

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียโดยการพอกพูนกับการตกตะกอน
สำหรับออกไซด์ชั้นแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์



นายธีระทัศน์ ศักดิ์วีระวรรณ

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

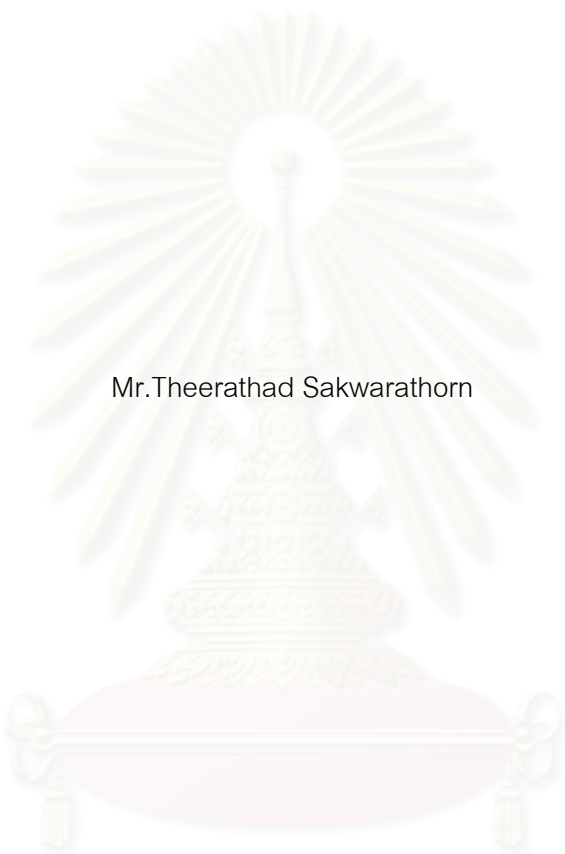
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF Au/CeO₂ CATALYSTS BY DEPOSITION-PRECIPIATION
FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION



Mr.Theerathad Sakwarathorn

สภามหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2008

Copyright of Chulalongkorn University

ธีระทัศน์ ศักดิ์วีระวรรณ: การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียโดยการพอกพูนกับการตกตะกอนสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์. (PREPARATION OF Au/CeO₂ CATALYSTS BY DEPOSITION-PRECIPIATION FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย, 77 หน้า.

แหล่งพลังงานจากไฮโดรเจน ถือเป็นพลังงานทางเลือกที่สามารถประยุกต์ใช้ได้ดีกับเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตพลังงานไฟฟ้า แต่ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงคือการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนเข้าไปกับกระแสไฮโดรเจน ดังนั้นการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอนจึงได้ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ ชนิดเบส และค่าความเป็นกรด-เบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียจะอยู่ในรูปของโลหะทองและทองไอออน ซึ่งตรวจสอผลได้ด้วยเทคนิค TPR FT-Raman และ UV-vis ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 7 และ 9 ต่างมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนต จากผลความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้การเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ และให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยา คือ 51 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการตกตะกอนทองที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 จะให้ความว่องไวในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ที่ 98.5 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดเท่ากับ 54 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 ซึ่งให้อนุภาคของทองขนาดใหญ่ที่สุด จะแสดงความว่องไวในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 96.5 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาอยู่ที่ 53 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ได้ศึกษาถึงองค์ประกอบของแก๊สป้อนพบว่า การลดปริมาณออกซิเจนในแก๊สป้อนจะทำให้การเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แต่การเลือกเกิดของปฏิกิริยาจะมีค่าสูงขึ้น และการมีคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำปะปนในแก๊สป้อนจะทำให้การเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดของปฏิกิริยามีค่าลดลง

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....ธีระทัศน์ ศักดิ์วีระวรรณ.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2552..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5072310823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : GOLD-CERIA CATALYSTS/ CO REMOVAL/ PREFERENTIAL CO
OXIDATION/ DEPOSITION-PRECIPITATION

THEERATHAD SAKWARATHORN : PREPARATION OF Au/CeO₂ CATALYSTS
BY DEPOSITION-PRECIPITATION FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION.

ADVISOR : ASST. PROF. NATTHAYA PONGSTABODEE, Ph.D.,

CO-ADVISOR : ASST. PROF. APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 77 pp.

Source of hydrogen energy is an alternative energy for fuel cell to produce electrical power. Unfortunately, limitation of fuel cell application is deactivation of catalysts when containing carbon monoxide in hydrogen stream. Preferential CO oxidation is a reaction to remove carbon monoxide. Therefore, preferential CO oxidation by Au/CeO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation was investigated in this work. The effects of base-type and pH conditions on catalytic performance were studied. From the experimental results, it was found that form of gold in the catalyst was Au⁰ and Au³⁺ which was detected by TPR, FT-Raman and UV-vis techniques. Size of Au/CeO₂ prepared by NaOH at either pH 7 or 9 was less than the one prepared by Na₂CO₃. From catalysts activity, complete CO oxidation (51% selectivity) was obtained when reaction temperature was kept at 40 °C. When using Au/CeO₂ catalysts prepared by Na₂CO₃ at pH 7, 98.5% CO conversion (54% selectivity) at 40 °C was achieved. Only 96.5% CO conversion (53% selectivity) was received when using Au/CeO₂ catalysts prepared by Na₂CO₃ at pH 9. Furthermore, reducing oxygen in feed stream led to decrease in CO conversion. On the other hand, CO selectivity increases when reducing O₂ in feed stream. When adding CO₂ and H₂O in the feed stream, catalytic performance was decreased.

Department : Chemical Technology.....

Field of Study : Chemical Technology.....

Academic Year : 2008.....

Student's Signature : Theerathad S.

Advisor's Signature : Seyalab

Co-Advisor's Signature :

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาภาณี เหลืองนฤมิตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ และความคิดเห็นต่างๆ ที่ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงอย่างดียิ่ง

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อ.ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ และ ดร.ศิริพงษ์ โรจนลีอชัย ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก่ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการที่วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี และศูนย์เครื่องมือวิจัยคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัย

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค และวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่ให้การสนับสนุนและคำปรึกษาต่างๆ และที่ขาดไม่ได้เลยคือ ขอขอบคุณพี่สุธารวดี มัญยานนท์ ที่ให้ความช่วยเหลือและชี้แนะการทำวิจัยเป็นอย่างดีเลิศ ในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้มอบทุนการศึกษา และสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆ ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แหล่งพลังงานจากไฮโดรเจน.....	5
2.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน.....	7
2.2.1 การรีฟอร์มมิ่ง.....	8
2.2.2 ปฏิริยาซิฟท์ของน้ำ.....	8
2.2.3 ปฏิริยาออกซิเดชัน.....	9
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.3.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธุ์.....	13
2.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.3.3.1 การเตรียมสารตั้งต้นและสารว่องไว.....	15
2.3.3.2 ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18

บทที่	หน้า
2.4 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.4.1 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์แบบโทรมีสทรี (X-ray Fluorescence spectrometry, XRF).....	20
2.4.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	20
2.4.3 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้ N ₂ adsorption/desorption(BET)	21
2.4.4 เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction, TPR)	21
2.4.5 เทคนิคการวิเคราะห์ Raman spectroscopy.....	22
2.4.6 เทคนิคการวิเคราะห์ Infrared spectroscopy.....	23
2.4.7 เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนพลังงานแสง-อัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet- visible spectroscopy, UV-vis)	23
2.4.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	23
2.4.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, SEM)	25
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
3. การทดลอง.....	30
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	30
3.2 สารเคมี.....	30
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนกับการตกตะกอน.....	31
3.3.1 การเตรียมตัวรองรับ.....	31
3.3.2 การไหลดสารว่องไวลงบนตัวรองรับ.....	31
3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.5 ตัวแปรที่ศึกษา.....	32
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	34
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
4.1.1 การหาปริมาณสารว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF.....	34
4.1.2 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	35
4.1.3 การหาพื้นที่ผิวด้วยของตัวเร่งปฏิกิริยาเทคนิค BET.....	36

บทที่	หน้า
4.1.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR.....	37
4.1.5 การวัดผลการสั่นสะเทือนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค FT-Raman...	39
4.1.6 การทดสอบการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค UV-visible light.	40
4.1.7 การหาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM และ TEM.....	45
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.2.1 ผลชนิดเบสที่ใช้ในการตกตะกอนสารว่องไว ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.2.2 ผลค่าความเป็นกรด-เบส ของสารละลายขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
4.2.3 ผลขององค์ประกอบที่แตกต่างกันของแก๊สป้อน.....	56
4.2.4 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	61
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	61
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	63
รายการอ้างอิง.....	64
ภาคผนวก.....	68
ภาคผนวก ก.....	69
ภาคผนวก ข.....	70
ภาคผนวก ค.....	71
ภาคผนวก ง.....	72
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	77

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	องค์ประกอบของแก๊สป้อนที่ศึกษา.....	33
4.1	แสดงปริมาณทองที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย Na_2CO_3 และ NaOH ที่ pH 7 และ pH 9	34
4.2	แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
4.3	แสดงพื้นที่ได้กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับตัวรองรับ.....	39
4.4	แสดงสัดส่วนของไอออนและโลหะทอง ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.5	แสดงขนาดของทองเฉลี่ยกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ซึ่งหาโดยใช้เทคนิค TEM ...	47

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
1.1	การปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก (แสดงในรูปของคาร์บอน) จากยานพาหนะที่ใช้การสันดาปภายในด้วยน้ำมันเบนซินเปรียบเทียบกับยานพาหนะที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นแหล่งของพลังงาน.....	2
1.2	แสดงปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้า.....	3
2.1	พลังงานไฟฟ้าที่ได้จากเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ต่อปริมาตรและต่อน้ำหนัก.....	6
2.2	แผนภาพแสดงกระบวนการทางเชื้อเพลิง (Fuel Processor).....	7
2.3	แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.4	กราฟแสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	12
2.5	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	15
2.6	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก.....	16
2.7	องค์ประกอบของเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดตัวอย่างเป็นผง.....	20
2.8	ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการเปลี่ยนของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	22
2.9	แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	24
2.10	แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	25
3.1	แผนภาพแสดงการเดินทางของแก๊ส (ชุดทดสอบ)	30
4.1	กราฟแสดงชนิดของตัวรองรับที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค XRD.....	36
4.2	กราฟแสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
4.3	กราฟแสดงค่า Raman Shift ของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 200–800 cm^{-1}	40
4.4	กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200–800 นาโนเมตร.....	41
4.5	กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400–800 นาโนเมตร.....	42
4.6	กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200–400 นาโนเมตร.....	42
4.7 ก	กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 เปรียบเทียบกับตัวรองรับซีเรีย.....	43

รูปที่		หน้า
4.7 ข	กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบส ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 เปรียบเทียบกับ ตัวรองรับซีเรีย.....	43
4.7 ค	กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบส ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 เปรียบเทียบกับ ตัวรองรับซีเรีย.....	44
4.7 ง	กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบส ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 เปรียบเทียบกับ ตัวรองรับซีเรีย.....	44
4.8	ภาพแสดงลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิค SEM.....	45
4.9	ภาพแสดงลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิค TEM.....	46
4.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของทงกับสัดส่วนที่เกิดขึ้น.....	47
4.11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (ข) ค่าการเลือกเกิด ของปฏิกิริยา กับการใช้โซเดียมคาร์บอเนตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการ ตกตะกอน ที่เตรียมที่ค่า pH เท่ากับ 7.....	51
4.12	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (ข) ค่าการเลือกเกิด ของปฏิกิริยา กับการใช้โซเดียมคาร์บอเนต กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการ ตกตะกอน ที่เตรียมที่ค่า pH เท่ากับ 9.....	52
4.13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (ข) ค่าการเลือกเกิด ของปฏิกิริยา กับการใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการตกตะกอน ที่เตรียมที่ค่า pH เท่ากับ 7 และ 9.....	54
4.14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (ข) ค่าการเลือกเกิด ของปฏิกิริยา กับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการตกตะกอน ที่เตรียมที่ค่า pH เท่ากับ 7 และ 9.....	55
4.15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (ข) ค่าการเลือกเกิด ของปฏิกิริยา ที่องค์ประกอบของแก๊สป้อนต่างกัน.....	57
4.16	กราฟแสดงเสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ องค์ประกอบของแก๊สป้อน คือ 40% ไฮโดรเจน 1% ออกซิเจน และ 1% คาร์บอนมอนอกไซด์.....	59

รูปที่		หน้า
4.17	กราฟแสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่องค์ประกอบของแก๊สป้อน คือ 40%ไฮโดรเจน 1%ออกซิเจน 1%คาร์บอนมอนอกไซด์ และ 10%คาร์บอนไดออกไซด์.....	60



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

โลกในยุคปัจจุบันมีการพัฒนาทางเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว เพื่อให้ทันกับความต้องการของมนุษย์ และผลสืบเนื่องที่ตามมาคือ การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของปริมาณการใช้พลังงานของมนุษย์ ซึ่งถือเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการดำรงชีวิตอยู่ ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่างๆ เช่น อุณหภูมิที่สูงขึ้นของชั้นบรรยากาศอย่างช้าๆ เนื่องจากปริมาณแก๊สเรือนกระจก ที่มากับการเผาไหม้เชื้อเพลิง หรือการผลิตไฟฟ้าเพื่อตอบสนองความต้องการ โดยกระบวนการผลิตเหล่านี้มีการแปรรูปหลายขั้นตอนทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานในแต่ละขั้นตอนได้ง่าย ฉะนั้นจึงเกิดการตระหนักถึงปัญหาเหล่านี้ การค้นคว้าหาพลังงานทดแทนที่มีความบริสุทธิ์ปราศจากการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก นั่นคือพลังงานจากแก๊สไฮโดรเจน

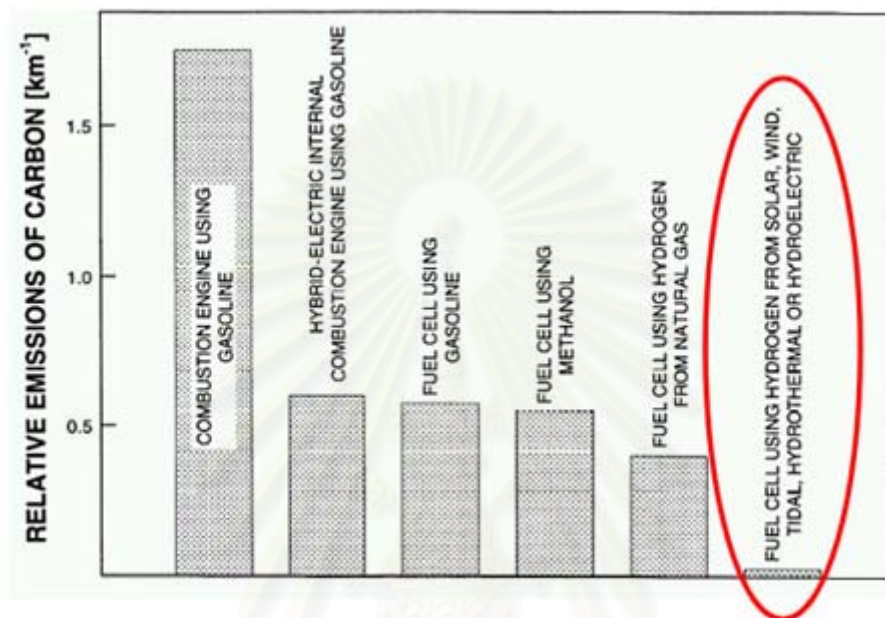
แก๊สไฮโดรเจนถือเป็นเชื้อเพลิงทดแทนในอนาคต เนื่องจากไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อเกิดการเผาไหม้กับแก๊สออกซิเจน โดยจะมีเพียงไอน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ และมีพลังงานเป็นผลพลอยได้ ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่นๆ ที่ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ออกมา ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกส่งผลกระทบต่อตรงต่อทำให้โลกร้อนขึ้นดังที่ได้กล่าวมานอกจากนี้ยังสามารถนำแก๊สไฮโดรเจนไปผลิตกระแสไฟฟ้าโดยป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งขณะนี้ทั่วโลกได้ให้ความสนใจเป็นอย่างมากในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ เนื่องจากประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงกว่าอุปกรณ์ผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆ มาก ดังนั้นพลังงานไฮโดรเจนจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ทดแทนพลังงานดั้งเดิมได้ เนื่องจากคุณสมบัติในด้านต่างๆ ดังนี้

1. แหล่งพลังงานดั้งเดิมก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก ซึ่งแก๊สชนิดนี้ส่งผลกระทบต่อเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศของโลกโดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่เกิดจากการสันดาปของสารประกอบอินทรีย์ เช่น น้ำมัน แต่พลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด ไม่ก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก ดังนั้นจึงไม่ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังแสดงในรูปที่ 1.1

2. การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงดั้งเดิม ไม่ว่าจะมาจากยานพาหนะหรือแหล่งอุตสาหกรรม ก่อให้เกิดกลุ่มควันและฝุ่นละออง แต่พลังงานไฮโดรเจนไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศเหล่านี้

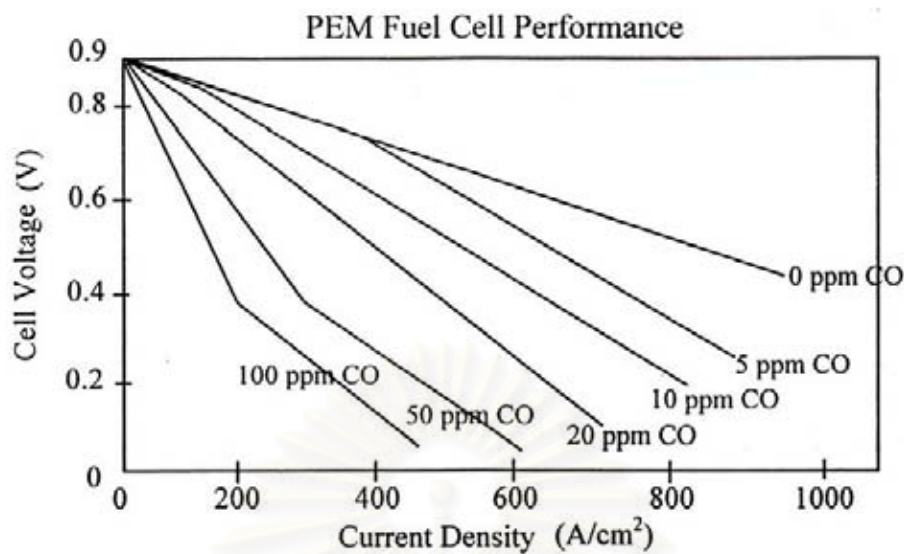
3. พลังงานไฮโดรเจนสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่ต้องใช้พลังงานดั้งเดิมได้ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับครัวเรือน เครื่องยนต์สันดาปภายใน เครื่องกังหัน หรือเครื่องไอน้ำ

4. ค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่ได้จากแก๊สไฮโดรเจนจะมากกว่าค่าพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน
5. แก๊สไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้าได้ และคาดว่าจะนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอนาคต



รูปที่ 1.1 การปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก (แสดงในรูปของคาร์บอน) จากยานพาหนะที่ใช้การสันดาปภายในด้วยน้ำมันเบนซินเปรียบเทียบกับยานพาหนะที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นแหล่งของพลังงาน (<http://www.jobpub.com/articles/showarticle.asp?id=1699>)

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนถือเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ โดยสามารถนำมาใช้คู่กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะมีส่วนประกอบที่ไม่ซับซ้อน และยังสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ แต่ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงคือจะต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ถ้ามีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนมากับแก๊สไฮโดรเจนแล้วจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง แสดงได้ดังรูปที่ 1.2 และปัจจุบันพบว่าประมาณ 95 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สไฮโดรเจน ผลิตขึ้นจากกระบวนการกลั่นมีเทนหรือแก๊สธรรมชาติ ซึ่งวิธีการเหล่านี้นอกจากจะได้แก๊สไฮโดรเจนแล้ว ยังได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องลดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับแก๊สไฮโดรเจน เพื่อให้ได้ไฮโดรเจนที่มีบริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้งาน



รูปที่ 1.2 แสดงปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้า (UOP LLC, 2000)

ปฏิกิริยาที่สำคัญในการลดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์คือ ปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ (Water gas shift, WGS) และปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation, PROX) ให้อยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม และปัจจุบันมีการศึกษาหาชนิดโลหะ ชนิดตัวรองรับ วิธีการเตรียม เป็นต้น เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณภาพสูง ที่สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมมากในปัจจุบันคือ ทองบนตัวรองรับซีเรีย (Au/CeO₂) ที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน (Deposition–Precipitation) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำเป็นส่วนใหญ่เพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้อยู่ในระดับไม่เกิน 1 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนั้นยังมีการศึกษาเพื่อให้สามารถใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อีกด้วย เพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้ได้มากที่สุด โดยจะมีความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เกิน 100 ppm

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะเกิดการแข่งขันกันของสองปฏิกิริยา ระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรเจน ปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิดขึ้น จะทำให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสของแก๊สไฮโดรเจนลดลงได้ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรเจนจะทำให้เกิดการสูญเสียแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นแหล่งพลังงานต่อไป ดังนั้นการศึกษาดังกล่าวในตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงต้องพิจารณาถึงการลดลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ควบคู่กัน ซึ่งจะใช้เป็นมูลเหตุจูงใจในงานวิจัยนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ลดปริมาณความเข้มข้นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ทองบนซีเรียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน พร้อมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดังกล่าว

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ และภาวะที่เหมาะสมในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ ชนิดของเบสที่ใช้ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-เบส ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ขาเข้า เช่น ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน ความเข้มข้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับปริมาณของไอน้ำ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับกระแสแก๊สไฮโดรเจนให้มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 100 ppm ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO_2 และให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น อยู่ในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 70 องศาเซลเซียส

