

- [11] Mozer, T.S., Dziuba, D.A., Vieira, C.T.P., and Passos, F.B. The effect of copper on the selective carbonmonoxide oxidation over alumina supported gold catalyst. Journal of Power Sources 187 (2009): 209-215.
- [12] Fonseca, J.D.S.L., Ferreira, H.S., Bion, N., Pirault-Roy, L., Rangel, M.C., Duprez, D., and Epron, F. Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction. Catalysis Today 180 (2012): 34-41.
- [13] Njagi, E.C., Genuino, H., King'ondou, C.K., Chen, C.H., Horvath, D., and Suib, S.L. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich feeds over mesoporous copper manganese oxides synthesized by a redox method. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011): 6768-6779.
- [14] Sridevi, V., Malathi, S., and Devi C.S. Synthesis and Characterization of Polyaniline/Gold Nanocomposites. Chemical Sciences Journal 2001: CSJ-26.
- [15] Hua, J., Wei, K., Zheng, Q., and Lin, X. Influence of calcination temperature on the structure and catalytic performance of Au/iron oxide catalyst for water-gas shift reaction. Applied Catalysis A: General 259 (2004): 121-130.
- [16] Hodge, N.A., Kiely, C.J., Whyman, R., Siddiqui, M.R.H., Hutchings, G.J., Pankhurst, Q.A., Wagner, F.E., Rajaram, R.R., and Golunski, S.E. Microstructure comparison of calcined and uncalcined gold/iron-oxide catalyst for low-temperature CO oxidation. Catalysis Today 72 (2002): 133-144.
- [17] Wolf, A., and Schuth, F. A Systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalyst. Applied Catalysis A 226 (2002): 1-13.
- [18] Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T. Ichikawa, S., and Haruta, M. Au/TiO<sub>2</sub> Nanosized Sample: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the effect of Calcination Temperature on the CO oxidation. Journal of Catalysis 202 (2001): 256-267.

- [19] Lopez, N., Norskov, J.K., Janssens, T.V.W., Carlsson, A., Puig-Molina, A., Clausen, B.S., and Grunwaldt, J.-D. The adhesion and shape of nanosized Au particles in a Au/TiO<sub>2</sub> catalyst. Journal of Catalysis 225(2004): 86-94.
- [20] Spivey, J.J. Catalysis. The Royal Society of Chemistry. 15 (2000): 49-50.
- [21] Gamara, D., and Martinez-Arias, A. Preferential oxidation of CO in rich H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub>: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Journal of Catalysis 263 (2009): 189-195.
- [22] Saqer, S.M., Kondarides, D.I., and Verykios, X.E. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxide supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Applied Catalysis B: Environmental 103 (2011): 275-286.
- [23] Gutierrez-Ortiz, J.I., Rivas, B.D., Lopez-Fonseca, R., Martin, S., and Gonzalez-Velasco, J.R. Structure of Mn-Zr mixed oxide catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons. Chemosphere 68 (2007): 1004-1012.
- [24] Solsona, B., Garcia, T., Agouram, S., Hutchings, G.J., and Taylor, S.H. The effect of gold addition on the catalytic performance of copper manganese oxide catalyst for the total oxidation of propane. Applied Catalysis B: Environmental 101 (2011): 388-396.
- [25] ชีระทัศน์ ศักดิ์วีระวรรณ. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียโดยการพอกพูนกับการตกตะกอนสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [26] Wu, Z., Zhu, H., Qin, Z, Wang, H., Ding, J., Huang, L., and Wang, J. CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream over a CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst with high H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> tolerance. Fuel (2010) In press.
- [27] Ke-duan, Z., Quan-sheng, L., Ya-gang, Z., Shuang, H., and Run-xia, H. Effect of precipitator on texture and activity of copper-manganese mixed oxide catalyst for the water gas shift reaction. Journal of Fuel Chemistry and Technology 38 (2010): 445-451.

- [28] Brock, S.L., Duan, N., Tian, Z.R., Giraldo, O., Zhou, H., and Suib, S.L. A Review of Porous Manganese Oxide Material. Chem. Mater 10 (1998): 2619-2628.
- [29] Kandoi, S., Gokhale, A.A., Grabow, L.C., Dumesic, J.A., and Mavrikakis, M. Why Au and Cu are more selective than Pt for preferential oxidation of CO at low temperature. Catalysis Letters 93 (2004): 93-100.
- [30] Costello, C.K., Kung, M.C., Oh, H.-S, Wang, Y., and Kung, H.H. Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Applied Catalysis A: General 232 (2002): 159-168.
- [31] Cao, H., and Suib, S.L. Highly Efficient Heterogeneous Photooxidation of 2-Propanol to Acetone with Amorphous Manganese Oxide Catalysts. Journal of the American Chemical Society 116 (1994): 5334-5342.
- [32] แม้น อมรสิทธิ์ อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพมหานคร : กรุงเทพฯชนพิมพ์, 2539.

