

รายงานฉบับสมบูรณ์



เรื่อง

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนโคบอลต์ออกไซด์สำหรับ
ควบคุมไอเสียรถยนต์

Development of Cobalt Oxide Supported Silver Catalyst
for Vehicle Exhaust Control

โดย

ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ
(หัวหน้าโครงการ)

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2539

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ เป็นทุนจากงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2539 และขอขอบคุณผู้ร่วมวิจัยทุกท่านอันได้แก่ ดร.สุเมธ ชวเดช นายอรณพ ศรีวรรณวิทย์ นายวิบูลย์ ชูชีพชื่นกระมล นางสาวศิริพร จงผาดิวุฒิ อาจารย์ อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และศ.ดร.กุลารี่ เออร์ดอแกน แห่งมหาวิทยาลัยมิชิแกน ที่ให้คำปรึกษา แนะนำตลอดมา



บทคัดย่อภาษาไทย

ได้มีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นมลพิษของอากาศที่เกิดจากไอเสียจากยานพาหนะต่างๆ โดยทำการศึกษาและค้นคว้าพัฒนาวิธีการออกซิไดซ์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เอธิลีนเป็นตัวแทนของไฮโดรคาร์บอน เพราะนอกจากเอธิลีนจะเป็นตัวแทนของสารไฮโดรคาร์บอนในการทดสอบการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงแล้ว เอธิลีนยังเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงอีกด้วย

การทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-เงินออกไซด์ โดยวิธีการตกผลึกร่วม (Coprecipitation) ของสารละลายเงินไนเตรตและโคบอลต์ไนเตรต เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณธาตุเงิน (Silver Loadings : 5, 10, 20 %) และอุณหภูมิการเผา (Calcination Temperature : 250, 350, 450 องศาเซลเซียส) ต่อความว่องไว (Activity) โดยการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยวิธี BET องค์กรประกอบและขนาดของผลึกด้วยวิธี XRD และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (% Conversion)

จากการทดลองพบว่า องค์กรประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีธาตุเงินอยู่ 10% และเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์และเอธิลีน งานวิจัยนี้นอกจากจะเน้นประเด็นดังกล่าวแล้ว ยังได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา รวมทั้งคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น และอันดับของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และของเอธิลีนด้วย

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ**Abstract**

Low temperature catalytic oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons have been studied by a large number of researchers due to its significance in environmental pollution control. These toxic gases are formed by incomplete combustion from car engines. In this work ethylene was chosen because it is commonly used as a substitute test fuel for hydrocarbon fuels and is usually an intermediate product in combustion of heavy hydrocarbons. Cobalt-silver composite oxide catalysts were synthesized by coprecipitation from an aqueous solution of cobalt nitrate and silver nitrate. The effects of silver loading (5, 10, 20 %) and calcination temperature (250, 350, 450 °C) were investigated. The BET surface area, XRD and deactivation curve were used to described these effects on catalytic activity. It was found that the 10% Ag/Co₃O₄ calcined at 250 °C was the most suitable for both carbon monoxide and ethylene oxidation. Besides, the kinetics of both reactions were studied to find their reaction orders and activation energies

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
สารบัญ.....	iv
สารบัญตาราง	vi
สารบัญรูป	vii
1. บทนำ	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย	2
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์	4
2. การทดลอง.....	5
2.1 วัตถุประสงค์	5
2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	5
2.3 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	5
2.4 เครื่องมือและอุปกรณ์	6
1. ระบบผสมก๊าซ	6
2. เครื่องปฏิกรณ์	6
3. เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซ	6
2.5 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
2.5.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์	7
1. อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา	7
2. อิทธิพลของปริมาณธาตุเงิน	8
3. อิทธิพลขององค์ประกอบของสารตั้งต้น	8
4. อิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา.....	8
5. การศึกษาผลกระทบอื่น ๆต่อการเกิดปฏิกิริยา	8
6. อันดับของปฏิกิริยา.....	9
7. พลังงานกระตุ้น	9
2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน	9
1. อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา	9
2. อิทธิพลของปริมาณธาตุเงิน	10
3. การศึกษา Diffusion limitation	10

4.	อันดับของปฏิกิริยา.....	10
5.	พลังงานกระตุ้น	11
3.	ผลการทดลองและวิเคราะห์	12
3.1	คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
3.1.1	ผลจากเครื่องมือเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน	12
3.1.2	ผลจากเครื่องมือ Autosorb-1	12
3.2	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
3.2.1	การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	14
1.	อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา	14
2.	อิทธิพลของปริมาณธาตุเงิน	14
3.	อิทธิพลขององค์ประกอบของสารตั้งต้น	15
4.	อิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา.....	15
5.	อันดับของปฏิกิริยา.....	17
6.	พลังงานกระตุ้น	17
3.2.2	การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน	19
1.	อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา	19
2.	อิทธิพลของปริมาณธาตุเงิน	19
3.	อันดับของปฏิกิริยา.....	19
4.	พลังงานกระตุ้น	21
4.	สรุปผลการทดลอง	23
	เอกสารอ้างอิง	24

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	พื้นที่ผิว ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	12

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แผนภูมิของเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง..... 7
3.1	ผลของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ (250, 350 และ 450 องศาเซลเซียส) 13
3.2	ผลของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณธาตุเงินต่างๆ และมีอุณหภูมิการเผาที่ 250 องศาเซลเซียส) 13
3.3	อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนนอกไซด์..... 14
3.4	อิทธิพลของปริมาณธาตุเงินต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนนอกไซด์..... 15
3.5	อิทธิพลขององค์ประกอบของสารตั้งต้นต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์..... 16
3.6	อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ 16
3.7	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 125 และ 115 องศาเซลเซียส..... 17
3.8	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 95, 105 และ 115 องศาเซลเซียส..... 18
3.9	ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/T กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์..... 18
3.10	อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์เอธิลีน 19
3.11	อิทธิพลของปริมาณธาตุเงินต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์เอธิลีน 20
3.12	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอธิลีนกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีนที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 20
3.13	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีนที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส..... 21
3.14	ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/T กับ ln k ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน..... 22



1. บทนำ

ในปัจจุบันปัญหาภาวะอากาศในเมืองใหญ่นับวันจะรุนแรงมากขึ้น แหล่งกำเนิดสารมลพิษมาจากไอเสียของยานพาหนะต่างๆ ไอเสียเหล่านี้มาจากเครื่องยนต์เผาไหม้ภายใน ซึ่งประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ สารไฮโดรคาร์บอน และเขม่า เป็นต้น มลพิษของอากาศดังกล่าวจะมีผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชนที่ใช้รถยนต์บนท้องถนน และผู้ปฏิบัติงานในบริเวณนั้นเป็นอย่างมาก

ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และมีพิษมาก เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากหลายสาเหตุ เช่น อัตราส่วนของอากาศต่อเชื้อเพลิงไม่เหมาะสม อุณหภูมิในห้องเผาไหม้ต่ำ เวลาในการระเหยเป็นไอของเชื้อเพลิงที่เป็นของเหลวไม่เพียงพอ หรืออาจเกิดจากการผสมกันของสารต่างๆ ไม่สมบูรณ์ในการเผาไหม้ ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์มีอันตรายมากเนื่องจากมันจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับเฮโมโกลบิน ในเม็ดเลือดได้ไวกว่าออกซิเจนถึง 300 เท่า ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์จึงไปขัดขวางการขนถ่ายออกซิเจนในเซลล์เลือดแดง เมื่อสูดดมเข้าไปในร่างกายมากๆ จะทำให้เกิดอาการปวดศีรษะ สูญเสียความสมดุลในร่างกายและทำให้อัตราการเต้นของหัวใจผิดปกติ ถ้ามีปริมาณมากจะทำให้เกิดอาการคลื่นเหียนอาเจียน ร่างกายอ่อนแอ สูญเสียความทรงจำ หมดสติ และอาจเสียชีวิตได้

สารไฮโดรคาร์บอนเป็นสารที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนและไฮโดรเจน ถ้าสูดดมอากาศที่มีสารไฮโดรคาร์บอนในปริมาณมากจะทำให้เป็นลมหมดสติได้

ในการทดลองนี้จะศึกษาถึงการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และเอธิลีนซึ่งเป็นตัวแทนของสารไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากเอธิลีนนิยมถูกใช้ในการทดสอบการเผาไหม้เชื้อเพลิง และยังเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงที่มีสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลสูงอีกด้วย (Sinha และ Shankar, 1993) ในการลดปริมาณสารมลพิษเหล่านี้ สามารถทำได้ 3 วิธี