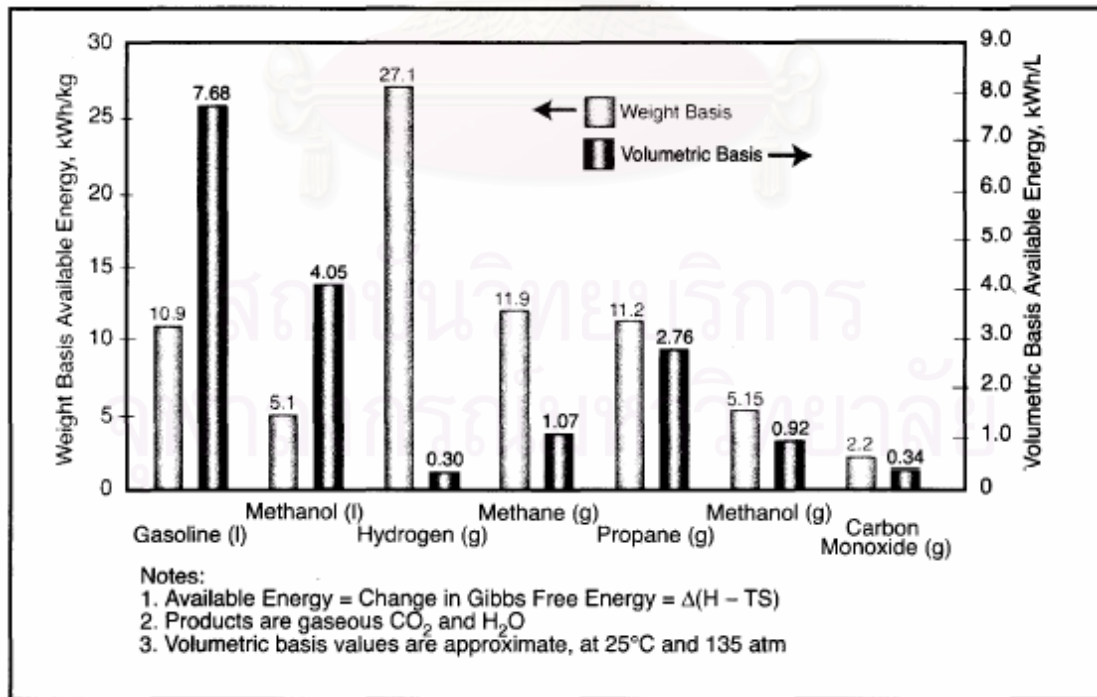
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แหล่งพลังงานจากไฮโดรเจน (วิชญ์ มี่อยู่ และ สิทธิพงษ์ เฟ็งพานิช)

จากการค้นพบการใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวส่งผ่านพลังงาน เพื่อเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงที่เรียกว่า เซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งมีหลักการทำงานเช่นเดียวกับเซลล์ไฟฟ้าเคมีโดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจน (จากอากาศ) กับไฮโดรเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอน้ำ ทำให้เทคโนโลยีนี้ได้รับความสนใจและมีการวิจัยพัฒนาอย่างกว้างขวาง โดยคาดว่าไฮโดรเจนจะเป็นแหล่งพลังงานหลักที่ยั่งยืนในอนาคต เนื่องจากปราศจากมลพิษ สามารถแก้ปัญหาแก๊สเรือนกระจกได้อย่างสมบูรณ์ และขับเคลื่อนเศรษฐกิจของโลกได้อย่างต่อเนื่องที่เรียกว่า “ยุคเศรษฐกิจไฮโดรเจน” เช่นเดียวกับที่เชื้อเพลิงฟอสซิลได้เคยทรงอิทธิพลในช่วงศตวรรษที่ผ่านมา

เมื่อเปรียบเทียบแก๊สไฮโดรเจนกับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ แม้จะให้ความหนาแน่นของพลังงานต่อน้ำหนักสูงแต่ความหนาแน่นของพลังงานต่อปริมาตรต่ำดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งหมายความว่า การใช้แก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้ได้พลังงานไฟฟ้าเท่ากับเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ต้องใช้ปริมาตรที่สูงกว่าทำให้เมื่อเราก้าวเข้าสู่ยุคเศรษฐกิจไฮโดรเจน ปริมาณไฮโดรเจนจำนวนมหาศาลจะถูกนำมาใช้แทนที่



รูปที่ 2.1 พลังงานไฟฟ้าที่ได้จากเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ต่อปริมาตรและต่อน้ำหนัก (Cooper, 2007)

เชื้อเพลิงฟอสซิล ดังนั้นการหาแหล่งไฮโดรเจนพร้อมกับการพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆ เพื่อรองรับการก้าวเข้าสู่ยุคเศรษฐกิจไฮโดรเจนจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งทั้งในด้านที่จะนำมาใช้ผลิตไฮโดรเจนเพื่อให้ได้ไฮโดรเจนที่มีราคาถูกลง เทคโนโลยีที่ใช้ในการเก็บกักและขนส่งไฮโดรเจน รวมถึงระบบการจ่ายไฮโดรเจนไปให้ถึงลูกค้า

แก๊สไฮโดรเจนถูกมองว่ามีมากมายในโลกสามารถพบได้ทุกที่ แต่ในธรรมชาติมีเพียงปริมาณเล็กน้อยที่พบอยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรเจนอิสระ แต่จะอยู่เป็นองค์ประกอบของแหล่งไฮโดรเจนต่างๆ โดยแหล่งไฮโดรเจนที่ใกล้ตัวเรามากที่สุดคือ น้ำ (H_2O) นอกจากนี้ยังได้จากสารไฮโดรคาร์บอน เช่น เชื้อเพลิงฟอสซิล แอลกอฮอล์ ชีวมวลและถ่านหิน ซึ่งล้วนแต่ต้องอาศัยเทคโนโลยีในการดึงเอาแก๊สไฮโดรเจนออกมา โดยในปัจจุบันเทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำ (electrolysis และ thermal cracking) ซึ่งต้องใช้พลังงานสูงทำให้มีราคาต้นทุนการผลิตสูงมาก การผลิตไฮโดรเจนจากสารชีวมวลก็ยังสามารถได้ปริมาณไฮโดรเจนที่ไม่แน่นอนเนื่องจากโครงสร้างของชีวมวลมีความซับซ้อนและแตกต่างกันไปตามชนิดของสารชีวมวลนั้นๆ อีกทั้งเกิดน้ำมันทาร์ซึ่งต้องการอุณหภูมิสูงในการแตกตัวและอุดตันระบบจึงยังต้องการงานวิจัยและการพัฒนาเทคโนโลยีอีกมาก ในขณะที่การผลิตไฮโดรเจนจากสารไฮโดรคาร์บอนจึงน่าจะสนใจว่าเนื่องจากใช้พลังงานในการเปลี่ยนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่า ดังนั้นจึงมีแนวคิดในการใช้เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงฟอสซิลดั้งเดิมได้แก่ แก๊สธรรมชาติ แก๊สซิปลิน น้ำมันดีเซล เป็นต้น ซึ่งสะดวกในการจัดหาเนื่องจากมีสถานีบริการกระจายอยู่ทั่วไปเพื่อเป็นการปรับตัวในอนาคตช่วงเวลาระยะสั้นถึงปานกลางก่อนเข้าสู่ยุคเศรษฐกิจไฮโดรเจนแบบเต็มตัว

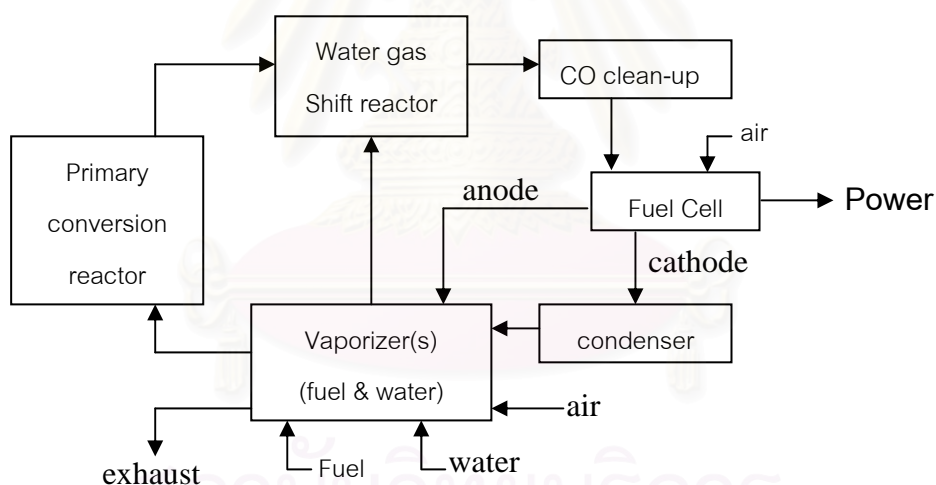
อย่างไรก็ตามการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพื่อป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงยังมีข้อจำกัด กล่าวคือภายในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจน (จากอากาศ) กับไฮโดรเจนดังนั้นเพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงได้มีข้อกำหนดองค์ประกอบของแก๊สที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงที่ยอมรับได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ที่กำหนดให้มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50-100 และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ไม่เกิน 100 ppm

2.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่อันตรายสามารถติดไฟได้ จึงไม่เหมาะสมในการบรรจุหรือเคลื่อนย้ายไปมา ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนากระบวนการทางเชื้อเพลิง (Fuel Processor) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งมีหลักการดังต่อไปนี้

1. ใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) เปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ น้ำ และแก๊สออกซิเจนให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
2. ใช้เครื่อง Catalytic Converter เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
3. จากนั้นก็นำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้ได้ตามต้องการ ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก็ถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศต่อไป

ซึ่งวิธีการนั้นนอกจากจะเพิ่มความปลอดภัยแล้วยังเป็นการประหยัดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสารอื่นๆมาเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงกระบวนการทางเชื้อเพลิง (Fuel Processor)

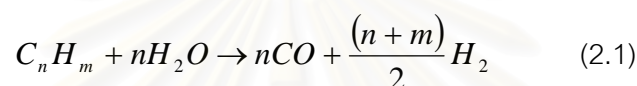
(www.pnl.gov/microcats/fullmenu/compfuelproc)

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะประกอบด้วยขั้นตอนหลักๆ 3 ขั้นตอน ได้แก่ รีฟอร์มมิง ปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ และปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

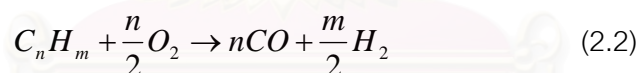
2.2.1 การรีฟอร์มมิง (Reforming)

คือ การแตกตัวสารไฮโดรคาร์บอน ไม่ว่าจะเป็นแก๊สธรรมชาติหรือมีเทน เพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนออกมา อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 700-1,100 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้ นอกจากจะเป็นไฮโดรเจนแล้ว ยังมีคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนออกมาด้วย ตัวอย่างเช่น

- ก) การผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนต้องใช้อุณหภูมิสูงในการทำงาน คือ อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและมีค่าใช้จ่ายสูง ดังแสดงในสมการที่ 2.1

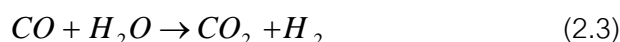


- ข) การออกซิไดส์บางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic partial oxidation) เป็นกระบวนการที่มีศักยภาพสูงในการเปลี่ยนสารไฮโดรคาร์บอนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน ทั้งนี้เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำและไม่สูงมากและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้น ดังแสดงในสมการที่ 2.2



2.2.2 ปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ (Water gas shift)

คือ ปฏิกิริยาทางเคมีของ คาร์บอนมอนอกไซด์กับน้ำ เพื่อใช้ลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเป็อน โดยจะได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ 2.3



และในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในอุตสาหกรรม นิยมทำปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำแบบ 2 ขั้นตอน เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการลดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้แก่

1) ปฏิกริยาชิฟท์ของน้ำที่อุณหภูมิสูง (High temperature water gas shift)

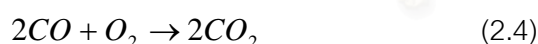
ทำหน้าที่ลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนโดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำที่อุณหภูมิ 350-550 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสม เช่น โลหะเหล็กออกไซด์ เป็นต้น เพื่อให้ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงให้ได้มากที่สุด

2) ปฏิกริยาชิฟท์ของน้ำที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature water gas shift)

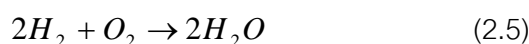
ทำหน้าที่เช่นเดียวกับปฏิกริยาชิฟท์ของน้ำที่อุณหภูมิสูงแต่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือประมาณ 150-300 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เช่น โลหะทองแดงบนสังกะสีออกไซด์ เป็นต้น เพื่อให้ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่ประมาณ 1-3 เปอร์เซ็นต์ หรือน้อยกว่านั้น

2.2.3 ปฏิกริยาออกซิเดชัน (Preferential Oxidation)

คือ ปฏิกริยาที่กำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือปริมาณน้อยที่สุด โดยทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรืออากาศที่อุณหภูมิประมาณ 40-180 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ ซึ่งเมื่อผ่านปฏิกิริยาส่วนนี้ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเหลือน้อยกว่า 100 ppm เพื่อให้สามารถนำเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงได้ ปฏิกริยาเกิดขึ้นดังสมการที่ 2.4



แต่ในขั้นตอนนี้ไม่สามารถทำให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ได้ เพราะไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศได้เช่นเดียวกัน ดังสมการที่ 2.5

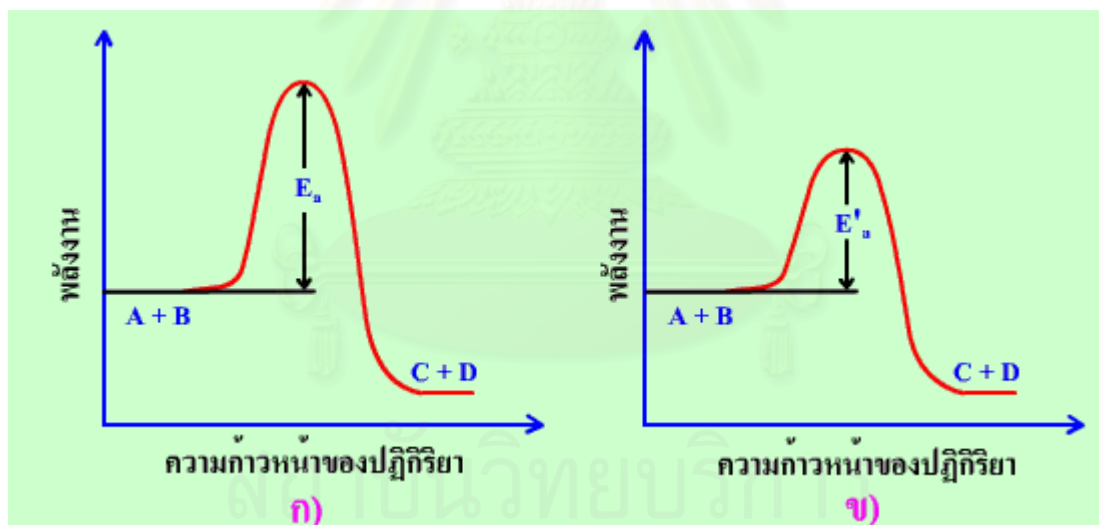


ปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้จัดเป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนสูง ดังนั้นการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาถือเป็นสิ่งจำเป็น เช่นการติดตั้งเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา การใช้แก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สเฉื่อยเพื่อเจือจางปริมาณสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาถึงการลดลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Charles N. Satterfield, 1991)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเคมีหรือโลหะที่เติมลงไป ในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 2.3 แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของ (ก) การใช้และ (ข) การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (http://www.pkc.ac.th/kobori/Assets/ChemistryMahidol2/www.il.mahidol.ac.th/course/ap_chemistry2/kinetics/catalyst.htm)

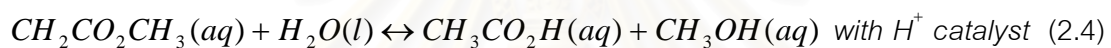
จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา แต่พลังงานสุทธิของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง ไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงไป

2.3.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร และ นุรักษ์, 2547; เอกสารคำสอนวิชา พื้นฐานตัวเร่งปฏิกิริยา คณะวิศวกรรม)

โดยแบ่งสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกันกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสถียรภาพในสภาวะที่ใช้ ความร้อน หรือความดันสูง ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเตอรัด้วยกรดตั้งสมการที่ 2.4

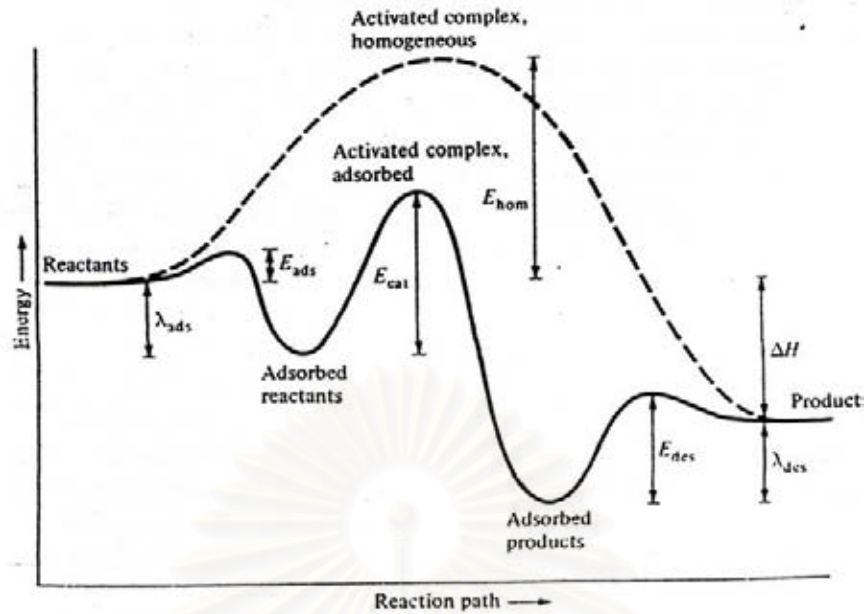


ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา หมายความว่าปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเท่านั้น ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจะแสดงในรูปที่ 2.4 จะเริ่มจากการที่สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการดูดซับลงบนพื้นผิว จะเกิดการสร้างพันธะระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นการคายพลังงานออกมาส่วนหนึ่ง

ต่อมาคือปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นจริงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวลดพลังงานก่อกัมมันต์ ในขั้นตอนนี้ และโดยปกติการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย และเมื่อเกิดปฏิกิริยาเสร็จแล้วผลิตภัณฑ์จะถูกคายซับออกมา ซึ่งเป็นการดูดพลังงานส่วนหนึ่ง เพื่อสลายพันธะของผลิตภัณฑ์กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วแพร่ออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

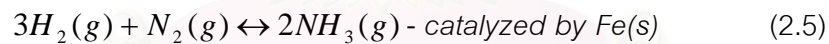
และเป็นที่น่าทึ่งกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ การกระจายตัวของพื้นที่ผิวที่จะเกิดปฏิกิริยาถือว่าเป็นสิ่งที่สำคัญ ความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่ามีค่าสำคัญเช่นเดียวกัน เนื่องจากจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่มาก แต่ถ้าวพรุนมีขนาดเล็กเกินไป ก็จะทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าสู่พรุนได้เช่นกัน



รูปที่ 2.4 กราฟแสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

(Charles N. Satterfield, 1991)

ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนียโดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.5



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เพราะเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงขอกำหนดองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ต่อไป

สงเคราะห์โดยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลักคือ สารว่องไว ตัวรองรับ หรือตัวพา และโปรโมเตอร์

1) สารว่องไว (Active component)

เป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

1.1 โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ตัวอย่างคือนิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดงและเงิน

1.2 โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจนปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

1.4 โลหะและกรด อาจเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

2) ตัวรองรับหรือตัวพา (Support)

มักเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยาสมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาดูด้วยก็ตาม โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

- ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีดหรือการบีบอัด

– มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

– มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

– มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

3) โพรโมเตอร์ (Promoter)

เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใส่ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารรองรับหรือตัวรองรับ

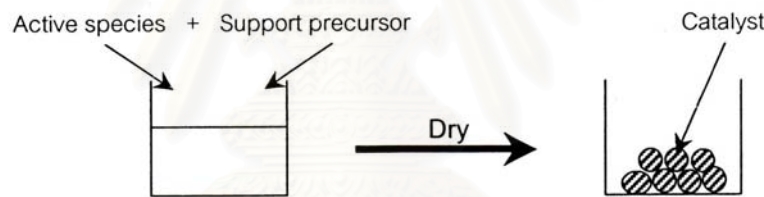
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการ Preferential Oxidation ส่วนใหญ่ในส่วนของสารรองรับจะเป็นพวกโลหะมีตระกูล ส่วนตัวรองรับเป็นพวกโลหะออกไซด์ ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้ สารรองรับคือ โลหะทอง และตัวรองรับคือซีเรีย (CeO_2) เนื่องจากช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ช่วยในการกระจายตัวของส่วนโลหะบนตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวที่มีความเสถียรป้องกันการเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อน และยังมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ สามารถกักเก็บออกซิเจนได้ดี

2.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.3.1 การเตรียมสารตั้งต้นและสารรองรับ มีหลายวิธี ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม วิธีการเคลือบฝัง วิธีโซล-เจล และวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน

ก) วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ในวิธีการนี้สารละลายของเกลือของโลหะในน้ำจะสัมผัสกับสารละลายของอัลคาไลน์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งเราสามารถทำการเปลี่ยนเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้ ให้กลายเป็นออกไซด์ได้โดยการเผาให้ร้อน ก็จะได้เป็นผงของตัวเร่งปฏิกิริยาดังเช่นแสดงในรูปที่ 2.5 เกลือของโลหะที่นำมาใช้ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้น ควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี ที่ใช้กันมากคือเกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูก เกลือที่ใช้รองลงไปคือเกลือของกรดอินทรีย์ เช่นเกลือออกซาเลตและเกลือฟอร์มเมต



รูปที่ 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

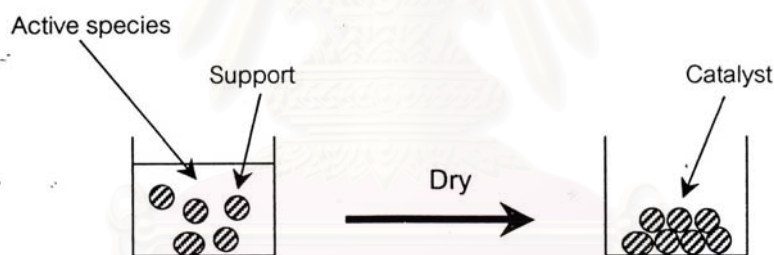
การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมขึ้นโดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกมา ซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์นั้นเมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา

จุดเด่นของวิธีการนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีการกระจายตัวของสารรองรับอย่างสม่ำเสมอในระดับโมเลกุล แต่จะมีสารรองรับบางส่วนฝังอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นการสูญเสียเปล่า วิธีการนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือ โลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารรองรับตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป สิ่งที่จะต้องระวังในการเตรียมคือเกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ การควบคุมการตกตะกอนกระทำได้โดยการเลือกใช้เกลือที่เหมาะสม ปรับค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิของสารละลาย

ข) วิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในวิธีการนี้จะนำเอาตัวรองรับซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารว่องไวละลายอยู่ วิธีการนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธีคือชนิดเปียก (Wet impregnation) และชนิดแห้ง (Dry impregnation หรือ Incipient wetness)

ในวิธีการเตรียมแบบชนิดเปียกนั้น ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่เหมาะสมที่มีสารละลายว่องไวละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆ ทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารว่องไวตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยนี้อาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรด-เบส สารละลายไปพร้อมกัน จากนั้นเมื่อนำไปผ่านการเผาให้ร้อนก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.6 ข้อดีของวิธีการนี้คือตัวรองรับแต่ละตัวจะได้รับสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันที่เกล็ดของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกล็ดที่ตกตะกอนบนตัวรองรับมักจะแตกต่างกันไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้อาจเกิดการละลายของตัวรองรับขึ้นได้



รูปที่ 2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

การควบคุมที่ดีกว่าทำได้โดยการใช้วิธีการเคลือบฝังแบบแห้ง ซึ่งในที่นี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารว่องไวในปริมาณที่เหมาะสมลงไปบนตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย สิ่งที่ต้องระวังในที่นี้คือ ความสม่ำเสมอที่จะได้ ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดีเพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลาย จากนั้นก็จะปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในตัวรองรับ ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอ ก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง

ตัวรองรับที่เป็นสารประกอบออกไซด์บางชนิด เช่น อลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์ หลายชนิดที่มีชั้นของออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว สามารถเปียกน้ำได้ ทำให้เกิดแรงแคปิลลารีที่จะดึง

น้ำเข้าไปในรูพรุน แม้ว่ารูพรุนนั้นจะเป็นรูปลายตัน แต่ปริมาณสารละลายที่เข้าไปได้ก็สามารถที่จะเข้าไปได้เกือบเต็มรูพรุน การละลายของแก๊สในสารละลายก็มีส่วนช่วยในการซึมเข้าไปของสารละลายด้วย ในกรณีของตัวรองรับที่ไม่เปียกน้ำหรือไม่มีออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว เช่นคาร์บอนที่มีความเป็นแกรไฟต์สูงอาจต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แทนการใช้น้ำและ/หรือใช้การทำสุญญากาศช่วย

ด้วยวิธีเคลือบฝังนี้ เราสามารถควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวบนตัวรองรับตัวอย่างเช่น ปฏิริยาที่เกิดขึ้นเร็วมากจนสารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าไปถึงตอนกลางของตัวเร่งปฏิริยาได้ ในที่นี้เราไม่จำเป็นต้องมีสารว่องไวอยู่ในบริเวณตอนกลางของอนุภาคตัวเร่งปฏิริยาด้วยการเลือกช่วงเวลาที่เหมาะสมเราก็สามารถควบคุมให้สารว่องไวตกค้างอยู่เพียงแค่ปากทางเข้ารูพรุนได้

ค) วิธีโซลเจล (Sol-gel) (Brinker, C.J. และ Scherer, G.W., 1990)

โซล คือ การกระจายอนุภาคของแข็ง (ขนาดประมาณ 0.1 – 1 ไมโครเมตร) ในของเหลว โดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นแบบบราวน์เนียนเท่านั้น

เจล คือ ลักษณะที่ของเหลวและของแข็งกระจายตัวเข้าหากัน แสดงให้เห็นว่าของเหลวแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของของแข็ง

โดยกระบวนการทั่วไปของโซลเจล ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่

1. การทำให้อนุภาคของคอลลอยด์กระจายตัวในของเหลว คือ การเกิดโซล
2. การตกตะกอนของโซลเพื่อการเคลือบลงบนตัวรองรับโดยการสเปรย์ การแช่หรือการกวาด
3. อนุภาคในโซลถูกทำให้เกิดปฏิริยาจากการเตรียมพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการกำจัดองค์ประกอบบางตัว เพื่อให้เกิดความเสถียรและการเกิดของเจลในลักษณะที่เป็นโครงร่างตาข่าย
4. ขั้นตอนสุดท้ายใช้ความร้อนในการบำบัดโดยการไพโรไลส์ ยังคงเหลือส่วนที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ และเกิดเป็นรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือผลึกที่ผ่านการเคลือบแล้ว

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาแบบโซลเจลมีข้อดี คือ ช่วยให้ส่วนของสารว่องไวและตัวรองรับเกาะกันได้ดีซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิริยาและป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัวของส่วนโลหะซึ่งเป็นสารว่องไว ได้อนุภาคของตัวเร่งปฏิริยาที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังช่วยในการกระจายตัวของส่วนที่เป็นสารว่องไวบนตัวรองรับอีกด้วย

ง) วิธีพอกพูนกับการตกตะกอน (Deposition-precipitation)

วิธีนี้เป็นวิธีใหม่ที่ได้รับคามนิยมในปัจจุบัน เนื่องจากผลดีคือสารว่องไวจะอยู่ที่ผิวของตัวรองรับเท่านั้นทำให้ใช้ปริมาณสารว่องไวน้อย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ จะทำการตกตะกอนของสารว่องไวด้วยวิธีตกตะกอนร่วมให้อยู่บนผิวของตัวรองรับ แต่มีข้อเสียในเรื่องของความซับซ้อนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มีการตกตะกอนร่วมของตัวรองรับและสารว่องไว ถึงสองครั้ง

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพอกพูนกับการตกตะกอน โดยศึกษาปัจจัยขณะเตรียม ได้แก่ ชนิดของเบสที่ใช้ตกตะกอนสารว่องไว และค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายขณะเตรียม

2.3.3.2 ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การอบแห้ง การเผาให้เป็นเถ้า และการรีดิวซ์

1) การอบแห้ง (Drying)

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้ควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวได้ ถ้าหากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆ เหลือของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากกรูพรุน แต่ถ้าต้องการใช้สารว่องไวมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมาก เพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น

2) การเผาให้เป็นเถ้า (Calcinations)

การเผาให้เป็นเถ้าเป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารว่องไวให้อยู่ในรูปของออกไซด์ นอกจากนี้เป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานในรูปแบบของโลหะมักจะเตรียมขึ้นในสภาพนี้ก่อน เพราะสภาพออกไซด์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำในขณะที่สภาพที่เป็นโลหะจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศสูง ดังนั้นการเผาให้เป็นเถ้าจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความปลอดภัยในการขนย้ายและบรรจุ

ในระหว่างการเผาให้เป็นเถ้าจะมีแก๊สหลายชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวของรีเอเจนต์ที่ใช้ในการเตรียม เช่นอาจเกิดกรดไฮโดรคลอริกจากเกลือคลอไรด์ หรือไนโตรเจนออกไซด์

จากเกลือไนเตรท ซึ่งแก๊สเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน การระบายอากาศและออกแบบระบบปล่อยแก๊ส
 จึงต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย

สิ่งที่ต้องระวังในระหว่างการสลายตัวของรีเอเจนต์กลายเป็นออกไซด์ คือการ
 สลายตัวอาจคายความร้อนสูง เช่น ในกรณีของการสลายตัวของเกลือของสารอินทรีย์ ทำให้ตัวเร่ง
 ปฏิกริยาต้องประสบกับอุณหภูมิที่สูงเกินไปในขณะเตรียมการเผาให้เป็นถ่านทำให้ช่วงอุณหภูมิ
 ประมาณ 500–600 องศาเซลเซียส

3) การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารวงแหวนจากออกไซด์ให้เป็นโลหะ ซึ่งขั้น
 ตอนนี้จะทำเฉพาะกับตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดิวซ์มักจะทำกันในสถานที่ใช้งาน
 แก๊สที่นิยมใช้ในการรีดิวซ์คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ขึ้นอยู่กับชนิด
 และปริมาณของตัวเร่งปฏิกริยา โดยปกติแล้วเราต้องทำให้อุณหภูมิการรีดิวซ์ต่ำสุดเท่าที่จะทำได้
 เพื่อลดการเกิดการหลอมรวมตัว (Sintering) และทำให้ตัวเร่งปฏิกริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวของโลหะมาก
 ที่สุด

ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะนั้นจะทำขึ้นรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุใน
 เครื่องปฏิกรณ์เรียบร้อยแล้วจึงค่อยทำการรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะก่อนการใช้งาน เหตุผลที่ต้องทำ
 เช่นนี้เพราะความปลอดภัยในการขนส่งและจัดเก็บ ทั้งนี้เพราะโลหะเกือบทุกชนิดสามารถทำ
 ปฏิกริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศได้

การรีดิวซ์ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์อาจทำได้ยากกว่าการรีดิวซ์ออกไซด์
 บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาให้
 เป็นถ่าน ไอออนของโลหะที่เติมเข้าไปอาจไปทำปฏิกริยากับตัวรองรับกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่
 ที่รีดิวซ์ได้ยากขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

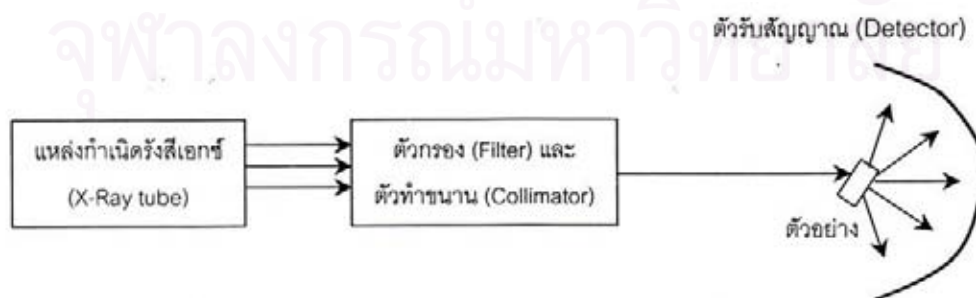
2.4.1 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมทรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง โดยมีหลักการคือ รังสีเอกซ์ปฐมภูมิจากหลอดรังสีเอกซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่างจะเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียร อะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ทุติยภูมิ ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์” พลังงานของรังสีเอกซ์ทุติยภูมิที่ปลดปล่อยออกมาจะมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับความแตกต่างของระดับพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอน

2.4.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-Crystal X-Ray Diffraction)

ก) ตัวอย่างที่เป็นผง ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดการกระจายตัวของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่าเป็นผลึก หรือเป็นอสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธุเพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งวิภาคของวัสดุได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 องค์ประกอบของเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดตัวอย่างเป็นผง

(จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

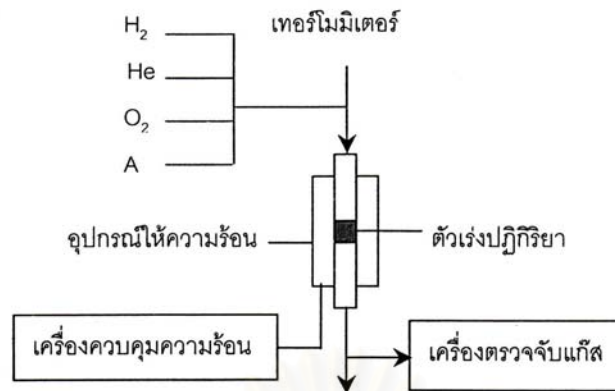
ข) ตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างของเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก แต่ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น ตัวเร่งจะไม่ใช่ผลึกเดี่ยว จึงไม่สามารถใช้เทคนิคนี้ได้

2.4.3 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้ N_2 adsorption/desorption (BET)

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้วางองค์ประกอบว่องไวที่จะใช้ในการเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาคัดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที (Brunauer–Emmett–Teller Method, BET) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลวซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบเดี่ยวซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้

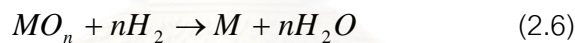
2.4.4 เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction, TPR)

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่ง หลักการของเทคนิคที่เกี่ยวข้องการโปรแกรมอุณหภูมิ คือ การวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษา เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน หรือแก๊สใดๆ ที่ต้องการใช้ในการศึกษา โดยแก๊สเหล่านี้จะเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อยเช่นฮีเลียม อาร์กอน หรือ ไนโตรเจน ตัวตรวจวัดแก๊สอาจเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector หรือ TCD) หรืออาจเป็นเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ หรือเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนหรือออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือแก๊สที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิหรือเวลา และรูปที่ 2.8 แสดงส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิค TPR



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการเปลี่ยนของแก๊ส A ตามอนุกรมที่โปรแกรม (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

ปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะถ้าทำไม่ถูกต้อง อาจเกิดการหลอมรวมตัวกัน หรืออาจจะไม่เกิดสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ MO_n เกิดได้โดยทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังสมการที่ 2.6



กลไกการเกิดรีดักชันนั้น ขั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะแล้ว อะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าจะเป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้นอัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นกับความเร็วของการดูดซับของไฮโดรเจน และความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้น

2.4.5 เทคนิคการวิเคราะห์ Raman spectroscopy

อาศัยปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่วิ่งเข้าชนโมเลกุล การเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นจะขึ้นอยู่กับรูปทรงของโมเลกุลและชนิดของอะตอมหรือหมู่อนุมูล เทคนิคนี้สามารถแยกแยะโครงสร้างต่างๆ ของโมเลกุลที่ไม่เหมือนกันออกจากกัน รวมไปถึงการบ่งบอกเลขโคออดิเนชันและความยาวพันธะด้วย เนื่องจากเทคนิคนี้ใช้หลักการทาง

แสงเป็นตัววัด จึงทำให้สามารถนำเทคนิคนี้ไปประยุกต์ใช้ในการทำงานแบบ in situ ได้ ซึ่งสามารถทำให้ทราบได้ว่าในขณะเกิดปฏิกิริยามีปรากฏการณ์อะไรบ้างที่เกิดขึ้นจริง ข้อจำกัดของเทคนิคนี้จะเกิดขึ้นเมื่อความถี่ของการสั่นของโมเลกุลของสารว่องไวซ้อนทับกับความถี่ของการสั่นของตัวรองรับ

2.4.6 เทคนิคการวิเคราะห์ Infrared spectroscopy

เป็นเทคนิคที่ควบคู่ไปกับ raman spectroscopy ทั้งนี้เนื่องจากการสั่นที่ไม่สามารถวัดได้ด้วยเทคนิค raman spectroscopy จะสามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค infrared spectroscopy ปัญหาใหญ่ของเทคนิคนี้คือการรบกวนเนื่องจากการสั่นของตัวรองรับ และจากน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในอากาศ แต่เทคนิคนี้มีจุดเด่นคือสามารถบ่งบอกถึงชนิด ปริมาณ และความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของสารว่องไวได้

2.4.7 เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนพลังงานแสง-อัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis)

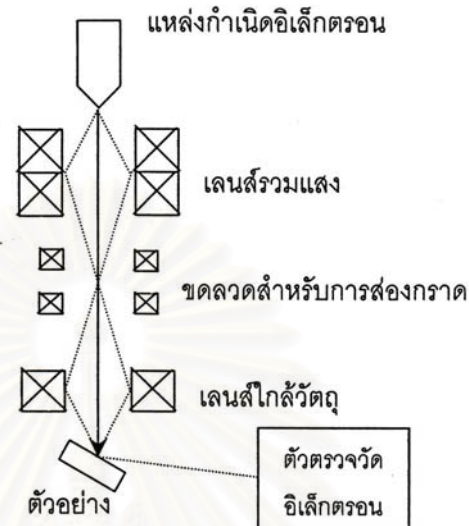
เนื่องจากการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นหรือสูงกว่า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรรอบนอกของอะตอม ดังนั้นเทคนิคนี้จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนในวงโคจรรอบนอก เช่น การเปลี่ยนเลขออกซิเดชัน ผลของอะตอมที่อยู่ข้างเคียง เป็นต้น อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ก็มีข้อจำกัดอยู่มาก ทั้งนี้เนื่องจากอิเล็กตรอนในวงโคจรรอบนอกมีจำนวนมาก และมักมีระดับพลังงานที่ใกล้กันมาก ทำให้ดูดกลืนคลื่นแสงที่ความถี่ใกล้เคียงกัน

เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ตัวสอบการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปได้ โดยการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวรองรับ ว่าส่วนของสารว่องไวดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นที่เท่าใด

2.4.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูง ช่วยให้เห็นลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาถึงระดับอะตอม ซึ่งไม่สามารถเห็นได้จากกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาได้ เนื่องจากความยาวคลื่นของแสงช่วงที่เรามองเห็นด้วยตาเปล่า (Visible light) ไม่เหมาะสมกับขนาดที่เล็กกว่า 1 ไมโครเมตร เทคนิคนี้ต้องใช้ลำอิเล็กตรอนแทนแสง ซึ่งจะทำให้ได้กำลังขยายได้มากกว่าการใช้

กล้องจุลทรรศน์ธรรมดาเป็นล้านเท่า และรูปที่ 2.9 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด



รูปที่ 2.9 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

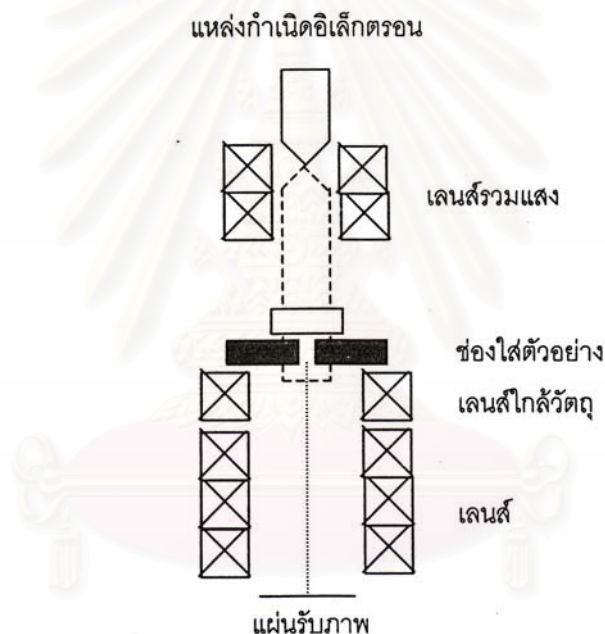
(จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องเป็นตัวอย่างที่นำไฟฟ้าได้ เนื่องจากต้องส่องกราดด้วยอิเล็กตรอน และต้องทำให้แห้งด้วยการอบเพื่อไล่ความชื้น เนื่องจากความชื้นในตัวอย่างไม่อาจระเหยออกมาเมื่อนำเข้าสู่สุญญากาศของเครื่อง ถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำมาเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า การเคลือบจะช่วยลดการสะสมของประจุ (Charge-up) และเพื่อปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิเมื่อเคลือบด้วยโลหะที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิได้ดี กล่าวคือมีค่าพลังงานไอออไนเซชันต่ำ และมีจุดหลอมเหลวสูง โดยมักใช้ทองเป็นโลหะเคลือบ โดยเทคนิคที่นิยมใช้คือ สปีตเตอร์ (Sputtering)

การวิเคราะห์ด้วย SEM โดยการนำตัวอย่างที่เคลือบแล้วเข้าสู่ตัวเครื่องและดูดอากาศออกก่อนที่จะเคลื่อนที่เข้าไปบนที่วางตัวอย่าง ซึ่งเป็นตำแหน่งที่จะยิงอิเล็กตรอนเพื่อทำการวิเคราะห์

2.4.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านดังรูปที่ 2.10 ที่อยู่ในทฤษฎีวิทยาศาสตร์ลักษณะการทำงานของ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lenses ภาพที่ได้ออกมาจะทำให้เกิดเป็นภาพฉาย (Projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron optics) ซึ่งจะให้ง่ายขยายสูงมากจนสามารถเห็นลักษณะทางกายภาพได้ในระดับนาโนเมตร



รูปที่ 2.10 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
(จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF XRD BET TPR FT-Raman UV-vis SEM และ TEM เป็นต้น เพื่อให้ทราบลักษณะข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

U.R . Pillai และ S. Deevi (2006) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรีย ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพอกพูนกับการตกตะกอน โดยศึกษาปัจจัยของปริมาณทองในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.1–5 เปอร์เซ็นต์ และความแตกต่างในการกวนสารละลายขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ทดสอบคือ $3.6\%CO$ $21\%O_2$ ใน Ar พบว่าปริมาณทองเพียง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ยังมีความเสถียรอีกด้วย อีกปัจจัยที่มีความสำคัญมากได้แก่การกวนสารละลายขณะเตรียมตัวเร่ง จะส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งสูงขึ้น และได้ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD SEM TEM TPR/TPD และ XPS จากผลของ TPR/TPD และ XPS ทำให้กล่าวได้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดได้ดีเนื่องจากการรวมตัวกันของ $Au^+ - OH^-$ และโลหะทองตำแหน่ง Ce^{3+} หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า การกระจายตัวของอนุภาคของทองที่ตำแหน่งใกล้เคียงผิวของซีเรียจะให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี

M. Manzoli และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/doped-CeO₂ ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพอกพูนกับการตกตะกอน โดยศึกษาปัจจัยของโลหะร่วมที่ใช้ตกตะกอนร่วมกับตัวรองรับ CeO₂ ได้แก่ Sm Zn หรือ La พบว่าแคทไอออนเหล่านี้จะส่งผลต่อโครงสร้างและคุณสมบัติการดูดซับของทอง จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า Au/Zn-CeO₂ > Au/Sm-CeO₂ > Au/CeO₂ > Au/La-CeO₂ และปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีในช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-70 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ความแตกต่างของอัตราการเกิดปฏิกิริยาอธิบายได้จากอนุภาคของทองที่อยู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ยืนยันได้จากผล FTIR ที่ตำแหน่งพิกที่ 2103 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพันธะระหว่าง CO₂-O₂ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมของโลหะร่วมลงไปในตัวรองรับนั้นจะทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เมื่อมีการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำร่วมเข้าไปกับกระแสป้อนด้วย

D.T.K. Thoa (2003) พบว่าโลหะทองแสดงความไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงเมื่ออยู่บนตัวรองรับที่เหมาะสม ตัวรองรับที่ศึกษาได้แก่ แมงกานีสออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมแล้ว ถูกปรับสภาพด้วยสภาวะต่างๆ กล่าวคือ Au/MnO_x เมาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แล้วปรับสภาพด้วยฮีเลียมส่วน Au/FeO_x เมาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วปรับสภาพด้วยออกซิเจน ซึ่งจะสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เกือบร้อยเปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 130 และ 50 องศาเซลเซียสตามลำดับ และมีความทนทานในการใช้งานในช่วง 48 ชั่วโมง