ภาคผนวก

### ภาคผนวก ก

ก. 1 การคำนวณปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ออกซาลิกแอซิด ทองคลอไรด์ และ คอปเปอร์ไนเตรท ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% AuCuO(1:1)-MnO<sub>2</sub> ปริมาณ 1 กรัม ประกอบด้วย

ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์ 0.95 กรัม โลหะผสม AuCu 0.05 กรัม

มวลโมเลกุล Au = 196.967 กรัม/โมล

มวลโมเลกุล Cu = 63.546 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของ MnO<sub>2</sub> = 86.938 กรัม/โมล

อัตราส่วนโดยโมลของ Au:Cu = 1:1

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักรวม AuCu ที่อัตราส่วน 1:1} &= (1 \text{ โมล} \cdot 196.967 \text{ กรัม/โมล}) + (1 \text{ โมล} \cdot 63.546 \text{ กรัม/โมล}) \\ &= 260.513 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของ Au ในโลหะผสม 0.05 กรัม} &= (196.967 \cdot 0.05) / 260.513 \\ &= 0.0378 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ Au} &= 0.0378 \text{ กรัม} / (196.967 \text{ กรัม/โมล}) \\ &= 1.919 \cdot 10^{-4} \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของ Cu ในโลหะผสม 0.05 กรัม} &= (63.546 \cdot 0.05) / 260.513 \\ &= 0.0122 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ Cu} &= 0.0122 \text{ กรัม} / (63.546 \text{ กรัม/โมล}) \\ &= 1.919 \cdot 10^{-4} \text{ โมล} \end{aligned}$$

จาก ปริมาตร = โมล/ความเข้มข้น

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของสารละลายทองคลอไรด์ (ความเข้มข้น 0.0633 โมลต่อลิตร)} &= (1.919 \cdot 10^{-4} \text{ โมล}) / (0.0633 \text{ โมล/ลิตร}) \\ &= \underline{3.031 \text{ มิลลิเมตร}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท (ความเข้มข้น 0.0633 โมลต่อลิตร)} &= (1.919 \cdot 10^{-4} \text{ โมล}) / (0.1 \text{ โมล/ลิตร}) \\ &= \underline{1.92 \text{ มิลลิเมตร}} \end{aligned}$$

ปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (ต้องการแมงกานีสออกไซด์ 0.95 กรัม)

$$\text{โมลของ MnO}_2 = (0.95 \text{ กรัม}) / (86.938 \text{ กรัม/โมล})$$

$$\begin{aligned}
 &= 0.011 \text{ โมล} \\
 \text{น้ำหนักของ Mn ใน MnO}_2 &= (0.01 \text{ โมล Mn}) / (54.938 \text{ กรัม/1 โมล Mn}) \\
 &= 0.604 \\
 \text{น้ำหนักของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต} &= (2.8765^{\text{a}}) * 0.604 \\
 &= \underline{1.737 \text{ กรัม}} \\
 \text{น้ำหนักของออกซาลิกแอซิด} &= (1.99^{\text{a}}) * 1.737 \\
 &= \underline{3.456 \text{ กรัม}}
 \end{aligned}$$

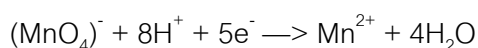
<sup>a</sup> สัดส่วนโดยน้ำหนักของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และออกซาลิกแอซิด ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[32]</sup>

ปฏิกิริยาระหว่างโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และออกซาลิกแอซิดในการสังเคราะห์ตัวรองรับแมงกานีสออกไซด์

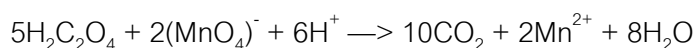
โดยปฏิกิริยาแรกเป็นการออกซิไดซ์ออกซาลิกแอซิดเพื่อให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการ



หลังจากนั้นเปอร์แมงกาเนตไอออนจะถูกรีดิวซ์เป็น Mn(II) ดังสมการ



ปฏิกิริยารวมคือ



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) จำเป็นจะต้องมีสารที่ทำหน้าที่ในการออกซิไดซ์ และรีดิวซ์ โดยสารออกซิไดซ์จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนในขณะที่สารรีดิวซ์จะเป็นตัวให้อิเล็กตรอน ซึ่งในปฏิกิริยานี้ออกซาลิกแอซิดทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนแก่เปอร์แมงกาเนตไอออน สารเคมีอื่น ๆ ที่สามารถให้อิเล็กตรอนและใช้แทนออกซาลิกแอซิด ได้แก่  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