1. การควบคุมแหล่งกำเนิด (Source Control) คือ การกำจัดหรือปรับปรุงแหล่งกำเนิดนั้น ๆ
2. การทำให้เจือจาง (Dilution Method) ทำได้โดยการดีดระบบระบายอากาศ ซึ่งจะให้ความเข้มข้นของมลพิษลดลง แต่ไม่ใช่วิธีกำจัดมลพิษที่แท้จริง จึงไม่ใช่วิธีแก้ปัญหที่ดี
3. วิธีการกำจัดสารพิษ (Removal Method) เป็นการกำจัดโดยการออกซิไดซ์มลพิษ เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และเอธิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมเนื่องจากขนาดของอุปกรณ์และง่ายต่อการทำงาน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ สามารถนำไปดัดแปลงใช้ได้ใ้ในอุปกรณ์ต่างๆ เช่น กระจกหลบภัย (Sampson และ Gudde, 1987) หน้ากากป้องกันก๊าซพิษ (Noordally และ Richmond, 1989; Wright และคณะ, 1987) เลเซอร์คาร์บอนไดออกไซด์พลังสูง (Sampson และ Jorgensen, 1990) เลเซอร์คาร์บอนมอนนอกไซด์ (Stark และคณะ, 1983; Stark และ Harris, 1983 และ Upchurch และคณะ, 1989) ระบบปรับอากาศ (Yaparalvi และ Chuang, 1991)

อุปกรณ์ทำอากาศให้บริสุทธิ์สำหรับใช้หายใจ (Jagow และคณะ, 1977; Collins, 1986; Noordally และ Richmond, 1989; และ Poziomek, 1989) เครื่องตรวจวัดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (Harrison และ Willett, 1988; Kobayashi และคณะ, 1988-89; Fryberger และ Semancik, 1989; และ Xu และคณะ, 1990) ตัวกรองในบูทรี (Shannon และคณะ, 1990) เป็นต้น

1.1 ที่มาของงานวิจัย

ได้มีผู้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอนกันอย่าง มาก เพราะความสำคัญของวัฏจักรคาร์บอนไดออกไซด์ และเพื่อควบคุมมลพิษในสิ่งแวดล้อม เนื่องจากในหลายประเทศได้ออกกฎหมายควบคุมให้รถยนต์ใหม่ติดตั้งอุปกรณ์ควบคุมไอเสียที่เรียกว่า Catalytic Converter ซึ่งทำหน้าที่ออกซิไดซ์คาร์บอนมอนนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอน ให้เป็น คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ จึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพโดยใช้โลหะมีตระกูล (Noble metals) (Yao, 1980, 1984) เช่น แพลทินัม (Pt) พลาเดียม (Pd) และรูเดียม (Rh) โดยทั่วไปจะใช้โลหะมีตระกูลบนสารเคลือบที่มีรูพรุนมาก เช่น ซิลิคอนไดออกไซด์ และอะลูมินา เป็นต้น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง และมีราคาแพง ดังนั้นจึงพยายาม พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก มีประสิทธิภาพสูงที่อุณหภูมิต่ำ มีอายุการใช้งานยาวนาน และทน ต่อสภาพอากาศบนท้องถนนในประเทศไทย

เงิน (Ag) เป็นโลหะที่มีปริมาณมากและราคาถูกเมื่อเทียบกับโลหะในกลุ่ม 8 ซึ่งใช้เป็นตัว เร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมที่สำคัญ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีนเป็นเอธิลีนออกไซด์ (Kirk-Othmer, 1993) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมธานอลเป็นฟอร์มัลดีไฮด์ (Twigge, 1989) เนื่องจาก ธาตุเงินมีความเสถียรอุณหภูมิสูงค่อนข้างต่ำ ทำให้เกิด sintering ได้ จึงไม่มีการใช้เงินเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาในกระบวนการเผาไหม้ (Combustion) อย่างไรก็ตามได้มีการใช้เงินร่วมกับโลหะอื่น เช่น เงิน/แมงกานีส/โคบอลต์ ซึ่งมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและมีความว่องไวสูงสำหรับการเกิด ออกซิเดชันของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนนอกไซด์

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

นับตั้งแต่ปี พ.ศ. 2502 หลังจากที่รัฐบาลแห่งมลรัฐแคลิฟอร์เนีย ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้ออกกฎหมายควบคุมคุณภาพอากาศและไอเสียรถยนต์ ทำให้นักวิจัยจากองค์กรต่างๆ ได้ พยายามหาวิธีควบคุมคุณภาพอากาศ รวมทั้งการปรับปรุงกระบวนการเผาไหม้ในรถยนต์ให้มี ประสิทธิภาพสูงขึ้น และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุปกรณ์ควบคุมมลพิษ ได้พบว่าโลหะในกลุ่ม แพลทินัมจัดได้ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้เป็นเวลา นาน แต่อย่างไรก็ตามโลหะในกลุ่มแพลทินัมมีราคาแพง ทำให้เกิดการวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคา ถูกลง แต่ยังคงมีประสิทธิภาพสูง

Haruta และคณะ (1983) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีตกตะกอนร่วมของทองบนออกไซด์ของโลหะทรานซิชันหมู่ 8B และใช้ทดสอบในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ที่อุณหภูมิต่ำถึง -70 องศาเซลเซียส

Imamura และคณะ (1988) ได้พบว่ามี การถ่ายเทของออกซิเจนในสารประกอบออกไซด์ของเงินและแมงกานีสในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเงิน/แมงกานีส ที่เตรียมโดยการตกผลึกร่วมกันนั้นจะให้ผลดีกว่าการใช้เงิน หรือแมงกานีส เพียงอย่างเดียว

Yarpalvi และ Chuang (1991) พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ความชื้นจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) แต่จะให้ผลตรงกันข้ามในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ในปีเดียวกันนี้ Gardner และ Hoflund (1991) ได้ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา NMRO (Noble Metal Reducible Oxide) สำหรับการใช้เลเซอร์คาร์บอนไดออกไซด์ โดยได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MnO_x , Ru/MnO_x , Pt/MnO_x , Ag/MnO_x , Pd/MnO_x , Cu/MnO_x , Au/MnO_x , Au/CeO_x และ $AuFe_2O_3$ ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์และออกซิเจนต่ำๆ ที่อุณหภูมิ 30-75 องศาเซลเซียส พบว่า Au/MnO_x และ Au/CeO_x ใช้งานได้ดีกว่า Pt/SnO_x

Tanielyan และ Augustine (1992) พบว่าถ้าทำการผ่านก๊าซออกซิเจนไปบนสารประกอบทองบนออกไซด์ของโลหะทรานซิชันหมู่ 8B จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์

Sze และคณะ (1993) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทองบนออกไซด์ของเหล็ก โดยการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าการเผาที่อุณหภูมิต่ำจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีประสิทธิภาพดีกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง และอัตราส่วนทอง/เหล็ก เป็น 1/9 จะมีประสิทธิภาพสูงที่สุด นอกจากนี้ Sinha และ Shankar (1993) ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้โลหะเงินเคลือบบนผิวโคบอลท์ออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถออกซิไดส์สารนอร์มอล เฮกเซนที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำจากโลหะอื่น ที่ใช้งานได้ดี

จากผลงานวิจัยต่างๆ ข้างต้น ทำให้เกิดการปรับปรุงวิธีการเตรียมและวิธีการทดสอบเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเตรียมจากสารประกอบโลหะเงินบนออกไซด์ของโคบอลท์ และทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพเทียบเท่าโลหะในกลุ่มแพลทินัม

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนโคบอลต์ออกไซด์ ด้วยวิธีตกผลึกร่วม (Coprecipitation) ให้มีคุณสมบัติตามต้องการ
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผา (Calcination Temperature) และปริมาณธาตุเงิน (Silver Loading) ต่อความว่องไว (Activity) ในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนนอกไซด์และเอธิลีน
3. เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของปฏิกิริยา คำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) และอันดับของปฏิกิริยา (Reaction Order) ในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนนอกไซด์และเอธิลีน

2. การทดลอง

2.1 วัสดุดิบ

ก๊าซที่ใช้ในการทดลอง (research grade) ใช้ของบริษัทอุตสาหกรรมแก๊สไทย จำกัด (TIG) ได้แก่

ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ 5.49% ในก๊าซไนโตรเจน

ก๊าซออกซิเจน 21% ในก๊าซไนโตรเจน

ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99%

ก๊าซเอธิลีน 5.26% ในก๊าซไนโตรเจน

ส่วนสารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย ได้แก่

โคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ 99% ของบริษัท Fulka Chemika

ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) บริสุทธิ์ 99.8% ของบริษัท Merck