O. Khongkruaphan (2003) ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองบนตัวรองรับไททาเนียต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนสำหรับประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ในช่วงอุณหภูมิ 50-190 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการเตรียมแบบพอกพูนกับการตกตะกอน และแบบฝังตัวบนตัวรองรับไฮดรอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบพอกพูนกับการตกตะกอนให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าที่เตรียมแบบฝังตัวบนตัวรองรับไฮดรอกไซด์ ผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้เผาและปริมาณโลหะทองที่มี โลหะทอง 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับไททาเนียที่เตรียมแบบพอกพูนกับการตกตะกอนโดยเผาอุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เตรียมโดยการใส่สารแมกนีเซียมซีเตรทเป็นตัวช่วยเกิดปฏิกิริยาทำให้เพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณส่วนประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สกระแสป้อน ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ตามความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไอน้ำในกระแสป้อน

Z. Lui และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยวิธีการเตรียมต่างๆ ได้แก่ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝัง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วม และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบการตกตะกอนร่วมย้อนกลับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นำมาทดสอบกับปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จะให้คุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดี คือการมีอนุภาคโลหะที่เล็กและกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดี มีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนได้ดีอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี คือ เกิดปฏิกิริยาได้เกือบสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มลดลงจากอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ไปจนถึง 160 องศาเซลเซียส และให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ร้อยละ 48 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอื่นจะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาที่น้อยลง นอกจากนี้ยังพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมย้อนกลับจะทำให้เกิดความแตกต่างของค่าความเป็นกรด-เบสสูง ทำให้ขนาดของตัวรองรับมีขนาดใหญ่ขึ้น

J. Zhang และคณะ (2003) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม และศึกษาปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา พบว่าควรใส่ทองปริมาณ 1.5% โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผา คือ 300°C ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และสามารถใช้งานได้ถึง 500 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการเติมโลหะแพลทินัมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากยิ่งขึ้น

L-C. Chung และ C-T. Yeh (2008) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจน โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วมโดยการปรับค่าความเป็นกรด-เบส ในการตกตะกอนที่ค่าต่างๆ พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้อยู่ในช่วงความเป็นเบสนั้น จะทำให้ขนาดของตัวรองรับมีขนาดเล็ก และยังทำให้มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากอีกด้วย ซึ่งส่งผลดีกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นอกจากนี้ ผลของ TPR ยังทำให้ทราบอีกว่า ช่วงของการถูกรีดิวซ์นั้น จะเกิดพีค 2 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่ง แอลฟา (α) และตำแหน่ง เบต้า (β) โดยที่ตำแหน่งแอลฟา จะหมายถึงการถูกรีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์เท่านั้น ซึ่งเป็นส่วนที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนตำแหน่งเบต้าจะหมายถึงส่วนของทองแดงออกไซด์และซีเรีย ที่ถูกรีดิวซ์ไปด้วยกันซึ่งมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่า และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 12 จะเกิดตำแหน่งพีคแอลฟามากกว่า ทำให้การเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เกือบสมบูรณ์ และให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยาสูงถึง 88 เปอร์เซ็นต์ ที่ อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส

G. Avgouropoulos และคณะ (2006) ทำการเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอนและวิธีพอกพูนกับการตกตะกอนที่ปรับปรุงใหม่ และเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและทองแดง ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจน พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน ให้ผลการเกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าการเตรียมแบบพอกพูนกับการตกตะกอนที่ปรับปรุงแล้ว นอกจากนั้นยังมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี และสามารถถูกรีดิวซ์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายอีกด้วย และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงจะให้การเกิดปฏิกิริยาได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงจะให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยาได้ดีกว่า อีกทั้งการป้อนคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำควบคู่กับกระแสป้อนพบว่า การเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าลดลงเนื่องจากเกิดการแย่งกันดูดซับลงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทองแดงยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เกือบสมบูรณ์อยู่เนื่องจากเกิดในช่วงอุณหภูมิสูง ทำให้การคายซับของคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำมีสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้ก็สามารถเกิดการผันกลับได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้มีเสถียรภาพที่ดีตลอดการทำปฏิกิริยา

G. Panzera และคณะ (2004) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO₂ ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม โดยศึกษาปัจจัยของการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และไม่เผาตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาจะมีประสิทธิภาพพอองไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผา ในช่วงอุณหภูมิ 80-120 องศาเซลเซียส และมีความทนทานในช่วงการทดสอบเป็นเวลา 120 ชั่วโมง

C. Rossignol และคณะ (2005) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ได้แก่ อลูมินา เซอร์โคเนีย และไทเทเนีย ด้วยวิธีการเตรียมแบบการพอกพูนลงบนตัวรองรับ ซึ่งเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้จะให้การกระจายตัวของอนุภาคของทองได้ดี อีกทั้งยังให้ขนาดของอนุภาคทองที่มีขนาดใกล้เคียงกันอีกด้วย ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ การเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 25–450 องศาเซลเซียส พบว่าการลดลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจน จะเกิดขึ้นได้ดีในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100–200 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นชนิดของตัวรองรับก็ยังส่งผลต่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาอีกด้วย นั่นคือการใช้ตัวรองรับไทเทเนียจะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนอยู่ที่ประมาณ 59 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ตัวรองรับเซอร์โคเนียจะเกิดปฏิกิริยาที่ 62 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และตัวรองรับอลูมินาจะเกิดปฏิกิริยาที่ 70 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส



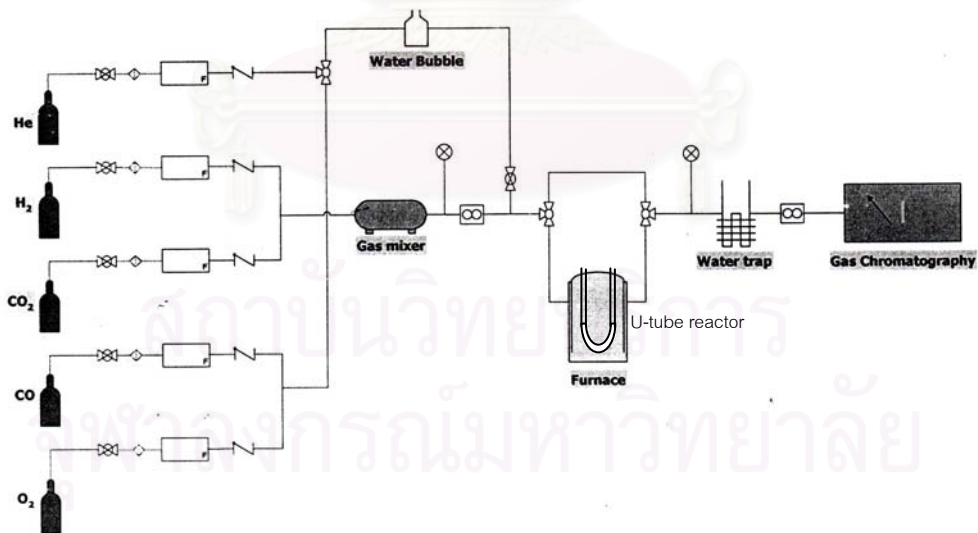
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ ประกอบด้วย

1. เครื่องควบคุมการไหล (AALBORG รุ่น GFC 1715)
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (PID temperature)
3. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC รุ่น Agilent Technologies 6890N)
4. เครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วรูปตัวยูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร
5. ตู้อบ
6. เต้าเผา
7. ปีกเกอร์
8. เครื่องกวนสาร
9. เครื่องวัดการนำไฟฟ้า
10. ท่อและวาล์ว ประกอบเป็นชุดทดสอบให้แก๊สไหลผ่านดังรูป ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเดินทางของแก๊ส (ชุดทดสอบ)

3.2 สารเคมี

3.2.1 แก๊ส

1. แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
2. แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 10% โดยปริมาตรผสมกับฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
3. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
4. แก๊สออกซิเจน 5% โดยปริมาตรผสมฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
5. แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ 99.999% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)

3.2.2 สารเคมี

1. ซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MW = 434) จากบริษัท Merck
2. ไฮโดรเจน เตตระคลอโรอริกไตรไฮเดรต ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; MW = 394) จากบริษัท Merck
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3 ; MW = 106) จากบริษัท Merck
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH ; MW = 40) จากบริษัท Merck

3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพอกพูนกับการตกตะกอน (Deposition-Precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคนี้ จะทำการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกัน แล้วจึงตามด้วยการตกตะกอนสารว่องไวอีกครั้ง ดังนี้

3.3.1 การเตรียมตัวรองรับ

1. นำสารละลายซีเรียมไนเตรท 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 1 ลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ แล้วนำไปตั้งที่เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส
2. ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.1 โมล/ลิตร จนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 9
3. กวนสารละลาย เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

4. นำตะกอนที่เกิดขึ้นมาล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งน้ำล้างมีค่าความนำไฟฟ้าและค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับน้ำกลั่นก่อนล้าง
5. นำตะกอน ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำตะกอนที่ผ่านการอบแห้งแล้ว ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ตัวรองรับซีเรีย

3.3.2 การโหลดสารว่องไวลงบนตัวรองรับ

1. นำตัวรองรับซีเรีย 0.9915 กรัม ใส่ลงในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ตั้งบนเครื่องกวนเพื่อให้ตะกอนซีเรียกระจายตัวในน้ำกลั่น
2. นำสารละลายทองคำคลอไรด์ ความเข้มข้น 25 กรัม/ลิตร ปริมาตร 0.68 มิลลิลิตร ใส่ลงในสารละลาย
3. ทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมคาร์บอเนต ให้มีค่าความเป็นกรด-ด่าง ตามที่ต้องการ แล้วกวนสารทิ้งไว้อีก 1 ชั่วโมง
4. นำตะกอนที่ได้ ไปล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งน้ำล้างมีความสะอาดเท่ากับน้ำกลั่นก่อนล้าง
5. นำตะกอน ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำตะกอนที่ผ่านการอบแห้งแล้ว ไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรีย

3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เปิดแก๊สสังเคราะห์ขาเข้า โดยวาล์วตั้งปิดประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีควบคุมอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 50 มิลลิลิตร/นาที
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยา ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วรูปตัวยู ขนาด 0.1 กรัม แล้วต่อเข้ากับท่อ ให้แก๊สผ่าน โดยมีควอทซ์วูล์ว (Quartz wool) กั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดไปกับแก๊สป้อน
3. ปรับอุณหภูมิเตาให้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อนตามช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา (37–110 องศาเซลเซียส) แล้วทำการวาล์วตั้งปิดของแก๊สขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีอีกครั้ง

3.5 ตัวแปรที่ศึกษา

1. ชนิดของเบสที่ใช้ในการตกตะกอนของสารว่องไวลงบนตัวรองรับ ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์
2. ค่าความเป็นกรด-ด่างขณะที่ โลหะเกิดการตกตะกอน ได้แก่ ความเป็นกรด-ด่างที่ 7 และ 9
3. อุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดปฏิกิริยา คือช่วงอุณหภูมิ 37–110 องศาเซลเซียส
4. องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของแก๊สป้อนที่ศึกษา

H ₂	O ₂	CO	CO ₂
40%	1%	1%	–
40%	0.6%	1%	–
40%	1%	1%	10%

*สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะคือ 0.85 เปอร์เซ็นต์ทองบนซีเรีย (0.85%Wt Au/CeO₂) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน โดยใช้เบสและค่าความเป็นกรด-เบส ที่แตกต่างกัน เทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์นี้ ได้แก่

4.1.1 การหาปริมาณสารทองคำในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF

การหาปริมาณทองที่โหลดบนตัวรองรับซีเรีย สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จะมีปริมาณทองน้อยกว่า กล่าวคือ มีค่าน้อยกว่า 0.85% ทองบนซีเรีย

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณทองที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย Na₂CO₃ และ NaOH ที่ pH 7 และ pH 9

ชนิดเบส	pH	% loading of Au
Na ₂ CO ₃	7	0.44
Na ₂ CO ₃	9	0.59
NaOH	7	0.63
NaOH	9	0.60

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าปริมาณทองที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ค่าความเป็นกรด-เบส 7 และ 9 มีค่าใกล้เคียงกัน และน้อยกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ที่เป็นเช่นนี้ เป็นผลมาจาก ทองไอออนที่อยู่ในสารละลายบางส่วนไม่เกิดการพอกพูนหรือตกตะกอนลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ เกิดเป็นคอลลอยด์ขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในสารละลาย

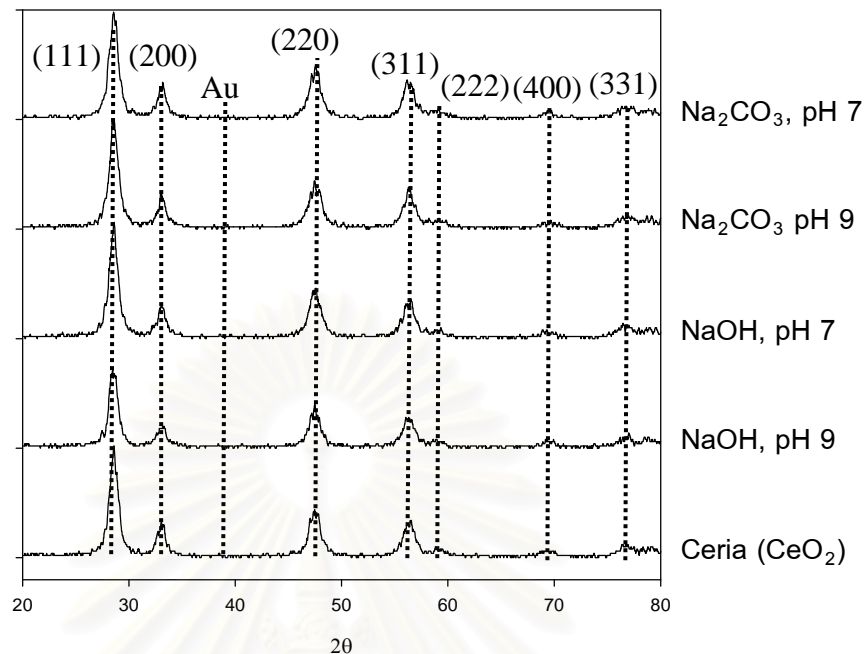
นอกจากนี้ยังพบว่าชนิดเบสที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณทองที่เกิดการตกตะกอนลงบนพื้นผิวของตัวรองรับซีเรีย เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสสำหรับการ

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะแสดงปริมาณทองที่พอกพูนกับตกตะกอนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนต ทั้งนี้เป็นเพราะการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสนั้น จะให้แอนไอออนของไฮดรอกไซด์ (OH) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากันโดยตรงกับ แคทไอออนของทอง (Au^{3+}) เกิดเป็นทองไฮดรอกไซด์ ($Au(OH)_3$) ที่มีสถานะเป็นของแข็งเกาะที่ผิวของตัวรองรับ ส่วนการใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสนั้น จะให้แอนไอออนที่เป็นคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) ซึ่งจะให้ทองไฮดรอกไซด์เกิดขึ้นที่ผิวของตัวรองรับเช่นเดียวกับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบส (G. Avgouropoulos และคณะ, 2008) เนื่องจากทองคาร์บอเนต ($Au_2(CO_3)_3$) ไม่ได้มีสถานะเป็นของแข็ง ดังนั้นการใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบส จึงเป็นการทำให้สารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบสที่สูงขึ้น เป็นผลให้โมเลกุลของน้ำเกิดการแตกตัวเป็น ไฮดรอกไซด์ไอออน แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับไอออนของทอง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบส จะทำให้ไอออนของทองและไฮดรอกไซด์ไอออนทำปฏิกิริยากันโดยตรง แต่เมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบส น้ำเกิดการแตกตัวเป็นไฮดรอกไซด์ไอออนแล้วค่อยทำปฏิกิริยากับไอออนของทอง ซึ่งถือว่ามีค่าความซับซ้อนกว่า จึงทำให้ปริมาณทองที่ได้นั้น มีค่าน้อยกว่า

เมื่อพิจารณาการใช้เบสชนิดเดียวกัน พบว่า การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เป็น 7 จะให้ปริมาณทองสูงสุดคือ 0.63 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และที่ค่าความเป็นกรด-เบส เป็น 9 จะให้ปริมาณทองอยู่ที่ 0.60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งถือว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนการใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบส กลับพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เป็น 9 จะให้ค่าเปอร์เซ็นต์ทองที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า เป็นเพราะที่ค่าความเป็นเบสสูงกวานั้น จะทำให้โมเลกุลของน้ำเกิดการแตกตัวกลายเป็นไฮดรอกไซด์ไอออนได้มากกว่า และเข้าทำปฏิกิริยากับทองไอออนได้มากกว่าเช่นกัน

4.1.2 การหาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างของตัวรองรับซีเรีย (CeO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน จากผลการวิเคราะห์จะเห็นว่า พีคที่ปรากฏนั้นมีแต่ของซีเรียเท่านั้น ไม่ปรากฏพีคของทอง ทั้งที่ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ก็ยืนยันว่าพบทองบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ทั้งนี้เป็นผลมาจากปริมาณทองที่โหลดบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าน้อย และตัวเร่งปฏิกิริยาทองที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กมากในระดับนาโนเมตร (จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ในหัวข้อ 4.1.7) จึงไม่สามารถเห็นพีคของทองเนื่องจากรังสีที่ยิงมาตกกระทบกับตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ จะเป็นส่วนของซีเรียนั่นเอง



รูปที่ 4.1 กราฟแสดงชนิดของตัวรองรับที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค XRD

4.1.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET

การหาพื้นที่ผิวของพื้นที่ผิวของซีเรียก่อนทำการโหลดสารว่องไวจะมีค่าอยู่ที่ 51.75 ตารางเมตร/กรัม การโหลดสารว่องไวลงบนตัวรองรับจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวได้ เนื่องจากส่วนที่ไปเกาะบนตัวรองรับจะทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น และจากผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่โหลดทองลงไปแล้วนั้น จะทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจากเดิมมาก ดังตารางที่ 4.2

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไซโตเดียมคาร์บอเนตที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 จะให้พื้นที่ผิวที่มีค่ามากกว่าการเตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ซึ่งเป็นเพราะ ปริมาณทองที่มากกว่า และการใช้ไซโตเดียมไฮดรอกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 จะให้พื้นที่ผิวที่มากกว่าการเตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 เพราะมีปริมาณทองที่มากกว่าซึ่งพิจารณาได้จากผลของ XRF

เมื่อพิจารณาโดยรวมแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวรองรับเกือบ 2 เท่า โดยประมาณ ทำให้กล่าวได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในแต่ละชนิดเบสและค่าความเป็นกรด-เบส มีพื้นที่ผิวไม่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เตรียมโดยเงื่อนไข	พื้นที่ผิว (m ² /g)
ตัวรองรับซีเรีย (CeO ₂)	-	51.75
Au/CeO ₂	Na ₂ CO ₃ , pH 7	94.35
Au/CeO ₂	Na ₂ CO ₃ , pH 9	105.32
Au/CeO ₂	NaOH, pH 7	101.62
Au/CeO ₂	NaOH, pH 9	93.54

4.1.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR

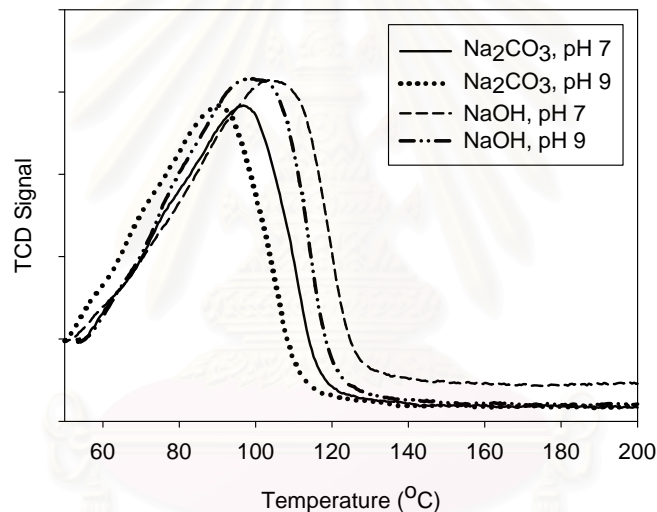
การวิเคราะห์การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอนที่แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า การใช้ชนิดเบสทั้งโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนต ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ 7 และ 9 จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมนั้นสามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 88–104 องศาเซลเซียส หมายความว่า ส่วนของสารว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ทองไอออน (Au³⁺)

จากรูปที่ 4.2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้มีค่าเท่ากับ 7 และ 9 จะให้จุดสูงสุดของกราฟที่อุณหภูมิ 103.7 และ 99.3 องศาเซลเซียสตามลำดับ และหากใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 และ 9 จะให้จุดสูงสุดของกราฟที่อุณหภูมิ 96.7 และ 89.3 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่า การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้อุณหภูมิที่ถูกรีดิวซ์มีค่าสูงกว่าการใช้โซเดียมคาร์บอเนต และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นเบสมากขึ้น จะทำให้อุณหภูมิที่ถูกรีดิวซ์มีค่าลดลง

ปริมาณทองที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถส่งผลต่ออุณหภูมิที่ทองถูกรีดิวซ์ได้ (Q. Fu และคณะ, 2003) กล่าวคือ เมื่อมีปริมาณทองมากในตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ความสามารถในการถูกรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น คือ จะเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ และจากผลการวิจัยนี้ เมื่อพิจารณาผลของ XRF ควบคู่กับผลของ TPR พบว่า การใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสมีความสอดคล้องกับงานวิจัยที่กล่าวมา คือ เมื่อมีปริมาณทองสูงขึ้นการรีดิวซ์จะเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำหรือถูกรีดิวซ์ได้ง่าย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 ซึ่งมีปริมาณทอง 0.59% โดยน้ำหนัก จะสามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 ซึ่งมีปริมาณทอง 0.44% โดยน้ำหนัก แต่การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่า

จะมีปริมาณทองมากกว่าแต่กลับถูกรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า ทำให้ไม่สอดคล้องกับงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการมีประจุของทองดังที่จะกล่าวต่อไป

การเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิสูงกว่าหมายถึง การที่ทองไอออน (Au^{3+}) มีความแข็งแรงพันธะสูง จึงทำให้เกิดการรีดิวซ์ได้ยาก (Q. Fu และคณะ, 2005) และการเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำหมายถึงแก๊สไฮโดรเจนจะสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับทองได้ง่ายกว่า และมีการดูดซับไฮโดรเจนลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีอีกด้วย (J. Meilin และคณะ, 2008) หมายความว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไฮเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 จะให้ทองไอออน (Au^{3+}) ซึ่งมีความแข็งแรงสูง จึงถูกรีดิวซ์ได้ยาก ดังแสดงได้จากผลของ TPR ที่มีอุณหภูมิรีดักชันสูงที่สุด



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1.5 การวัดผลการสั่นสะเทือนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค FT-Raman

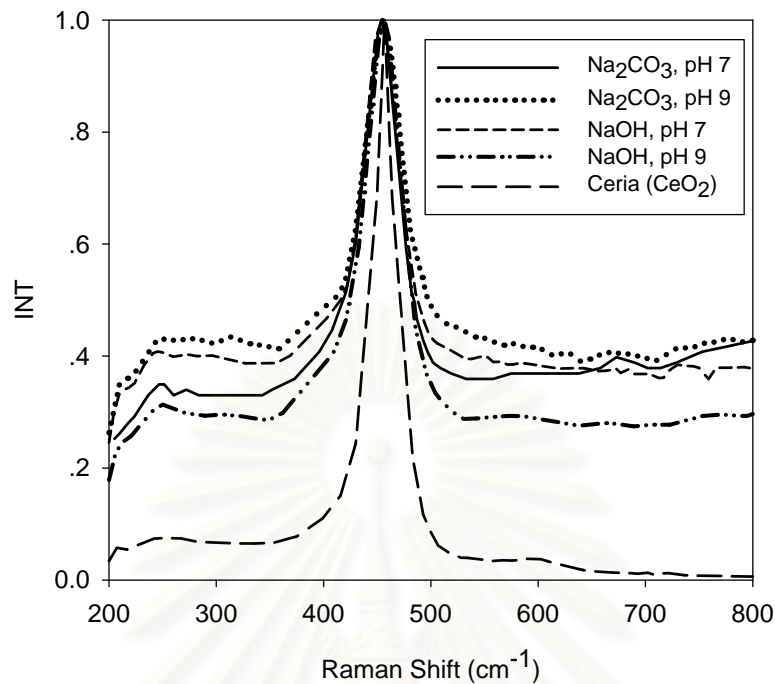
รูปที่ 4.3 แสดงค่า Raman Shift ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่เทคนิคนี้จะวัดการสั่นสะเทือนที่ผิวของวัสดุที่ศึกษา พบว่าเมื่อทำการทดสอบตัวรองรับซีเรีย จะพบว่ามี การสั่นสะเทือนอยู่ในช่วง Raman Shift ที่ $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ และให้พีคที่ตำแหน่งประมาณ 450 cm^{-1} หมายความว่า การเกิดพีคที่ตำแหน่งนี้ จะแสดงถึงส่วนของซีเรีย และเมื่อทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตำแหน่งของพีคยังคงแสดงอยู่ที่ 450 cm^{-1} เช่นเดิม ซึ่งเป็นอิทธิพลของตัวรองรับซีเรีย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองจะให้ความกว้างของพีคมากกว่าตัวรองรับซีเรีย ซึ่งเป็นผลมาจากทองที่เกิดการสั่นสะเทือนในตำแหน่ง Raman Shift ที่อยู่ข้างๆ

ตารางที่ 4.3 แสดงถึงอิทธิพลของทองที่ส่งผลให้การสั่นสะเทือนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างไปจากตัวรองรับ โดยพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนซีเรียที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 จะให้พื้นที่ใต้กราฟมากที่สุด และการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 จะให้พื้นที่ใต้กราฟน้อยที่สุด การสั่นสะเทือนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความสอดคล้องกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบจากเทคนิค BET

ตารางที่ 4.3 แสดงพื้นที่ใต้กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เตรียมโดยเงื่อนไข	พื้นที่ใต้กราฟ
ตัวรองรับซีเรีย (CeO_2)	-	57
Au/CeO_2	Na_2CO_3 , pH 7	244
Au/CeO_2	Na_2CO_3 , pH 9	277
Au/CeO_2	NaOH , pH 7	258
Au/CeO_2	NaOH , pH 9	207

เมื่อพิจารณาตำแหน่ง Raman Shift ที่ $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 จะแสดงถึงความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (M. Manzoli และคณะ, 2008) และการกักเก็บออกซิเจนหรือทำพันธะกับแก๊สออกซิเจน จะเกิดจากโลหะทองที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาสร้างพันธะนี้ขึ้น (U.R. Pillai และ S. Deevi, 2006) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ตำแหน่งของ Raman Shift ที่ $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ เป็นตำแหน่งของโลหะทอง (Au^0)



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่า Raman Shift ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วง 200–800 cm^{-1}

4.1.6 การทดสอบการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค UV-visible light

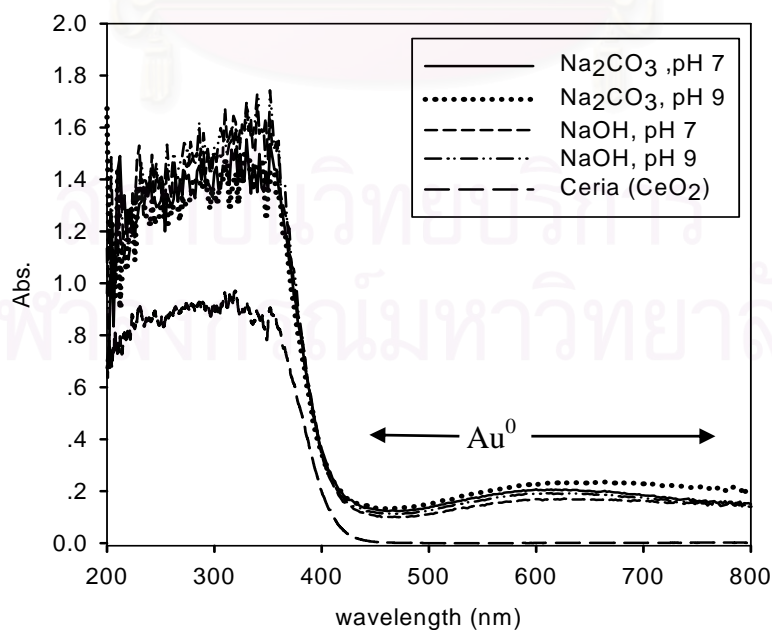
การทดสอบการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบในช่วงความยาวคลื่นที่ 200–800 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าที่ตำแหน่ง 450–800 นาโนเมตร ตัวรองรับซีเรียจะไม่เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงนี้ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองจะเกิดการดูดกลืนของแสงในช่วงนี้ และการดูดกลืนของแสงในช่วงความยาวคลื่นนี้ จะเป็นส่วนของโลหะทอง (Au^0) (K.R. Souza และคณะ, 2008) ดังแสดงในรูป 4.5 นอกจากนั้นการใช้ไซโตเดียมคาร์บอเนตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้การดูดกลืนแสงมากกว่าการใช้ไซโตเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบส และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 จะให้การดูดกลืนแสงที่มากกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ซึ่งการดูดกลืนแสงนี้จะมีความสัมพันธ์กับขนาดของทองที่เกิดขึ้น คือการดูดกลืนแสงที่มากกว่า จะให้ขนาดของทองมีขนาดใหญ่ตามไปด้วย (ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ในหัวข้อ 4.1.7)

และตำแหน่งความยาวคลื่นน้อยกว่า 250 นาโนเมตร จะแสดงถึงส่วนของทองไอออน (Au^{3+}) (K.R. Souza และคณะ, 2008) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และ 4.7 จะเห็นได้ว่า ค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าสูงกว่าตัวรองรับที่ไม่ได้โหลดทองลงไป เช่นเดียวกับช่วง 450–800 นาโนเมตร

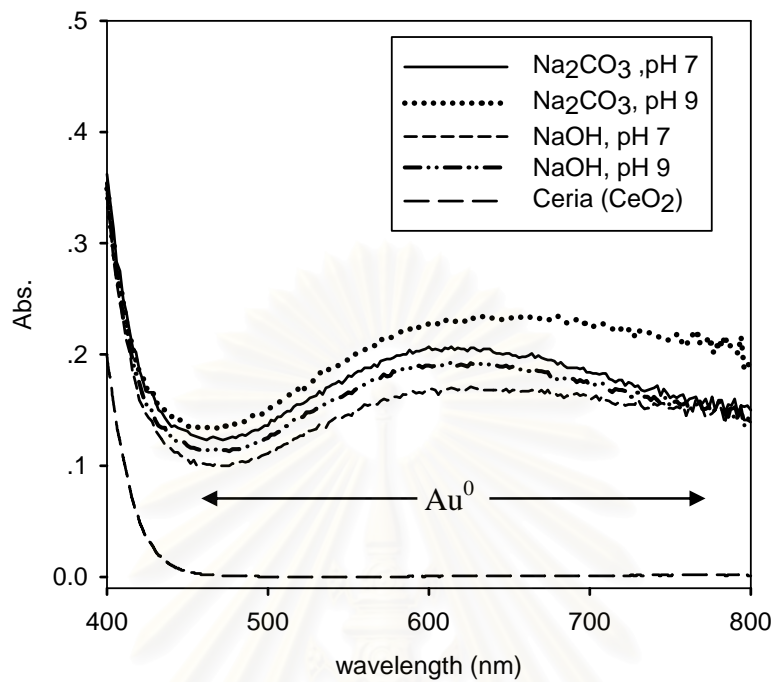
จากการทดสอบการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ทราบว่าทองที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งรูปของโลหะและรูปของไอออน ผสมกันอยู่ และได้ศึกษาถึงสัดส่วนของทองไอออนและโลหะทองในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการพิจารณาถึงค่าการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับตัวรองรับ ดังตารางที่ 4.4 พบว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สัดส่วนของทองไอออนต่อโลหะทอง สูงกว่าการใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบส และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 จะให้สัดส่วนของทองไอออนต่อโลหะทองสูงกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 โดยสัดส่วนของทองไอออนต่อโลหะทองนี้จะส่งผลถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (ดังจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 4.2)

ตารางที่ 4.4 แสดงสัดส่วนทองไอออนและโลหะทอง ในตัวเร่งปฏิกิริยา

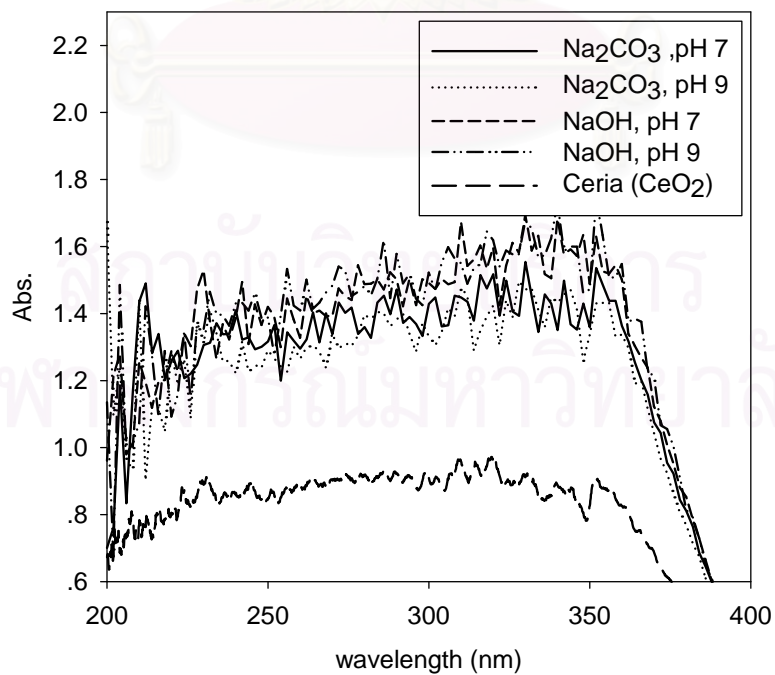
ชนิดเบส	pH	Au ³⁺ (area) (wavelength 200–250 nm)	Au ⁰ (area) (Wavelength 450–800 nm)	Au ³⁺ /Au ⁰
Na ₂ CO ₃	7	21.7	60.5	0.36
Na ₂ CO ₃	9	20.0	70.9	0.28
NaOH	7	23.5	51.5	0.46
NaOH	9	22.7	56.5	0.40



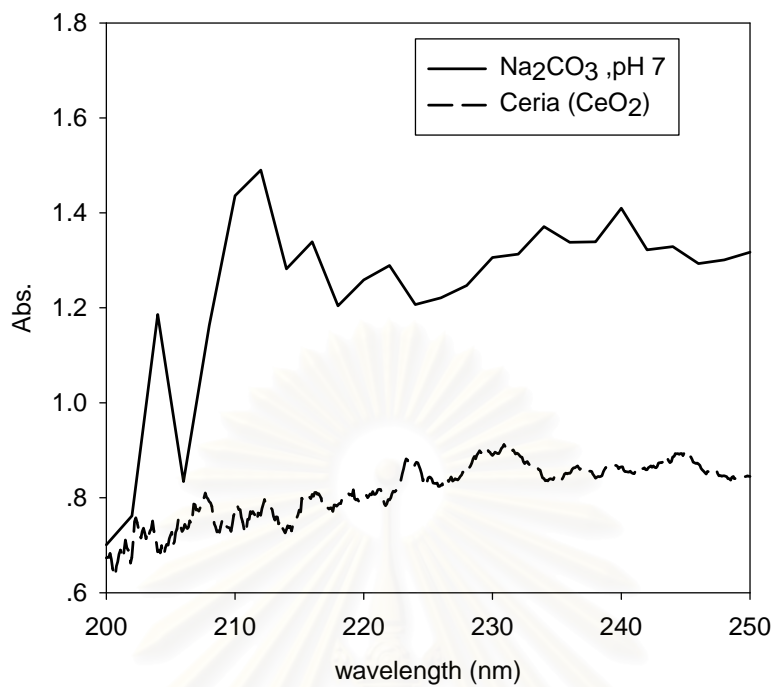
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200–800 นาโนเมตร



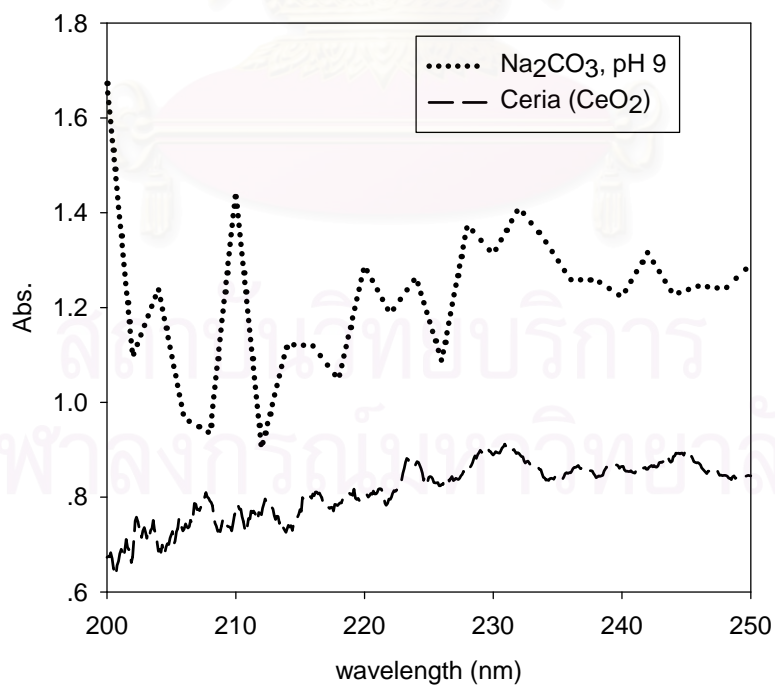
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400–800 นาโนเมตร



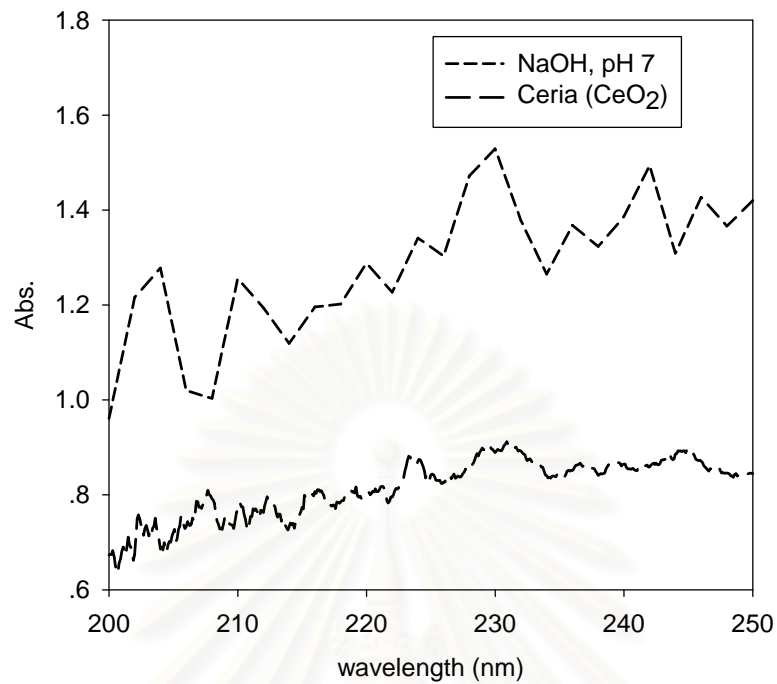
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200–400 นาโนเมตร



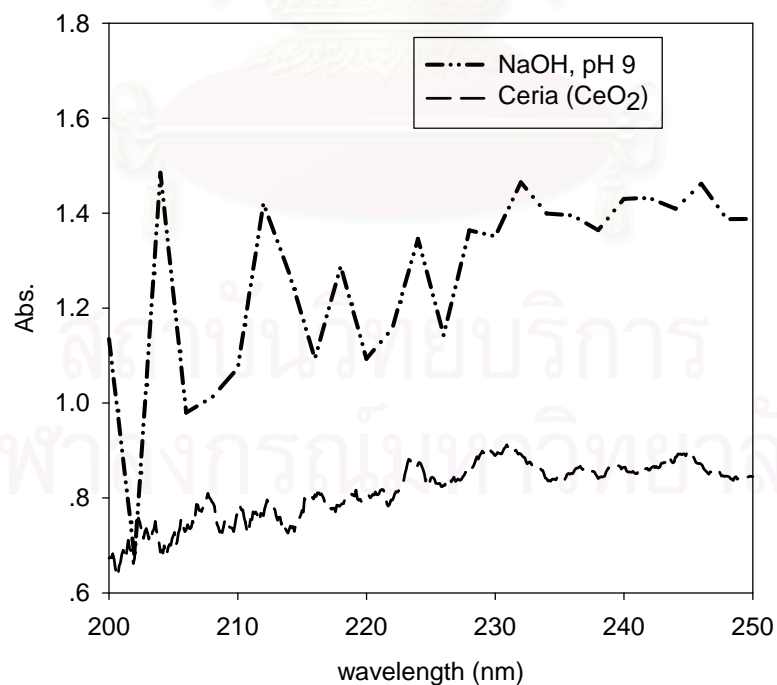
รูปที่ 4.7 ก. กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 เปรียบเทียบกับตัวรองรับซีเรีย



รูปที่ 4.7 ข. กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นเบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 เปรียบเทียบกับตัวรองรับซีเรีย



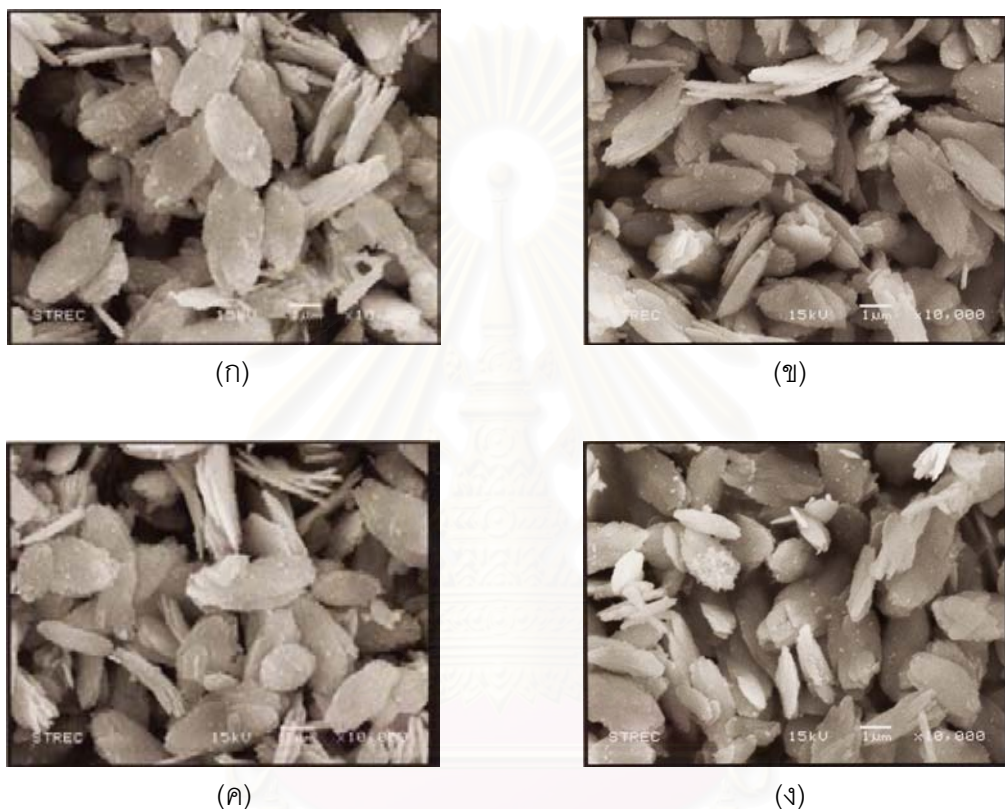
รูปที่ 4.7 ค. กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 เปรียบเทียบกับตัวรองรับซีเรีย



รูปที่ 4.7 ง. กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 เปรียบเทียบกับตัวรองรับซีเรีย

4.1.7 การหาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM และ TEM

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอนด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูป 4.8 จะเห็นว่าขนาดของตัวรองรับซีเรียจะมีขนาดอยู่ที่ประมาณ 1-2 ไมโครเมตร