ตารางที่ ก. 1 แสดงปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ออกซาลิกแอซิด ทองคอลลอยด์ และ คอปเปอร์ไนเตรท ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	สารที่ใช้			
		โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต(กรัม)	ออกซาลิกแอซิด (กรัม)	ทองคอลลอยด์ (มิลลิลิตร)	คอปเปอร์ไนเตรท (มิลลิลิตร)
CuO-MnO <sub>2</sub>	1.5	2.588	5.15	-	11.8
Au-MnO <sub>2</sub>	1.5	2.588	5.15	6.02	-
AuCuO-MnO <sub>2</sub> (Au:Cu 9:1)	0.7	1.208	2.404	2.711	0.189
AuCuO-MnO <sub>2</sub> (Au:Cu 7:3)	0.7	1.208	2.404	2.46	0.668
AuCuO-MnO <sub>2</sub> (Au:Cu 1:1)	1.0	1.737	3.456	3.031	1.92
AuCuO-MnO <sub>2</sub> (Au:Cu 3:7)	0.7	1.208	2.404	1.604	2.36
AuCuO-MnO <sub>2</sub> (Au:Cu 1:9)	0.7	1.208	2.404	0.719	4.09

## ภาคผนวก ข

### เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[4]</sup>

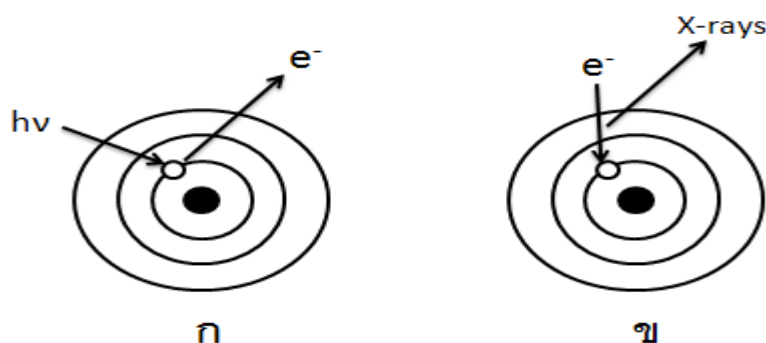
#### ข. 1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้เทคนิคบีอีที (BET)

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้วางองค์ประกอบกัมมันต์ (ส่วนว่องไว) จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาคัดชั้นของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือเทคนิคบีอีที (BET) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ

#### ข. 2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)

##### ข. 2. 1 การเกิดรังสีเอกซ์

เมื่อยิงอนุภาคพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอน หรือรังสีเอกซ์ประจุมุมมิไปกระทบกับอนุภาคที่เป็นเป้าทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงในของอะตอมอนุภาคที่เป็นเป้าหลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น (ภาพที่ ข. 1 ก) ที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง อยู่อย่างรวดเร็ว แต่การที่จะต้องเข้ามาแทนที่ก็ต้องคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของความร้อนและรังสีเอกซ์ (ภาพที่ ข. 1 ข)



ภาพที่ ข. 1 การเกิดรังสีเอกซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนใน ชั้นของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมคายรังสีเอกซ์ออกมา<sup>[4]</sup>

## ข. 2. 2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-crystal X-Ray Diffraction)

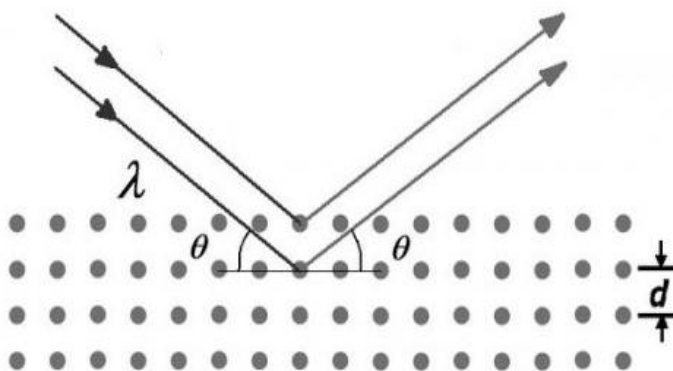
### 1) Powder X-Ray Diffraction

สามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอกซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิฤภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่าเป็นผลึก หรืออสัณฐาน เทคนิค Powder X-Ray Diffraction นี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยารวพันธ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิฤภาคของวัสดุได้

### 2) Single- crystal X-Ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography

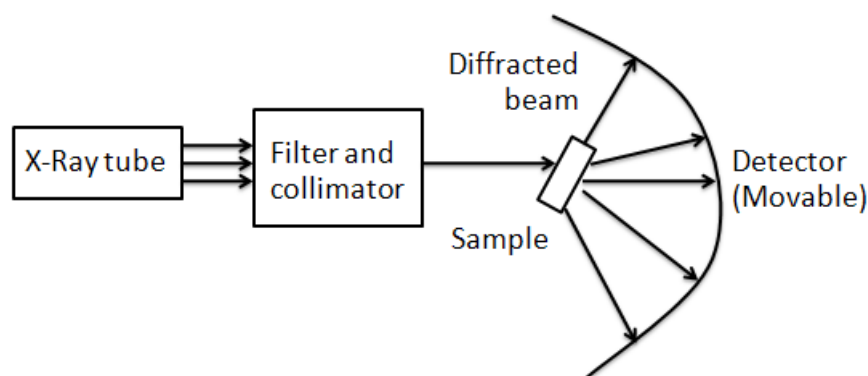
สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวกันของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยารวพันธ์นั้น ตัวเร่งจะไม่เป็นผลึกเดี่ยว จึงไม่กล่าวถึงในรายละเอียดของเทคนิคนี้