โซเดียมคาร์บอเนต แอนไฮไดรรัส บริสุทธิ์อย่างน้อย 99.7% ของบริษัท Carlo Erba

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีตกผลึกร่วม ทำได้โดยละลายซิลเวอร์ไนเตรต และโคบอลต์ไนเตรตในน้ำกลั่นแล้วใส่ในบิวเรต อัตราส่วนโดยโมลของเงินกับโคบอลต์จะเปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนปริมาณเงินในตัวเร่งปฏิกิริยา เทสารละลายผสมนี้ลงไปในการละลายโซเดียมคาร์บอเนต 1 โมลาร์ ซึ่งมี pH 8-10 ในอัตรา 2-3 มิลลิลิตร/นาที่ และคนอย่างต่อเนื่อง ในการเตรียมต้องควบคุม pH ให้อยู่ในช่วง 10-11 โดยการหยดสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต จะได้ตะกอนสีม่วง ซึ่งนำไปแยกตะกอนโดยใช้เครื่องเหวี่ยง (Centrifuge) และล้างด้วยน้ำกลั่นซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส (Le Page และคณะ, 1978) ทำซ้ำจนแน่ใจว่าโซเดียมหมดแล้ว จึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ 1 คืน หลังจากอบแล้วนำตะกอนที่แห้งไปบดให้มีขนาดต่างๆ หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ กัน คือ 250, 350, 450 องศาเซลเซียส นาน 6 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนโคบอลต์ออกไซด์ซึ่งต้องเก็บไว้ในที่ปลอดความชื้นก่อนนำมาใช้งาน โดยแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เป็น 2 ส่วน เพื่อนำไปศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์และ เอธิลีนต่อไป

2.3 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้ใช้เครื่อง Autosorb-1 รุ่น 2300 ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว และใช้เครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟรกชัน (XRD) ในการหาองค์ประกอบและขนาดของผลึก

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เครื่องมือ AutoSorb-1 เป็นการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโดยใช้หลักการของ BET (Adamson, 1990) อัตราส่วนของ P/P^0 เป็น 0.0490,

0.1177, 0.1765 และ 0.2354 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกลบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำการไล่ก๊าซในที่ใส่ตัวอย่างก่อนทำการวัด

เครื่อง X-ray Diffractometer ที่ใช้วัดในการทดลองนี้เป็น รุ่น Phillips PW 3020 ชนิด กราฟท์ โมโนโครมาเตอร์ และใช้ทองแดงเป็นตัวให้รังสี $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 อังสตรอม) ในการเตรียมตัวอย่างต้องเกลี่ยตัวอย่างให้ทั่วบนกระจกสไลด์โดยใช้เอทานอลบริสุทธิ์ 99.8% และทำการวัด โดยการ scan ด้วยมุม $5-80^\circ$ (2θ) ความเร็ว 1.6° (2θ) ต่อนาที ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลท์ กระแสไฟฟ้า 30 มิลลิแอมแปร์

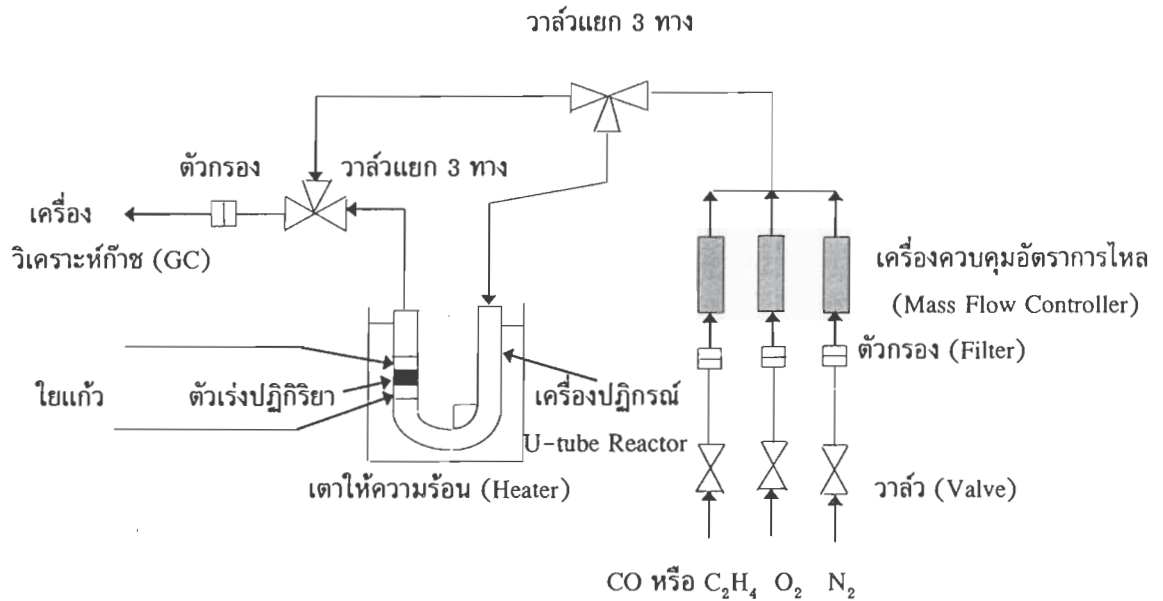
2.4 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลองแบ่งได้เป็น 3 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 2.1

1. ระบบผสมก๊าซ ใช้ผสมก๊าซให้ได้อัตราส่วนที่ต้องการ ก๊าซจะถูกกรองเอาเศษฝุ่น ละอองออก จากนั้นจะถูกวัดและควบคุมอัตราการไหลโดยเครื่องควบคุม (mass flow controller) ของบริษัท Matheson รุ่น 8274 ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนคำนวณ โดยปริมาตร

2. เครื่องปฏิกรณ์ ประกอบด้วยท่อสเตนเลสสตีล รูปตัวยูมีเส้นผ่านศูนย์กลาง $1/4$ นิ้ว ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตะแกรงสเตนเลสสตีลขนาด 200 เมช โดยตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ระหว่างมีเย ควอดซ์เพื่อป้องกันการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาขณะทำงาน มีเทอร์โมคัปเปิลชนิดโครเมล-อลูเมล (chromel-alumel) เพื่อใช้วัดอุณหภูมิของปฏิกิริยา โดยได้รับความร้อนจากเตาไฟฟ้ารอบๆ เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งมีตัวควบคุมสวิตซ์ ปิด-เปิด ควบคุมให้อยู่ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ได้

3. เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซ ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) ของบริษัท Hewlett Packard รุ่น 5890 Serie II สำหรับ Detector ที่ใช้เป็นชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) คอลัมน์ที่วิเคราะห์เป็นชนิดแพคคอลัมน์ (Pack column) ขนาด 10 ฟุต x $1/8$ นิ้ว มีสาร Carboxen 80/100 เมช (Mesh) ใช้ ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซพา (Carrier gas) ด้วยอัตราการไหล 40 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิของ Oven 40 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของ Injection part 110 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของ detector 125 องศาเซลเซียส และใช้เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี ของบริษัท Fisons คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์เป็นชนิด แพคคอลัมน์ มีสาร Carboxen 1000 และใช้ Detector เป็นชนิด Flame Ionization Detector (FID) ในการวิเคราะห์เอธิลีน



รูปที่ 2.1 แผนภูมิเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ในการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดันบรรยากาศ โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซผสมของคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% และ ออกซิเจน 0.5% สมดุลกับไนโตรเจน การทดลองนี้ใช้อัตราการไหลของก๊าซ 104 มิลลิลิตร/นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 มิลลิกรัมในเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับสภาวะในการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีนที่ความดันบรรยากาศ โดยก๊าซเข้าประกอบไปด้วยก๊าซเอธิลีน 0.43% และ ออกซิเจน 17.8% สมดุลกับไนโตรเจน การทดลองนี้ใช้อัตราการไหลของก๊าซ 62.02 มิลลิลิตร/นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 มิลลิกรัม

2.5 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

1. อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการเผาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น ทำการทดลองที่ 125 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเงิน 5% ปริมาณ 15 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิการเผาที่ต่างกัน คือ 250, 350 และ 450 องศาเซลเซียส โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% และก๊าซออกซิเจน 0.5% ซึ่งสมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 104 มิลลิลิตรต่ออนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ

2. อิทธิพลของปริมาณธาตุเงิน

การศึกษาผลกระทบของปริมาณธาตุเงินต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น ทำการทดลองที่ 125, 100 และ 75 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเงิน 5, 10 และ 20% ปริมาณ 15 มิลลิกรัม โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% และก๊าซออกซิเจน 0.5% ซึ่งสมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 104 มิลลิลิตรต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ

3. อิทธิพลขององค์ประกอบของสารตั้งต้น

การศึกษาผลกระทบขององค์ประกอบของสารตั้งต้นต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น ทำการทดลองที่ 125 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 15 มิลลิกรัม โดยทำการทดลองที่องค์ประกอบของ CO:O₂ ต่างๆ (1% CO : 0.5 O₂, 1% CO : 2.5 O₂ และ 2.5% CO : 0.5 O₂) อัตราการไหล 104 มิลลิลิตรต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ

4. อิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น อุณหภูมิที่ใช้ศึกษาคือ 125 และ 200 องศาเซลเซียส ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 มิลลิกรัม โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% และก๊าซออกซิเจน 2.5% สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 104 มิลลิลิตรต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ

5. การศึกษาผลกระทบอื่นๆ ต่อการเกิดปฏิกิริยา

- Extraneous Catalytic Effect

โดยทำการทดลองในเตาปฏิกรณ์ซึ่งมีซิลิกา 15 มิลลิกรัมบรรจุอยู่แทนตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจนถึง 250 องศาเซลเซียส โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% และก๊าซออกซิเจน 0.5% สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน ภายใต้ความดันบรรยากาศ

- External Film Resistance Effect

โดยทำการทดลองในเตาปฏิกรณ์ ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา 7.5 มิลลิกรัมและซิลิกา 7.5 มิลลิกรัมบรรจุอยู่ อุณหภูมิที่ใช้ศึกษา 125 องศาเซลเซียส โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% และก๊าซออกซิเจน 0.5% สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน ภายใต้ความดันบรรยากาศ ที่อัตราการไหลต่างๆ ผลจากการศึกษาจะได้ทราบช่วงอัตราการไหลของสารตั้งต้นที่ไม่มีผลจาก External mass transfer

- Internal Film Resistance Effect

โดยทำการทดลองด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่างๆ ได้แก่ขนาด < 80 เมช, 80-120 เมช และ 120-170 เมช ปริมาณ 7.5 มิลลิกรัมและซิลิกาขนาด 80-120 เมช ปริมาณ 7.5 มิลลิกรัม ก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ 1% และก๊าซออกซิเจน 0.5% สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน ภายใต้ความดันบรรยากาศ

6. อันดับของปฏิกิริยา

เนื่องจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์และออกซิเจน การศึกษาอันดับของปฏิกิริยาจึงทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 7.5 มิลลิกรัมรวมกับซิลิกาที่มีขนาดและจำนวนเท่ากัน ทำการทดลองโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์ซึ่งอยู่ในรูปของความดันย่อยจาก 0.005 ถึง 0.04 บรรยากาศ และเปลี่ยนความเข้มข้นของออกซิเจนจาก 0.005 ถึง 0.11 บรรยากาศ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลอง สำหรับการหาอันดับปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนนอกไซด์ คือ 115 และ 125 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลอง สำหรับหาอันดับของปฏิกิริยาออกซิเจน คือ 95, 105 และ 125 องศาเซลเซียส

7. พลังงานกระตุ้น

การหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาได้ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 7.5 มิลลิกรัม รวมกับซิลิกาที่มีขนาดและปริมาณเท่ากัน ก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ 1% และออกซิเจน 0.5% ซึ่งสมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหลของก๊าซ 104 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของปฏิกิริยาตั้งแต่ 90-125 องศาเซลเซียส เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ คำนวณหาพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟ

2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน

1. อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการเผาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดออกซิเดชันเอธิลีนนั้น ทำการทดลองที่ 230 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเงิน 5% ปริมาณ 15 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิการเผาที่ต่างๆ คือ 250, 350 และ 450 องศาเซลเซียส โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซเอธิลีน 0.43% และก๊าซออกซิเจน 17.8% ซึ่งสมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 62.02 มิลลิลิตรต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ

2. อิทธิพลของปริมาณธาตุเงิน

การศึกษาผลกระทบของปริมาณธาตุเงินต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดออกซิเดชันเอธิลีนนั้น ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเงิน 5, 10 และ 20% ปริมาณ 15 มิลลิกรัม โดยก๊าซขาเข้าประกอบด้วยก๊าซเอธิลีน 0.43% และก๊าซออกซิเจน 17.8% ซึ่งสมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 62.02 มิลลิลิตรต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศ

3. การศึกษา Diffusion limitation

แยกออกเป็น 2 ส่วน คือ ในส่วนของ external diffusion อุณหภูมิที่ใช้คือ 170 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยให้อัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการไหลของก๊าซคงที่ (Boudart, 1984) ก๊าซขาเข้าประกอบด้วยก๊าซเอธิลีน 0.26% และก๊าซออกซิเจน 15.58% สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 70.85 และ 141.70 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 15 ถึง 30 มิลลิกรัม เก็บข้อมูลหลังจากผ่านก๊าซขาเข้าไปในเตาปฏิกรณ์เป็นเวลา 400 นาที

ในส่วนของ internal diffusion อุณหภูมิที่ใช้คือ 170 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากที่สุด โดยให้อัตราส่วนขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเร็วของก๊าซคงที่ (Bradley และคณะ, 1989) ก๊าซขาเข้าประกอบด้วยก๊าซเอธิลีน 0.26% และก๊าซออกซิเจน 15.58% สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 141.70 มิลลิลิตรต่อนาที และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา 80-120 เมช และ 120-170 เมช ตามลำดับ เก็บข้อมูลหลังจากผ่านก๊าซขาเข้าไปในเตาปฏิกรณ์เป็นเวลา 400 นาที

4. อันดับของปฏิกิริยา

การศึกษาอันดับของปฏิกิริยาของออกซิเจนและเอธิลีนทำการทดลองโดยใช้วิธี method of excess (Fogler, 1992) เช่นเดียวกัน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการเผา 250 องศาเซลเซียส ปริมาณ 30 มิลลิกรัม ในการศึกษาอันดับของปฏิกิริยาของเอธิลีน ทำการทดลองโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของเอธิลีนจาก 0.1 ถึง 0.15 % โดยใช้ความเข้มข้นของออกซิเจนคงที่ 9.99% สำหรับในการศึกษาอันดับของปฏิกิริยาของออกซิเจน ทำการเปลี่ยนความเข้มข้นของออกซิเจนจาก 3 ถึง 9.9% โดยความเข้มข้นของเอธิลีนคงที่ที่ 0.5% สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 141.70 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือ 170 องศาเซลเซียส

5. พลังงานกระตุ้น

การหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาได้ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 15 มิลลิกรัม ก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซเอธิลีน 0.29% และก๊าซออกซิเจน 4.49% ซึ่งสมดุลกับก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหลของก๊าซ 141.7 มิลลิลิตรต่อนาที และทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของปฏิกิริยาตั้งแต่ 100 ถึง 190 องศาเซลเซียส เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ คำนวณหาพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟ

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์

3.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 ผลจากเครื่องมือเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

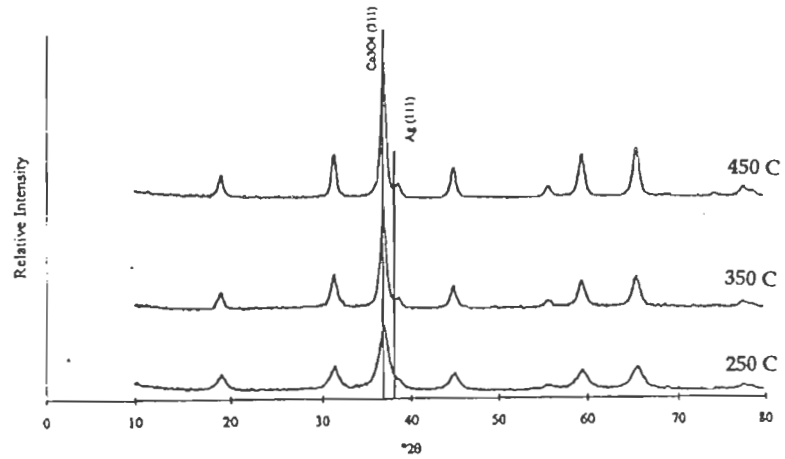
รูปที่ 3.1 และ 3.2 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวยกเว้นตัวที่ประกอบด้วย 20% ธาตุเงินประกอบด้วย Co_3O_4 (311), AgCoO_2 และ Ag (111) และไม่พบว่ามีผลึกของเงินออกไซด์อยู่ นอกจากนี้จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเผา (calcination temperature) เพิ่มขึ้น peaks ของโคบอลต์ออกไซด์และเงินจะเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลึกมากขึ้นและขนาดผลึกใหญ่ขึ้น โดยอาจจะมีการรวมผลึกเล็กๆ เข้าด้วยกัน