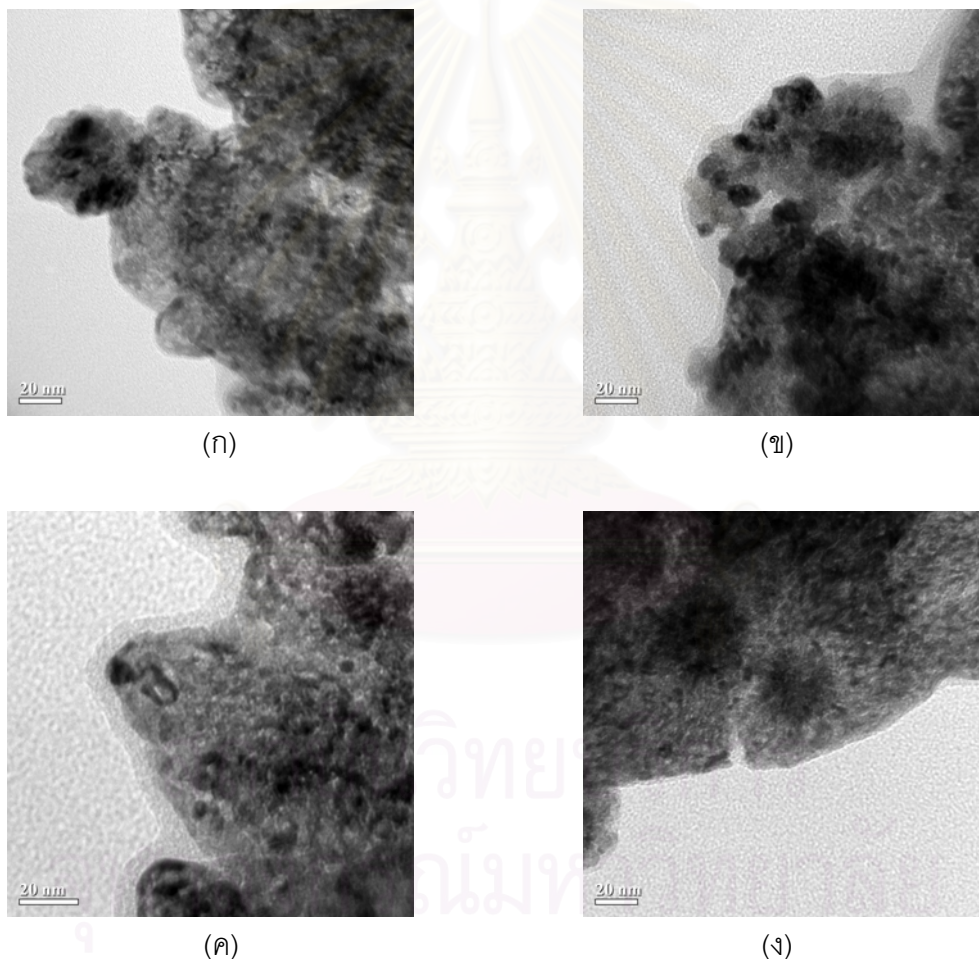
รูปที่ 4.8 ภาพแสดงลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิค SEM

- (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่ค่า pH เท่ากับ 7
- (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่ค่า pH เท่ากับ 9
- (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH เท่ากับ 7
- (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH เท่ากับ 9

การใช้ชนิดเบส และค่าความเป็นกรด-เบส ที่แตกต่างกัน จะทำให้ทองที่เกาะอยู่บนซีเรียมีความแตกต่างกัน สามารถสังเกตได้จาก จุดเล็กๆ ที่กระจายอยู่บนซีเรีย ความแตกต่างทางกายภาพนี้ ยังไม่สามารถบอกได้ละเอียด ซึ่งเทคนิค SEM นี้จะให้กำลังขยายในช่วงของไมโครเมตร

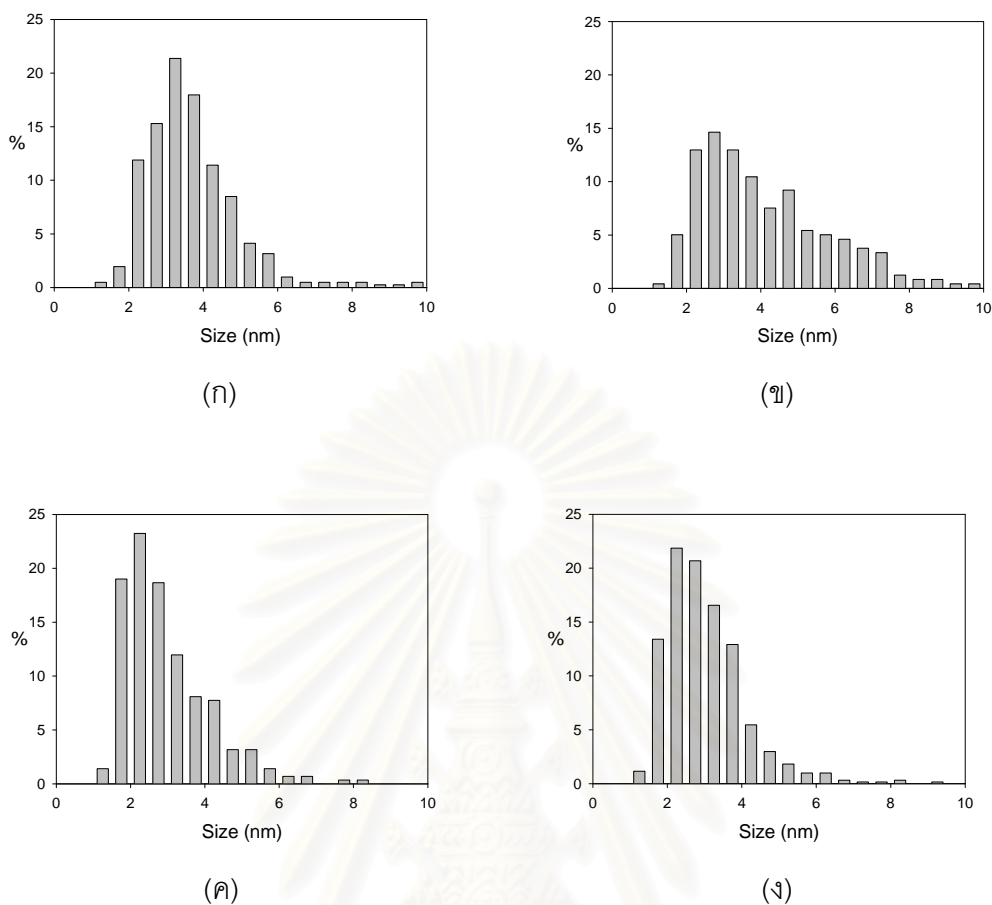
เท่านั้น ดังนั้นจึงทำให้ทราบได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ส่วนของสารว่องไวจะมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร

ได้ทำการศึกษาถึงความแตกต่างของลักษณะทางกายภาพของทองเพิ่มขึ้น ด้วยเทคนิค TEM (ดังรูป 4.9) ที่มีกำลังขยายสูงกว่า SEM ทำให้ทราบว่าขนาดของทองที่เกิดขึ้นของการใช้ชนิดเบสและค่าความเป็นกรด-เบส มีการกระจายตัวที่แตกต่างกัน (ดังรูปที่ 4.10) คือ ขนาดของทองของการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 จะให้ขนาดของทองเล็กที่สุด โดยค่าเฉลี่ยคือ 2.45 นาโนเมตร การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 จะให้ขนาดของทองที่มีขนาดใหญ่ขึ้นคือ 2.52 นาโนเมตร การใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 และ 9 จะให้ขนาดของทองเป็น 3.18 และ 3.63 นาโนเมตร ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ภาพแสดงลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิค TEM

- (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่ค่า pH เท่ากับ 7
- (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่ค่า pH เท่ากับ 9
- (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH เท่ากับ 7
- (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH เท่ากับ 9



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของทงกับสัดส่วนที่เกิดขึ้น

- (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่ค่า pH เท่ากับ 7
 (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่ค่า pH เท่ากับ 9
 (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH เท่ากับ 7
 (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH เท่ากับ 9

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดของทงเฉลี่ยกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ซึ่งหาโดยใช้เทคนิค TEM

ชนิดเบส	pH	ขนาดทงเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
Na_2CO_3	7	3.18	0.90
Na_2CO_3	9	3.63	1.45
NaOH	7	2.45	0.89
NaOH	9	2.52	0.80

ตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่า การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ขนาดของทองบนตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่าการใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการเตรียม และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 จะให้ขนาดของทองมีขนาดเล็กกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 เป็นเพราะขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทองไฮดรอกไซด์ ($\text{Au}(\text{OH})_3$) จะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อใช้พีรีเคอร์เซอร์ของคลอไรด์ที่มีปริมาณพอดีกับเบส ซึ่งจะมีค่าความเป็นกรด-เบสใกล้เคียงกับ 7 อีกทั้งความเป็นเบสที่ไม่สูงมาก ทำให้ทองเกิดการตกตะกอนอย่างช้าๆ ส่วนที่ค่าความเป็นกรด-ต่างเท่ากับ 9 จะมีปริมาณเบสเพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลต่อการตกตะกอนของทองไฮดรอกไซด์ได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการตกตะกอนทอง ยังทำให้อนุภาคของทอง มีขนาดเล็กใกล้เคียงกันมากกว่าการใช้โซเดียมคาร์บอเนตอีกด้วย ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการกระจายตัวขนาดของทองที่มีค่าน้อยกว่า

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับซีเรีย ส่วนของสารว่องไวจะมีทั้งในรูปของโลหะทอง (Au^0) และทองไอออน (Au^{3+}) ผสมกันอยู่ และทองในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เปลี่ยนรูปกลับไปมาได้ (W. Deng และคณะ, 2005) นอกจากนี้ยังพบว่า ขนาดของทองบนตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่เกิดรีดักชัน และการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ 450–800 นาโนเมตร คือ ขนาดทองบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กจะทำให้อุณหภูมิที่เกิดรีดักชันมีค่ามาก (ถูกรีดิวซ์ได้ง่าย) และมีการดูดกลืนแสงน้อยกว่า ทองที่มีขนาดใหญ่กว่า

4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ผลของชนิดเบสที่ใช้ในการในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้อัตราส่วนของแก๊สป้อน คือ 40% ไฮโดรเจน 1% ออกซิเจน 1% คาร์บอนมอนอกไซด์ สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 37–110 องศาเซลเซียส

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า รูปแบบของทองที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรีย จะมีทั้งในรูปของโลหะ (จากผลของ UV-vis) และไอออน (จากผลของ TPR) ผสมกันอยู่ โดยที่โลหะทอง (Au^0) จะทำหน้าที่ในการจับหรือสร้างพันธะกับออกซิเจนที่พื้นผิว ส่วนทองไอออน (Au^{3+}) ทำหน้าที่ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (U.R. Pillai และ S. Deevi, 2006)

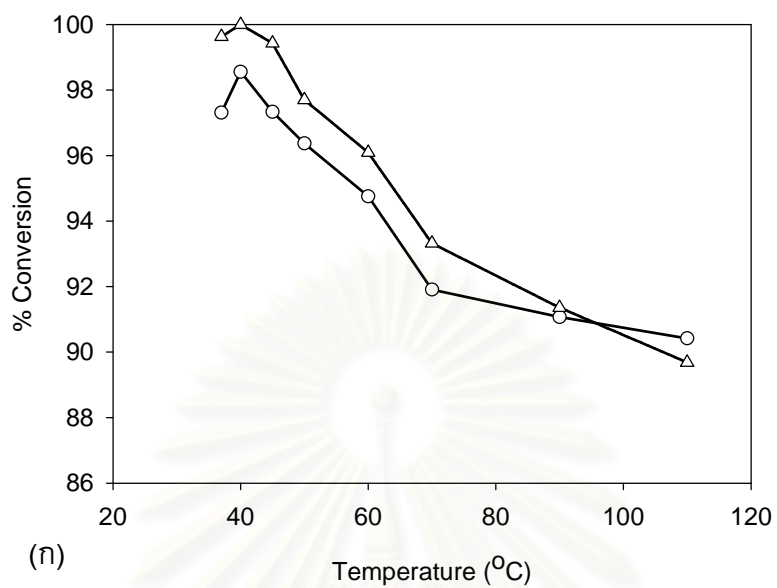
ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนตในการตกตะกอนทองที่ค่าความเป็นกรด-เบสคงที่ ที่ 7 แสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ และให้ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 51 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ก็จะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะแก๊สไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยาแข่งกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ การใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลทำให้เกิดการลดลงของปฏิกิริยาแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 98.5 เปอร์เซ็นต์ และให้ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาอยู่ที่ 54 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิสูงขึ้น การเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆ ลดลง เช่นเดียวกันกับที่กล่าวมาข้างต้น

รูปที่ 4.12 แสดงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนตในการตกตะกอนทองที่ค่าความเป็นกรด-เบส คงที่ที่ 9 พบว่าที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา มีค่าเท่ากับ 51 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้สูงขึ้น จะมีผลทำให้ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาลดลง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตจะมีความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาจนถึง 50 องศาเซลเซียส โดยสามารถลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุด ถึง 96.5 เปอร์เซ็นต์ และให้ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 53

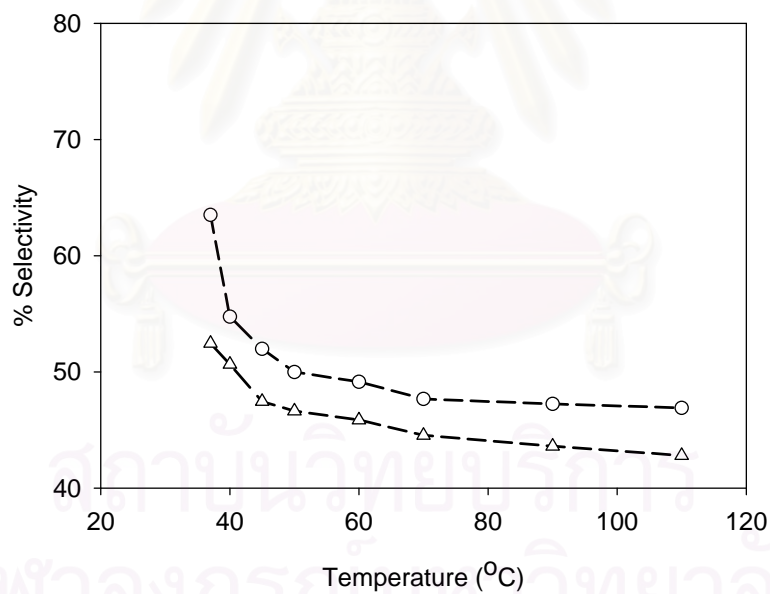
เปอร์เซ็นต์ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาขึ้นไปอีกจะพบว่าความว่องไวและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาจะมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากแก๊สไฮโดรเจนแข่งกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

จึงกล่าวได้ว่า การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าการลดลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากกว่า ซึ่งสามารถอธิบายได้จากผลของการรีดักชัน (TPR) คือการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้อุณหภูมิที่ถูกรีดักชันมีค่าสูงกว่า ซึ่งทำให้ไฮโดรเจนดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี หรือเกิดได้ยากกว่า จึงทำให้ออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้น นอกจากนี้อนุภาคของทองก็ยังมีขนาดเล็กกว่า แสดงได้จากผลของ TEM และสัดส่วนของทองไอออนต่อโลหะทองที่มีค่ามากกว่า (จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-vis) ที่ทำหน้าที่ให้เกิดกลไกการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์

และพบว่าการใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยามากกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสที่อุณหภูมิเท่ากัน เนื่องจากสัดส่วนของโลหะทองที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา (จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-vis) คือการใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สัดส่วนของทองไอออนต่อโลหะทองมีค่าน้อย ($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ น้อย) หรือสัดส่วนของโลหะทองต่อทองไอออนมีค่ามาก ($\text{Au}^0/\text{Au}^{3+}$ มาก) ซึ่งทำให้มีการเลือกจับกับออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น



(ก)

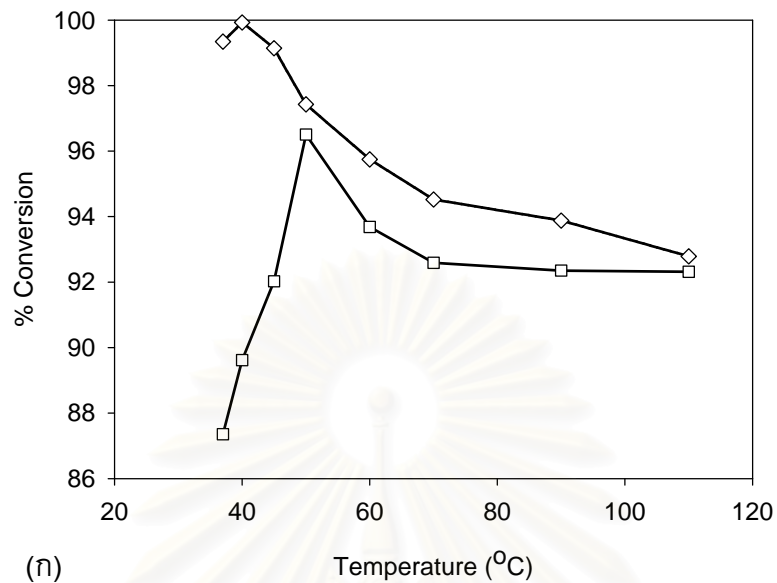


(ข)

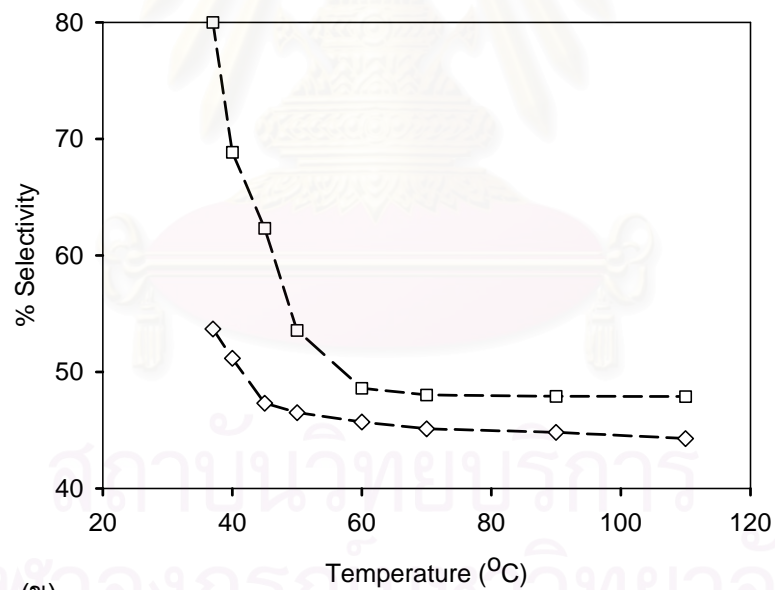
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับ (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (%Conversion) (ข) ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา (%Selectivity) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยใช้

(○) โซเดียมคาร์บอเนต เป็นเบสในการตกตะกอน และมีค่าความเป็นกรด-เบสที่ 7

(Δ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเบสในการตกตะกอน และมีค่าความเป็นกรด-เบสที่ 7



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับ (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (%Conversion) (ข) ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา (%Selectivity) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยใช้

(□) โซเดียมคาร์บอเนต เป็นเบสในการตกตะกอน และมีค่าความเป็นกรด-เบสที่ 9

(◇) โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเบสในการตกตะกอน และมีค่าความเป็นกรด-เบสที่ 9

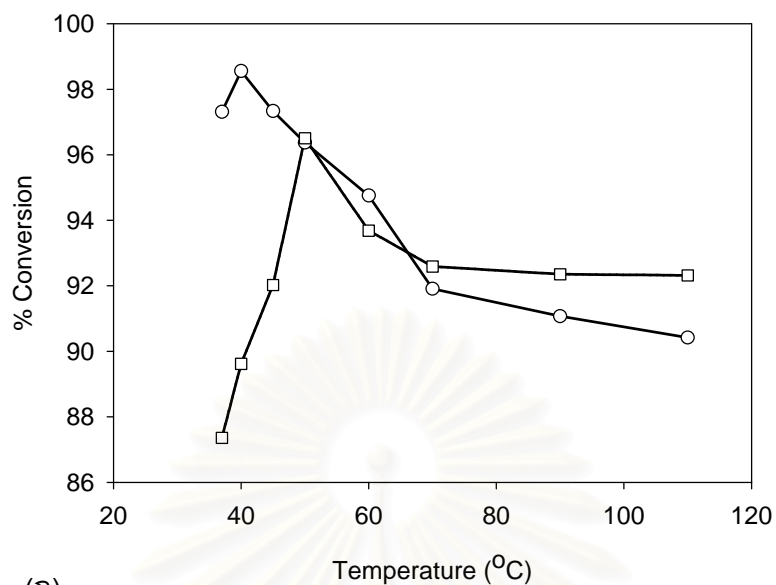
4.2.2 ผลของค่าความเป็นกรด-เบส ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เบสชนิดเดียวกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ค่าความเป็นกรด-เบสต่างกัน (รูปที่ 4.13) การใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการเตรียม ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 จะเห็นว่า การเกิดปฏิกิริยาจะสูงสุดที่ 98.5 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และให้ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเท่ากับ 54 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งให้ผลที่ดีกว่า การเตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่ 9 เพราะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาที่สูงสุดเพียง 96.5 เปอร์เซ็นต์ ทั้งยังเกิดในช่วงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอีกด้วย ส่วนการเลือกเกิดของปฏิกิริยาจะอยู่ที่ 53 เปอร์เซ็นต์