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ทำให้รังสีเอกซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังภาพที่ ข. 2



ภาพที่ ข. 2 ปรัชญาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี<sup>[4]</sup>

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม  $\theta$  กับผิวหน้าของของแข็งซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (In phase) จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน (Out of phase) รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูด (Amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่า หรือไม่เห็นอะไรเลยหากเกิดการหักล้างแบบสมบูรณ์ แผนภาพเครื่องมือ Powder X-Ray Diffractometer แสดงไว้ในภาพที่ ข. 3 รายละเอียดและส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้



ภาพที่ ข. 3 แสดงองค์ประกอบของเครื่องมือ Powder X-Ray Diffractometer<sup>[4]</sup>

#### ก. แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-Ray tube)

สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือ หลอดรังสีเอกซ์หรือหลอดคูลิดจ์ (Coolidge tube) ซึ่งภายในบรรจุแคโทด เป็นขดลวดให้ความร้อน แอโนดคือโลหะที่เป็นเป้า ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี กล่าวคือ มีสภาพการนำความร้อนสูง มีจุดหลอมเหลวสูง เมื่อให้กระแสแก่แคโทดจนมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากแคโทดพุ่งเข้าชนแอโนด ทำให้อิเล็กตรอนวงในของแอโนดหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ และความร้อน

โลหะที่นิยมใช้เป็นแอโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่ หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดี

ข. อุปกรณ์สำหรับเลือกความยาวคลื่น

อาจจะเป็นโมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) หรือแผ่นกรองแสง เป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ ส่วนประกอบอีกอย่างหนึ่งคือตัวทำขนาน (Collimator) ทำหน้าที่บังคับทิศทางของรังสีให้ขนานกันตลอดจนตกกระทบกับตัวอย่าง

ค. ที่ใส่ตัวอย่างและฐานวาง

อาจเป็นพลาสติก หรือโลหะก็ได้ ส่วนฐานวางอาจเป็นแท่งที่ไม่เคลื่อนที่ หรือเป็นแท่งที่สามารถหมุนได้

ง. ตัวตรวจวัดรังสี

ตัวตรวจวัดรังสีจะเคลื่อนที่ได้ และสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้

### ข. 3 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี<sup>[32]</sup>

เป็นเทคนิคที่ใช้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนเข้าไปเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนของภาวะการสั่นของพันธะในโมเลกุล จากภาวะพื้นไปสู่การสั่นที่ภาวะกระตุ้น เนื่องจากสารอินทรีย์แต่ละชนิดประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน ดังนั้นการดูดกลืนพลังงานเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนภาวะการสั่นจึงแตกต่างกันตามไปด้วย

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วง IR มีความยาวคลื่นประมาณ  $0.5 - 10^3$  ไมโครเมตร ( $\mu = 10^{-6}$  หรือ  $5 \times 10^{-5} - 10^{-1}$  เซนติเมตร หน่วยความถี่ในรูปคลื่นเป็น  $2 \times 10^4 - 10$  เซนติเมตร<sup>-1</sup> รังสี IR แบ่งเป็น 3 ช่วง คือ

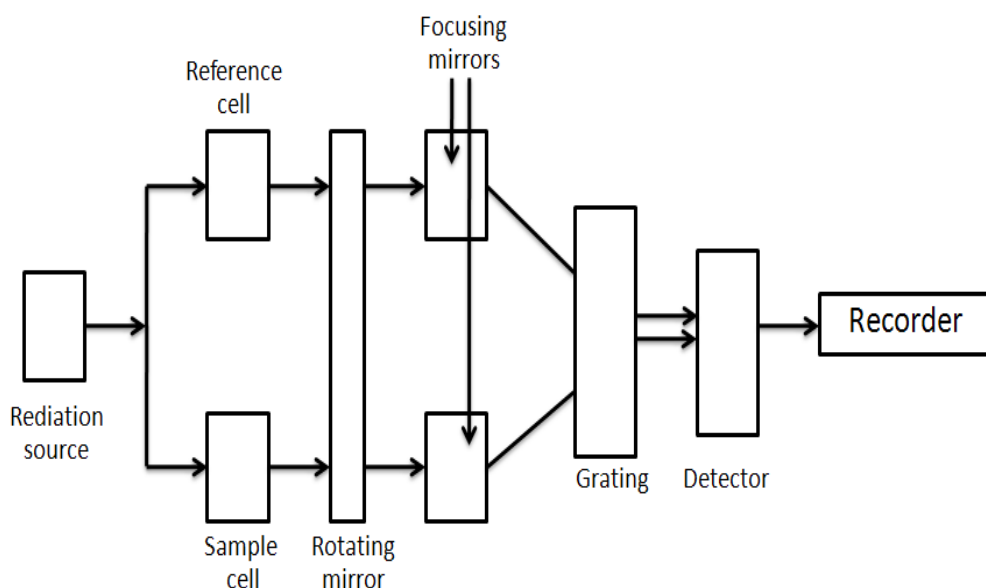
IR ใกล้ (near infrared) ความยาวคลื่น 0.5 - 2.5 ไมโครเมตร เป็นช่วงที่เกิดโอเวอร์โทน (overtone region)

IR กลาง (middle infrared) ความยาวคลื่น 2.5 - 50 ไมโครเมตร เป็นช่วงที่เกี่ยวข้องกับการสั่นแบบพื้นฐาน แบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ 2.5 - 7.4 ไมโครเมตร เรียกว่า ช่วงหมู่ความถี่ (group frequency) เกิดจากหมู่ฟังก์ชันดูดกลืนพลังงานและ ช่วง 7.4 - 50 ไมโครเมตร เรียกว่า ช่วงลายนิ้วมือ (fingerprint)

IR ไกล (far infrared) ความยาวคลื่น 50 -  $10^3$  ไมโครเมตร เป็นช่วงที่เกิดการหมุนภายในโมเลกุล (pure rotational region)

### ข. 3.1 ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

เครื่อง IR สเปกโทรมิเตอร์มีส่วนประกอบที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับ รุ่นที่ผลิต และชนิดของเครื่อง ทั้งนี้ขึ้นกับจุดประสงค์การใช้งานว่าต้องการใช้เครื่อง IR สเปกโทรมิเตอร์ในการวิเคราะห์หรือหาปริมาณสารใด แต่โดยทั่วไปเครื่อง IR สเปกโทรมิเตอร์ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 5 ส่วน คือแหล่งกำเนิดรังสี เซลล์ใส่สาร ส่วนทำแสงเอกรงค์ อุปกรณ์ที่ใช้วัด และส่วนบันทึกผล ดังแสดงในภาพที่ ข. 4



ภาพที่ ข. 4 แผนภาพ IR สเปกโทรมิเตอร์<sup>[32]</sup>

#### ก. แหล่งกำเนิดรังสี

รังสี IR เกิดจากการเผาแหล่งกำเนิดรังสีให้มีความร้อนถึง 1,000 – 1,800 องศาเซลเซียส จึงจะให้รังสี IR ที่ต่อเนื่องออกมา รังสีที่ให้ออกมามีความเข้มสูงสุดที่ความถี่ 5000 – 5500 เซนติเมตร<sup>-1</sup> หรือความยาวคลื่น 1.8 – 2.0 ไมโครเมตร รังสี IR ที่เกิดขึ้นถูกแยกออกเป็น 2 ทาง ทางแรกผ่านเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิง ส่วนทางที่สองผ่านเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง

## ข. อุปกรณ์ในทางเดินแสง

สารที่ใช้ทำอุปกรณ์ในทางเดินแสง เช่น เซลล์ เลนส์ หน้าต่าง และปริซึม ต้องไม่ดูดกลืนรังสีในช่วง IR ความหนาของเซลล์คิดจากระยะห่างระหว่างแผ่นเซลล์ 2 แผ่นที่ทำหน้าที่เป็นหน้าต่าง (window) ของเซลล์

## ค. ส่วนทำแสงเอกรงค์

ส่วนทำแสงเอกรงค์ทำหน้าที่เลือกความยาวคลื่นรังสี IR ให้ผ่านเข้าอุปกรณ์ที่ใช้วัด อุปกรณ์ทำแสงเอกรงค์ที่นิยมใช้ คือ ปริซึม และเกรตติง ปริซึมทำจาก NaCl, KBr, หรือ CsI ส่วนเกรตติงที่นิยมใช้เป็นเกรตติงสะท้อนแสงทำจากแผ่นแก้วหรือวัสดุโปร่งใสที่ขีดผิวหน้าให้เป็นร่อง หรือแผ่นแก้วที่เคลือบด้วยแผ่นฟิล์มโลหะหรือโลหะที่ขีดเงาแล้วขีดให้เป็นร่อง ในปัจจุบันนิยมใช้เกรตติงมากกว่าปริซึมเพราะเกรตติงแยกสเปกตรัมออกจากกันได้มากกว่า นอกจากนี้การเปลี่ยนอุณหภูมิมีผลต่อการทำงานของเกรตติงน้อยกว่าปริซึม

## ง. อุปกรณ์วัดรังสี

ลำรังสีเอกรงค์ที่ผ่านสารแล้วจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดรังสี ภายในอุปกรณ์วัดรังสีมีส่วนที่เปลี่ยนรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า แล้วเข้าสู่ส่วนขยาย หลังจากนั้นจึงส่งต่อไปยังส่วนบันทึกผล

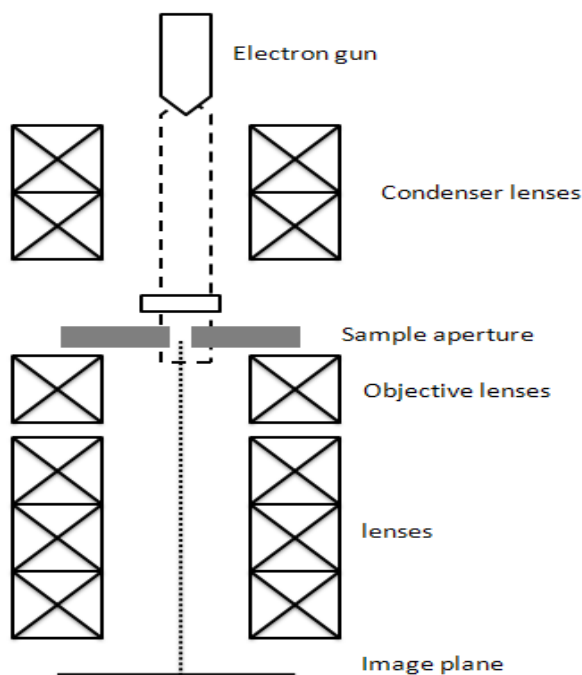
## จ. ส่วนบันทึกผล

สัญญาณจะถูกบันทึกในรูปของกราฟ ระหว่างความยาวคลื่นหรือความถี่ของรังสี IR ก่อนผ่านสาร กับ %T หรือค่าแอมพลิจูดเบนซ์ สัญญาณที่ได้จะปรากฏเป็นแถบสเปกตรัม ไม่เป็นเส้นสเปกตรัม เนื่องจากในแต่ละระดับพลังงานการหมุนหลายระดับมีค่าใกล้เคียงกัน จึงดูดกลืนรังสี IR ที่ความถี่ใกล้เคียงกัน ทำให้เกิดเป็นแถบสเปกตรัมลักษณะไม่เป็นเส้น

## ข. 4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)<sup>[4]</sup>

หลักการการทำงานของ TEM จะเหมือนกล้องจุลทรรศน์ทั่วไป เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและแม่เหล็กไฟฟ้าแทนเลนส์ ภาพที่ ข. 5 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) การทำงานของเครื่องมือ เริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง (Condensor lenses) กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกันเข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มของแสงที่ผ่านออกมา จะขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่าน

ออกมาทำให้เกิดภาพฉาย (Projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron Optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่าภาพสนามสว่าง (Bright field image) ส่วนภาพสนามมืด (Dark field image) จะได้จากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ Transmission Electron Microscopy (TEM) และ Scanning Electron Microscopy (SEM)



ภาพที่ ข. 5 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน หรือ TEM<sup>[4]</sup>

ภาวะการทำงานของ TEM ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100 – 200 keV ความเป็นสุญญากาศ  $10^{-6}$  bar และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ  $3 \times 10^5$  ถึง  $10^6$  เท่า

ลักษณะความเปรียบต่างหรือคอนทราสต์ (Contrast) ของภาพ TEM เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาโดยจะมีผลจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่างรวมถึงการเลี้ยวเบนและการเกิดแทรกสอดด้วย



## ข. 5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

ภาพที่ ข. 6 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เครื่องมือมีส่วนประกอบอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

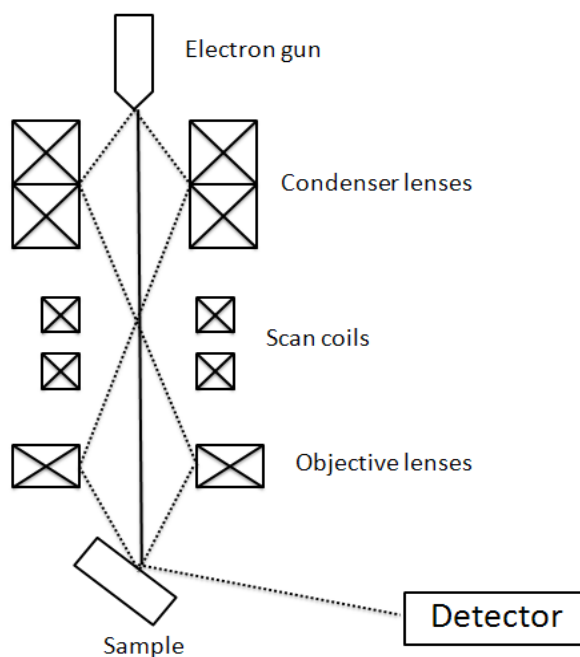
ก. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสเตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดคืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

ข. เลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

ค. ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างที่เป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้า

ง. เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายและความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาของเส้นตรงแม่เหล็ก

การทำงานของ SEM เริ่มจากผ่านลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีขนาดแคบไปบนผิวหน้าตัวอย่างแล้ววัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิหรืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับเทียบกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ตำแหน่งของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนแทรสต์ กล่าวคือ ส่วนของผิวหน้าที่หันไปทางตัวตรวจวัด อิเล็กตรอนทุติยภูมิที่ออกมาจากส่วนของผิวหน้ามักจะมีพลังงานต่ำ (ประมาณ 5 – 50 eV) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับจากส่วนที่ลึกจากผิวหน้าจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะผิวหน้าของตัวอย่าง เนื่องจากธาตุหนักจะทำให้เกิดการกระเจิงได้ดีกว่า จึงปรากฏเป็นภาพที่สว่างกว่า

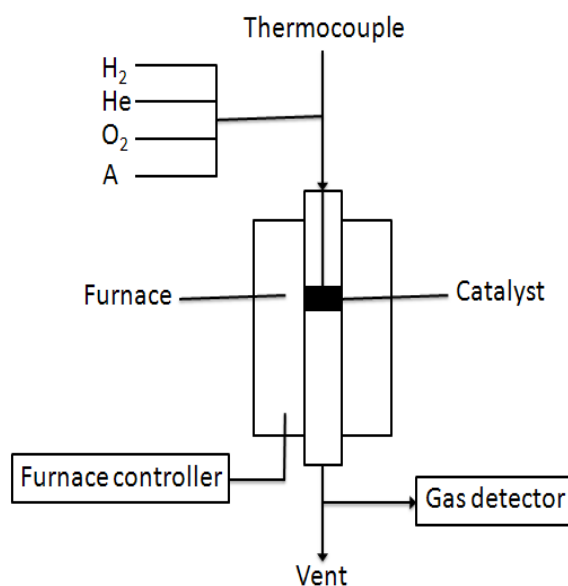


ภาพที่ ข. 6 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)<sup>[4]</sup>

### ข. 6 เทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Techniques)

หลักการของเทคนิคนี้คือวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยเทคนิคนี้สามารถประยุกต์ใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับและนัลึกเดี่ยว

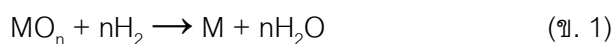
องค์ประกอบของเครื่องมือสำหรับเทคนิคนี้แสดงไว้ในภาพที่ ข. 7 โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษาเช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน แก๊ส A ซึ่งเป็นแก๊สใดๆที่ต้องการศึกษา โดยแก๊สเหล่านี้จะถูกเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม อาร์กอน หรือไนโตรเจน การไหลของแก๊สจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหล ก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในเตาให้ความร้อนซึ่งต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิ การเพิ่มของอุณหภูมิส่วนใหญ่จะเพิ่มขึ้นในลักษณะเส้นตรงด้วยอัตราประมาณ 0.1 ถึง 20 องศาเซลเซียส/นาที ตัวตรวจจับแก๊สอาจเป็น เครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector หรือ TCD) หรืออาจเป็นเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี หรือเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจน หรือออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือแก๊สที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิ หรือเวลา



ภาพที่ ข. 7 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม<sup>[4]</sup>

### ข. 6. 1 เทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (TPR)

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมกันหรือซินเทอริง หรืออาจจะไม่เกิดในภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์  $MO_n$  เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังสมการที่ ข. 1



กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนั้น ขั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะ แล้วอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกซับบนผิวหน้าจะเป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้น อัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นอยู่กับความเร็วของการดูดซับไฮโดรเจน และความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เกิดขึ้น

## ภาคผนวก ค

### ค. 1 การคำนวณในการทดสอบความม่วงไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\text{ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์} = \left\{ \left( [\text{CO}]_{\text{ขาเข้า}} - [\text{CO}]_{\text{ขาออก}} \right) / [\text{CO}]_{\text{ขาเข้า}} \right\} * 100 \quad (\text{ค. 1})$$

$$\text{ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา} = \left\{ \left( [\text{CO}]_{\text{ขาเข้า}} - [\text{CO}]_{\text{ขาออก}} \right) / 2 * \left( [\text{O}_2]_{\text{ขาเข้า}} - [\text{O}_2]_{\text{ขาออก}} \right) \right\} * 100 \quad (\text{ค. 2})$$

$[\text{CO}]_{\text{ขาเข้า}}$  = ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสมตั้งต้นหรือขาเข้า

$[\text{CO}]_{\text{ขาออก}}$  = ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์หรือขาออก

$[\text{O}_2]_{\text{ขาเข้า}}$  = ปริมาณของแก๊สออกซิเจนในแก๊สผสมตั้งต้นหรือขาเข้า

$[\text{O}_2]_{\text{ขาออก}}$  = ปริมาณของแก๊สออกซิเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์หรือขาออก

### ค. 2 การคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา (Scherrer's equation)

$$D_b = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \quad (\text{ค. 3})$$

$D_b$  = ขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (mean crystallite diameter) มีหน่วยเป็น อังสตรอม (Å)

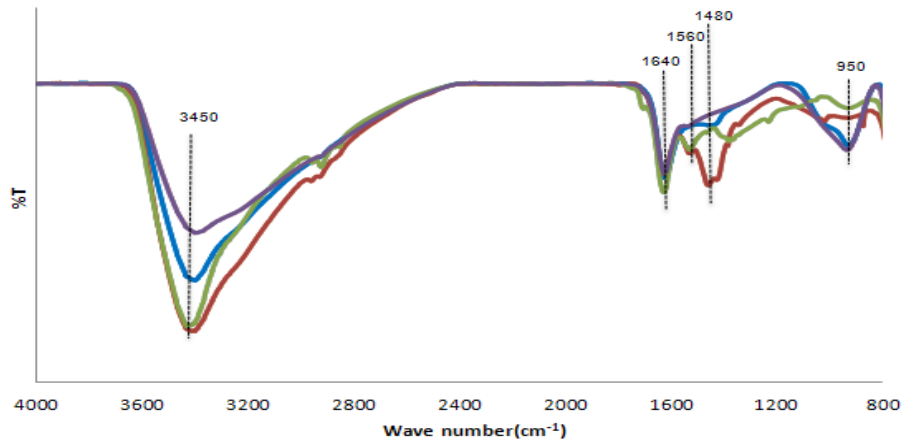
$K$  = ค่าคงที่ของสเคอร์เรอร์ (Scherrer's constant) มีค่าเท่ากับ 0.9

$\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (X-ray wave length) มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม

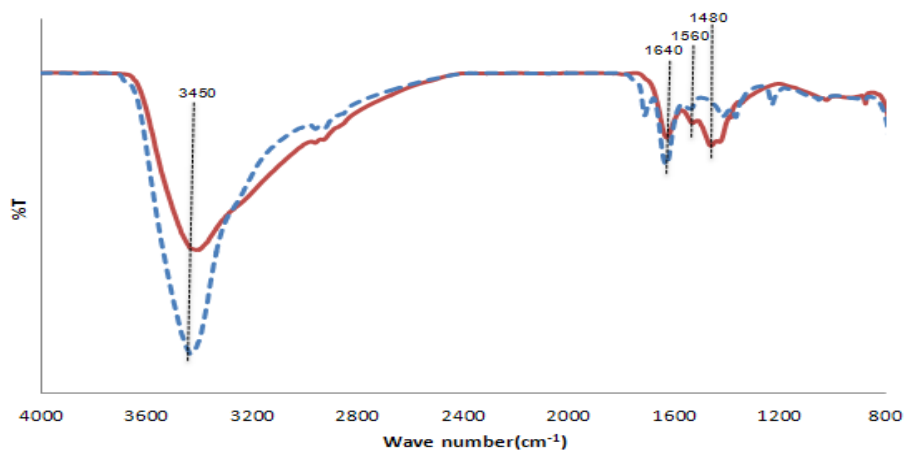
$B_d$  = ความกว้างของพีค (angular width of peak) ในตำแหน่งของ  $2\theta$

$\theta$  = มุมที่ตกกระทบบนผิวผลึก (Bragg's angle of reflection) มีหน่วยเป็น องศา (degree)

### ภาคผนวก ง



ภาพที่ ง. 1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)-MnO<sub>2</sub> ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ภาวะที่แตกต่างกันเป็นเวลา 12 ชั่วโมง : (—) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (—) ภาวะที่มี CO<sub>2</sub> ร้อยละ 18 ในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส (—) ภาวะที่มีไอน้ำร้อยละ 10 ในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (—) ภาวะที่มีทั้ง CO<sub>2</sub> ร้อยละ 18 และไอน้ำร้อยละ 10 ในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส



ภาพที่ ง. 2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO(7:3)/MnO<sub>2</sub> : (—) ผ่านการใช้งานในภาวะที่มี CO<sub>2</sub> ร้อยละ 18 ในสารป้อนเข้า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส (---) ผ่านการกระตุ้นด้วย 5% ออกซิเจนในแก๊สฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในชั่วโมงแรก และ 250 องศาเซลเซียสอีก 2 ชั่วโมงต่อมา

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายทศพร มณีพรหม เกิดเมื่อวันที่ 30 ตุลาคม พ.ศ.2529 จังหวัดยะลา สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์) คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2552