3.1.2 ผลจากเครื่องมือ Autosorb-1

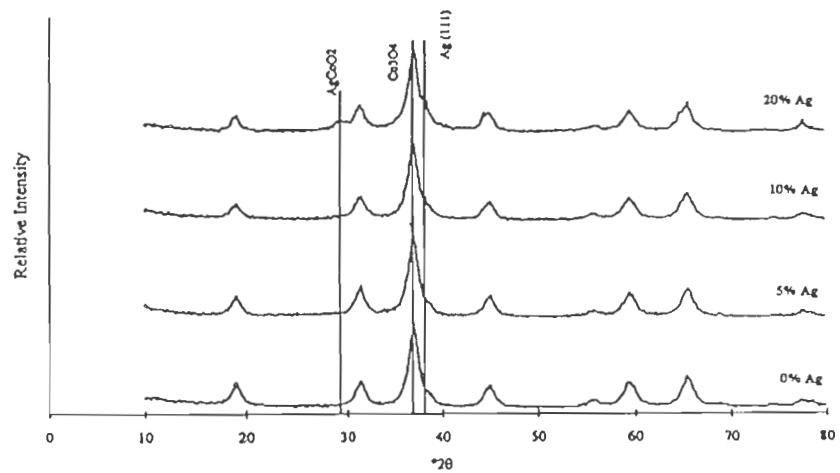
การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยวิธี BET ได้ผลดังตารางที่ 3.1 พื้นที่ผิวจะลดลงจาก 134.81 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับปริมาณเงิน 5% ที่อุณหภูมิเผา 250 องศาเซลเซียส เป็น 56.56 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับปริมาณเงิน 5% ที่อุณหภูมิเผา 450 องศาเซลเซียส ซึ่งอธิบายได้ว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น ทำให้ผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ใหญ่ขึ้นจึงทำให้มีพื้นที่ผิวลดลง และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเงิน 5, 10 และ 20 % ที่อุณหภูมิเผา 250 องศาเซลเซียส จะพบว่าปริมาณเงินสูงขึ้นพื้นที่ผิวลดลง สาเหตุหลักของการลดลงของพื้นที่ผิวเมื่อปริมาณเงินสูง คือ การเกิด sintering

ตารางที่ 3.1 พื้นที่ผิว ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ($^{\circ}\text{A}$)	ปริมาตรของรูพรุน (ลูกบาศก์เมตร/กรัม)
5% Ag เผาที่ 250 องศาเซลเซียส	134.81	73.87	0.1912
5% Ag เผาที่ 350 องศาเซลเซียส	77.91	124.45	0.1853
5% Ag เผาที่ 450 องศาเซลเซียส	56.56	142.10	0.1054
10% Ag เผาที่ 250 องศาเซลเซียส	115.39	74.83	0.2839
20% Ag เผาที่ 250 องศาเซลเซียส	91.59	75.50	0.2476



รูปที่ 3.1 ผลของเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการเผาต่าง ๆ (250, 350 และ 450 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 3.2 ผลของเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณธาตุเงินต่าง ๆ และมีอุณหภูมิการเผาที่ 250 องศาเซลเซียส)

3.2 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

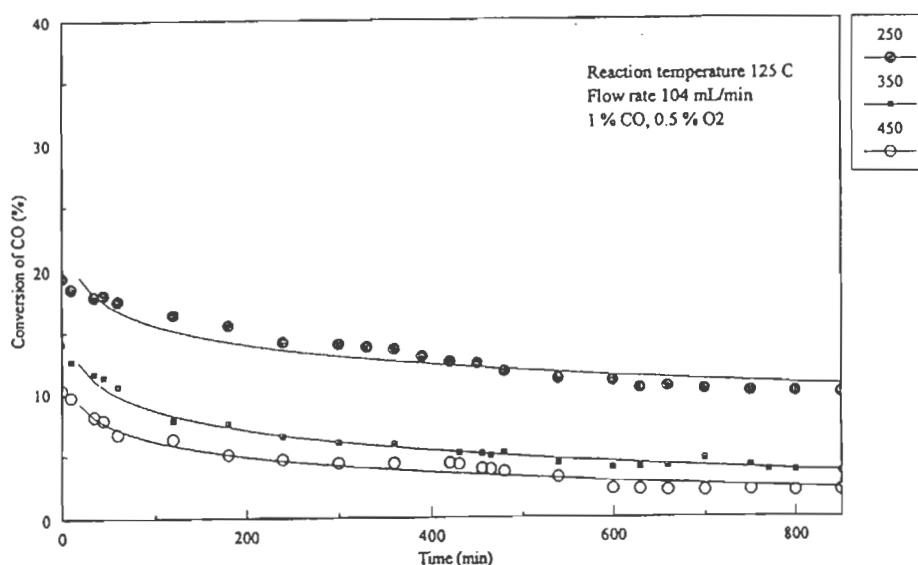
3.2.1 การเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

1. อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา

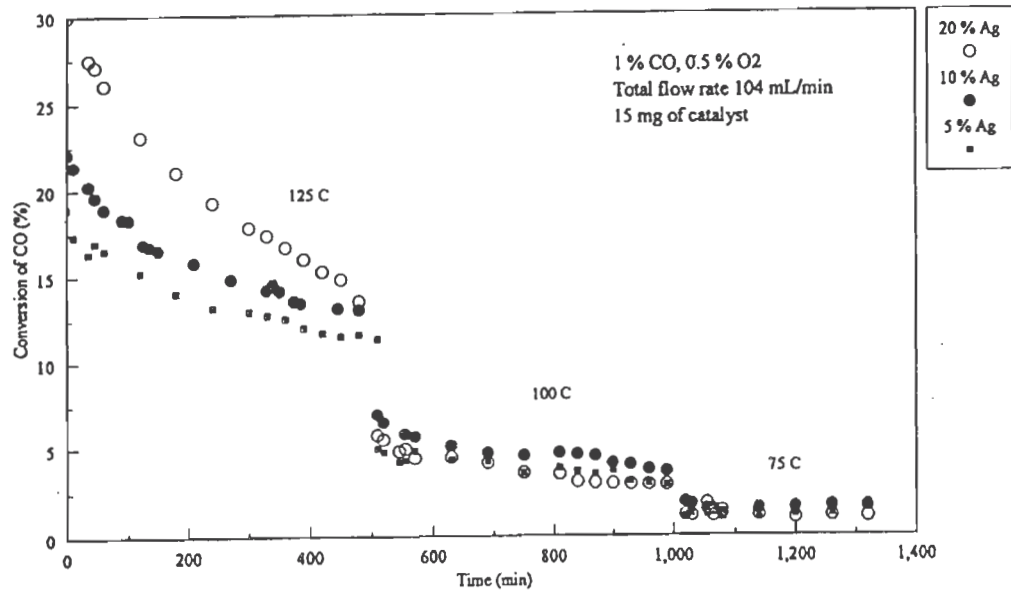
จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิต่ำ ผลึกของโคบอลต์ออกไซด์จะมีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวมาก ดังตารางที่ 3.1 อุณหภูมิการเผาต่ำจึงมีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้น ซึ่งแสดงในรูปที่ 3.3

2. อิทธิพลของปริมาณเงิน

การทดลองเมื่อปริมาณธาตุเงินเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิการเผาคงที่ ที่ 250 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 3.4 พบว่าที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส ความว่องไวจะสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณเงินทำให้ความว่องไวสูงขึ้น และพบว่าที่ปริมาณเงินเป็น 20% ความว่องไวจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไป ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเงิน 10% จึงเหมาะสมที่สุด



รูปที่ 3.3 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์



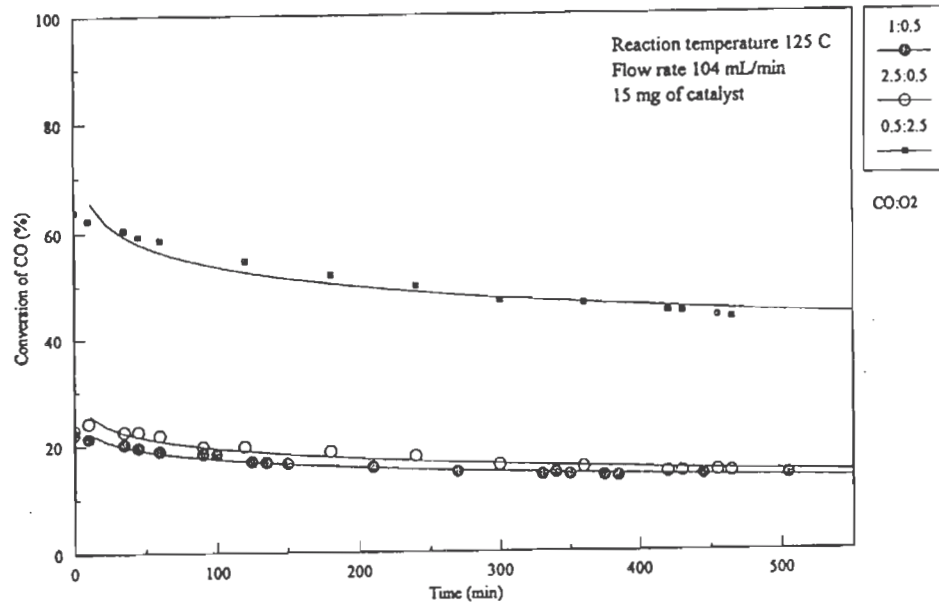
รูปที่ 3.4 อิทธิพลของปริมาณธาตุเงินต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์

3. อิทธิพลขององค์ประกอบของสารตั้งต้น

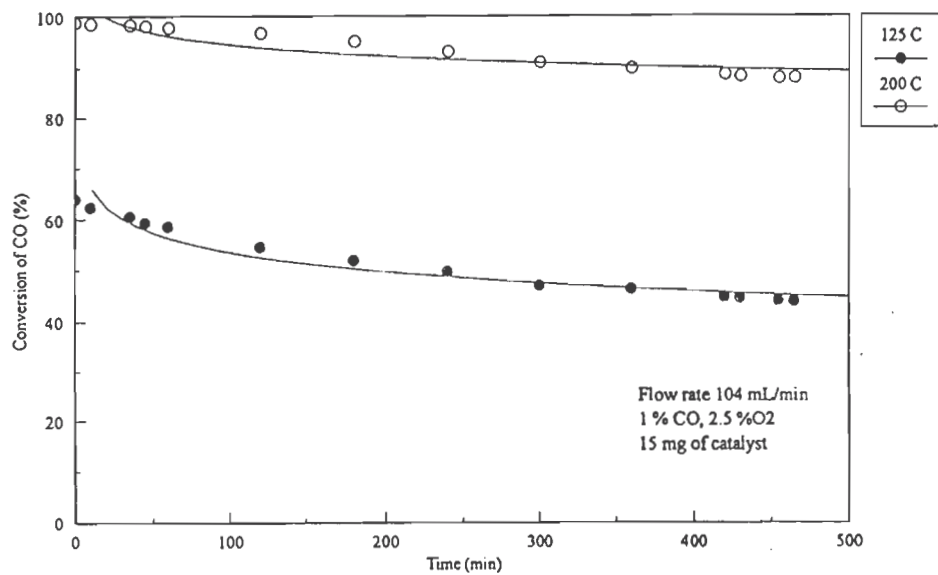
การทดลองเปลี่ยนความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน เพื่อศึกษาลักษณะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 3.5 พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนน้อย และจะทำงานได้ดีเมื่อมีออกซิเจนมาก การที่ความว่องไวเพิ่มขึ้น เมื่อเติมออกซิเจนมากขึ้นทำให้คาดเดาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับออกซิเจนจะใกล้เคียง 1 ขณะเดียวกันพบว่าความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่ค่อยมีผลต่อปฏิกิริยาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับคาร์บอนมอนอกไซด์จึงน่าจะต่ำกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะทำงานได้ดีเมื่อประยุกต์ใช้ในการทำอากาศให้บริสุทธิ์

4. อิทธิพลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 3.6 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงจะเพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเนื่องจากสภาพของปฏิกิริยาในเครื่องยนต์นั้นมักจะสูงกว่า 125 องศาเซลเซียส ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้ใน Catalytic converter ต่อไป



รูปที่ 3.5 อิทธิพลขององค์ประกอบของสารตั้งต้นต่อปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 3.6 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์

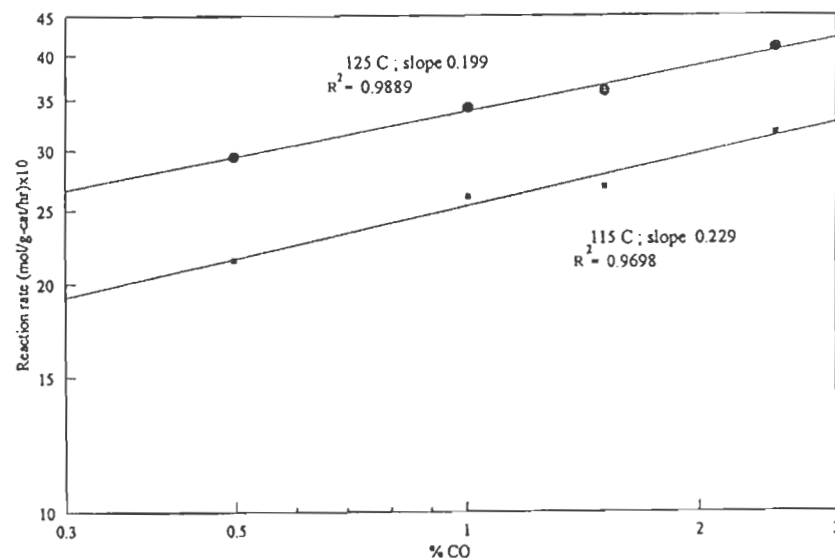
5. อันดับของปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์และออกซิเจน ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และออกซิเจน จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์ รูปที่ 3.7 พบว่าอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2 เมื่อเทียบกับคาร์บอนมอนนอกไซด์ และจากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของออกซิเจน รูปที่ 3.8 พบว่าอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 1 เมื่อเทียบกับออกซิเจน ดังนั้นสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังกล่าว คือ

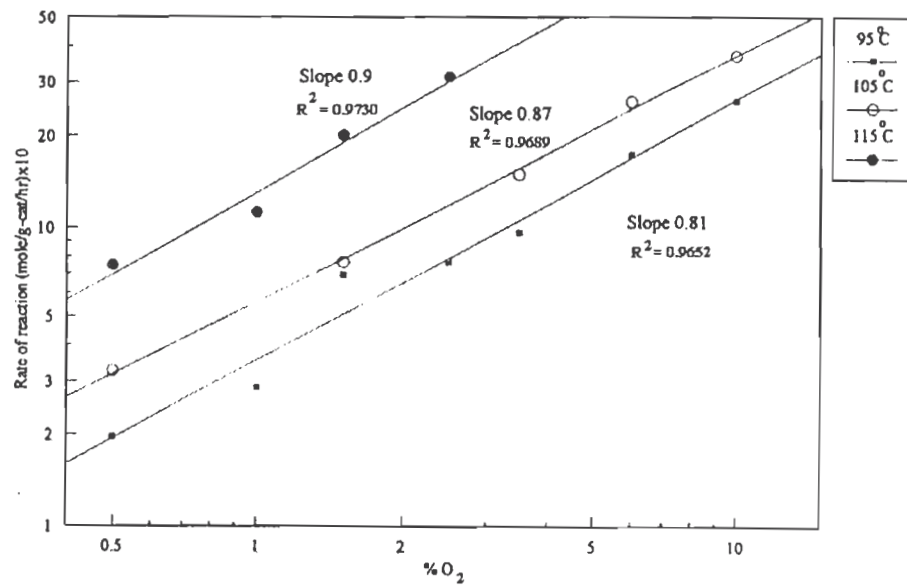
$$\text{rate} = k [\text{CO}]^{0.2} [\text{O}_2]$$

6. พลังงานกระตุ้น

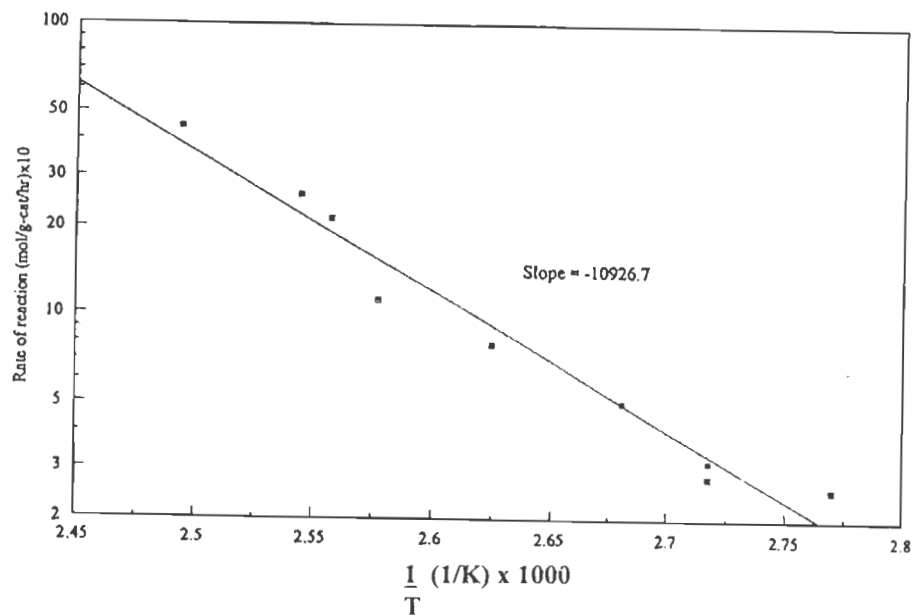
การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนจาก 90 เป็น 125 องศาเซลเซียส จากกราฟแสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยากับ $1/T$ รูปที่ 3.9 ทำให้สามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา k และพลังงานกระตุ้นได้จาก $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ ลิตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง และ E_a เท่ากับ 21.7 กิโลแคลอรี ต่อโมล ตามลำดับ เมื่อ R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ เท่ากับ 1.987 แคลอรีต่อโมลต่อเคลวิน



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 125 และ 115 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 95, 105 และ 115 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/T กับอัตราเร็วเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

3.2.2 การเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของเอธิลีน

1. อิทธิพลของอุณหภูมิการเผา

จากการทดลองพบว่าความว่องไวของปฏิกิริยาสูงขึ้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเผาที่อุณหภูมิทำให้ผลเช่นเดียวกับการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.10

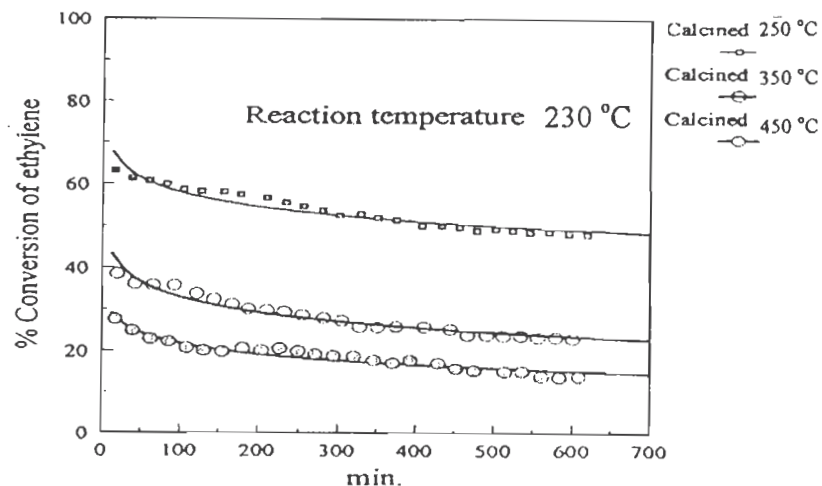
2. อิทธิพลของปริมาณธาตุเงิน

จากการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณธาตุเงินเพิ่มขึ้น ความว่องไวจะเพิ่มขึ้นในช่วงปริมาณธาตุเงิน 5-10% และจะลดลงในช่วงปริมาณธาตุเงิน 10-20% เนื่องจากเกิดการรวมตัวของธาตุเงินหรือเกิดการสูญเสียของธาตุเงินในช่วงนี้ ดังรูป 3.11

3. อันดับของปฏิกิริยา

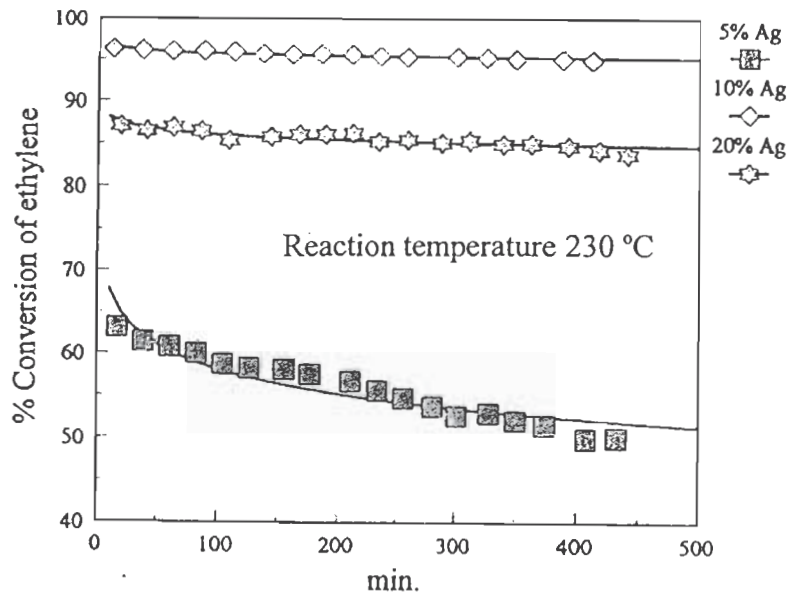
อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเอธิลีนและออกซิเจน จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของเอธิลีน รูปที่ 3.12 พบว่าอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 0.5 เมื่อเทียบกับเอธิลีน และจากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของออกซิเจน รูปที่ 3.13 พบว่าอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 1.5 เมื่อเทียบกับออกซิเจน และพบว่าเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนมากกว่า 6% อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง ซึ่งอาจเกิดจากออกซิเจนไปยับยั้งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังกล่าว คือ

$$\text{rate} = k [\text{C}_2\text{H}_4]^{0.5} [\text{O}_2]^{1.5}$$

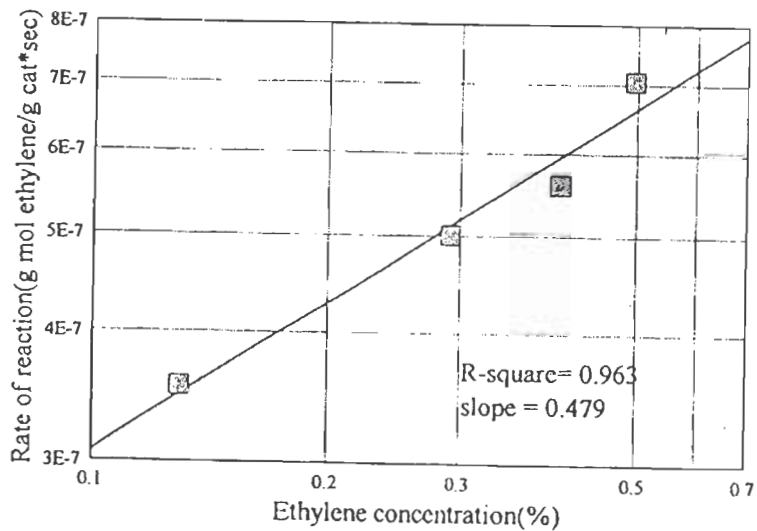


รูปที่ 3.10

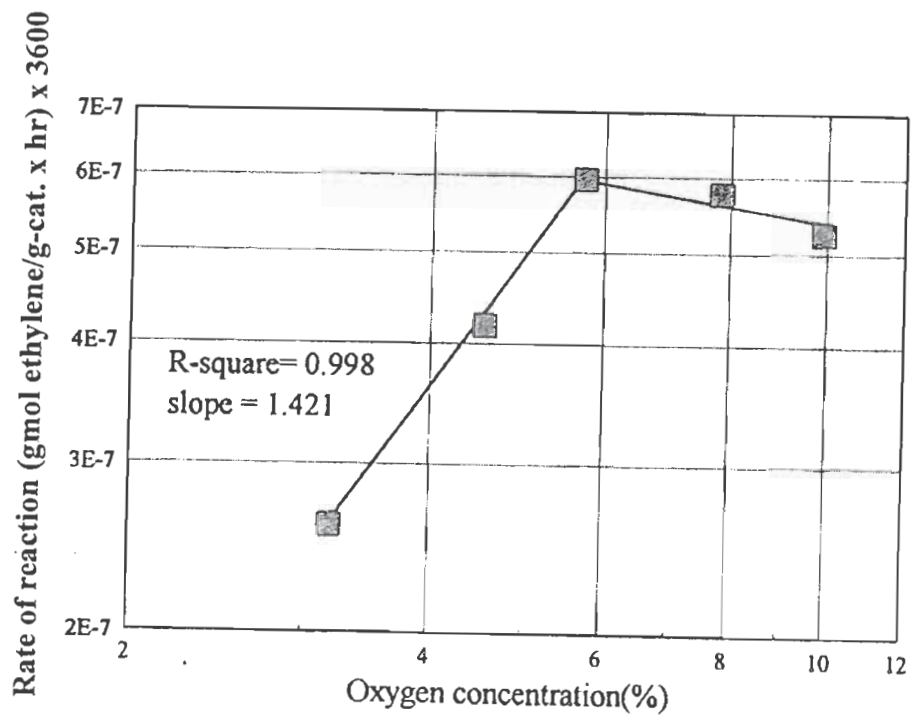
อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์เอธิลีน



รูปที่ 3.11 อิทธิพลของปริมาณธาตุเงินต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ในการออกซิไดซ์เอธิลีนที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส



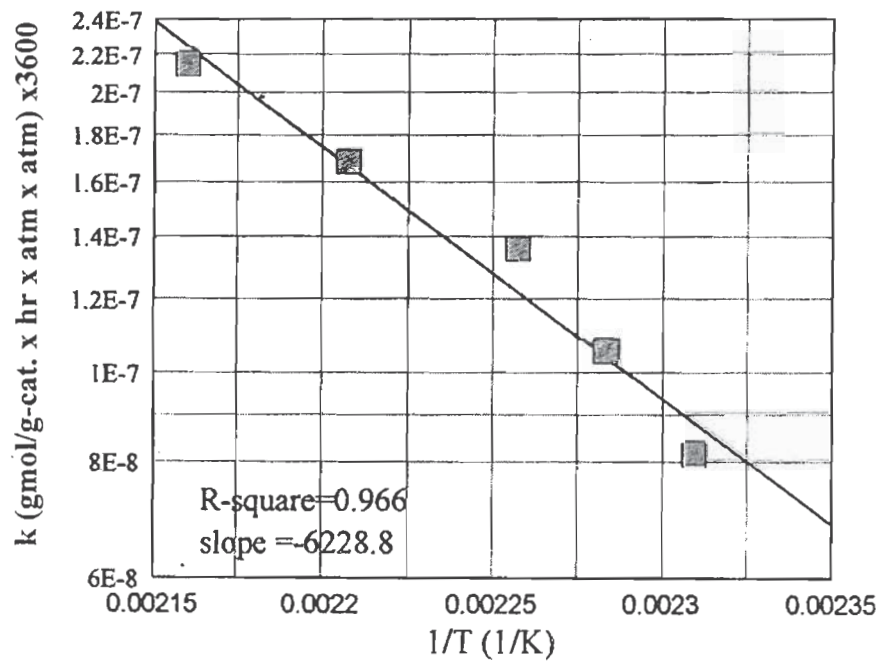
รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอธิลีนกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีนที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีนที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

4. พลังงานกระตุ้น

จากการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนจาก 160-190 องศาเซลเซียส จากกราฟแสดง $\ln k$ กับ $1/T$ โดย k หาจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและ E_a เท่ากับ 12.377 กิโลแคลอรี ต่อโมล เมื่อ R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ เท่ากับ 1.987 แคลอรีต่อโมลต่อเคลวิน ดังแสดงในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/T$ กับ $\ln k$ ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน

4. สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และเอธิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการตกผลึกร่วมระหว่างเงินกับโคบอลต์ออกไซด์ได้มีการแปรผันอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาและปริมาณธาตุเงินที่ใช้ พบว่าอุณหภูมิการเผาและปริมาณธาตุเงิน มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ องค์ประกอบ พื้นที่ผิว และทำให้มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจะทำให้ความว่องไวลดลง เนื่องจากขนาดของผลึกโคบอลต์ออกไซด์ใหญ่ขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณธาตุเงิน ความว่องไวจะดีขึ้นจนกระทั่งถึงจุดที่เหมาะสมแล้วความว่องไวจะลดลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของธาตุเงิน 10% และเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อาจสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดดังกล่าวน่าจะใช้ทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแพลทินัมที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้ เพราะมีราคาถูกลงและใช้งานได้เป็นอย่างดี

ผลการทดลองเพื่อหาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดังกล่าวสรุปเป็นสมการที่จะนำไปใช้งานได้ คือ

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ :

$$\text{rate} = k [\text{CO}]^{0.2} [\text{O}_2], \quad E_a = 21.7 \text{ กิโลแคลอรีต่อโมล}$$

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน :

$$\text{rate} = k [\text{C}_2\text{H}_4]^{0.5} [\text{O}_2]^{1.5}, \quad E_a = 12.38 \text{ กิโลแคลอรีต่อโมล}$$

เอกสารอ้างอิง



- Adamson, W. (1990), *Physical Chemistry of Surfaces*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A.
- Boudart, Michel (1984), *Kinetic of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University, New Jersey, U.S.A.
- Bradley, Steven A., Gattuso, Mark J., Bertolacini, Ralph J. (1989), *Characterization and Catalyst Development an Interactive Approach*, American Chemical Society, Washington DC, U.S.A.
- Collins, M. F. 1986. (edited by C. E. Batten, I. M. Miller, G. M. Wood, Jr., and D. V. Willetts) *Closed-Cycle Frequency-Stable CO₂ Laser Technology*. NASA Conference Publication 2456: 153-163.
- Fogler, S. H. (1992), *Elements of Chemical Reaction Engineering* 2nd, Prentice-Hall, New Jersey, U.S.A.
- Fryberger, T. B., and Semancik, S. 1989. Low Temperature CO oxidation Catalysts for Long-Life CO₂ Lasers. (edited by D. R. Schryer and G. B. Hoflund) NASA Conference Publication 3076: 277-289.
- Gardner, S. D. and Hoflund, G. B. 1991. Catalytic Behavior of Noble Metal/Reducible Oxide Materials for Low Temperature CO oxidation. 1. Comparison of Catalyst Performance. Langmuir 7: 2135.
- Gardner, S. D., Hoflund, G. B., Upchurch, B. T., Schryer, D. R., Kielin, E. J., and Schryer, J. 1991. Comparison of the Performance Characteristics of Pt/SnOx and Au/MnOx Catalysts for Low- Temperature CO Oxidation. J. Catal. 129: 114-120.
- Harrison, P. G. and Willett, M. J. 1988. Nature 332: 337.

- Harruta, M., and Sano, H. 1983. Preparation of Highly Active Composite Oxide of Silver for Hydrogen and Carbon Monoxide Oxidation Preparation of Catalysts III (edited by G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs) Studies in Surface Science and Catalysis 16. Amsterdam: Elsevier p225.
- Haruta, M. & Santo, H. (1983), in Preparation of Catalysts III, G. Poncelet, P. Grange & P.A. Jacobs, Eds., p.225 Elsevier, Amsterdam.
- Imamura, S., Sawada, H., Uemura, K., and Ishida, S. 1988. Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Manganese- Silver Composite Oxide. Journal of Catalysis, Vol 109, pp.198-205.
- Jagow, R. B., Lamparter, R. A., Katan, T., and Ray, C. D. 1977. Am. Soc. Mech. Eng. Pap. 77-ENAs 28.
- Kirk- Othmer 1993. Encyclopedia of Chemical Technology 4th.eds. vol. 5 A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons.
- Kobayashi, T., Haruta, M., and Sano, H. 1989. Chem. Express. 4: 217-220.
- Kobayashi, T., Haruta, M., Sano, H., and Nakane, M. 1988. Sensors and Actuators 13: 339.
- Le Page, J.F., Cosyns, J., Courty P., Freund, E., Franck, J.P., Jacquin, Y., Juguin, Y. Juguin B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montraval, R., Sugier, A., Landeghem, H. Van. (1978), Applied Heterogeneous Catalysis Design Manufacture Use of Solid Catalysts, Technip, Paris, France.
- Noordally, E., and Richmond J. R.1989. Low Temperature CO Oxidation Catalysts for Long-Life CO₂ Lasers. (edited by D. R. Schryer and G. B. Hoflund) NASA Conference Publication 3076: 387-402.
- Poziomek, E. J. 1989. Low Temperature CO oxidation Catalysts for Long-Life CO₂ Lasers. (edited by D. R. Schryer and G. B. Hoflund) NASA Conference Publication, 3076: 403-409.
- Sampson, C. F., and Gudde, N. J. 1987. NASA Conference Publication, 2456: 65.
- Sampson, C. F., and Jorgensen, N. 1990. NASA Conference Publication 3076: 57.

- Shannon, M. D., Lehman, R. L., Resce, J.L., Surin, O. P., Mears, J. T., Riggs, D. M., and Farrier, E. G. 1990. International Patent Application Number PCT/US89/01080.
- Sinha, A. S. K. & Shankar, V. (1993), Low-Temperature Catalysts for Total Oxidation of n-Hexane, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 32, pp. 1061-1065.
- Stark, D. S. and Harris, M. R. 1983. J. Phys. E. Sci. Instrum. 16: 492.
- Stark, D. S., Crocker, A., and Steward, G. J. 1983. J. Phys. E. Sci. Instrum. 16: 158.
- Sze, C., Gulari, E., and Demczyk, B.G. (1993), Surface Structure-Catalytic Function in Nanophase Gold Catalysts, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Col.286, pp. 143-148.
- Tanielyan, S.K., and Augustine, R.L. (1992), Effect of Catalyst Pretreatment on the Oxidation of Carbon Monoxide over Coprecipitated Gold Catalysts, Applied Catalysis A: General, Vol.82, pp.73-87.
- Twigg, M. V. (1989), Catalysis Handbook 2nd, Wolfe Publishing, Frome, England.
- Upchurch, B. I., Kielin, E. J., and Miller, I. M. Low-Temperature CO Oxidation catalysts for Long- Life CO₂ Lasers. 1989. (edited by Schryer, D. R.; Hoflund, G. B. Eds) NASA Conference Publication No 3076: 69-90.
- Wright, C. J., Tofield, B. C., and Sampson, C. F. 1987. UK Patent GB 2 141349 B.
- Xu, C., Tamaki, J., Miura, N., and Yamazoe, N. 1990. Chem. Lett. 441.
- Yao, Y. Y. 1980. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19: 293.
- Yao, Y. Y. 1984. J. Cat. 87: 152.
- Yaparparvi, R., and Chuang, K. T. 1991. Room Temperature Purification of Humid Air Containing Low Level of Carbon Monoxide. Ind. Eng. Chem. Res. 30: 2219-2225.