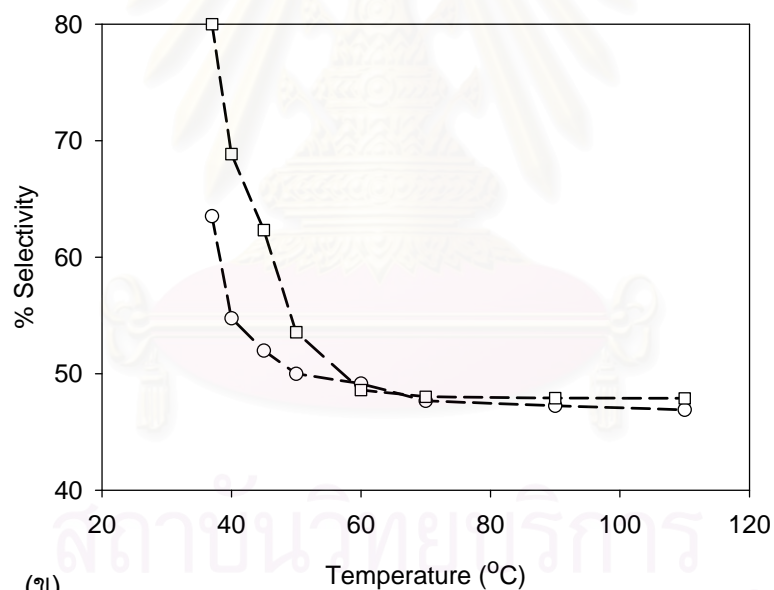
การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทอง พบว่าทั้งที่ค่าความเป็นกรด-เบส 7 และ 9 (รูปที่ 4.14) จะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาคาร์บอน-มอนอกไซด์ใกล้เคียงกันมากในช่วงอุณหภูมิ 40-60 องศาเซลเซียส คือจะให้การเกิดปฏิกิริยาที่สูงที่สุดคือ 100 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 51 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาถึงค่าความเป็นกรด-เบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 จะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่าค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 ของทั้งโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงได้จากผลของการวัดกักชั้น (TPR) คือ อุณหภูมิของการเกิดรีดักชันมีค่าสูงกว่า ขนาดของอนุภาคทองมีขนาดเล็กกว่า จากผลของ TEM นอกจากนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น จะดำเนินไปด้วยกลไกของโลหะทองกับทองไอออน ซึ่งโลหะทอง (Au^0) ทำหน้าที่ กักเก็บออกซิเจนหรือทำพันธะกับออกซิเจน และทองไอออน (Au^{+3}) ทำหน้าที่ให้เกิดกลไกการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (U.R. Pillai และ S. Deevi, 2006)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)

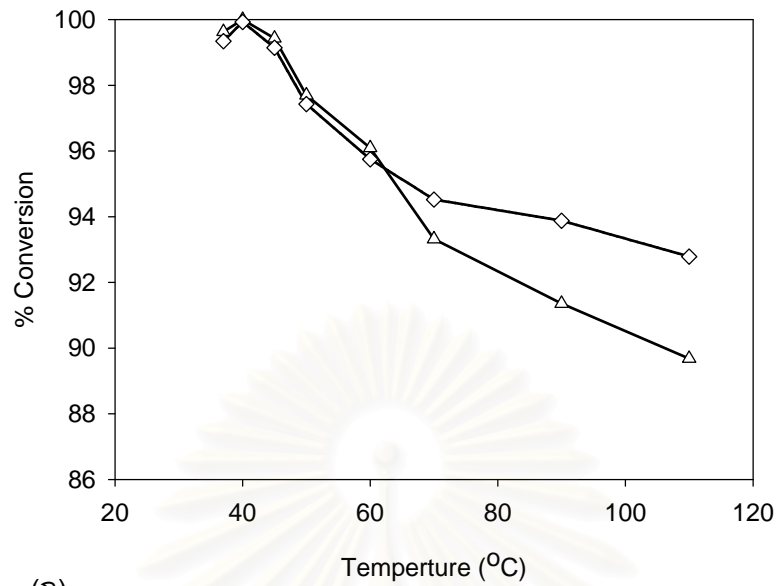


(ข)

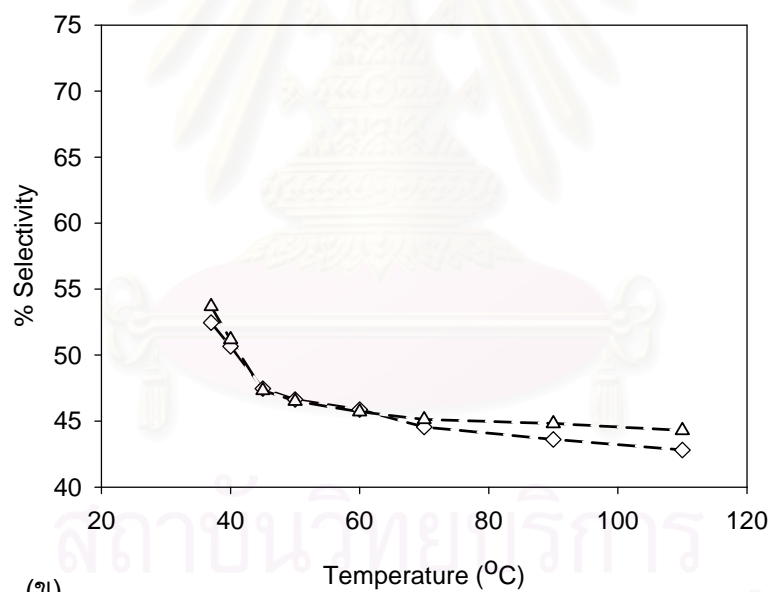
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับ (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (%Conversion) (ข) ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา (%Selectivity) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยใช้

(○) 7 โซเดียมคาร์บอเนต เป็นเบสในการตกตะกอน และมีความเป็นกรด-เบสที่ 7

(□) 9 โซเดียมคาร์บอเนต เป็นเบสในการตกตะกอน และมีความเป็นกรด-เบสที่ 7



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับ (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (%Conversion) (ข) ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา (%Selectivity) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยใช้

(Δ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเบสในการตกตะกอน และมีความเป็นกรด-เบสที่ 7

(◇) โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเบสในการตกตะกอน และมีความเป็นกรด-เบสที่ 9

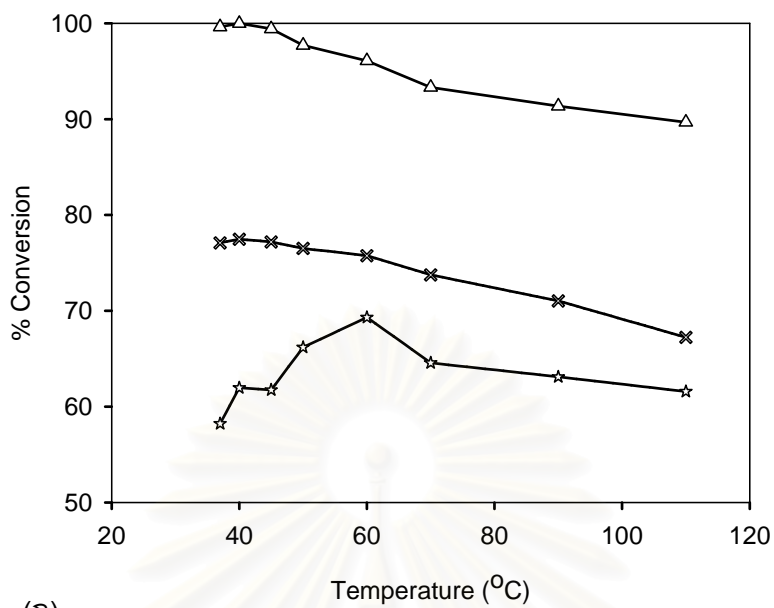
จากการทดสอบหาชนิดเบสและค่าความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ผู้วิจัยได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ในการศึกษาผลขององค์ประกอบของแก๊สป้อนต่อไป เพราะให้การเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่สูง ในช่วงอุณหภูมิต่ำ

4.2.3 ผลขององค์ประกอบที่แตกต่างกันของแก๊สป้อน

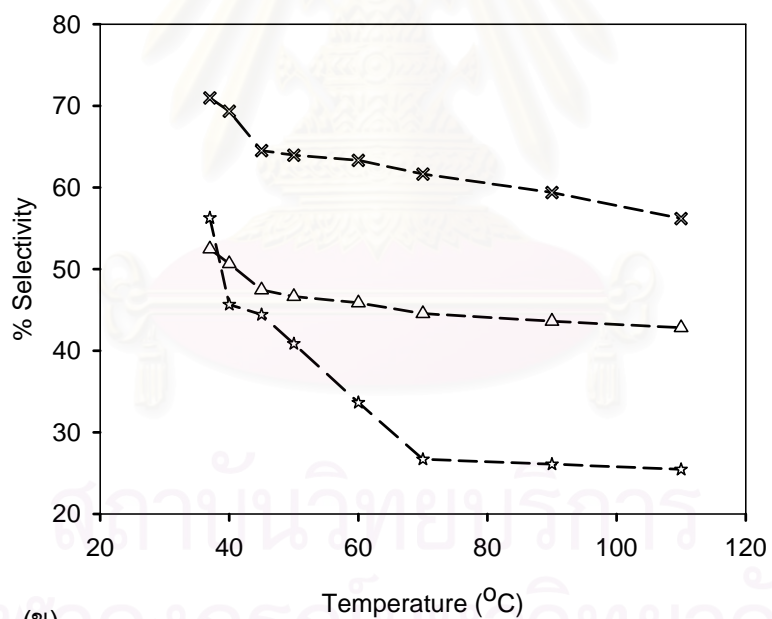
รูปที่ 4.15 แสดงผลขององค์ประกอบของแก๊สป้อนต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียที่เตรียมโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการตกตะกอนและที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 จากการทดลองพบว่าในการศึกษาองค์ประกอบของแก๊สป้อน ประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อองค์ประกอบของแก๊สป้อนมีปริมาณออกซิเจนน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ หรือเมื่อองค์ประกอบของแก๊สป้อนมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่

เมื่อปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ลดลงจาก 1 เปอร์เซ็นต์เหลือ 0.6 เปอร์เซ็นต์พบว่า ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในช่วงแรกจนถึงอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส แล้วจึงมีค่าความว่องไวลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ แต่การเกิดปฏิกิริยาจะสูงสุดที่ 77 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เพราะปริมาณออกซิเจนที่มีน้อยลง ทำให้เกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยลงด้วย แต่การที่มีออกซิเจนน้อยนั้นจะทำให้ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นเป็น 69 เปอร์เซ็นต์ เพราะโดยปกติ ออกซิเจนจะเลือกทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ ก่อนที่จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน หรืออีกนัยหนึ่งคือแก๊สออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนนั่นเอง

เมื่อมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนเข้ามาที่กับกระแสป้อนปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ จะพบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และจะค่อยๆ ลดลง เพราะปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์จะไปปกคลุมพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยา ทำให้ออกซิเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกแย่งพื้นผิวที่จะลงไปทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่ากรณีอื่นเพื่อให้ออกซิเจนมีพลังงานจลน์มากขึ้นที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ออกซิเจนก็จะเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้ดีด้วยเช่นกัน ทำให้ค่าการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดอยู่ที่เพียง 70 เปอร์เซ็นต์ และการเลือกเกิดของปฏิกิริยาจะอยู่ที่ 34 เปอร์เซ็นต์



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ค่าการเกิดปฏิกิริยา (ข) ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา ที่องค์ประกอบของแก๊สป้อนต่างกัน

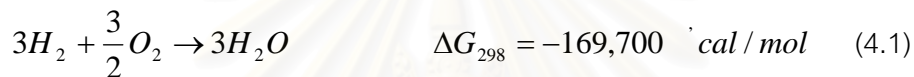
(Δ) 40%H₂ 1%O₂ 1%CO

(×) 40%H₂ 0.6%O₂ 1%CO

(☆) 40%H₂ 1%O₂ 1%CO และ 10%CO₂

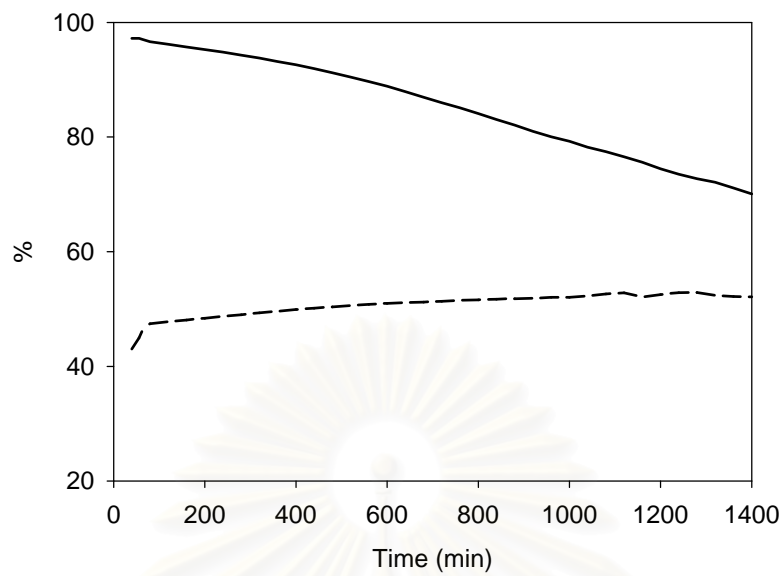
4.2.4 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรีย ที่ใช้ไฮโดรเจนไดออกไซด์ในการเตรียม ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 มาทดสอบความทนทานที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงดังรูป 4.16(ก) พบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงนาที่ที่ 900 จะทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเหลือ 81 เปอร์เซ็นต์ และจะลดต่อไปเหลือ 68 เปอร์เซ็นต์ที่ 1,500 นาที่ เป็นเพราะประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะค่อยๆ ลดลงตามเวลา เนื่องจากทองไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อทำปฏิกิริยาไปเรื่อยๆ จะมีบางส่วนถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนไปกลายเป็นโลหะทองและน้ำ นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนอีกด้วย จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์เป็นน้ำซึ่งจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างมาก ดังแสดงในสมการ 4.1 และ 4.2

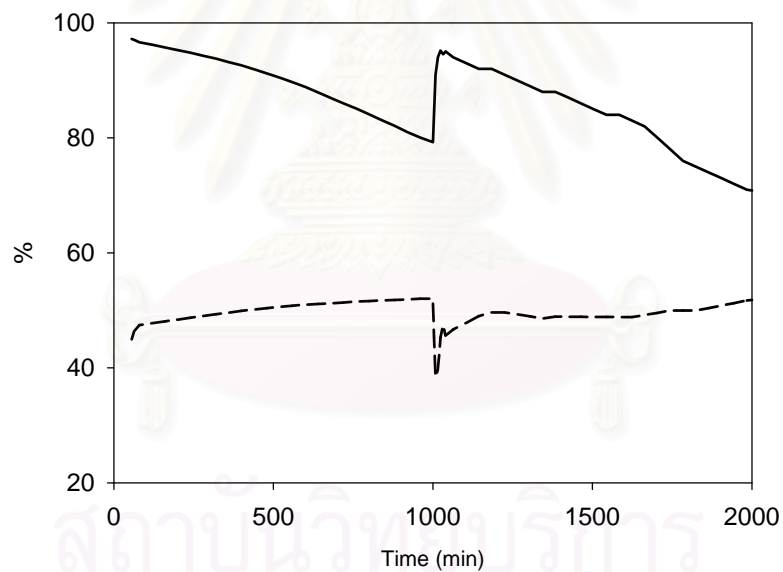


การเกิดน้ำในขณะเกิดปฏิกิริยา จะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น เนื่องจากน้ำจะช่วยให้ทองถูกออกซิไดซ์ได้ และขณะเกิดปฏิกิริยาของก็จะถูกรีดิวซ์จากแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นทองในตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถเกิดการผันกลับของปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ (W.Deng และคณะ, 2005) แต่จากผลการวิจัยนี้กลับพบว่า ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากลับมีค่าลดลง แต่การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในที่นี้สามารถอธิบายได้ว่าการเกิดการผันกลับของปฏิกิริยารีดอกซ์ของทองนั้น จะเกิดได้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 88–104 องศาเซลเซียส (จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค TPR) แต่ในงานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิเพียง 45 องศาเซลเซียสเท่านั้น ดังนั้นทองไดออกไซด์ (Au^{3+}) จึงถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะทอง (Au^0) เท่านั้น ส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลงเพราะทองไดออกไซด์ทำหน้าที่เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีน้อยลง และโลหะทองที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สออกซิเจนจึงมีค่าสูงขึ้นอย่างช้าๆ

จากประสิทธิภาพที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้ทำการเพิ่มประสิทธิภาพใหม่อีกครั้ง โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านแก๊สออกซิเจนเจือจางในฮีเลียม (5% O_2 ใน He) ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำออกไป และยังเป็นแก๊สออกซิไดส์ทองอีกด้วย ดังแสดงรูป 4.16(ข) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพสูงขึ้นภายหลังการเพิ่มประสิทธิภาพ แสดงให้เห็นว่า น้ำและทองไดออกไซด์มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.16 (ก) กราฟแสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

(ข) กราฟแสดงการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่โดยการผ่านแก๊ส 5%

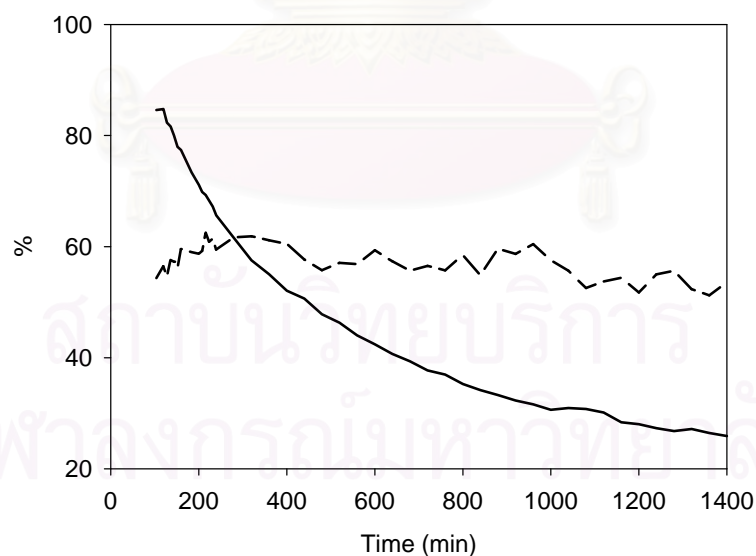
ออกซิเจนในฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่องค์ประกอบของแก๊สป้อน คือ 40%ไฮโดรเจน 1%ออกซิเจน และ 1%คาร์บอนมอนอกไซด์

(—) การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

(---) การเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่จะมีประสิทธิภาพสูงสุดไม่เท่าเดิม เนื่องจากการกำจัดน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่สามารถกำจัดออกได้อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งทองบางส่วนจะไม่ได้ถูกออกซิไดส์ด้วยแก๊สออกซิเจน เนื่องจากแก๊สที่ใช้มีความเจือจางของออกซิเจน

เมื่อทำการทดสอบหาความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในแก๊สป้อน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส จะได้ผลดังรูป 4.17 พบว่า ที่เวลา 200 และ 300 นาที ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 71 และ 59 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และลดลงเรื่อยๆ จนเหลือ 33 เปอร์เซ็นต์ที่ 900 นาที ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปะปนมากับกระแสป้อน ปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นปริมาณน้ำที่ปะปนเข้ามาเมื่อนำไปสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะบดบังพื้นผิวที่จะทำปฏิกิริยาอีก จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาจึงลดลงอย่างรวดเร็ว ถึงแม้ว่าคาร์บอนไดออกไซด์สามารถคายซับออกไปจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และน้ำมีความสามารถในการออกซิไดส์ทองได้ แต่ว่าอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ ไม่สูงเพียงพอที่จะทำให้น้ำมีพลังงานจลน์มากพอที่จะออกซิไดส์ทองหรือหลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการเลือกเกิดของปฏิกิริยาจะอยู่ที่ 60 เปอร์เซ็นต์ จากที่กล่าวไปแล้วว่าคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา แต่ไม่ได้เข้าไปทำปฏิกิริยาจึงทำให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยามีค่าคงที่



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่องค์ประกอบของแก๊สป้อน คือ 40%ไฮโดรเจน 1%ออกซิเจน 1%คาร์บอนมอนอกไซด์ 10%คาร์บอนไดออกไซด์ และ10%น้ำ

(—) การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

(---) การเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรีย ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งแบบการพอกพูนกับการตกตะกอน โดยปัจจัยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อคุณลักษณะและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียที่เตรียมโดยใช้เบสต่างๆ ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 หรือ 9 จะให้ปริมาณทองที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน และน้อยกว่าทฤษฎีเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ป้อน ก็ส่งผลถึงการเกิดและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์เช่นกัน โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาอยู่ที่ 37–110 องศาเซลเซียส

การวัดการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า โลหะทอง (Au^0) จะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 450–800 นาโนเมตร และพบว่า การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับขนาดของทองอีกด้วย อนุภาคของทองที่มีขนาดเล็กจะมีการดูดกลืนแสงได้น้อยกว่าทองที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ นอกจากนั้นที่ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 250 นาโนเมตร จะเห็นส่วนของทองไอออน (Au^{3+}) ดังนั้นจึงแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้น มีทั้งโลหะทอง (Au^0) และทองไอออน (Au^{3+}) ผสมกันอยู่ นอกจากนี้ผลของการวิเคราะห์การสั่นสะเทือนที่ผิวด้วยเทคนิค FT-Raman ของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ให้ความแตกต่างจากตัวรองรับซีเรีย ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณทองที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจากผลของการวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค TPR FT-Raman และ UV-vis ทำให้สามารถยืนยันได้ว่า ทองที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้น มีทั้งโลหะทอง (Au^0) และทองไอออน (Au^{3+})

การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพจากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM และ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ทราบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 จะให้ขนาดและการกระจายตัวของทองมีค่าน้อยกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 9 และการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์จะให้ขนาดและการกระจายตัวของทองมีค่าน้อยกว่าการใช้โซเดียมคาร์บอเนต เนื่องจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่เข้าทำปฏิกิริยากับทองไอออน (Au^{3+}) โดยตรง ซึ่งลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ ส่งผลให้อุณหภูมิที่ถูกรีดิวซ์ของทองนั้นแตกต่างกันตามไปด้วย คือขนาดอนุภาคทองที่มีขนาดเล็กจะเกิดรีดักชันได้ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลต่อไปยังความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย แต่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน จึงกล่าวได้ว่าขนาดของอนุภาคของทองมีนัยสำคัญต่อความสามารถใน

การเกิดปฏิกิริยามากกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นั่นคือการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 จะให้อุณหภูมิของทองที่มีขนาดเล็กที่สุด อุณหภูมิที่เกิดรีดักชันสูงที่สุด และให้สัดส่วนของทองไอออนที่ทำให้ที่ในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์มาก จึงทำให้มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดอยู่ที่ 98.5 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 150 ppm (จากค่าเริ่มต้น 10,000 ppm) ซึ่งมีค่าเกินมาตรฐานที่จะป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง (กำหนดคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เกิน 100 ppm) แต่ให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ดี เนื่องจากสัดส่วนของโลหะทองต่อทองไอออน ($\text{Au}^0/\text{Au}^{3+}$) มีค่ามากซึ่งทำหน้าที่ในการจับออกซิเจน

จากการศึกษาองค์ประกอบของแก๊สป้อนพบว่า ออกซิเจนจะเลือกเกิด ปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ดังนั้นเมื่อป้อนแก๊สออกซิเจนให้น้อยลง จึงทำให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น แต่ในทางกลับกันการเกิดของปฏิกิริยาจะลดลง เพราะออกซิเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีลดลงตามไปด้วย และเมื่อศึกษาถึงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปะปนมากับแก๊สขาเข้า พบว่าคาร์บอนไดออกไซด์จะไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์จะไปปกคลุมพื้นผิวที่ออกซิเจนจะลงไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลง และการเลือกเกิดของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 45 องศาเซลเซียส จะยังคงให้ค่าใกล้เคียงกับการที่ไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระแสป้อน แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเลือกเกิดปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็วเพราะออกซิเจนได้ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน

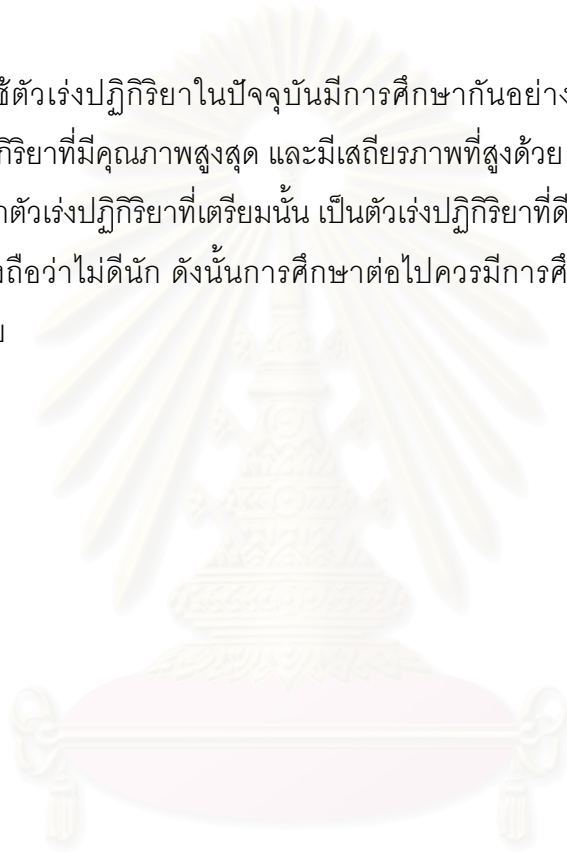
การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป การเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆ ลดลงเนื่องจาก เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนกลายเป็นน้ำเกิดขึ้นไปเกาะตรงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง แต่การเลือกเกิดของปฏิกิริยาจะค่อนข้างคงที่ และการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพลดลงมาใช้ใหม่นั้น สามารถทำได้โดยการให้ความร้อนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไล่น้ำที่เกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดการคายซับออกไปได้ ก็จะเป็นการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถดีขึ้น

การป้อนคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำร่วมกับกระแสป้อน ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว ถึงแม้ว่าคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำจะไม่ได้เข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถเกิดการผันกลับได้ โดยการดูด-คายซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ก็ได้เข้าไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาโดยตรง อีกทั้งอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบเพียง 45 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำ ทำให้น้ำที่เกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีพลังงานจลน์มากพอที่จะสามารถเกิดการคายซับออกมาได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาและงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า ปัจจัยการเตรียมตัวเร่งปฏิริยามีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิริยาให้มีขนาดเล็กและพื้นที่ผิวมาก เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ดี ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิริยาด้วยวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน โดยใช้ชนิดเบสและค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสม จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิริยาที่มีคุณภาพดี วิธีการนี้จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิริยา

สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิริยาในปัจจุบันมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางมากขึ้น เพื่อค้นคว้าให้ได้ตัวเร่งปฏิริยาที่มีคุณภาพสูงสุด และมีเสถียรภาพที่สูงด้วย อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ ไม่สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมนั้น เป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ดีที่สุด เพราะเมื่อพิจารณาถึงเสถียรภาพแล้ว ยังถือว่าไม่ดีนัก ดังนั้นการศึกษาต่อไปควรมีการศึกษาให้ตัวเร่งปฏิริยามีเสถียรภาพที่สูงขึ้นด้วย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. โรงพิมพ์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.

ธราธร มงคลศรี. เอกสารคำสอนวิชาหลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง (Catalyst reaction engineering fundamental), ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

วิชญ์ มีอยู่ และ สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช. เอกสารประกอบคำบรรยายการผลิตไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสำหรับป้อนเซลล์เชื้อเพลิง, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร.

ภาษาอังกฤษ

A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre and G. Díaz. Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts. Catalysis Today 133(2008) : 743-749.

A. Karpenko, R. Leppelt, J. Cai, V. Plzak, A. Chuvilin, U. Kaiser and R.J. Behm. Deactivation of a Au/CeO₂ catalyst during the low-temperature water-gas shift reaction and its reactivation: A combined TEM, SRD, XPS, DREFTS, and activity study. Journal of Catalysis 250(2007) : 139-150.

Charles N. Satterfield. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. Second Edition. McGraw-Hill, Inc. United States of America, 1991.

C. Rossignol, S. Arrii, F. Morfin, L. Piccolo, V. caps and J.L. Rousset. Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂. Journal of Catalysis 230(2005) : 476-483.

D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilievaa, P. Falaras, A.Bourlinos and A. Travlos. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts. Catalysis Today 72(2002) : 51-57.

D.T.K. Thoa. CO oxidation in the presence of hydrogen for fuel cell applications: Au/MnO_x and Au/FeO_x catalysts. M.S. Thisis. The Petroleum and Petrochemical College. Chulalongkorn University, 2003.

- EG & G. Services. Fuel cell handbook. Morgantown, W. Va.: U.S. Dept of Energy, 2000.
- E. Quinet, F. Morfin, F. Diehl, P. Avenier, V. Caps and J.L. Rousset. Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles. Applied Catalysis 80(2008) : 195-201.
- F. Arena, P. Famulari, G. Trunfio, G. Bonura, F. Frusteri and L. Spadaro. Probing the factors affecting structure and activity of the Au/CeO₂. Applied Catalysis B: Environmental 66(2006) : 81-91.
- G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev and T. Ioannides. A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction. Chemical Engineering 124(2006) : 41-45.
- G. Avgouropoulos, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides and V. Idakiev. Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction. Journal of Catalysis 0(2008) : 1-11.
- G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri and P.L. Antonucci. CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application. Power Sources 135(2004) : 177-183.
- H.C. Yang, F.W. Chang and L.S. Roselin. Hydrogen production by partial oxidation of methanol over Au/CuO/ZnO catalysts. Journal of Molecular Catalysis 276(2007) : 184-190.
- H.W. Cooper. Chemical Engineering Progress 103(2007) : 34.
- J. Lamanies and A. Dicks. Fuel Cell Systems Explained. Chichester. New York: Wiley, 2000.
- F. Mariño, C. Descorme and D. Duprez. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). Applied Catalysis 54(2004) : 59-66.
- J. Zhang, Y. Wang, B. Chen, C. Li, D. Wu, X. Wang, Selective oxidation of CO in hydrogen rich gas over platinum-gold catalyst supported on zinc oxide for potential application in fuel cell, Energy Conversion and Management 44(2003) : 1805-1815.

- K.R. Souza, A.F.F. de Lima, F.F. de Sousa and L.G. Appel. Preparing Au/ZnO by precipitation-deposition technique. Applied Catalysis 340(2008) : 133-139.
- L-C. Chung and C-T. Yeh. Synthesis of highly active CuO-CeO₂ nanocomposites for preferential oxidation of carbon monoxide at low temperatures. Catalysis Communications 9(2008) : 670-674.
- M. Manzoli, F. Boccuzzi, A. Chiorino, F. Vindigni, W. Deng and M. F-Stephanopoulos. Spectroscopic features and reactivity of CO adsorbed on different Au/CeO₂ catalysts. Journal of Catalysis 245(2007) : 308-315.
- M. Manzoli, G. Avgoropoulos, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides and F. Boccuzzi. Preferential CO oxidation in H₂-rich gas mixtures over Au/doped ceria catalysts. Catalysis Today 138(2008) : 239-243.
- O. Khongkruaphan. Selective CO oxidation in the presence of hydrogen for fuel cell applications: Au/TiO₂ catalysts. M.S. Thesis. The Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, 2003.
- Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. F-Stephanopoulos. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. Chemical Engineering Journal 93(2003) : 41-53.
- Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg and M. F-Stephanopoulos. Activity and stability of low-content gold-cerium oxide catalysts for the water-gas shift reaction. Applied Catalysis B: Environmental 56(2005) : 57-68.
- S. C. Schwitalla. Why is Au found in nature in the metallic form and not as an oxide?. <http://matsci.uah.edu/courseware/mts501/reports/sschwitalla.html> (2008)
- S. Monyanon, S. Pongstabodee and A. Luengnaruemitchai. Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt, Au monometallic catalyst and Pt-Au bimetallic catalyst supported on ceria in hydrogen-rich reformat. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 38(2007) : 435-441.
- U. R Pillai and S. Deevi. Highly active gold-ceria catalyst for the room temperature oxidation of carbon monoxide. Applied Catalysis A: General 299(2006) : 66-273.

- W. Deng, J.D. Jesus, H. Saltsburg and M. F. Stepanopoulos. Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions. Applied Catalysis A: General 291(2005) : 126-135.
- Z. Lui, R. Zhou and X. Zheng. Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. Journal of Natural Gas Chemistry 17(2008) : 125-129.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การหาปริมาณสารละลายทองที่ต้องใช้

ซีเรีย	0.9915	กรัม	มีทอง	0.0085	กรัม
ทอง	0.0085	กรัม	คิดเป็น	0.0085/196	
				=4.3367e-5	โมล
มีสารละลายทองคลอไรด์ (MW 394)			25		กรัม/ลิตร
คิดเป็น			25/394 = 0.06345		โมล/ลิตร

จาก

$$N = \frac{CV}{1000}$$

$$4.3367e^{-5} = \frac{0.06345V}{1000}$$

$$V = 0.68 \text{ ml}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

1. ร้อยละการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$CO \text{ conversion}(\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

CO conversion (%) คือ ร้อยละการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{in}$ คือ ความเข้มข้นขาเข้าของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{out}$ คือ ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

2. ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$CO \text{ selectivity}(\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}} \times 0.5 \times 100$$

CO selectivity (%) คือ ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สออกซิเจนที่ทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{in}$ คือ ความเข้มข้นขาเข้าของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{out}$ คือ ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

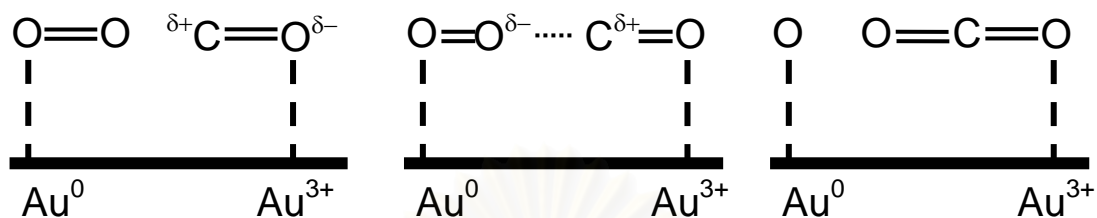
$[O_2]_{in}$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนขาเข้า

$[O_2]_{out}$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนขาออก

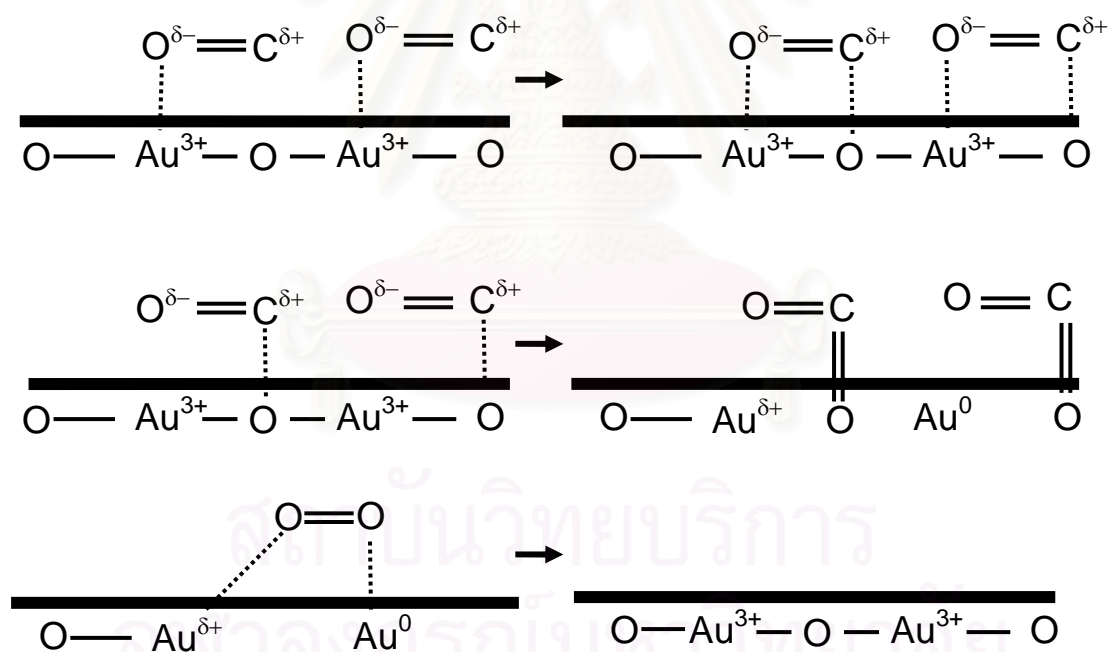
สถาบันวิจัยสุจริต
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

กลไกการเกิดปฏิกิริยา 1 (U.R. Pillai และ S. Deevi, 2005)



กลไกการเกิดปฏิกิริยา 2 (W. Dang และคณะ, 2005)



ภาคผนวก ง

รายการอ้างอิงจากเว็บไซต์

Why is Au Found in Nature in the Metallic Form and not as an Oxide?

ผู้แต่ง Suzanne C. Schwitalla

I. Introduction

Gold does not combine directly with oxygen and is found in its pure metallic state in nature. For Au to exist as an oxide in nature, it must be able to combine with oxygen as a stable compound under environmental conditions. Amorphous Au_xO_y compounds have been produced under standard temperature and pressure but decomposed to metallic gold. [4]

The purpose of this report is to examine the reasons why Au is found in nature in the pure metal form and not as an oxide. This analysis will examine the topic by considering the morphology of Au and the thermodynamics of the Au/O reduction-oxidation reactions.

A review of the literature indicated a scarcity of research on the reactivity of Au with oxygen.

II. Discussion

A. General

Of all the metals, gold, chemical symbol Au, has the lowest tendency to react with air to form oxides. Gold is termed a noble metal and is stable in the presence of water and moist or dry air, even when heated. [9] It is a soft, yellow metal with the highest ductility and malleability of all the elements. Gold has the electron configuration $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ and belongs to group 1B of the periodic table along with copper and silver. The atomic weight is 196.967 amu and the density at 20°C is 19.32 g/cm^3 . Gold melts at $1,063^\circ\text{C}$ and boils at $2,966^\circ\text{C}$. The metal crystallizes in the face-centered cubic lattice

and the closest metallic inter-nuclear distance is 288.4 pm. In the gas phase, gold exists as a mixture of atoms and diatomic molecules, the dissociation energy of Au₂ being 221 + kJ/mol with an Au-Au bond length of 250 pm. [5,7,9]

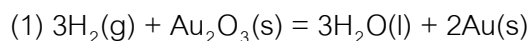
Gold oxides are unstable compounds and are usually formed by indirect methods. Gold(I) oxide, Au₂O, is a covalent compound and is formed by heating AuOH to 200°C. Gold(I) oxide easily reduces to the gold metal. Gold (I) hydroxide, AuOH, is prepared from a Au(I) solution by the addition of potassium hydroxide solution. AuOH dissolves in excess alkali to form aurates, i.e. KAu(OH)₂. Gold(III) oxide, Au₂O₃, is formed by heating Au(OH)₃ at 100°C in the presence of a dehydrating agent. Au₂O₃ also is easily reduced to the metal and dissolves in excess of alkali hydroxide, forming an aurate with the ion [Au(OH)₄]⁻. Gold (III) hydroxide, Au(OH)₃, is precipitated by the addition of potassium hydroxide solution in equivalent amount, to a solution of chloroauric acid. Au(OH)₃ is insoluble in water, gives many of the reactions of Au₂O₃, and may be a hydrous form of that compound. Gold(II) oxide is believed to consist of gold(I) and gold(III). [5,9]

Structurally, Au₂O₃, the most stable Au oxide, exists as a square planar compound, exhibiting distorted octahedral geometry coordination on the Au³⁺ ion and a tetrahedral coordination on the O²⁻ ion. The distorted geometry occurs as a result of d8 orbital splitting, the Jahn-Teller effect. Additionally, radius ratio rules support a distorted octahedral geometry by predicting an octahedral coordination for Au³⁺ (r = 0.85 Å) and a tetrahedral coordination for O²⁻ (r = 1.32 Å). [3,5,7] Despite its observed geometry, Au₂O₃ and other Au_xO_y compounds exist in an amorphous state. Attempts were made to crystallize Au₂O₃ by heating the amorphous powder in air but the oxide decomposed into metallic Au. [4]

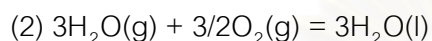
B. Thermodynamic Considerations

The tendency for Au to react with oxygen is indicated by the free energy change accompanying the formation of its oxide. While most metals show a negative free energy of oxide formation and react with oxygen, Au has a positive free energy (10.5 kcal per O atom at 227°C) and is stable when exposed to air. [8]

Buehrer and Roseveare [8] investigated the free energy of formation of auric oxide, Au_2O_3 . They used direct measurements of the potential of the auric oxide electrode against a hydrogen electrode at 25°C . The following reported results combined the free energy of the reaction taking place with the free energy of formation of one mole of liquid water from its elements:



$$F (\text{free energy}) = -NEF = -188,800 \text{ cal/mol}$$



$$F = -169,700 \text{ cal/mol}$$

Subtracting (2) from (1) to obtain:



$$F_{298}^\circ = +19,100 \text{ cal/mol}$$

This high positive free energy of formation of the auric oxide indicates a very unstable compound. Buehrer and Roseveare end their discussion with a warning that the auric oxide involved in the above equations is very probably not Au_2O_3 , but a hydrated form of the oxide.

In addition to free energy calculations, the stability of Au/O compounds in the presence of either gaseous O_2 or water can be considered through high pressure oxidation reactions under increasing temperature and predominance area (Pourbaix) diagrams.

A study by Muller et al. [4] on crystalline Au oxides included heating $\text{Au}(\text{OH})_3$, AuI, $\text{AuO}(\text{OH})$, and Au_2O_3 at high oxygen pressures. None of the starting compounds, except for $\text{AuO}(\text{OH})$, yielded crystalline oxide before dissociating to the metal. Muller states that $\text{AuO}(\text{OH})$ heating resulted in a "very poorly crystallized" product. Results from runs using Au_2O_3 as the starting material are shown in Fig. 2. The Au_2O_3 dissociated under pressures of approximately 250 to 2500 atm. and temperatures of 125°C to 225°C into AuO_x and AuO_y compounds. Under same pressures with increasing temperature, the Au_2O_3 dissociated into the Au metal.

These results do not appear to support the premise that the Au oxide compounds have greater stability than the Au metal. Two points concerning this diagram should be noted: 1) the data does not capture reactions occurring below O_2 pressures of 100 atm and 2) the number of data points below 1000 atm O_2 pressure does not yield a good confidence level. One hypothesis that could be made for lower pressure / lower temperature reactions is that the positive slope of the near vertical phase boundary for the stability of the Au metal would decrease to the point that the area of stability of the Au metal would be dominant. By regraphing the data on a $\ln P_{O_2}$ vs T plot, a linear relationship would probably be seen with the Au metal area of stability located at the pressure and temperature ranges existing in nature.

To illustrate the stability of gold and its oxides at equilibrium in the presence of water at 25°C, the Pourbaix diagram in Figure 1 plots the potentials of Au/O compounds as a function of pH. [5,6,9] This data indicates that the Au metal would be more stable than both the Au oxide compounds and ionized Au atoms under the conditions for stability of H_2O . Since the Au metal has no coexistence boundaries with the Au oxides within the H_2O boundaries (signified by the dotted lines a and b), the oxides would not be produced directly from the metal by oxidation in the presence of water. Above a pH of 9, the limiting boundaries of relative predominance of dissolved Au^+ , $H_2AuO_3^-$, and $HAuO_3^-$ enter the area of H_2O stability.

III. Conclusions

In the presence of oxygen both in the gaseous form and as water, Au metal will remain stable to oxidation under standard environmental conditions. When formed, the oxide compounds are amorphous and decompose to the metal and gaseous O_2 . Thermodynamic free energy calculations show a driving force towards decomposition of Au_xO_y compounds to the pure metal and O_2 in the presence of water. Gold oxide reactions under high O_2 pressure result in the formation of Au_xO_y compounds only at greater than 1000 atm. Predominance area (Pourbaix) analysis under 25°C, in the presence of water, show Au metal stability under a wide pH range (0-9). Only under conditions of a pH > 9 does the Au metal show solubility in H_2O . Further experiments

examining the kinetics of Au/O oxidation reactions would be useful in addressing this problem.

References

1. Blesa, M.A. et al. (1993). Chemical Dissolution of Metal Oxides, CRC Press.
2. Cox, P.A. (1992). Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford.
3. West, Anthony. (1984). Solid State Chemistry and its Applications, Wiley, New York.
4. Muller, O. et al., (1969). J. Inorg. Nucl. Chem, 31, 2966-2970.
5. Douglas, B. (1983). Concepts and Models of Inorganic Chemistry, 2nd ed., Wiley, New York.
6. Pourbaix, Marcel. (1966). Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press, New York.
7. Weast. (1992). Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press.
8. Buehrer, T. F. and Roseveare, W. E. (1927), J. Amer Chem Soc., 1989.
9. Puddephatt, Richard. (1978). The Chemistry of Gold, Elsevier, New York.

<mailto:sschwitala@matsci.uah.edu>

16.Dec.95

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายธีระทัศน์ ศักดิ์วีระวรรณ เกิดวันที่ 11 ตุลาคม 2527 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย