

ปฏิบัติการออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ผสม
(ซีเรีย/เซอร์โคเนีย) เตรียมโดยวิธีโซล-เจล



นาย สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

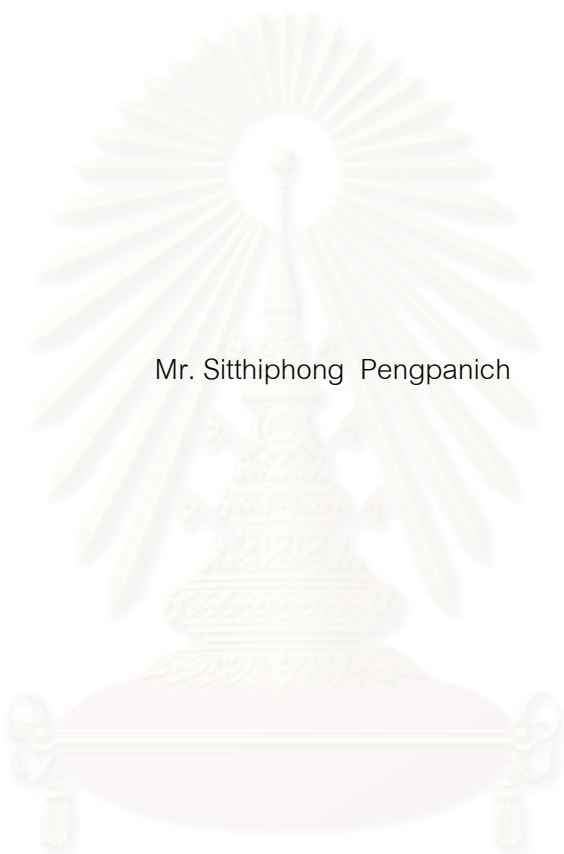
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-347-002-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

METHANE OXIDATION OVER MIXED OXIDE (CeO₂/ZrO₂)
CATALYSTS PREPARED VIA SOL-GEL TECHNIQUE



Mr. Sitthiphong Pengpanich

สถาบันวิทยบริการ

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-347-002-6

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ปฏิบัติการออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ผสม (ซีเรีย/เซอร์โคเนีย) เตรียมโดยวิธีโซล-เจล
โดย	นาย สิทธิพงษ์ เฟ็งพานิช
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญยเกียรติ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ มีอยู่

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย โพธิ์พิจริต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญยเกียรติ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ มีอยู่)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบุญธรรม)

นายสิทธิพงษ์ เพ็งพานิช : ปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิริยาชนิดออกไซด์ผสม (ซีเรีย/เซอร์โคเนีย) เตรียมโดยวิธีโซล-เจล. (METHANE OXIDATION OVER MIXED OXIDE (CeO₂/ZrO₂) CATALYSTS PREPARED VIA SOL-GEL TECHNIQUE)
 อ. ที่ปรึกษา : รศ. กัญญา บุญเกียรติ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. วิษณุ มีอยู่, 155 หน้า.
 ISBN 974-347-002-6.

กระบวนการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาเป็นแนวทางหนึ่งที่สำคัญในการกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญประการหนึ่งที่ทำให้เกิดมลพิษในปัจจุบัน การพัฒนาตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสมจึงมีความจำเป็น ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียเตรียมโดยวิธีโซล-เจลต่อปฏิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้มีเทนเป็นตัวแทน

จากการศึกษาพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียด้วยเทคนิคโซล-เจลให้ผลิตภัณฑ์ที่มีพื้นที่ผิวบีกี่ที่สูง ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงนาโนเมตรและมีความเป็นเอกพันธ์สูง นอกจากนี้พบว่าแสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็งและมีการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียต่ำกว่าร้อยละ 50 การเติมเซอร์โคเนียลงในซีเรียช่วยให้โลหะออกไซด์ผสมที่ได้เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าและเพิ่มความเสถียรที่อุณหภูมิสูงเมื่อเปรียบเทียบกับซีเรีย เมื่อทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้กับปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนพบว่า ตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสม Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ เวลาที่ใช้ในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสแสดงกัมมันตภาพสูงสุด เมื่อนำมาศึกษาจลนพลศาสตร์พบว่าอัตราการเกิดปฏิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของมีเทนแต่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจน กลไกการเกิดปฏิริยาสามารถอธิบายได้ดีที่สุดโดยใช้ surface reaction model ของ Langmuir-Hinshelwood model โดยออกซิเจนเกิดการดูดซับบน active site แล้วแตกตัวขณะเกิดการดูดซับ ในขณะที่มีเทนเกิดการดูดซับบน active site โดยไม่แตกตัวแล้วจึงทำปฏิริยากับออกซิเจนที่ถูกดูดซับและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โมเดลดังกล่าวมีชั้น surface reaction เป็นชั้นควบคุมอัตราเร็ว และสามารถทำนายอัตราในการเกิดปฏิริยาให้ผลสอดคล้องกับผลจากการทดลอง (R² = 0.99) ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิริยาที่ได้มีค่าเท่ากับ 24.0 กิโลแคลอรีต่อโมล

ภาควิชา ..เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา ..เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา..2543..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4172485823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: catalytic combustion /methane oxidation /ceria-zirconia /sol-gel

MR. SITTHIPHONG PENGPNICH : METHANE OXIDATION OVER MIXED OXIDE
(CeO₂/ZrO₂) CATALYSTS PREPARED VIA SOL-GEL TECHNIQUE. THESIS
ADVISOR : ASSO. PROF. KUNCHANA BUNYAKIAT, THESIS COADVISOR :
ASSIST. PROF. Dr. VISSANU MEEYOO, 155 pp. ISBN 974-347-002-6.

Currently, unburnt hydrocarbons in flue gases from fossil fuel combustion have contributed significantly to air pollution. Catalytic combustion has been regarded as an effective method to remove these hydrocarbons. The development of suitable catalysts for this purpose is therefore needed. In this study, the effects of ceria-zirconia mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique on the hydrocarbons oxidation were investigated. Since methane is the most stable hydrocarbon, it was selected to represent all other hydrocarbons in this study.

The experimental results showed that the versatility of the sol-gel technique allows for controlling the composition, homogeneity, nanometer-sized particles and higher BET surface areas compared with other conventional methods. The solid solution with fluorite structure was observed for samples with ZrO₂ content below 50%. Incorporation of ZrO₂ into the CeO₂ lattice strongly promoted the redox properties and thermal stabilities. The catalytic methane oxidation activity test revealed that the mixed oxide catalyst, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ solid solution with gelation time 50 hr. and calcined at 500 °C exhibited the highest activity. In the kinetic studies, it was found that reaction rate depends on methane concentration, while the effect of oxygen concentration is insignificant on the reaction rate. The Langmuir-Hinshelwood mechanism (oxygen dissociative chemisorption on the active site and non-dissociative chemisorption of methane) could satisfactorily fit the experimental results of the kinetics studies performed on this catalyst (R² = 0.99). Activation energy of methane oxidation reaction over this catalyst is 24.0 kcal/mol.

Department ...Chemical Technology.....	Student's signature.....
Field of study ...Chemical Technology...	Advisor's signature.....
Academic year ...2000.....	Co-advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงลงด้วยดีเนื่องด้วยได้รับความเอาใจใส่ดูแล ความช่วยเหลือ ความเมตตากรุณาให้คำแนะนำและข้อคิดแนวทางอันเป็นประโยชน์จาก รศ.กัญจนา บุญเกียรติ ผศ.ดร. วิษณุ มีอยู่ จึงขอขอบพระคุณท่านทั้งสองเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณศูนย์วิจัยทางด้านวัสดุประยุกต์และสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานครที่กรุณาอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัย

ขอขอบคุณคุณมัทธนา ธรรมชาติที่กรุณาช่วยเตรียมตัวเร่งปฏิบัติการที่ใช้ในงานวิจัยพร้อมทั้งช่วยวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ด้วย

ขอขอบคุณคุณสิบวงส์ เหมวงศ์ที่ช่วยกรุณาเป็นธุระในการจัดซื้ออุปกรณ์และงานด้านธุรการต่างๆให้

ขอขอบคุณทุกๆท่านที่ไม่ได้เอ่ยนาม ณ ที่นี้ที่มีส่วนช่วยเหลือให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบคุณพ่อ แม่ และทุกๆ คนในครอบครัวตลอดจน พี่ เพื่อน และน้องทุกคนที่คอยถามข่าวคราว ให้กำลังใจในการทำงานและช่วยเหลือตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัยจึงขอขอบคุณทุกท่านมา ณ ที่นี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 ปรัชศน์วรรณกรรม.....	4
2.1 โลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย.....	4
2.1.1 ความนำ.....	4
2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย	6
2.1.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย	
ด้วยเทคนิคดั้งเดิม.....	6
2.1.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย	
ด้วยเทคนิคโซล-เจล.....	7
2.1.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย.....	11
2.1.3.1 สมบัติโครงสร้างผลึก.....	11
2.1.3.2 สมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูง.....	18
2.1.3.3 สมบัติรีดออกซ์.....	20
2.2 ปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
2.2.1 ปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ซีเรีย-เซอร์โคเนีย	
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.2.2 จลนพลศาสตร์และกลไกปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้	
ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3 การทดลอง.....	38
3.1 วัสดุดิบที่ใช้ในการทดลอง.....	38
3.1.1 แก๊ส.....	38
3.1.2 สารเคมี.....	38
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย/เซอร์โคเนียโดยวิธีโซล-เจล.....	39
3.2.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
3.2.2 พารามิเตอร์ที่ศึกษา.....	39
3.2.2.1 อัตราส่วนโมล.....	39
3.2.2.2 เวลาที่ใช้ในการเกิดเจล.....	40
3.2.2.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์.....	40
3.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	41
3.3.1 การวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Diffraction (XRD)	41
3.3.2 การตรวจพื้นผิวและสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM).....	41
3.3.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีเอที (BET surface area)	42
3.3.4 การศึกษาสมบัติรีดออกซ์ด้วย Temperature Programmed Reduction (TPR).....	43
3.4 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
3.5 การศึกษาจลพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย/เซอร์โคเนีย.....	46
4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	47
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย X-ray Diffraction (XRD).....	47
4.1.2 ผลการตรวจพื้นผิวและสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด	51
4.1.3 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีเอที.....	54

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.1.4 Temperature Programmed Reduction (TPR).....	62
4.1.4.1 TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์.....	62
4.1.4.2 TPR โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์.....	68
4.2 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	
ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สมีเทน.....	71
4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้	
ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	77
4.3.1 Power Law Model.....	86
4.3.2 Surface Reaction Kinetic Models.....	91
4.3.2.1 Langmuir-Hinshelwood Model	
(dissociative adsorption oxygen).....	91
4.3.2.2 Langmuir-Hinshelwood Model	
(dissociative adsorption oxygen and methane).....	92
4.3.2.3 Langmuir-Hinshelwood Model	
(non-dissociative adsorption oxygen and methane).....	93
4.3.2.4 Langmuir-Hinshelwood Model (non-dissociative	
adsorption oxygen, dissociative adsorption methane)....	94
4.3.2.5 Eley-Rideal Model (dissociative adsorption oxygen	
and only oxygen chemisorbs).....	96
4.3.2.6 Eley-Rideal Models (non-dissociative adsorption	
and only oxygen chemisorbs).....	97
4.3.3 ข้อเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน	
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	109
5 สรุปผลการทดลอง.....	115
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	115
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	117

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
รายการอ้างอิง.....	118
ภาคผนวก	
แสดงการอนุพัทธ์สมการอัตราเร็วที่ได้จาก surface reaction kinetic model ต่างๆ...	126
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	155



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	รายละเอียดของการจัดโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ตาม Bravias	12
2.2	การจำแนกเฟสระบบสององค์ประกอบซีเรีย-เซอร์โคเนีย	15
2.3	ข้อมูล TPR ของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย	24
2.4	สรุปรายงานการศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ของงานวิจัยที่ผ่านมา.....	35
4.1	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง.....	50
4.2	ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง.....	50
4.3	พื้นที่ผิวปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง.....	61
4.4	พื้นที่ผิวปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง.....	61
4.5	ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์จาก 500 องศาเซลเซียสเป็น 900 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาใน การเกิดเจล 50 และ 120 ชั่วโมง.....	62
4.6	อุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง....	67
4.7	อุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง..	67
4.8	ค่าอุณหภูมิ Light-off ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง..	71
4.9	ค่าอุณหภูมิ Light-off ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง	71
4.10	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส W/F ratio เท่ากับ 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร ⁻¹ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ต่าง ๆ ณ อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส.....	79
4.11	ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน ที่ทำนายจาก Power Law Model.....	87
4.12	สรุปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จาก Surface Reaction Kinetic Model ต่าง ๆ.....	98
4.13	ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนาย จาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	100

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.14	ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	101
4.15	ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	102
4.16	ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส.....	103
4.17	ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	104

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ขั้นตอนในการสังเคราะห์เจล.....	8
2.2	การจัดโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ตาม Bravias	11
2.3	โครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ของซีเรีย.....	13
2.4	เฟสไดอะแกรมของระบบซีเรีย-เซอร์โคเนีย.....	14
2.5	ตัวอย่างแบบแผน XRD ของโลหะออกไซด์ผสมเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม.....	16
2.6	ค่า lattice parameter ที่ได้จากการทดลองของโลหะออกไซด์ผสม ซีเรีย-เซอร์โคเนีย.....	17
2.7	ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวและร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวกับอุณหภูมิที่ใช้ ในการแคลไซน์ช่วง 773-1173 เคลวิน ของโลหะออกไซด์ผสม CeO_2-ZrO_2 เปรียบเทียบระหว่างเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมโดยมีการเติมสารลดแรงตึงผิว กับวิธีตกตะกอนร่วม	19
2.8	TPR profile ของซีเรียโดยตัวอย่าง A มีพื้นที่ผิว 1 ตารางเมตรต่อกรัมและ ตัวอย่าง B มีพื้นที่ผิว 10 ตารางเมตรต่อกรัม.....	21
2.9	ขั้นตอนการเกิดรีดักชันบริเวณพื้นผิวของซีเรีย	22
2.10	TPR profile โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์ของ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ และ $PdO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	25
2.11	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	29
2.12	กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของทั้ง 3 ชนิด	30
3.1	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
4.1	แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2-ZrO_2 เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	48
4.2	แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2-ZrO_2 เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	49
4.3	แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2-ZrO_2 เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	52
4.4	แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2-ZrO_2 เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	53

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง ยังไม่ผ่านการแคลไซน์.....	55
4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง ยังไม่ผ่านการแคลไซน์.....	56
4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	57
4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	58
4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	59
4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	60
4.11 H_2 -TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	64
4.12 H_2 -TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	64
4.13 H_2 -TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	66
4.14 H_2 -TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	66
4.15 CO-TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	69

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.16	CO-TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	69
4.17	CO-TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	70
4.18	CO-TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	70
4.19	Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	72
4.20	Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	73
4.21	Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	74
4.22	Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส.....	75
4.23	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อน.....	78
4.24	อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	80
4.25	อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	80
4.26	อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	81
4.27	อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส.....	81
4.28	อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	82
4.29	อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทนคงที่ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	83

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.30 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทน คงที่ ณ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	83
4.31 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทน คงที่ ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	84
4.32 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทน คงที่ ณ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส.....	84
4.33 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทน คงที่ ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	85
4.34 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจน ร้อยละ 21 คงที่ ณ อุณหภูมิระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส.....	85
4.35 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k)$ กับ $1/T$ (Arrhenius Plot) ที่คำนวณจาก สมการอัตราเร็ว Power Law Model	88
4.36 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	88
4.37 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	89
4.38 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	89
4.39 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส.....	90
4.40 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	90
4.41 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	106
4.42 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	107

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.43 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	107
4.44 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส.....	108
4.45 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	108
4.46 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k)$ กับ $1/T$ (Arrhenius Plot) ที่คำนวณจากสมการ อัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model 4.3.2.1-3.....	111
4.47 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_1)$ กับ $1/T$ ที่คำนวณจากสมการอัตราเร็ว surface reaction kinetic model 4.3.2.1-3.....	111
4.48 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_2)$ กับ $1/T$ ที่คำนวณจากสมการอัตราเร็ว surface reaction kinetic model 4.3.22.1-3.....	112

บทที่ 1

บทนำ

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลทั้งจากภาคอุตสาหกรรมและรถยนต์เป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดหมอกพิษ [1] อีกทั้งยังเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญของปฏิกิริยาเคมีด้วยแสง (photochemical reaction) ซึ่งก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิแดนท์ ตัวอย่างเช่น โอโซน ไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นต้น ตัวออกซิแดนท์เหล่านี้ก่อให้เกิดการระคายเคืองตา ส่งผลกระทบต่อระบบทางเดินหายใจและเป็นอันตรายต่อปอดเมื่อมีความเข้มข้นสูงเกิน 0.08 ในล้านส่วน [2]

ปัจจุบันแก๊สธรรมชาติได้รับความสนใจนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล เนื่องจากแก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงสะอาดจึงส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย อีกทั้งยังปล่อยปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่ำอีกด้วย อย่างไรก็ตามแก๊สมีเทน (CH_4) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กที่สุดและเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของแก๊สธรรมชาติ สามารถก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกได้สูงกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถึง 21 เท่า [3] นอกจากนี้แก๊สมีเทนมีความเสถียรสูงมากจึงทำให้เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีและยากแก่การถูกออกซิไดซ์ [1] ด้วยความตระหนักถึงปัญหาสิ่งแวดล้อมและพิษภัยดังกล่าวจึงส่งผลให้การศึกษากระบวนการเพื่อกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ก้าวเข้ามามีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในปัจจุบัน

กระบวนการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic combustion) เป็นแนวทางหนึ่งที่สำคัญในการกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สที่ไม่เป็นพิษ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ เป็นต้น กระบวนการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีข้อดีอีกหลายประการกล่าวคือ ช่วยให้สามารถทำงานได้ในช่วงอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิงกว้าง สามารถช่วยให้เกิดการเผาไหม้ได้แม้ความเข้มข้นของเชื้อเพลิงต่ำกว่าจุดติดไฟ (flammability limit) ซึ่งในขณะที่การเผาไหม้แบบธรรมดาไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดการเผาไหม้สมบูรณ์ซึ่งส่งผลให้ประหยัดพลังงาน อีกทั้งยังสามารถช่วยลดปริมาณการเกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์จากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย [4] เนื่องจากระบบการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ถูกออกแบบให้สามารถทำงานในช่วงอุณหภูมิกว้างประมาณ

500 - 1300 องศาเซลเซียส ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้จึงควรมีสมบัติที่สำคัญคือ สามารถแสดงกัมมันตภาพ (activity) สูงที่อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำและยังคงเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูงได้ดี [5]

ซีเรีย หรือ ซีเรียออกไซด์ (CeO_2) เป็นโลหะออกไซด์ที่ได้รับความนิยมในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง (three-way catalyst) โดยใช้เป็นทั้งตัวรองรับ (support) และตัวเร่งปฏิกิริยา, การกำจัดเขม่าจากไอเสียเครื่องยนต์ดีเซล, กำจัดสารอินทรีย์จากน้ำเสีย (catalytic wet oxidation), เป็นตัวเติมสำหรับกระบวนการเผาไหม้โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา, เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง [6] นอกจากนี้ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากมีสมบัติรีดิวซ์ที่เหมาะสมและความสามารถเก็บกักออกซิเจน (oxygen storage capacity, OSC) สูง [7,8]

พื้นที่ผิวของอนุภาคซีเรียมีความสำคัญต่อความสามารถในการเลือก (selectivity) ของปฏิกิริยา แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวของซีเรียจะไม่เสถียรและเกิดการรวมตัวของพื้นผิวทำให้หลุดตันรูพรุนซึ่งเกิดพร้อมกับรีดักชันของซีเรียส่งผลให้พื้นที่ผิวของซีเรียลดลง เนื่องจากสมบัติรีด็อกซ์ของซีเรียมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจึงส่งผลให้กระบวนการรีด็อกซ์ของ $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ซึ่งเกิดที่พื้นผิวถูกจำกัด [8] เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้นและเพิ่มประสิทธิภาพของซีเรียจึงมีการพัฒนาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับโลหะออกไซด์อื่นๆ เช่น MgO , La_2O_3 , Ga_2O_3 เป็นต้น [6,9] แต่อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไม่ดีขึ้น [9]

ตั้งแต่กลางปี ค.ศ. 1990 เป็นต้นมา ได้มีการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นกว่าการใช้ซีเรียอย่างเดียวหลายประการ ได้แก่ ทำให้สมบัติรีด็อกซ์และความสามารถเก็บกักออกซิเจนสูงขึ้น ปรับปรุงความต้านทานต่ออุณหภูมิสูง กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า [10-12] อย่างไรก็ตามยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดถึงสาเหตุสำคัญที่ทำให้ประสิทธิภาพของโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้สูงขึ้น มีการสันนิษฐานว่าน่าจะเป็นผลมาจากการที่ไอออน Zr^{4+} เข้าไปแทนที่ไอออน Ce^{4+} ในโครงร่างผลึกของซีเรียเกิดการรวมตัวเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) โดยการแทนที่ของเซอร์โคเนียอาจเข้าไปควบคุมโครงสร้างหรืออาจเข้าไปควบคุมขนาดโครงผลึกของซีเรีย [7,9-11] ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีงานวิจัยเกี่ยวกับโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้มากมายทั้งในด้านการหาเหตุผลมาอธิบายประสิทธิภาพที่สูงขึ้นและในด้านของการพัฒนาหาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดนี้ให้มีกัมมันตภาพสูงสุด

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น การหลอมที่อุณหภูมิสูง (high-temperature firing) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) และเทคนิคโซล-เจล (sol-gel) เป็นต้น [9,11,13] การเลือกวิธีการเตรียมที่เหมาะสมและองค์ประกอบคือ อัตราส่วนระหว่างซีเรียต่อเซอร์โคเนีย (Ce/Zr ratio) มีผลต่อสมบัติความเป็นเอกพันธ์ (homogeneity) และสมบัติเนื้อโลหะ/สัณฐาน (textural/morphological properties) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสมบัติเหล่านี้มีผลต่อประสิทธิภาพที่ดีขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

เทคนิคโซล-เจลเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และการเกิดเจล สารเริ่มต้นสามารถเป็นได้ทั้งเกลืออนินทรีย์หรือสารละลายโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide solution) ผ่านกระบวนการเกิดเป็นคอลลอยด์ของไฮดรอกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะออกไซด์เรียกว่าโซล เมื่อผ่านการดีไฮเดรชัน (dehydration) หรือการควบคุม pH จะเกิดเจล และเมื่อนำไปแคลไซน์ (calcine) จะได้ผลิตภัณฑ์ออกไซด์ที่เสถียร ผลิตภัณฑ์สุดท้ายขึ้นกับพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดเจล [14,15] เทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีโซล-เจลนี้มีข้อดีหลายประการกล่าวคือ สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ให้รูพรุนสูงทั้งในระดับขนาดกลาง (mesopore) และขนาดใหญ่ (macropore) มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นเอกพันธ์สูง อีกทั้งยังแสดงสมบัติรีดอกซ์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย [15,16] นอกจากการนำเทคนิคโซล-เจลมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังมีการนำเทคนิคโซล-เจลนี้ไปประยุกต์ใช้งานในอีกหลายด้าน ได้แก่ งานทางด้านเซรามิกส์ขั้นสูง (advanced ceramics) [17] ใช้ในการเตรียมเมมเบรน [18] และเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ (solid oxide fuel cells, SOFC) [19] เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียซึ่งเตรียมโดยเทคนิคโซล-เจลที่มีอยู่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ภาวะต่างๆ แทนเทคนิคดั้งเดิม และทำการทดสอบกับมันตาภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ภาวะเชื้อเพลิงเจือจาง (lean burned condition) และศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

บทที่ 2

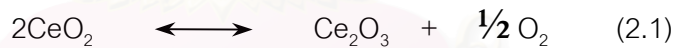
ปรีทัศน์วรรณกรรม

2.1 โลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย

2.1.1 ความนำ

ในปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับโลหะออกไซด์เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างกว้างขวางทั้งในด้านโครงสร้าง ลักษณะเฉพาะ เพื่อนำมาปรับปรุงสมบัติภาพ ความสามารถในการเลือก และความมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

ซีเรียออกไซด์ หรือ ซีเรีย เป็นโลหะออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวหนึ่ง เนื่องจากสมบัติรีดอกซ์เฉพาะของซีเรียและสามารถเก็บกักปริมาณออกซิเจนได้สูง [7,8] ความสามารถในการเก็บกักออกซิเจนของซีเรียเกิดจากวัฏจักรออกซิเดชัน/รีดักชันที่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังสมการ (2.1)



จากสมบัติเฉพาะดังกล่าวซีเรียจึงนิยมใช้เป็นองค์ประกอบสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทางซึ่งใช้ในการบำบัดไอเสียจากรถยนต์ [6,8-13]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทางจะให้ประสิทธิภาพสูงสุดเมื่ออัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิงมีค่าใกล้เคียงกับค่า stoichiometric ซึ่งในรถยนต์ความไม่แน่นอนของอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิงทั้งภาวะเชื้อเพลิงเจือจาง (ภาวะออกซิเดชัน) และภาวะปริมาณเชื้อเพลิงสูง (ภาวะรีดักชัน) จึงมีส่วนทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทางลดลง ดังนั้นจากสมบัติเฉพาะของซีเรียดังกล่าวจึงทำให้ซีเรียทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ของออกซิเจน กล่าวคือ ภายใต้อัตราส่วนเชื้อเพลิงเจือจางจะทำหน้าที่เก็บออกซิเจนและทำหน้าที่ปล่อยออกซิเจนในภาวะปริมาณเชื้อเพลิงสูงส่งผลให้ประสิทธิภาพดีขึ้น [8,9,12] นอกจากนี้ซีเรียในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทางยังไปสนับสนุนปฏิกิริยา

แก๊สซีฟท์ของน้ำและปฏิกิริยารีดอกซ์ของน้ำ ช่วยการกระจายตัวของโลหะมีค่า (noble metal) เพิ่มความมีเสถียรภาพของตัวรองรับอนุภาคนาโนที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย [12]

นอกจากการนำซีเรียไปใช้เป็นองค์ประกอบสำคัญในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทางแล้ว ยังนิยมใช้ซีเรียในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน การกำจัดเขม่าจากไอเสียของเครื่องยนต์ดีเซล การกำจัดสารอินทรีย์จากน้ำเสีย กระบวนการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น [6,20]

อย่างไรก็ตามซีเรียมีความเสถียรต่ออุณหภูมิต่ำ ดังนั้นเมื่อนำซีเรียไปใช้ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการเชื่อมติดกันของอนุภาคซีเรียส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง [21] เนื่องจากสมบัติรีดอกซ์ของซีเรียสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวดังนั้นการเชื่อมติดกันที่อุณหภูมิสูงของซีเรียจึงทำให้สมบัติรีดอกซ์ลดลงและส่งผลให้กัมมันตภาพลดลง [8,21] นอกจากนี้ความสามารถในการเก็บกักออกซิเจนของซีเรียยังลดลงเมื่อใช้เป็นเวลานาน [10] เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวและเพิ่มประสิทธิภาพของซีเรียจึงมีการศึกษานำซีเรียผสมกับโลหะออกไซด์อื่นๆ เช่น La_2O_3 , Ga_2O_3 เป็นต้น [9] หรือไอออนบวก เช่น Al^{3+} , Zr^{4+} หรือ Si^{4+} เป็นต้น [21]

จากการศึกษาสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับโลหะออกไซด์ต่างๆพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียมีประสิทธิภาพสูงสุด [22] โดยเฉพาะอย่างยิ่งการที่ไอออน Ce^{4+} ถูกแทนที่บางส่วนด้วยไอออน Zr^{4+} เกิดเป็นสารละลายของแข็งทำให้สมบัติรีดอกซ์และความสามารถเก็บกักออกซิเจนสูงขึ้น และยังคงมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า [7-13,22] ส่งผลให้การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียเกิดขึ้นอย่างกว้างขวางในปัจจุบันทั้งในด้านการหาเหตุผลมาอธิบายประสิทธิภาพที่สูงขึ้นและในด้านของการพัฒนาหาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดนี้ให้มีกัมมันตภาพสูงสุด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น การแช่ให้ชุ่ม (impregnation) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) การบดด้วยเครื่องบด (mechanical milling) การใช้สารลดแรงตึงผิว (surfactant-assisted approach) เทคนิคโซล-เจล (sol-gel technique) เป็นต้น ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธีนั้นมีข้อดีต่างกันและให้ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่างกันด้วย

2.1.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียด้วยเทคนิคดั้งเดิม

การแช่ให้ชุ่มเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่การกระจายตัวของซีเรียและเซอร์โคเนียบนตัวรองรับต่ำส่งผลให้ลักษณะเฉพาะ เช่น พื้นที่ผิวปฏิกิริยา ความเสถียรที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น ไม่เป็นที่น่าพอใจ ยิ่งไปกว่านั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมด้วยวิธีนี้ยากแก่การเกิดเป็นสารละลายของแข็ง [23]

วิธีตกตะกอนร่วมเป็นวิธีที่ดีกว่าวิธีการแช่ให้ชุ่ม เนื่องจากให้การกระจายตัวของซีเรียและเซอร์โคเนียบนตัวรองรับสูง สามารถเกิดสารละลายของแข็งได้โดยใช้อุณหภูมิต่ำ [9] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้แสดงสมบัติเฉพาะได้ดีกว่าวิธีการแช่ให้ชุ่ม [23,24] ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมภายใต้ภาวะที่เป็นเบสโดยมีการเติมสารลดแรงตึงผิวประเภทไอออนบวก cetyltrimethylammonium bromide 0.1 โมลาร์ลงไปด้วย ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวและมีความเป็นเอกพันธ์สูงยิ่งขึ้น [11] อย่างไรก็ตามปัญหาของการเตรียมด้วยวิธีนี้คือการแทรกซึมของโลหะแต่ละชนิดระหว่างการตกตะกอนเนื่องจากโลหะแต่ละชนิดจะเริ่มตกตะกอนได้ที่ค่า pH ต่างๆกัน ดังนั้นการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่ค่า pH คงที่อาจทำให้ไม่ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามที่ต้องการ [23]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียโดยวิธีการบดด้วยเครื่องบดสามารถให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็งโดยใช้อุณหภูมิต่ำ จากการศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความสามารถในการเก็บกักออกซิเจนเพิ่มขึ้น สมบัติรีดอกซ์ดีขึ้นกว่าซีเรียหรือเซอร์โคเนียอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้มีความเป็นเอกพันธ์ต่ำกว่าวิธีตกตะกอนร่วม [13]

2.1.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมด้วยเทคนิคโซล-เจล

เทคนิคโซล-เจลเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) การควบแน่น (condensation) และการเกิดเจล คำว่า โซล หมายถึง สารละลายคอลลอยด์ซึ่งเป็น intermediate ระหว่างสารละลายกับสารแขวนลอย อนุภาคของตัวถูกละลายมีขนาดใหญ่พอให้เกิดการกระเจิงของแสงแต่ไม่ตกตะกอน ซึ่งโดยปกติมีขนาดอนุภาคระหว่าง 1 ถึง 1000 นาโนเมตร ส่วนคำว่า เจล หมายถึง ของแข็งที่กระจายตัวบนตัวกลางซึ่งเป็นของเหลวมีลักษณะเป็นของแข็งที่ยืดหยุ่นได้หรือกึ่งของแข็ง สารเริ่มต้นที่นิยมใช้คือโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide, $M(OR)_x$) เมื่อนำมาผ่านการไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) โดยการเติมน้ำพร้อมกับการควบคุม pH และอุณหภูมิจะเกิดการไฮโดรไลซ์และตามด้วยการเกิดโพลิเมอร์ (polymerization) โดยผ่านการควบแน่นของ hydroxyl และ/หรือ alkoxy group ทำให้ขนาดของอนุภาคคอลลอยด์หรือไมเซลล์ใหญ่ขึ้นจนกระทั่งเกิดเจลของโลหะออกไซด์ในที่สุด และเมื่อนำไปกำจัดสารละลายออกโดยการให้ความร้อนที่อากาศผ่านจะได้ผลิตภัณฑ์ออกไซด์ที่เสถียรเรียกว่า xerogel หรือที่ใน autoclave ภายใต้ภาวะวิกฤติยิ่งยวดจะเกิดผลิตภัณฑ์ซึ่งเรียกว่า aerogel [25]

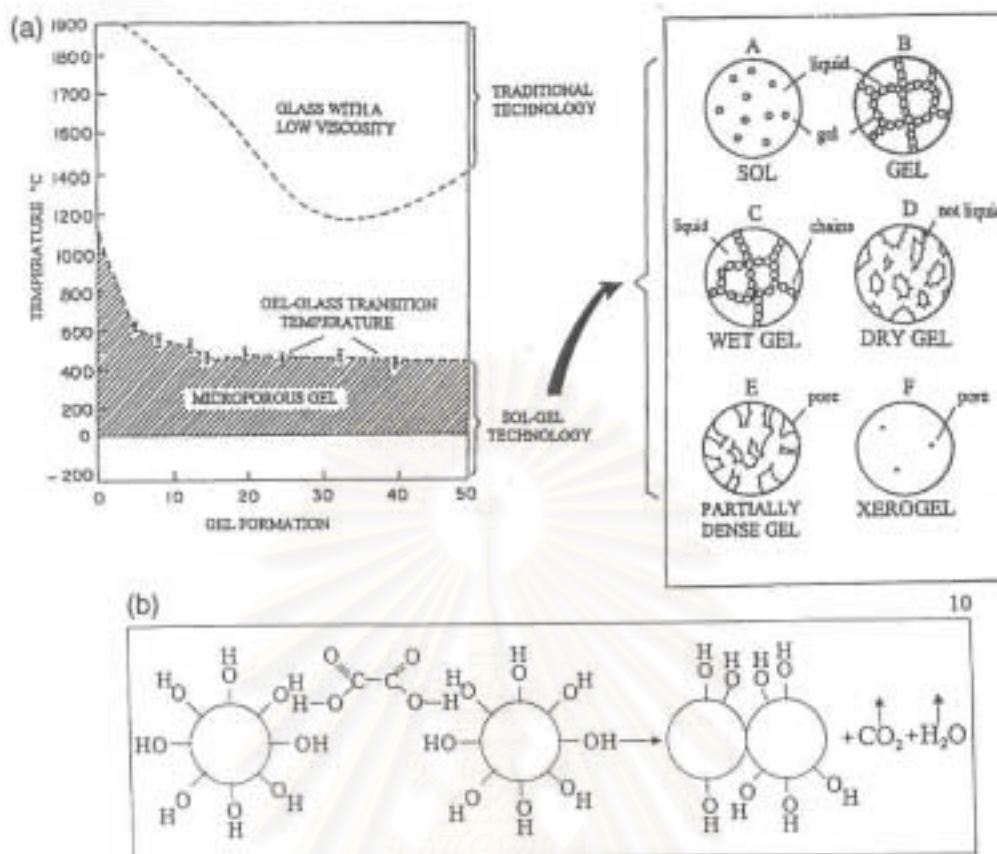
กระบวนการสังเคราะห์ xerogel และ aerogel นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นแรกเรียกว่า pregelation เป็นขั้นที่สารตั้งต้นเกิดการไฮโดรไลซ์และการเกิดโพลิเมอร์โดยผ่านการควบแน่นเกิดเป็นเจล ในการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นหรือการเกิดโพลิเมอร์นี้ หมู่ hydroxyl ซึ่งได้จากการไฮโดรไลซ์ทำปฏิกิริยากับหมู่ alcoxyl ($M-OR$) เกิดเป็น metaloxanes ($M-O-M$) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังนี้



condensation:



ขั้นที่สองเรียกว่า postgelation ในขั้นนี้เป็นการทำให้แห้งและการแคลไซน์ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในขั้นนี้ประกอบด้วย การคายตัวของน้ำ การระเหยของสารละลาย การคายตัวของสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ ปฏิกิริยา dehydroxylation และการเปลี่ยนโครงสร้าง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในระหว่างขั้นตอนนี้จะเกิดแรงแคปิลลารีภายในโครงสร้างของเจลทำให้เกิดการ densification จากขั้นที่ 1 และ 2 สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนในการสังเคราะห์เจล (a) ขั้น postgelation (b) การ densification [25]

เนื่องจากการแตกกิ่งและการเชื่อมขวางของโพลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีผลต่อรูพรุนของเจลและสมบัติของผลิตภัณฑ์ภายหลังจากการแคลไซน์ ดังนั้นในขั้นที่หนึ่งจึงเป็นตัวกำหนดโครงสร้างเริ่มต้นและสมบัติของเจลที่เกิดขึ้นและผลิตภัณฑ์สุดท้าย ถ้าอัตราการเกิดการไฮโดรไลซิสเกิดช้ากว่าการควบแน่น เจลที่เกิดขึ้นจะมีสายโซ่โพลิเมอร์ที่มีการแตกกิ่งและเกิดการเชื่อมขวางมากซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้แข็งแรงมากและให้รูพรุนขนาดใหญ่และขนาดกลาง ในทางตรงกันข้ามถ้าอัตราการเกิดการควบแน่นเกิดได้ใกล้เคียงหรือเร็วกว่าการไฮโดรไลซิส เจลที่เกิดขึ้นจะมีสายโพลิเมอร์ที่มีการแตกกิ่งและการเชื่อมขวางน้อย เมื่อแคลไซน์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเปราะและเกิดการยุบตัว ส่งผลให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กและพื้นที่ผิวต่ำ [25,26]

แม้ว่าสารเริ่มต้นที่นิยมใช้ในเทคนิคโซล-เจลนี้จะเป็นโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide, $\text{M}(\text{OR})_x$) ก็ตาม แต่ในความเป็นจริงแล้วสารเริ่มต้นที่ใช้ในเทคนิคนี้มีได้มากมาย [26] รวมทั้งสามารถใช้เกลืออนินทรีย์เป็นสารเริ่มต้นได้ด้วยเช่นกัน แต่กระบวนการเตรียมโซลเริ่มต้นที่ใช้ต่างกันซึ่งสามารถจำแนกการเตรียมได้เป็น 2 วิธีตามสารเริ่มต้นที่กล่าวคือ หากเป็นสารละลาย

โลหะอัลคอกไซด์สามารถเตรียมได้จากทำละลายด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ แต่หากสารเริ่มต้นเป็นเกลืออนินทรีย์แล้วสามารถเตรียมสารละลายเกลืออนินทรีย์โดยละลายด้วยน้ำกลั่น เช่น

Yue-Xiang และ Cun-Ji [27] ได้ศึกษาการใช้เทคนิคโซล-เจลในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียโดยใช้ยูเรียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุภาคเซอร์โคเนียที่มีขนาดนาโนเมตรและไม่มีการรวมตัว (non-agglomerated) การเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ (2.5) และ (2.6)



ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไปตามสมการที่ (2.5) ค่า pH จะเพิ่มขึ้นแต่สมการที่ (2.6) จะมีค่า pH ลดลงโดยปกติ สมการที่ (2.6) จะถึงสมดุลโดย ZrO_2 ที่เกิดขึ้นแต่เมื่อมีสมการที่ (2.5) ร่วมด้วย OH^- จากสมการที่ (2.5) จะทำปฏิกิริยากับ H^+ ที่เกิดจากสมการที่ (2.6) ทำให้ปฏิกิริยาไม่เข้าสู่สมดุลจึงได้อนุภาค ZrO_2 มีมวลสูงขึ้น

นอกจากนี้ Kakihana และคณะ [28] ได้ศึกษาการเตรียมออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้สารเริ่มต้นเป็น ZrOCl_2 และ $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ และใช้กรดซิตริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเป็นเอกพันธ์สูงเช่นเดียวกัน

จากการศึกษาพบว่าแนวทางที่สองคือ การใช้สารเริ่มต้นจากสารละลายเกลืออนินทรีย์เป็นวิธีที่ใช้อย่างกว้างขวางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเนื่องจากสารตั้งต้นมีราคาถูกกว่าการใช้โลหะอัลคอกไซด์ [15]

ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากเทคนิคโซล-เจลขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ ค่า pH ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส อุณหภูมิที่ใช้และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดเจลซึ่งพารามิเตอร์เหล่านี้มีผลต่อขนาดของอนุภาค ความเป็นเอกพันธ์และสมบัติเฉพาะของผลิตภัณฑ์ [14,15] นอกจากนี้แม้ว่าเจลที่เกิดขึ้นเริ่มปรากฏเป็นของแข็งแล้วก็ตาม แต่ภายในรูพรุนยังคงเป็นลักษณะกึ่งเจลอยู่ทำให้การไฮโดรไลซิสและการควบแน่นยังเกิดขึ้นต่อจนกระทั่งของแข็งนั้นแห้งซึ่งจะเกิดเฉพาะการควบแน่นและเกิดการ solid state transformation ดังนั้นภาวะที่ใช้ในการทำให้แห้งและการแคลไซน์จึงมีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ออกไซด์สุดท้ายด้วย [26]

Vissanu Meeyoo และ Phillip Wright [29] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย (Ce/Zr) และระหว่างซีเรียกับอิตเทีย (Ce/Y) โดยใช้ยูเรียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสพบว่า อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวสูงและสามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็งแม้ว่าใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของยูเรียและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดเจลต่อสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูเรียไปเรื่อยๆจะได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นและเริ่มคงที่ในที่สุด ความเข้มข้นของยูเรียที่เหมาะสมคือ 0.4 โมลาร์และเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดเจลสูงขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามอุณหภูมิในการเกิดเจลที่เหมาะสมคือ 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากหากใช้อุณหภูมิสูงกว่านี้สารละลายจะเกิดการตกตะกอนส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นวิวิธพันธุ์

การนำเทคนิคโซล-เจลนี้มาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน [15,24,29] เนื่องจากมีข้อดีหลายประการคือ สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ให้รูพรุนสูงทั้งในระดับขนาดกลาง (mesopore) และขนาดใหญ่ (macropore) มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นเอกพันธ์สูง อีกทั้งยังแสดงสมบัติรีดอกซ์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย [15,16] และข้อดีที่น่าสนใจของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้คือ อนุภาคไม่จับรวมตัวเป็นกลุ่มและให้อนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตร [30] นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีโซล-เจลนี้ให้ความสามารถในการเก็บกักออกซิเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม [24] จากข้อดีหลายประการของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซล-เจลนี้จึงทำให้ได้รับความสนใจนำมาศึกษามากมาย

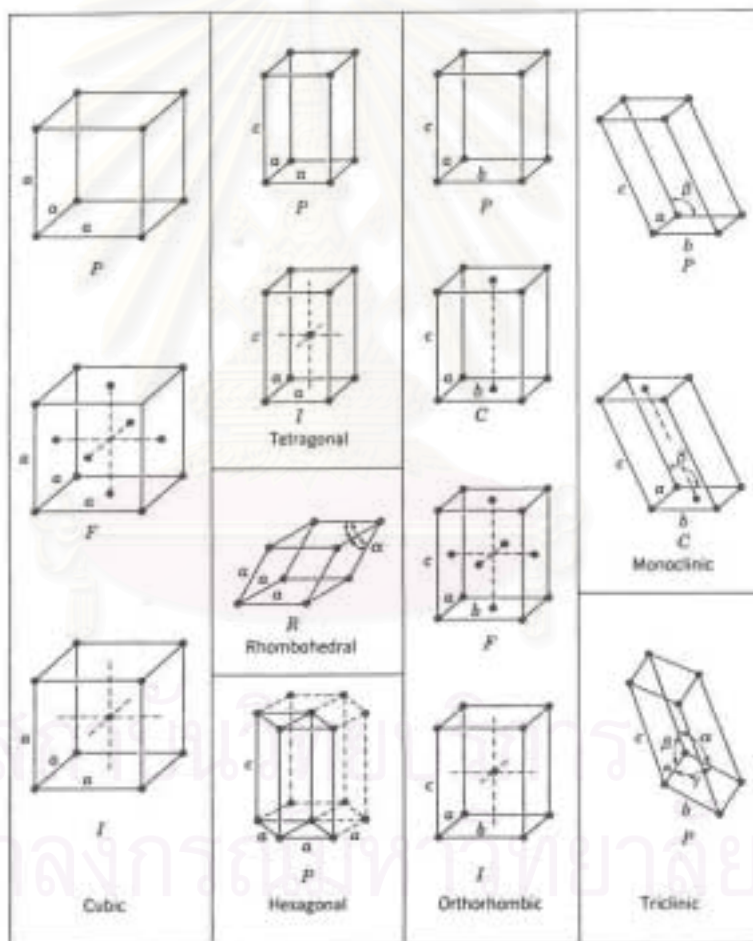
นอกจากการนำเทคนิคโซล-เจลนี้มาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน ได้แก่ เซรามิกส์ขั้นสูง (advanced ceramics) [17] เตรียมเมมเบรน [18] และเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ (solid oxide fuel cells, SOFC) [19] เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย

2.1.3.1 สมบัติโครงสร้างผลึก

ผลึกเกิดจากการเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบและมีจำนวนอนันต์ การเรียงตัวของอะตอมทางเรขาคณิตที่ต่างกักันทำให้เกิดโครงสร้างที่ต่างกัน Bravais แสดงให้เห็นว่าการเรียงตัวของอะตอมแบบสามมิติแบ่งย่อยได้ 14 ชนิด สามารถจัดรวมกันได้เป็น 7 ระบบใหญ่ๆ [31] แสดงดังรูปที่ 2.2 และคุณสมบัติของทั้ง 7 ระบบแสดงดังตารางที่ 2.1



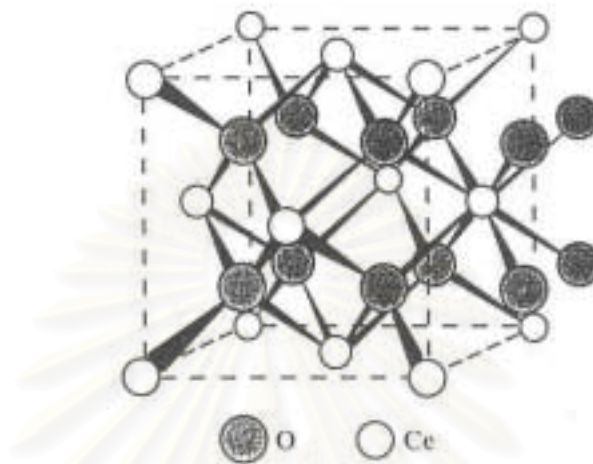
รูปที่ 2.2 การจัดโครงสร้างผลึกแบบต่างๆ ตาม Bravais [31]

ตารางที่ 2.1 รายละเอียดของการจัดโครงสร้างผลึกแบบต่างๆตาม Bravias [31]

ระบบ	ชนิดของ unit cell	จำนวน ชนิด	ลักษณะของ unit cell	
			ขนาดของด้าน	มุมของแกน
Cubic (regular)	Simple, body-centered, face-centered	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Simple, body-centered	2	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombic	Simple, base centered, body-centered, face-centered	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhombohedral (trigonal)	Simple	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	Simple	1	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclinic	Simple, base centered	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinic	Simple	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

เนื่องจากการเรียงตัวของอะตอมในผลึกเป็นแบบมีคาบ (period) จากคุณสมบัตินี้เราสามารถกล่าวได้ว่าการเลื่อนโครงผลึกแบบขนาน (translation) จะได้โครงสร้างของผลึกที่มีรูปเหมือนเดิม ในทำนองเดียวกัน การหมุนรอบๆจุด (rotation) และการสะท้อนกลับเหมือนภาพในกระจก (mirror reflection) ก็ไม่ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลง ดังนั้นการรวมการสร้างรูปสมมาตรจากการหมุนรอบๆจุด การสะท้อนกลับเหมือนภาพในกระจก และการหมุนแกนในสามมิติแล้วก่อให้เกิด space group ขึ้น ซึ่งกล่าวโดยสรุปแล้ว ไม่ว่าจะผลึกจะมีโครงสร้างอย่างไรจะต้องสังกัดอยู่ใน space group การแสดงสัญลักษณ์ของ space group มีหลายวิธี แต่โดยทั่วไปตัวสัญลักษณ์แรกจะใช้อักษรตัวใหญ่แทนชนิดของเซลล์ (ดังรูปที่ 2.2) ได้แก่ P แทน primitive cell; C แทน cell with a lattice point in the center of two parallel faces; F แทน cell with a lattice point in the center of each face; I แทน cell with lattice point in the center of the interior; R แทน rhombohedral primitive cell. สัญลักษณ์ถัดมาจะบอกถึงกลุ่มของระนาบต่างๆ เช่น สัญลักษณ์ของแกนหมุน ได้แก่ 1 แทนเซลล์ของผลึกที่มี 1 แกนหมุนที่ทำให้ผลึกมีลักษณะเหมือนกัน; 2 แทนแกนหมุน 2 แกน; 3 แทนแกนหมุน 3 แกน; 4 แทนแกนหมุน 4 แกน; 6 แทนแกนหมุน 6 แกน หรือเกิดจากการหยายกลับของระนาบที่มีจุดโครงผลึก ใช้สัญลักษณ์เป็น m เป็นต้น [32]

สำหรับซีเรียมออกไซด์ หรือ ซีเรีย มีการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ (CaF_2) โดยอะตอมของซีเรียมมีการจัดโครงสร้างแบบ cubic close-packed และออกซิเจนเข้าไปเติมเต็มช่องว่างแบบ tetrahedral ดังแสดงในรูปที่ 2.3

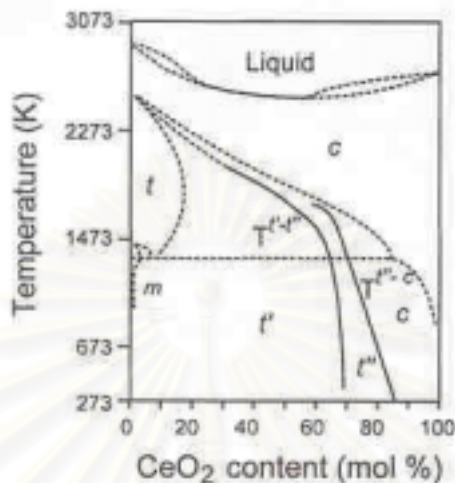


รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ของซีเรีย [20]

ซีเรียสูญเสียออกซิเจนในโครงร่างผลึกเกิดเป็น CeO_{2-x} ($0 < x \leq 0.5$) ได้เมื่ออุณหภูมิสูงภายใต้สภาวะรีดิวซ์ แต่อย่างไรก็ตามการสูญเสียออกซิเจนและการเกิดช่องว่างของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นไม่ทำให้โครงร่างผลึกแบบฟลูออไรต์ของซีเรียเปลี่ยนแปลงไป และสามารถเกิดการรีออกซิไดส์กลับเป็น CeO_2 ได้อย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะออกซิไดส์ [20]

เซอร์โคเนียออกไซด์ หรือ เซอร์โคเนีย สามารถมีการจัดโครงสร้างผลึกได้ 3 แบบ คือ monoclinic tetragonal และ cubic [33] ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการให้ความร้อนกล่าวคือ โดยปกติที่อุณหภูมิต่ำเซอร์โคเนียมีเฟสของโครงสร้างแบบ tetragonal แต่เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 950 องศาเซลเซียส [34] โครงสร้าง tetragonal ไม่เสถียรพอที่จะเกิดเป็นเฟสเดียวจึงเกิดเฟสโครงสร้างแบบ monoclinic ซึ่งเสถียรกว่าปรากฏร่วมด้วย [33,34] และเมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิสูงประมาณ 2370 องศาเซลเซียสสามารถเกิดเฟสโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ได้ [33] อย่างไรก็ตามมีรายงานการศึกษาว่า แม้ใช้วิธีการเตรียมเซอร์โคเนียที่อุณหภูมิต่ำ เช่น วิธีโซล-เจล การบดด้วยเครื่องบดพลังงานสูง (high-energy mechanical milling) เป็นต้น ก็สามารถทำให้เกิดเฟสของโครงสร้างแบบ monoclinic ได้เช่นกัน [7,10,13]

สำหรับโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย การจัดโครงสร้างผลึกของออกไซด์ผสมนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการได้แก่ องค์ประกอบคืออัตราส่วนระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย และอุณหภูมิ ซึ่งสามารถแสดงได้ด้วยเฟสไดอะแกรมดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 เฟสไดอะแกรมของระบบซีเรีย-เซอร์โคเนีย [12]

จากเฟสไดอะแกรมจะเห็นได้ว่าโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียมีการจัดโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic (m) tetragonal (T, t' , t'') และ cubic (C) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1273 เคลวิน จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณซีเรียน้อยกว่าร้อยละ 10 โดยโมลแสดงเฟสของโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic และเมื่อปริมาณของซีเรียมากกว่าร้อยละ 80 โดยโมลจะมีการจัดโครงสร้างผลึกเป็นแบบ cubic [12] ส่วนการจัดโครงสร้างของโลหะผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียในช่วง intermediate คือช่วงระหว่างการจัดโครงสร้างแบบ monoclinic กับ cubic นั้นมีการจัดโครงสร้างแบบ tetragonal แต่อย่างไรก็ตามในช่วง intermediate ของโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดเนื่องจากสามารถเกิดเฟสโครงสร้าง stable และ metastable ส่งผลให้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางและเสนอเฟสไดอะแกรมที่ต่างกัน [35-37] จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาสามารถสรุปการศึกษาลักษณะเฉพาะของช่วง intermediate ด้วย XRD และ Raman พบว่าสามารถแบ่งการจัดเฟสโครงสร้างแบบ tetragonal ของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียได้เป็น 3 รูปแบบคือ t , t' และ t'' [36,37]

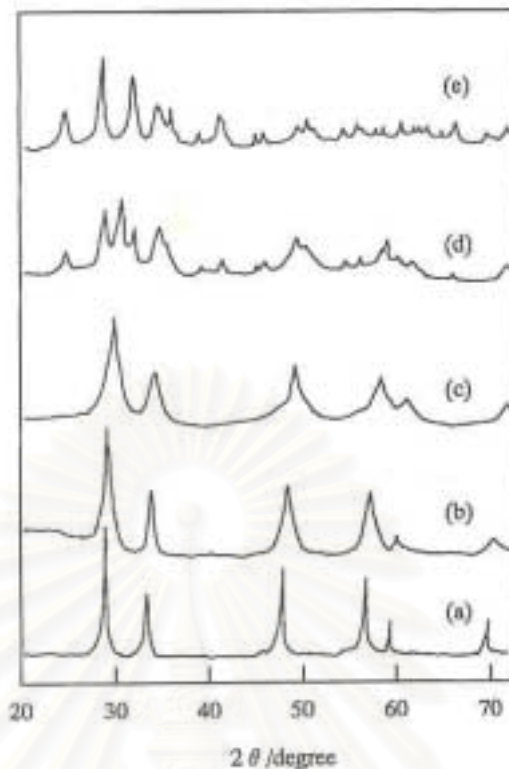
การจัดโครงสร้างแบบ t เป็นการจัดโครงสร้างที่เสถียรเกิดจาก diffusional phase decomposition การจัดโครงสร้างแบบ t' เกิดจาก diffusionless transition ซึ่งเป็นเฟสโครงสร้าง metastable และสุดท้ายการจัดโครงสร้างแบบ t'' เป็น intermediate ระหว่างโครงสร้างแบบ t' กับ

cubic (c) การจัดโครงสร้างแบบ I'' นี้ไม่แสดง tetragonality และมีการแทนที่ช่องออกซิเจนเช่นเดียวกับการจัดโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ อย่างไรก็ตามเฟสของ I'' นี้อาจถือได้ว่าเป็นเฟสของโครงสร้างแบบ cubic เนื่องจาก XRD pattern ของ I'' บ่งชี้ว่าเป็น cubic Fm3m space group เช่นเดียวกัน [8,12,36] จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปลักษณะเฉพาะของการจัดโครงสร้างเฟสต่างๆของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การจำแนกเฟสของระบบสององค์ประกอบซีเรีย-เซอร์โคเนีย [12]

เฟส	ช่วงองค์ประกอบ (ร้อยละโดยโมลของซีเรีย)	Tetragonality	Space Group
Monoclinic (M)	0-10	--	$P_{2_1/c}$
Tetragonal (I)	10-30	>1	$P_{4_2/n\ m\ c}$
Tetragonal (I')	30-65	>1	$P_{4_2/n\ m\ c}$
Tetragonal (I'')	65-80	1	$P_{4_2/n\ m\ c}$
Cubic (C)	80-100	1	$Fm\ 3\ m$

อย่างไรก็ตามขอบเขตของเฟสการจัดโครงสร้างที่ปรากฏในเฟสไดอะแกรมยังไม่เป็นที่แน่นอน ซึ่งในการศึกษาเรื่องนี้ในหลายๆงานวิจัยให้ผลที่ต่างกันไป จากตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียจะมีการจัดโครงสร้างแบบ cubic และ I'' เมื่อปริมาณของ CeO_2 ในสารละลายของแข็งมากกว่าร้อยละ 65 [36] จากการศึกษาของ Otsuka และคณะ [7] และการศึกษาของ Hori และคณะ [9] ซึ่งเตรียมโลหะออกไซด์ผสมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เมื่อพิจารณาจากแบบแผน XRD ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 2.5 พบว่าโลหะออกไซด์ผสมจะมีการจัดโครงสร้างแบบ cubic และ I'' เช่นเดียวกับซีเรีย เมื่อมีปริมาณของ CeO_2 มากกว่าร้อยละ 50 แต่ในงานเดียวกันของ Hori และคณะ ซึ่งเปรียบเทียบผลของการจัดโครงสร้างของโลหะออกไซด์ผสมด้วยวิธีที่ต่างกันคือเผาสารละลายผสมระหว่างซีเรียมอะซิเตตกับเซอร์โคเนียมอะซิเตตก็ให้ผลต่างกันด้วย โดยพบว่าการเตรียมโลหะออกไซด์ผสมด้วยวิธีนี้จะมีการจัดโครงสร้างแบบ cubic และ I'' เช่นเดียวกับซีเรีย เมื่อมีปริมาณของ CeO_2 มากกว่าร้อยละ 75

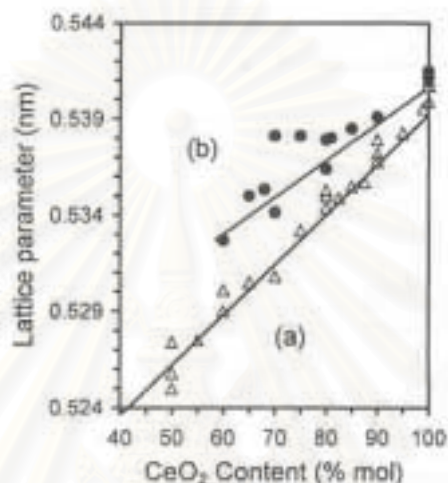


รูปที่ 2.5 ตัวอย่างแบบแผน XRD ของโลหะออกไซด์ผสมเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

(a) CeO_2 (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (c) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (d) $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ (e) ZrO_2 [7]

นอกจากนี้การจัดเฟสโครงสร้างที่ต่างกันแม้จะมีองค์ประกอบในโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้เช่นเดียวกันยังเป็นผลจากขนาดอนุภาคด้วย ในกรณีของเฟสของการจัดโครงสร้างแบบ metastable tetragonal ซึ่งเกิดจากการผิดรูปของโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคเป็นอย่างมาก จากที่แสดงมาข้างต้นเฟสของ t'' จะปรากฏเมื่อปริมาณของ CeO_2 ในสารละลายของแข็งมากกว่าร้อยละ 65 [36] ในขณะที่ Fornasiero และคณะ [8] พบว่าเมื่อสารละลายของแข็งระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 20 นาโนเมตรสามารถพบเฟสของ t'' ได้ใน $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ซึ่งอาจให้เหตุผลที่เกิดขึ้นได้ว่า โดยปกติที่อุณหภูมิห้อง เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กเฟสโครงสร้างแบบ tetragonal จะเสถียรมากกว่าเฟสโครงสร้างแบบ monoclinic และเมื่ออนุภาคยังมีขนาดเล็กมากเฟสโครงสร้างแบบ cubic ก็สามารถเสถียรได้ที่อุณหภูมิห้องเช่นกัน [14] ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กมากจะสามารถเกิดเฟสโครงสร้างแบบ tetragonal ได้ดีกว่าเฟสของโครงสร้างแบบ monoclinic [12]

ขนาดของอนุภาคขึ้นกับวิธีการเตรียมสารละลายของแข็งด้วย จากงานวิจัยที่ผ่านมาผู้พยายามศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง lattice parameter กับปริมาณซีเรียในสารละลายของแข็งระหว่างซีเรีย-เซอร์โคเนีย พบว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวเป็นแบบเส้นตรง สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6 แต่อย่างไรก็ตามความสัมพันธ์ที่ได้ไม่สามารถทำนายผลการทดลองที่ได้เมื่อใช้วิธีการเตรียมต่างๆกัน [12]



รูปที่ 2.6 ค่า lattice parameter ที่ได้จากการทดลองของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย โดยที่ (a) พื้นที่ผิวต่ำ (b) พื้นที่ผิวสูง [12]

จากที่กล่าวมาสรุปได้ว่า การจัดโครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียไม่สามารถระบุได้อย่างแน่นอน เนื่องจากผลวิจัยที่รายงานไว้แล้วแตกต่างกัน แต่เมื่อประมวลจากงานวิจัยต่างๆสามารถกล่าวได้ว่า โลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียสามารถเกิดเฟสของการจัดโครงสร้างได้ทั้งแบบ cubic และ tetragonal ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการได้แก่ อัตราส่วนระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย วิธีการเตรียม ขนาดของอนุภาค

2.1.3.2 สมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูง

เนื่องจากซีเรียมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงต่ำ เมื่อเกิดการยึดติดกันที่อุณหภูมิสูงทำให้พื้นที่ผิวลดลงส่งผลให้ความสามารถในการเก็บกักออกซิเจนและปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับลดลง จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีการศึกษาเพื่อหาวิธีการแก้ปัญหาทั้งด้านการหาวิธีการเตรียม การหาตัวสนับสนุนและตัวทำให้เกิดความมีเสถียรภาพ จากการศึกษาพบว่าสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้โดยการเติมเซอร์โคเนียลงไป จากการศึกษาในช่วงแรกการเติมเซอร์โคเนียลงไปทำโดยวิธีแช่ให้ชุ่มซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สามารถควบคุมสมบัติเฉพาะได้ อีกทั้งยังไม่มีรายงานการศึกษาลักษณะเฉพาะอีกด้วย ในปัจจุบันพบว่าแนวทางที่เหมาะสมสำหรับการเติมเซอร์โคเนียลงไปคือ การทำให้เกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย ดังนั้นตั้งแต่ปี ค.ศ.1990 เป็นต้นมา เริ่มมีรายงานการศึกษาเกี่ยวกับโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียทั้งด้านการปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

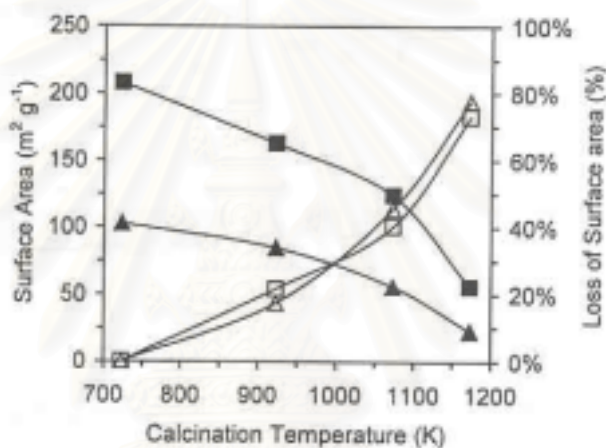
สมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูงของซีเรียเมื่อเติมไอออนบวกลงไปปริมาณต่ำคือระหว่างร้อยละ 0.5-10 โดยโมล ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง เช่น Pijolat และ Gruy [38] ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูงของซีเรียเมื่อเติมไอออนบวกชนิดต่างๆลงไปซึ่งเตรียมโดยวิธีการแช่ให้ชุ่มพบว่า เมื่อเติมไอออนบวกที่มีขนาดรัศมีไอออนเล็กกว่าของซีเรียสามารถปรับปรุงสมบัติดังกล่าวได้โดยเมื่อเพิ่มปริมาณไอออนบวกลงไปอัตราการยึดติดกันที่อุณหภูมิสูงจะลดลง แต่อย่างไรก็ตามมีผลการศึกษากการปรับปรุงความทนต่ออุณหภูมิสูงโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับโลหะชนิดต่างๆซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมพบว่าโลหะที่เติมเข้าไปแม้จะมีขนาดของไอออนบวกใหญ่กว่าของซีเรียก็สามารถปรับปรุงสมบัติความมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูงของซีเรียได้เช่นกัน [12]

ผลของการเติมเซอร์โคเนียลงไปปริมาณสูง (>ร้อยละ 10 โดยโมล) ต่อความเสถียรของพื้นที่ผิวพบว่า โดยทั่วไปเมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ผสมเสถียรขึ้นที่อุณหภูมิสูงจนถึงปริมาณเซอร์โคเนียร้อยละ 60 โดยโมลและจะเริ่มคงที่ [12] แต่อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีว่า พื้นที่ผิว สมบัติพื้นฐานของอนุภาค และการจัดโครงสร้างขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมเป็นอย่างมาก ดังนั้นเมื่อใช้วิธีการเตรียมต่างกันก็จะทำให้สมบัติเหล่านี้ต่างกันด้วย

Alessandro Trovarelli และคณะ [13] ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 1, 0.8, 0.5, 0.2, 0$) โดยใช้วิธีการบัดด้วยเครื่องบัดพลังงานสูง

พบว่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซีเรียเพิ่มขึ้นและให้พื้นที่ผิวสูงสุดเมื่อ $x = 0.8$ ซึ่งให้ผลแนวโน้มที่ต่างกับที่กล่าวมาข้างต้น

Daniela Terribile และคณะ [11] ได้ศึกษาเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมเปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอนร่วมเช่นเดียวกันแต่มีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมด้วย ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.7 ซึ่งเห็นได้ว่าวิธีการตกตะกอนร่วมโดยมีการเติมสารลดแรงตึงผิวให้พื้นที่ผิวสูงกว่า แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวหลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆของทั้งสองวิธีให้ค่าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวและร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวกับอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ช่วง 773-1173 เคลวิน ของโลหะออกไซด์ผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ เปรียบเทียบระหว่างเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมโดยมีการเติมสารลดแรงตึงผิวกับวิธีตกตะกอนร่วม [11]

จากงานวิจัยของ Hori และคณะ [9] ได้ศึกษาเปรียบเทียบความเสถียรที่อุณหภูมิสูงของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมกับวิธีเผาสารละลายผสมระหว่างซีเรียอะซิเตตกับเซอร์โคเนียอะซิเตตพบว่า โลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมเมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นด้วยแต่ในขณะที่วิธีการเผาสารละลายผสมให้ผลตรงข้าม และเมื่อนำไปใช้ที่อุณหภูมิสูงที่ 1000 องศาเซลเซียสพบว่า พื้นที่ผิวของซีเรียอย่างเดียวลดลงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์ผสม โดยพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ผสมซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมลดลงน้อยกว่าที่เตรียมด้วยวิธีเผาสารละลายผสม

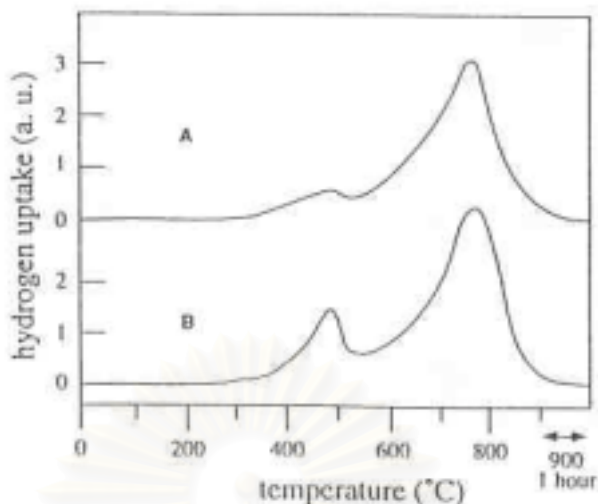
นอกจากผลของปริมาณของเซอร์โคเนีย และวิธีการเตรียมแล้ว ปัจจัยที่สำคัญต่อความเสถียรที่อุณหภูมิสูงอีกประการหนึ่งคือ ความเป็นเอกพันธ์ของโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้ เมื่อศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีการแช่ให้ชุ่มพบว่าโลหะออกไซด์ผสมที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมแสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็งที่มีความเป็นเอกพันธ์สูง และศึกษาการเชื่อมติดกันที่อุณหภูมิสูงพบว่าหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวลดลงเป็น 39 และ 12 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคของทั้งสองตัวอย่างหลังจากการแคลไซน์มีขนาดใกล้เคียงกันแต่เมื่อศึกษาด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่า โลหะออกไซด์ที่ได้จากวิธีการแช่ให้ชุ่มเกิดการจับรวมตัวกันแสดงให้เห็นว่าการเชื่อมติดกันที่อุณหภูมิสูง [39]

จากข้างต้นอาจกล่าวโดยสรุปได้ว่า เซอร์โคเนียมีประสิทธิภาพทำให้สมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูงของซีเรียดีขึ้น แต่เซอร์โคเนียที่เติมเข้าไปทำให้สมบัตินี้ดีขึ้นได้อย่างไรยังเป็นที่ศึกษาอยู่ในปัจจุบัน

2.1.3.3 สมบัติรีดออกซ์

การศึกษาสมบัติรีดออกซ์ของซีเรียและออกไซด์ผสมของซีเรียสามารถทำได้หลายวิธี อาทิเช่น การดูดซับทางเคมี, temperature programmed reduction และ desorption, Fourier-transform infrared (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) เป็นต้น แต่วิธีที่นิยมมากคือ วิธี temperature programmed reduction (TPR) โดยดูการทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ทำให้เกิดการรีดิวซ์กับซีเรียที่อุณหภูมิต่างๆ [20]

การศึกษาสมบัติรีดออกซ์ของซีเรียนิยมใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์ ซึ่งจากการศึกษาสมบัติรีดออกซ์ของซีเรียด้วยวิธี TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่ทำให้เกิดการรีดิวซ์ในหลายๆงานวิจัย พบว่า TPR profile ของซีเรียซึ่งแสดงการรีดักชันของ CeO_2 เกิดเป็น Ce_2O_3 โดยทั่วไปซีเรียจะเกิดการรีดิวซ์สองครั้งซึ่งสังเกตได้จากจะพบ 2 peak หลักที่อุณหภูมิประมาณ 770 และ 1100 เคลวิน [7,8,13,40,41] ดังแสดงในรูปที่ 2.8



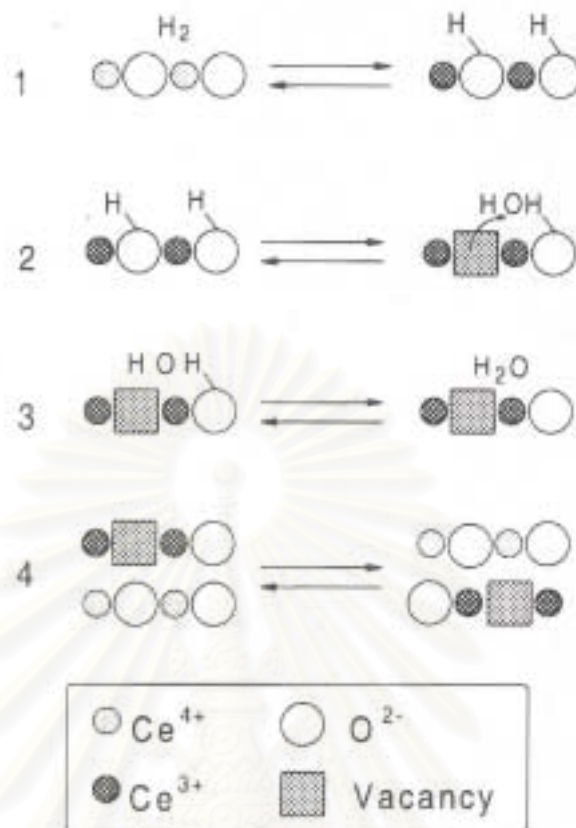
รูปที่ 2.8 TPR profile ของซีเรียโดยตัวอย่าง A มีพื้นที่ผิว 1 ตารางเมตรต่อกรัมและตัวอย่าง B มีพื้นที่ผิว 10 ตารางเมตรต่อกรัม [20]

การเกิดการรีดิวซ์ของซีเรียในช่วงแรกซึ่งตำแหน่งของ peak แรกอยู่ในช่วงอุณหภูมิต่ำ (770 เคลวิน) เกิดจากการรีดักชันของออกซิเจนที่พื้นผิวของซีเรียซึ่งสามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่าย ในขณะที่การเกิดการรีดิวซ์ครั้งที่สอง ตำแหน่งของ peak อยู่ในช่วงอุณหภูมิสูง (1100 เคลวิน) เกิดจากการรีดักชันของออกซิเจนในเนื้อของซีเรีย [8,20] โมเดลทางจลนพลศาสตร์ของการรีดักชันของซีเรียแสดงดังรูปที่ 2.9 ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนหลักคือ

1. การแตกตัวของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับทางเคมีเกิดเป็น hydroxyl groups (OH^-)
2. การเกิดช่องว่างของไอออนลบและการรีดักชันของไอออนบวกข้างเคียง
3. การคายตัวของน้ำซึ่งเกิดจากการรวมตัวของไฮโดรเจนกับ hydroxyl groups
4. การแพร่ของไอออนลบที่พื้นผิวสู่ในเนื้อของสาร

แต่อย่างไรก็ตามมีรายงานว่าซีเรียที่มีพื้นที่ผิวต่ำ (≈ 1 ตารางเมตรต่อกรัม) จะไม่เกิดการรีดิวซ์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ จะเหลือเพียงการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น [42] และเมื่อนำซีเรียที่ผ่านการศึกษาสมบัติรีดอกซ์ด้วย TPR แล้วนำกลับมาศึกษาสมบัติรีดอกซ์อีกครั้งก็พบเพียงการรีดิวซ์ในช่วงอุณหภูมิสูงเท่านั้นจึงสันนิษฐานว่า peak แรกที่หายไปในช่วงแรกเป็นผลจากการสูญเสียพื้นที่ผิวนั้นเอง [8]

นอกจากซีเรียเกิดการยึดติดกันที่อุณหภูมิสูงได้ง่ายแล้ว จากการศึกษาสมบัติรีดอกซ์ของซีเรียยังพบว่าซีเรียแสดงสมบัติรีดอกซ์ต่ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำซีเรียที่ผ่านวัฏจักรรีดอกซ์ (ภาวะรีดิวซ์สลับกับภาวะออกซิไดส์) แล้วจะไม่พบการรีดิวซ์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 เคลวิน [8]



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเกิดรีดักชันบริเวณพื้นผิวของซีเรีย [20]

เมื่อเติมเซอร์โคเนียลงไปโครงสร้างแบบ cubic ของซีเรียโดยทำให้เกิดสารละลายของแข็งสามารถปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์ของซีเรียให้ดีขึ้น [12,20] เช่น จากการศึกษาสมบัติรีดอกซ์โลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมพบว่าอุณหภูมิที่เกิดการรีดักชันของออกซิเจนในเนื้อของซีเรียลดลงจากประมาณ 1100 เคลวินเป็นประมาณ 900 เคลวิน ซึ่งสันนิษฐานว่าการเติมเซอร์โคเนียลงไปในซีเรียทำให้เกิดการผิดรูปของโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ซึ่งเพิ่มความสามารถเคลื่อนที่ได้ของออกซิเจนให้สามารถเคลื่อนที่ได้สูงขึ้น [12]

Fornasiero และคณะ [8] ศึกษาสมบัติรีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ เปรียบเทียบกับซีเรียพบว่า เมื่อซีเรียผ่านการให้ความร้อนที่ 700 เคลวินในบรรยากาศออกซิเจนสลับกับบรรยากาศไฮโดรเจนเกิดการรีดิวซ์ของซีเรียในช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำหายไป ในขณะที่โลหะออกไซด์ผสม $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ยังคงพบการรีดิวซ์ทั้งสองช่วงอุณหภูมิเช่นเดิม แสดงให้เห็นว่าการเติมเซอร์โคเนียลงไปมีส่วนช่วยปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์ของซีเรีย นอกจากนี้ยังพบว่าการรีดิวซ์

ของซีเรียในช่วงแรกที่คุณหมิต่ำนั้นมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวเป็นอย่างมากอีกด้วย แต่จากการศึกษาของ Fally และคณะ [40] สรุปว่าการเติมเซอร์โคเนียลงไปในซีเรียนั้นมีส่วนช่วยปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์เช่นเดียวกัน แต่สมบัติรีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ผสมไม่ขึ้นกับพื้นที่ผิว โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำโลหะออกไซด์ผสมไปทดสอบในวัฏจักรรีดอกซ์ พบว่าโลหะออกไซด์ผสมที่มีพื้นที่ผิวต่ำกลับสามารถแสดงสมบัติรีดอกซ์ได้ดีกว่าที่มีพื้นที่ผิวสูง

แม้ว่าเมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมลงไปในซีเรียเพิ่มขึ้นจะทำให้สมบัติรีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ผสมดีขึ้น แต่จากการศึกษาของ Vidal และคณะ [41] พบว่าปริมาณของเซอร์โคเนียที่ใช้เติมลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าวควรอยู่ในช่วงร้อยละ 20 ถึง ร้อยละ 50 หากปริมาณสูงกว่านี้จะทำให้โลหะออกไซด์ผสมที่ได้แสดงสมบัติรีดอกซ์ได้ไม่ดีในวัฏจักรรีดอกซ์ ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับงานของ Trovarelli และคณะ [13] และนอกจากนี้จากการศึกษาของ Hori และคณะ [9] พบว่าปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงในซีเรียที่เหมาะสมต่อการปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ผสมทั้งที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีเผาละลายผสม คือ ร้อยละ 25 เนื่องจากโลหะออกไซด์ผสมที่ได้จากการเติมเซอร์โคเนียลงไปในซีเรียปริมาณระหว่างร้อยละ 25 ถึง ร้อยละ 50 สามารถทำให้เกิดสารละลายของแข็งและยังให้ผลการปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ผสมที่ได้ไม่ต่างกัน อย่างไรก็ตามจากการศึกษาของ Fornasiero [42] ซึ่งเตรียมโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้โดยวิธีเผาซีเรียกับเซอร์โคเนียด้วยกันกลับให้ผลที่ต่างไปโดยพบว่า โลหะออกไซด์ผสมที่มีปริมาณซีเรียต่ำแสดงสมบัติรีดอกซ์ได้ดีกว่าโดยปริมาณของเซอร์โคเนียที่ใช้เติมลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าวควรอยู่ในช่วงร้อยละ 40 ถึง ร้อยละ 60

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่า ผลขององค์ประกอบของโลหะออกไซด์ผสมทั้งที่มีปริมาณซีเรียสูง [9,13,41] และปริมาณเซอร์โคเนียสูง [42] ล้วนมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียโดยลดอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ อย่างไรก็ตามสมบัติรีดอกซ์โดยใช้ TPR นี้ยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ เช่น ภาวะ pre-treatment การเกิดการเยิ้มติดกันที่อุณหภูมิสูง และ การจัดโครงสร้าง เป็นต้น เข้ามาเกี่ยวข้องอีกด้วย [41]

นอกจากผลขององค์ประกอบของโลหะออกไซด์ผสมแล้ว ยังมีรายงานว่าสมบัติรีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ผสม $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ขึ้นกับโครงสร้างเป็นอย่างมากดังแสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งเห็นได้ว่าโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่มีการจัดโครงสร้างแบบ cubic สามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าการจัดโครงสร้างแบบอื่น ซึ่งจากการศึกษาของ Fornasiero [42] สันนิษฐานว่า

ความสามารถในการเคลื่อนที่ของออกซิเจนในการจัดโครงสร้างแบบ cubic สูงกว่าการจัดโครงสร้างแบบ tetragonal และ monoclinic

ตารางที่ 2.3 ข้อมูล TPR ของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย [20]

CeO ₂ content (mol%) and phase composition	Peak Temperature (K)	
	Low-T peak	High-T peak
10, monoclinic	925	-
20, tetragonal	850	-
30, tetragonal	810	-
40, tetragonal	700	1100
50, cubic	600	1080
60, cubic	670	1085
70, cubic	700	1055
80, cubic	715	1055
90, cubic	840	1105
100, cubic	-	1110

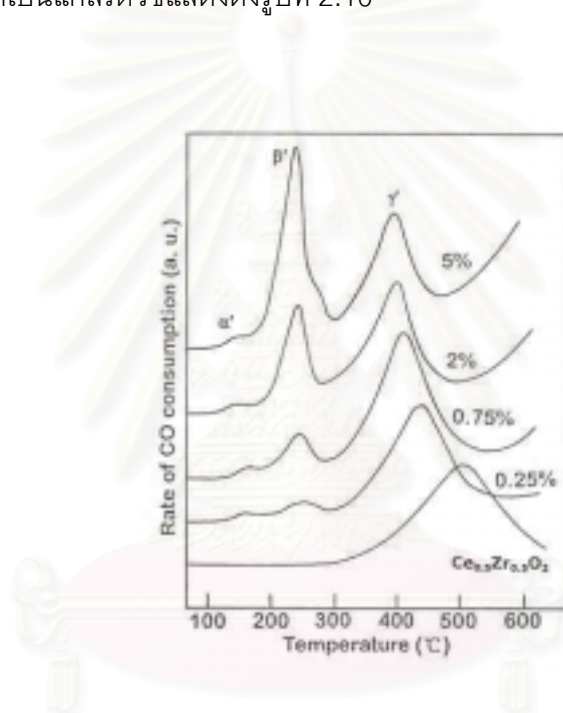
ในการศึกษาสมบัติรีดออกซ์ของซีเรียด้วยวิธี TPR นี้ นอกจากการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์แล้วยังมีการใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์แทนแก๊สไฮโดรเจนอีกด้วย [20] แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีความเหมาะสมต่อการศึกษสมบัติรีดออกซ์และลักษณะเฉพาะของพื้นผิวโลหะออกไซด์ดังนั้นในหลายงานวิจัยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นี้เป็นแก๊สรีดิวซ์ในการศึกษาสมบัติรีดออกซ์ของซีเรีย กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซีเรียกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้นด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซีเรียจากนั้นตามด้วยเกิดการรีดิวซ์ของพื้นผิวออกซิเจนในซีเรียเกิดเป็นช่องว่างออกซิเจน สามารถแสดงได้ดังสมการ (2.7) และ (2.8)



โดยที่ * แทน ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา

$[\]^{2-}$ แทน ช่องว่างออกซิเจน

ในการศึกษาสมบัติรีดอกซ์ของซีเรียด้วยวิธี TPR โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น แก๊สรีดิวซ์มีความเหมาะสมมากกว่าใช้แก๊สไฮโดรเจนเนื่องจากสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็วที่ อุณหภูมิห้องและเมื่อถึงอุณหภูมิ 673 องศาเซลเซียสค่ามวลสารสัมพันธ์เปลี่ยนแปลงจาก CeO_2 เป็น $\text{CeO}_{1.86}$ การรีดิวซ์ของซีเรียโดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นี้สามารถเห็นได้ชัดเจนกว่าการใช้ แก๊สไฮโดรเจนเนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดการรีดิวซ์กับผลึกของซีเรียที่ยากแก่ การรีดิวซ์ได้ดีกว่าไฮโดรเจน [20,43] นอกจากนี้เทคนิค TPR โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น แก๊สรีดิวซ์ยังสามารถช่วยในการอธิบายผลของเทคนิค TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์ สำหรับสารที่มีความซับซ้อนได้อีกด้วย [44] ตัวอย่างของ TPR profile โดยใช้แก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 TPR profile โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์ของ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ และ $\text{PdO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ [43]

จากที่กล่าวมาทั้งหมดข้างต้น จะเห็นได้ว่าการเติมเซอร์โคเนียลงในซีเรียเกิดเป็นโลหะ ออกไซด์ผสมสามารถปรับปรุงสมบัติความเสถียรที่อุณหภูมิสูงทั้งด้านพื้นที่ผิวและด้านความ สามารถในการเก็บกักออกซิเจนของซีเรีย นอกจากนี้ยังปรับปรุงสมบัติรีดอกซ์ของซีเรียอีกด้วย โดย ปัจจัยที่มีผลต่อการปรับปรุงสมบัติต่างๆเหล่านี้ได้แก่ วิธีการเตรียม สมบัติความเป็นเอกพันธ์ และ องค์ประกอบของโลหะออกไซด์ผสม

2.2 ปฏิกริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา

กระบวนการเผาไหม้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเข้ามามีบทบาทสำคัญในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ที่เหลือจากกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลทั้งจากภาคอุตสาหกรรมและรถยนต์ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดมลพิษในปัจจุบันเนื่องจากมีข้อดีหลายประการได้แก่ ช่วยให้ทำงานได้ในช่วงอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิงกว้าง สามารถช่วยให้เกิดการเผาไหม้แม้ความเข้มข้นต่ำกว่าจุดติดไฟ ช่วยลดอุณหภูมิที่ต้องใช้ในการเกิดการเผาไหม้โดยสมบูรณ์เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการเผาไหม้โดยให้ความร้อนทำให้ช่วยประหยัดพลังงาน นอกจากนี้ยังช่วยลดปริมาณแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ได้มากกว่าร้อยละ 90 อีกด้วย [4,45]

ในปัจจุบันมีการนำแก๊สธรรมชาติมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลเนื่องจากแก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดและปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่ำอีกด้วย [46] ตัวอย่างเช่น กังหันแก๊ส หม้อไอน้ำ (boiler) หัวเผา (burner) เป็นต้น [4,47] อย่างไรก็ตามแก๊สมีเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของแก๊สธรรมชาติซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กที่สุด มีความเสถียรมากจึงทำให้เฉื่อยต่อปฏิกริยาเคมีและยากแก่การถูกออกซิไดส์ [1] นอกจากนี้ยังสามารถก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกได้สูงกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย [3] จากการทดสอบการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบสามทางในการควบคุมมลพิษจากไอเสียที่เกิดขึ้นทั้งเครื่องยนต์เผาไหม้แบบเคลื่อนที่ได้ (automobile) และแบบอยู่กับที่ (stationary) โดยใช้แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงพบว่า ปริมาณแก๊สมีเทนที่สามารถกำจัดได้ไม่เป็นที่น่าพอใจ โดยเครื่องยนต์เผาไหม้แบบอยู่กับที่ สามารถกำจัดแก๊สมีเทนได้ร้อยละ 50 และต่ำกว่าร้อยละ 15 สำหรับเครื่องยนต์เผาไหม้แบบเคลื่อนที่ได้ ในขณะที่แก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถกำจัดได้มากกว่าร้อยละ 95 [46]

เนื่องจากกระบวนการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาส่วนใหญ่มีลักษณะแบบให้สามารถทำงานในช่วงอุณหภูมิกว้างประมาณ 500-1300 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวเร่งปฏิกริยาที่นำมาใช้ไม่ว่าจะเป็นประเภทโลหะมีค่าหรือโลหะออกไซด์ธรรมดาไม่สามารถทนต่ออุณหภูมิสูงตามที่ต้องการได้ [4] ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสมซึ่งควรมีคุณสมบัติที่สำคัญคือสามารถแสดงกัมมันตภาพสูงในการออกซิไดส์มีเทนที่อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำและยังคงเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูงได้ดีทั้งด้านความทนต่อการเกิดเยิ้มติดกันที่อุณหภูมิสูงและด้านการสูญเสียสมบัติทางเคมี [4,5]

2.2.1 ปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ซีเรีย-เซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิริยา

มีการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิริยาจำนวนมากโดยใช้ปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนซึ่งมีทั้งกลุ่มโลหะมีค่าและกลุ่มของโลหะทรานซิชันออกไซด์ ได้แก่ Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Ni, Mn, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskite, CuO_2 , CeO_2 , ZrO_2 เป็นต้น เป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเร่งปฏิริยาในกลุ่มโลหะมีค่าได้แก่ Pt และ Pd บนตัวรองรับออกซิเดชันสามารถแสดงกัมมันตภาพต่อปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนได้สูง แต่เมื่อนำมาใช้ที่อุณหภูมิสูงและมีไอน้ำ เช่น ในกังหันแก๊ส ซึ่งมีอุณหภูมิระหว่าง 700 – 1200 องศาเซลเซียสและมีปริมาณไอน้ำประมาณร้อยละ 6 พบว่าทั้งโลหะมีค่าและตัวรองรับเกิดการเชื่อมติดกันและเกิดการสูญเสียกัมมันตภาพอย่างรวดเร็ว [48,49]

สำหรับกลุ่มโลหะทรานซิชันออกไซด์แม้ว่าแสดงกัมมันตภาพได้ต่ำกว่ากลุ่มโลหะมีค่าแต่สามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดีกว่า [45] และสามารถเกิดเป็นโลหะออกไซด์ที่แสดงกัมมันตภาพได้สูงมีจำนวนมาก เช่น โคบอลต์ออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น [48] ดังนั้นจึงมีการศึกษาเกี่ยวกับโลหะทรานซิชันออกไซด์ทั้งในด้านความเป็นตัวเร่งปฏิริยาและด้านการนำมาใช้เป็นตัวรองรับ

จากคุณสมบัติของพิเศษของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 2.1 นอกจากนี้ยังพบว่าโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้สามารถแสดงกัมมันตภาพความเป็นตัวเร่งปฏิริยาได้สูงแม้ไม่มีการเติมโลหะมีค่าลงไปของค์ประกอบ [50] จึงทำให้โลหะออกไซด์ผสมดังกล่าวเป็นอีกตัวเร่งปฏิริยาหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการนำมาศึกษาปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทน

กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียต่อปฏิริยาออกซิเดชันของมีเทนขึ้นกับปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมลงไป จากการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมลงไปทำให้ประสิทธิภาพลดลง [51] ในขณะที่การศึกษาของ Bozo และคณะ [47] ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมชนิดนี้ด้วยวิธีเดียวกันกลับพบว่าตัวเร่งปฏิริยาที่อัตราส่วนระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียต่างกันแสดงกัมมันตภาพใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิริยาที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง 1000 องศาเซลเซียสมาทดสอบกัมมันตภาพพบความแตกต่างของกัมมันตภาพอย่างชัดเจน โดยเสนอว่าอัตราส่วนโมลระหว่างซีเรียต่อเซอร์โคเนียที่เหมาะสมคือ 67:33 แต่จากการศึกษาของ Terribile และคณะ [51] พบว่าองค์ประกอบระหว่างซีเรีย

ต่อเซอร์โคเนียของสารละลายของแข็งที่มีประสิทธิภาพและมีความเสถียรสูงเหมาะสมต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนคือ 80:20 นอกจากนี้ Terribile และคณะยังได้เสนอว่า กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สัมพันธ์กับสมบัติโครงสร้างมากกว่าพื้นที่ผิว เนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของออกซิเจนขึ้นกับการจัดโครงสร้าง (ซึ่งมีรายงานว่า การเคลื่อนที่ของออกซิเจนในโครงสร้างแบบ cubic สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าโครงสร้างแบบ tetragonal [42]) และขึ้นกับสมบัติรีดอกซ์ การที่มีปริมาณซีเรียที่สูงทำให้ช่วยเร่งกระบวนการถ่ายเทออกซิเจนในโครงสร้างดังกล่าว ดังนั้นจึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีกัมมันตภาพสูง

2.2.2 จลนพลศาสตร์และกลไกปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาทางจลนพลศาสตร์มีความสำคัญต่อทั้งนักเคมีและวิศวกรเคมีเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากข้อมูลที่ได้จากการศึกษาทางจลนพลศาสตร์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในหลายด้านเช่น การอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา การพัฒนากระบวนการเคมี การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น [52] ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญเช่นกัน ดังนั้นจึงส่งผลให้เกิดการศึกษาอย่างกว้างขวางและมีความจำเป็นที่ต้องการได้ข้อมูลที่ถูกต้องการทดลองที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้ต่อไป [53]

การเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิพันธุ์นั้นมีการดูดซับเข้ามาเกี่ยวข้อง ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธุ์ เมื่อพิจารณาสารตั้งต้น แก๊ส A ไหลผ่านเข้าไปสู่เบดตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นแก๊ส B ดังสมการที่ (2.9)

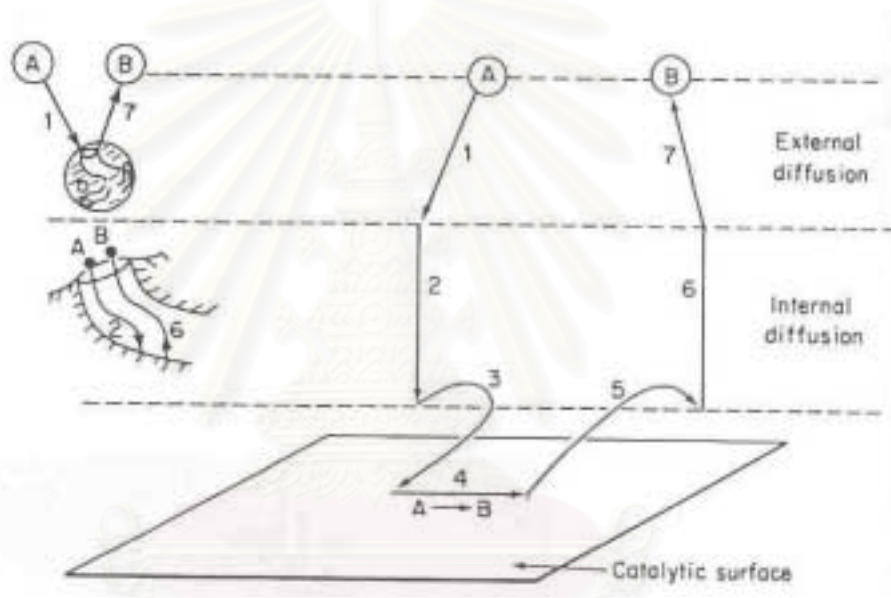


สามารถแบ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 ประกอบด้วย 7 ขั้นตอนดังนี้

1. สารตั้งต้น A เกิดการแพร่ผ่านฟิล์มชั้นแก๊สที่ล้อมรอบอยู่เข้าไปสัมผัสกับพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. สารตั้งต้น A แพร่จากพื้นผิวเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เกิดการดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนตำแหน่งพื้นผิวที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ผลิตภัณฑ์ B ถูกคายตัวจากพื้นผิวที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยา

6. ผลิตภัณฑ์แพร่ผ่านรูพรุนออกมาสู่พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. ผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาแพร่ผ่านชั้นฟิล์มแก๊สกลับไปสู่กระแสของไหลที่ไหลผ่าน

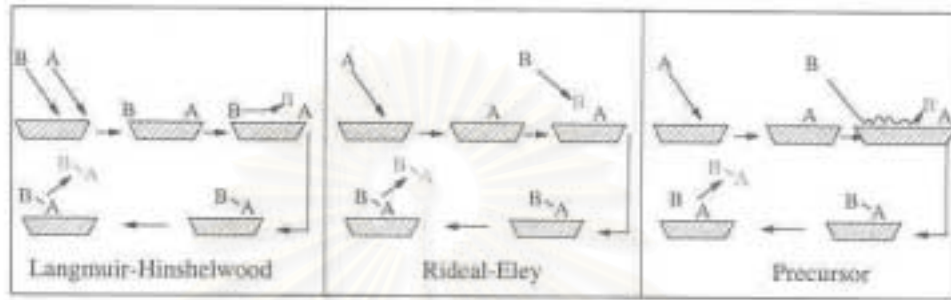
อย่างไรก็ตามขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 7 ขั้นตอนมีตัวแปรหลายตัวเข้ามาเกี่ยวข้องกล่าวคือ ขั้นที่ 1 และ 7 เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทมวลซึ่งขึ้นกับชนิดของโมเลกุล ภาวะการไหลและสัดส่วนของพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่ผ่านของสารเข้าสู่รูพรุนเกี่ยวข้องกับขั้นที่ 2 และ 6 ซึ่งการแพร่ผ่านรูพรุนนี้ขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของรูพรุน ส่วนขั้นที่ 3 4 และ 5 จะเกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์กับตัวเร่งปฏิกิริยา [49,54]



รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธุ์ [54]

จากขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด 7 ขั้นตอนจะเห็นได้ว่าขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 เป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเป็นเพียงขั้นตอนของการแพร่ของสาร ส่วนขั้นตอนที่เกิดปฏิกิริยาเคมีและเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ การดูดซับ การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว และการคายตัว ซึ่งได้แก่ขั้นที่ 3 4 และ 5 ดังนั้นในการพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาเพียง 3 ขั้นตอนนี้เท่านั้น โดยสมมติว่าขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 เกิดขึ้นเร็วมาก ดังนั้นการถ่ายเทมวลจึงไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยารวม

ในการเกิดปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นั้นจะต้องมีการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาเกี่ยวข้อง รูปแบบการเกิดปฏิกิริยามีหลายรูปแบบด้วยกัน ปฏิกิริยาบนพื้นผิวสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิดตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ กลไกของ Langmuir-Hinshelwood กลไกของ Rideal-Eley และ กลไกแบบการเกิด precursor [55] ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของทั้ง 3 ชนิดของปฏิกิริยา $A + B \rightarrow AB$ [55]

กลไกของ Langmuir-Hinshelwood เริ่มต้นด้วยทั้งสาร A และ B ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นสาร A และสาร B ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็น A-B complex และขั้นสุดท้ายเกิดการคาย (desorp) ของ A-B complex ส่วนกลไกของ Rideal-Eley (หรืออาจเรียก Eley-Rideal) เริ่มต้นด้วยสาร A ถูกดูดซับก่อนแล้วทำปฏิกิริยากับโมเลกุล B เกิดเป็น A-B complex และเกิดการคายของ A-B complex เป็นขั้นสุดท้าย สำหรับกลไกแบบการเกิด precursor เริ่มจากสาร A ถูกดูดซับ ขั้นต่อมาสาร B เกิดการชนที่พื้นผิวเกิดเป็น precursor state ที่สามารถเคลื่อนที่ได้ จากนั้น precursor ที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่จนพบกับสาร A ที่ถูกดูดซับแล้วจึงทำปฏิกิริยากันเกิดเป็น A-B complex และเกิดการคายได้ผลิตภัณฑ์ในที่สุด ซึ่งบางครั้งกลไกของ Rideal-Eley มีความใกล้เคียงกับกลไกแบบการเกิด precursor มากจนไม่สามารถแยกความแตกต่างได้ [55]

นอกจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างจากปฏิกิริยาเอกพันธุ์เนื่องจากการดูดซับเข้ามาเกี่ยวข้องแล้ว การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงด้วยสมการอัตราเร็วที่ได้ก็ต่างกันด้วย โดยปรกติสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาเอกพันธุ์สามารถอธิบายได้โดยใช้ power law model ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นซึ่งเป็นแบบจำลองที่ง่ายที่สุด แต่มีข้อจำกัดของแบบจำลองนี้คือไม่สามารถนำไปใช้ได้ทุกช่วงความเข้มข้นเมื่อปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยเนื่องจากค่าของเลขยกกำลังต่างๆไม่คงที่ ขึ้นอยู่กับช่วงความเข้มข้นที่ใช้ทำการทดลอง ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยควรที่จะ

กล่าวถึงจำนวนโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยาต่อตำแหน่งที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา ทำให้สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความซับซ้อนมากกว่า แบบจำลองที่นิยมนำมาใช้ในการอธิบายสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Langmuir-Hinshelwood model และ Eley-Rideal model [54-56]

สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความซับซ้อนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาศึกษาจลนพลศาสตร์ได้แก่โลหะ Pd และ Pt เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าโลหะทั้งสองชนิดนี้สามารถแสดงกัมมันตภาพสูงต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนซึ่งในแต่ละงานวิจัยเสนอผลที่ต่างกัน [57] จากการรวบรวมค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้โดยใช้ Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยที่ผ่านมาโดย Giezen และคณะพบว่าค่าอยู่ระหว่าง 23 ถึง 159 กิโลจูลต่อโมล [58] นอกจากนี้การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้โลหะทั้งสองชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการเสนอกกลไกและสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่าง ๆ กัน

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ Pd บนอนุภาคนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างอุณหภูมิ 320 ถึง 380 องศาเซลเซียสของ Mezaki และคณะ [1] พบว่าสมการอัตราเร็วสามารถอธิบายได้โดยใช้ Langmuir-Hinshelwood model โดยมีขั้นปฏิกิริยาที่พื้นผิวระหว่างแก๊สมีเทนกับแก๊สออกซิเจนที่ถูกดูดซับเป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว

Giezen และคณะ [58] ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ Pd บนอนุภาคนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 180 ถึง 515 องศาเซลเซียส พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 151 ± 15 กิโลจูลต่อโมล สำหรับอันดับปฏิกิริยาของมีเทนมีค่าเท่ากับ 1.0 ± 0.1 และของออกซิเจนมีค่าเท่ากับ 0.1 ± 0.1 และเมื่อมีน้ำอยู่ในสารตั้งต้นจะหน่วงปฏิกิริยาโดยอันดับปฏิกิริยาของน้ำมีค่าเท่ากับ -0.8 ± 0.2

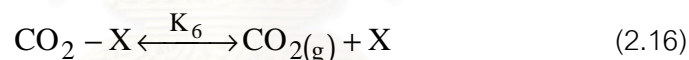
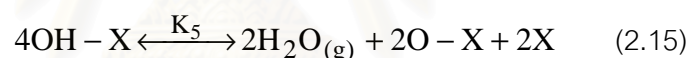
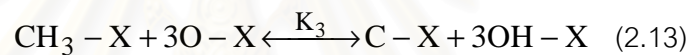
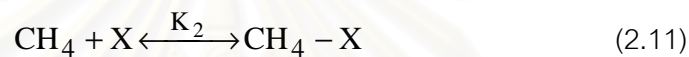
จากรายงานของ Aghalayam และคณะ [59] ได้ประมวลการศึกษากลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Pt พบว่าได้มีผู้เสนอต่างกัน 3 กลไกได้แก่

กลไกที่ 1 โดย Hickman และ Schmidt เสนอว่า การดูดซับของมีเทนและออกซิเจนไม่มีการแข่งขันกันดังนั้นสารตั้งต้นทั้งสองจะเกิดดูดซับบนพื้นผิวที่ตำแหน่งต่างกัน โดยมีเทนเกิดการดูดซับแบบแตกตัวขึ้นเดี่ยวเกิดเป็น C^* และ H^* ในขณะที่ออกซิเจนเกิดการดูดซับแบบไม่แตกตัว

กลไกที่ 2 โดย Bui และคณะ เสนอว่า การดูดซับของมีเทนและออกซิเจนมีการแข่งขันกันดังนั้นจึงมีการดูดซับเพียงตำแหน่งเดียว และขั้นตอนอื่นๆเหมือนกับกลไกที่ 1

กลไกที่ 3 โดย Deutschmann และคณะ เสนอว่า การดูดซับของมีเทนและออกซิเจนมีการแข่งขันกัน การดูดซับมีเทนมีการแตกตัวเป็น 4 ชั้นโดยแต่ละชั้นจะให้ไฮโดรเจน 1 ตัว การดูดซับออกซิเจนขึ้นกับอุณหภูมิ

Garetto และ Apestegua [60] ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้โลหะ Pt บนอลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาช่วงอุณหภูมิระหว่าง 410 ถึง 460 องศาเซลเซียสพบว่าเมื่อทดสอบด้วย power law model อันดับปฏิกิริยาของมีเทนมีค่าเท่ากับ 1 และอันดับปฏิกิริยาของออกซิเจนมีค่าเท่ากับ 0 กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกของ Mars-van Kravelen reduction-oxidation โดยทั้งมีเทนและออกซิเจนเกิดการดูดซับทางเคมีสามารถแสดงได้คือ



โดยที่ X แทน active site

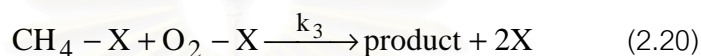
$$K_i \text{ แทน } \frac{k_i}{k_i}$$

เมื่อกำหนดให้ขั้นตอนการหลุดออกของไฮโดรเจนจากมีเทนที่ถูกดูดซับเป็นขั้นตอนอัตราเร็ว สมการอัตราเร็วสามารถแสดงได้คือ

$$-r_{CH_4} = \frac{k K_3 \sqrt{K_1 K_2} P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + \sqrt{K_1 K_2} P_{O_2}^{1/2} + K_3 P_{CH_4} + K_1 P_{O_2} + \sqrt{\frac{(K_1 K_2)^{1/2}}{K_5}} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{1/4} + \frac{P_{CO_2}}{K_6} + \frac{\sqrt{K_1 K_6}}{K_6} P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^2} \quad \dots\dots\dots(2.17)$$

ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 18 ± 1 กิโลแคลอรีต่อโมล

นอกจากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้โลหะ Pt บนอลูมินาแล้วยังมีการศึกษาปฏิกิริยานี้โดยใช้ Pt foil เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย จากการศึกษาของ Vesper และ Schmidt [61] พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนและสารไฮโดรคาร์บอนโดยมี Pt foil เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงได้โดยใช้กลไกของ Langmuir-Hinshelwood โดยสารตั้งต้นเกิดการดูดซับแบบแข่งขันกันและไม่มีการแตกตัว กลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายในการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้คือ



โดยสมการอัตราเร็วที่สอดคล้องกับข้อมูลการทดลองสามารถแสดงได้คือ

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2} + K_2 P_{\text{CH}_4})^2} \quad (2.21)$$

ซึ่งจากการทดลองนี้พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าประมาณ 110 กิโลจูลต่อโมล

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดแล้วยังมีการศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ อีก ได้แก่

Saracco และคณะ [4] ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ โดย x มีค่าระหว่าง 0.2 ถึง 0.4 ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 590 ถึง 680 องศาเซลเซียส พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของมีเทนแต่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจน โดยสมการอัตราเร็วที่สอดคล้องกับข้อมูลการทดลองสามารถแสดงได้คือ

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_r K_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + K_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2})} \quad (2.22)$$

ซึ่งสมการอัตราเร็วข้างต้นเป็นสมการอัตราเร็วซึ่งได้จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Eley-Rideal โดยออกซิเจนเกิดการดูดซับแบบแตกตัว จากนั้นออกซิเจนที่ถูกดูดซับจึงทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ

มีเทน จากการทดลองนี้พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณของ Mg โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 22 ถึง 31 กิโลแคลอรีต่อโมล

Kucherov และคณะ [62] ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuH-ZSM-5 (Cu ร้อยละ 1.5โดยน้ำหนัก) ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 430 ถึง 490 องศาเซลเซียสพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจน เมื่อมีน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในองค์ประกอบสารตั้งต้นพบว่าความเข้มข้นของน้ำมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแต่ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของมีเทน ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ และสุดท้ายอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของน้ำมากขึ้น โดยสมการอัตราเร็วสามารถแสดงได้คือ

$$r = \frac{k_1 P_{CH_4}}{1 + k_2 P_{H_2O}} \quad (2.23)$$

นอกจากนี้ Kucherov และคณะได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



โดยออกซิเจนเกิดการดูดซับแบบแตกตัวและมีชั้นออกซิเจนที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของมีเทนดังสมการที่ (2.25) เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว เมื่อปริมาณความเข้มข้นออกซิเจนเกินพอสมการอัตราเร็วสามารถแสดงได้ดังสมการอัตราเร็ว (2.23) โดยจากการทดลองพบว่า ค่า k_1 มีค่าเท่ากับ $9.45 \times 10^5 e^{-22800/RT}$ มิลลิโมล กิโลปาสกาล⁻¹ ชั่วโมง⁻¹ ลูกบาศก์เซนติเมตร⁻¹ และค่า k_2 มีค่าเท่ากับ $2.54 \times 10^5 e^{6000/RT}$ กิโลปาสกาล⁻¹

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่กล่าวมาข้างต้นรวมทั้งจากงานวิจัยอื่นๆสามารถแสดงสรุปได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สรุปรายงานการศึกษาค้นคว้าผลศาสตรปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ของงานวิจัยที่ผ่านมา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ส่วนผสมของสารตั้งต้น	ช่วงอุณหภูมิ (เคลวิน)	อันดับปฏิกิริยา		สมการแสดงอัตราเร็ว	ค่าพลังงานกระตุ้น (kJ/mol)	งานวิจัยอ้างอิง
			มีเทน	ออกซิเจน			
Pd บน Al ₂ O ₃	CH ₄ ใน O ₂	593-653	1.0	0	-	-	Mezaki และ Watson [1]
Pt บน porous Al ₂ O ₃	27 vol% CH ₄ ใน O ₂ + N ₂	773-853	1.0	0.8	$-r_{CH_4} = \frac{k_1 P_{CH_4} P_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_{O_2} P_{O_2}^{1/2})} + \frac{k_2 P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{O_2} P_{O_2})}$(2.29)	187	Trimm and Lam [63]
Pt บน non-porous Al ₂ O ₃	27 vol% CH ₄ ใน O ₂ + N ₂	773-853	1.0	1.0	$-r_{CH_4} = \frac{k_r P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2})^2}$(2.30)	167	
Pd บน Al ₂ O ₃ และ Pd บน TiO ₂	CH ₄ : O ₂ = 1 : 10 ถึง 10 : 1	500-600	1.0	0	-	83-116	Cullis และ Willatt [57]
		600-800	1.0	0	-	19-45	
Pd บน Al ₂ O ₃	CH ₄ 0.5-4.5% O ₂ 10% ใน He	453-788	0.9-1.0	0.1-0.2	-	86 (dry feed) 151 (wet feed)	Giezen และคณะ [58]
	CH ₄ 8.2-30x10 ⁻³ atm และ O ₂ 0.126 atm ใน N ₂	683-733	1.0	0	แสดงตั้งสมการ (2.17)	75.6	Garetto และ Apesteguia [60]

หมายเหตุ - หมายถึง ไม่มีข้อมูล

ตารางที่ 2.4 (ต่อ) สรุปรายงานการศึกษาค้นคว้าวิจัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ของงานวิจัยที่ผ่านมา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ส่วนผสมของสารตั้งต้น	ช่วงอุณหภูมิ (เคลวิน)	อันดับปฏิกิริยา		สมการแสดงอัตราเร็ว	ค่าพลังงานกระตุ้น (kJ/mol)	งานวิจัยอ้างอิง
			มีเทน	ออกซิเจน			
Pt บน Al ₂ O ₃	2.5 < O ₂ /CH ₄ < 60 ใน Ar	623-723	1.0	0	-	94.5-153.7	Otto [64]
Pd บน Al ₂ O ₃	CH ₄ 50 Torr, O ₂ 110 Torr และ He	533-643	-	-	-	113.4-121.8	Hicks และคณะ [65]
Pt บน Al ₂ O ₃	900 Torr				-	117.6-151.2	
LaCr _{1-x} Mg _x O ₃ (0.2 < x < 0.4)	CH ₄ 0.5-2.5% O ₂ 2-16% ใน He	863-953	1.0	0	$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 K_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + K_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2})}$ (2.22)	92-130	Saracco และคณะ [4]
CuH-ZSM-5	CH ₄ 0.3-2.0 kPa O ₂ 10.4, 20.8 kPa	703-763	1.0	0	$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4}}{1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}}}$ (2.23)	-	Kuncherov และคณะ [62]
Ln-Me-O โดยที่ Ln = La+Ce Me = Mn, Ni, Fe	CH ₄ + O ₂ ใน He	573-723	1.0	0	-	88.2-121.8	Isupova และคณะ [66]

หมายเหตุ - หมายถึง ไม่มีข้อมูล

ตารางที่ 2.4 (ต่อ) สรุปรายงานการศึกษาค้นคว้าวิจัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ของงานวิจัยที่ผ่านมา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ส่วนผสมของสารตั้งต้น	ช่วงอุณหภูมิ (เคลวิน)	อันดับปฏิกิริยา		สมการแสดงอัตราเร็ว	ค่าพลังงานกระตุ้น (kJ/mol)	งานวิจัยอ้างอิง
			มีเทน	ออกซิเจน			
La-Ni	CH ₄ + excess O ₂ ใน He	723-923	1.0	0	-	78.5-98.7	
La-Ce-Me	CH ₄ + excess O ₂ ใน He	723-923	1.0	0	-	88.2-123.1	Ciambelli และคณะ [67]
Dy-Y-Me	CH ₄ + excess O ₂ ใน He	723-923	1.0	0	-	88.2-136.9	
Sr _{1-x} La _x MnAl ₁₁ O ₁₉ . α hexaaluminate โดย 0.0 < x < 1.0	CH ₄ 1 % ใน air	623-723	-	-	-	82.3-84.8	Jang และคณะ [68]

หมายเหตุ - หมายถึง ไม่มีข้อมูล

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 แก๊ส

1. CH₄ (5% in He), Thai Industrial Gases Public Co., LTD. เป็นสารตั้งต้น
2. O₂ high purity grade (99.8%), Thai Industrial Gases Public Co., LTD. เป็นสารตั้งต้น
3. He grade 4.0 (99.99%), Thai Industrial Gases Public Co., LTD. ใช้ในการเจือจาง
4. He ultra high purity grade (99.999%), Thai Industrial Gases Public Co., LTD. เป็น carrier gas ที่ใช้ในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ
5. CO (1% in He), Thai Industrial Gases Public Co., LTD. ใช้เป็นแก๊สรีดิวซ์ในการวิเคราะห์ TPR
6. H₂ (5% in N₂), Praxair (Thailand) Co., LTD. ใช้เป็นแก๊สรีดิวซ์ในการวิเคราะห์ TPR

3.1.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

1. Cerous (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O) AR grade (≥99%), Aldrich Chemical Company, Inc.
2. Zirconyl chloride octahydrate (ZrOCl₂·8H₂O) AR grade (≥99%), Fluka Chemie A. G.
3. Urea (CO(NH₂)₂) AR grade (≥99%), Fluka Chemie A. G.

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย/เซอร์โคเนียโดยวิธีโซล-เจล

3.2.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียโดยใช้วิธีโซล-เจลซึ่งมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

ขั้นแรกละลายเกลือโลหะผสมระหว่าง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ Urea ด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ 0.4 โมลาร์ ตามลำดับ โดยอัตราส่วนโมลระหว่าง Ce:Zr ในสารละลายเกลือโลหะผสมแต่ละตัวอย่างขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสารละลายของแข็งสุดท้ายที่ต้องการ จากนั้นนำสารละลายเกลือโลหะผสมระหว่าง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ผสมกับ Urea ใน Glass Schott Bottle โดยใช้อัตราส่วนระหว่างสารละลายเกลือโลหะกับ Urea 2:1 โดยปริมาตร โดย Urea ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

เมื่อเตรียมสารละลายเรียบร้อยแล้ว ขั้นตอนนำ Glass Schott Bottle ที่บรรจุสารละลายที่เตรียมไว้แล้วนำไปทิ้งไว้ให้ทำปฏิกิริยาควบแน่นในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสซึ่งในระหว่างนี้สารละลายจะเกิดการพอลิเมอร์และเกิดเจล เมื่อครบเวลาที่ต้องการใช้ในการเกิดเจลแล้วนำสารละลายทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำไปหมุนเหวี่ยง (centrifuge) ด้วยอัตราเร็ว 1600 รอบต่อนาที นาน 10 นาทีเพื่อแยกกระหว่างสารกึ่งของแข็งกับสารละลาย จากนั้นนำผลิตภัณฑ์กึ่งของแข็งที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร 2 ครั้งแล้วจึงนำไปล้างตามด้วยเอทานอล 10 มิลลิลิตรอีกครั้ง จากนั้นจึงนำไปอบให้แห้งข้ามคืน (12 ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ต้องการนาน 4 ชั่วโมง

3.2.2 พารามิเตอร์ที่ศึกษา

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของพารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนประกอบด้วย

3.2.2.1 อัตราส่วนโมล

เพื่อศึกษาอัตราส่วนระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน โดยศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมล

3.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังนี้

3.3.1 การวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์แบบแผน XRD (XRD pattern) เพื่อศึกษาการจัดโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Rigaku X-ray diffractometer ประกอบด้วย RINT 2000 wide angle goniometer และทองแดงเพื่อกำเนิดรังสี $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5406 Å) ใช้เครื่องกำเนิดความต่างศักย์ (generator voltage) 40 กิโลโวลต์ (kV) และเครื่องกำเนิดกระแส (generator current) 30 มิลลิแอมป์ (mA) และใช้ตัวกรองนิเกิลสำหรับกรอง $\text{K}\beta$ ค่าพารามิเตอร์สำหรับ goniometer คือ divergence slit = 1° (2θ) scattering slit = 1° (2θ) และ receiving slit = 0.3 มิลลิเมตร สแกนด้วยอัตราเร็ว 5° (2θ) ต่อนาทีโดยสแกนขั้นละ 0.02° (2θ) จากช่วง 5° ถึง 90° (2θ)

ขนาดของโครงผลึกเฉลี่ยหาได้จากสมการของ Scherrer คือ

$$d_b = K\lambda / B_d \cos \theta \quad (3.1)$$

โดย λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
 $= 1.5406 \text{ \AA}$
 K = ค่าคงที่ของ Scherrer (มีค่าเท่ากับ 1)
 B_d = ความกว้างของ peak ณ ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงที่แก้ค่าแล้ว (เรเดียน)
 θ = มุมของรังสีที่แกว่งไปแล้วเกิด peak (องศา)
 d_b = ขนาดของโครงผลึกเฉลี่ย (Å) [69]

3.3.2 การตรวจพื้นผิวและสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานและพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่ใช้ คือ JOEL 5200, ค่ากำลังขยาย

อยู่ระหว่าง 35-200,000 สารตัวอย่างตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์จะถูกให้ความร้อนที่ 100 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้นก่อนนำไปวิเคราะห์ โดยค่ากำลังการขยายที่ใช้ในช่วง 750-2,000 เท่า

3.3.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้วิเคราะห์โดยวิธีบีอีทีแบบ 5 จุด (five-point BET method) โดยใช้เครื่อง Quantachrome Corporation Autosorb I. ก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกนำไปให้ความร้อนภายใต้ภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน นาน 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาวัดปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวที่ค่าความดันไอ ณ จุดสมดุล (P/P_0) 5 ค่า คือ 0.1115, 0.1615, 0.2115, 0.2615 และ 0.3115 โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

ข้อมูลการดูดซับจะถูกนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{W(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.2)$$

โดย W = น้ำหนักของแก๊สที่ใช้ดูดซับ ณ ความดันสัมพัทธ์ P_0 ;
 W_m = น้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับแบบ monolayer ;
 C = ค่าคงที่

$$\text{Surface area of sample} = W_m A_{\text{nitrogen}} (6.02 \times 10^{23}) / MW_{\text{nitrogen}} \quad (3.3)$$

โดย A_{nitrogen} = พื้นที่ภาคตัดของโมเลกุลไนโตรเจน
 = 0.162 nm^2 (ที่ 77 เคลวิน)
 MW_{nitrogen} = น้ำหนักโมเลกุลของไนโตรเจน
 = 28

3.3.4 การศึกษาสมบัติรีดอกซ์ด้วย Temperature Programmed Reduction (TPR)

วิธี Temperature programmed reduction นี้เป็นการศึกษาสมบัติรีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยดูความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับแก๊สรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้แก๊สรีดิวซ์ 2 ชนิดคือ

3.3.4.1 TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์

การทดลองนี้ใช้เครื่องมือ Micromeritics TPD/TPR 2900 equipped วิเคราะห์โดย thermal conductivity detector. ปฏิกริยารีดักชันเกิดขึ้นโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร โดยมีแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวเจือจาง อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เมื่อเริ่มให้ความร้อน สารตัวอย่างถูกรีดิวซ์ ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้จะถูกวิเคราะห์โดย TCD โดยสัญญาณที่แสดงจาก TCD จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

3.3.4.2 TPR โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองนี้ประกอบด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิของ Shinko Model FCD-13A และวิเคราะห์ปริมาณแก๊สด้วยเครื่อง mass spectrometer ของ Balzers instruments รุ่น thermostat GSD 300 T ในขั้นแรกนำสารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ประมาณ 0.05 กรัม มาผ่านการให้ความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียสในบรรยากาศแก๊สฮีเลียม อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อ นาที นาน 1 ชั่วโมง แล้วทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์ TPR profile โดยปฏิกริยารีดักชันเกิดขึ้นโดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยปริมาตรโดยใช้แก๊สฮีเลียมเจือจาง อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เมื่อเริ่มให้ความร้อน สารตัวอย่างถูกรีดิวซ์ ปริมาณการลดลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และปริมาณการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง MS โดยสัญญาณที่ได้เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

3.4 การทดสอบกัมมันตภาพ (activity test) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำไปทดสอบกัมมันตภาพกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สมีเทนที่ภาวะเชื้อเพลิงเจือจางภายใต้ความดันบรรยากาศด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) โดยวัดค่า Light-off temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ให้อัตราการเปลี่ยนของมีเทนร้อยละ 50 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพสูงจะให้ค่าดังกล่าวต่ำ [48,50] อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้แสดงดังรูปที่ 3.1 แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วย

1. ส่วนผสมแก๊ส (gas mixing section)

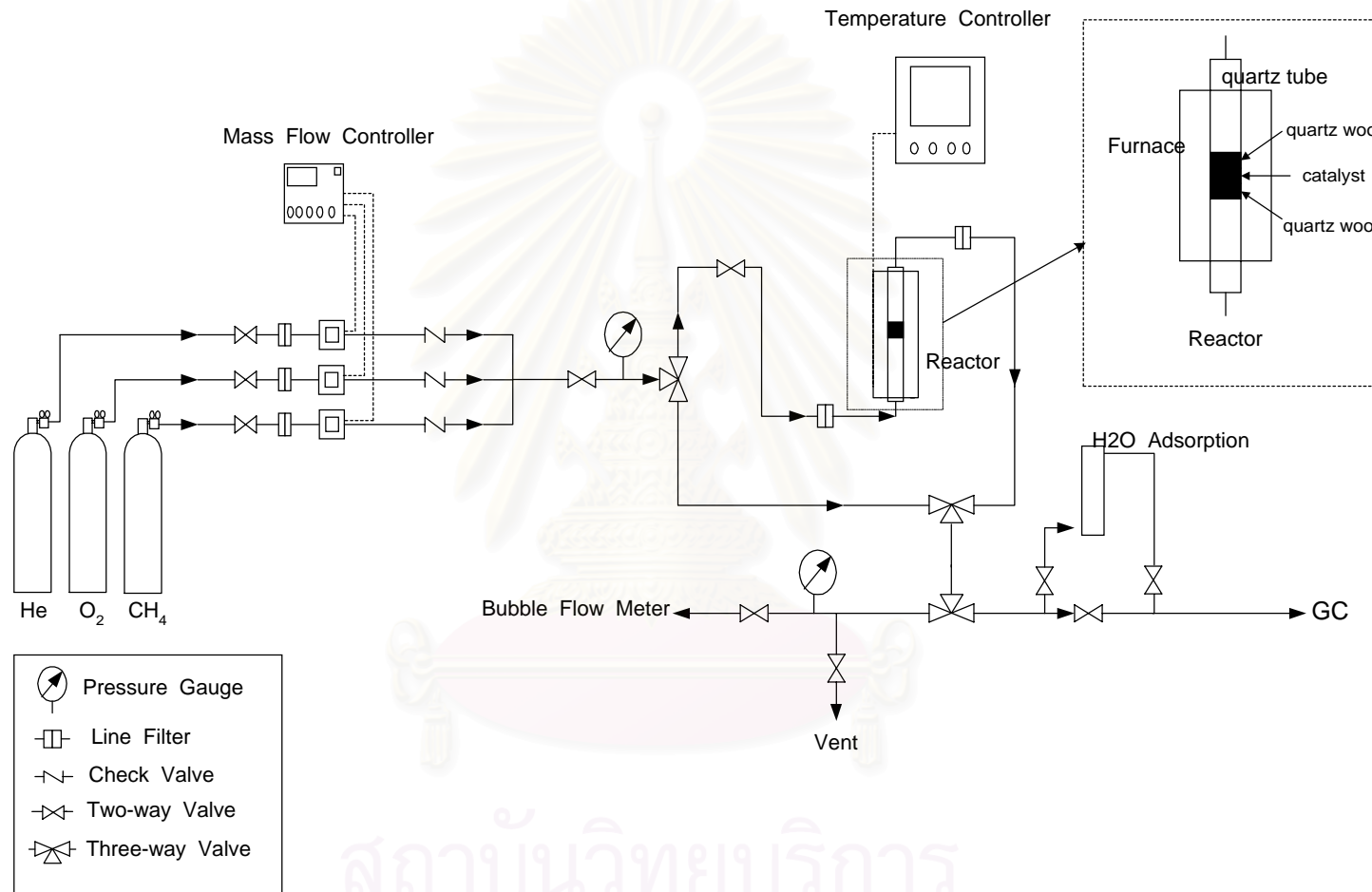
ในส่วนนี้ใช้สำหรับผสมแก๊สดังต้น ได้แก่ แก๊สมีเทน, แก๊สออกซิเจน และแก๊สฮีเลียม อัตราการไหลของแก๊สแต่ละตัวถูกควบคุมโดยเครื่องควบคุมการไหลเชิงมวลของ Brooks instrument Model 5850E ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ในงานวิจัยนี้ส่วนผสมของแก๊สดังต้นประกอบด้วยแก๊สมีเทนร้อยละ 2 ต่อแก๊สออกซิเจนร้อยละ 21 โดยมีอัตราการไหลรวม (total flow rate) 100 มิลลิลิตรต่อนาทีและมีแก๊สฮีเลียมเป็นตัวเจือจาง

2. เครื่องปฏิกรณ์

แก๊สดังต้นจากส่วนผสมแก๊สถูกป้อนเข้าที่คอวอร์ทซ์ ขนาด 3/8 นิ้ว ซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 กรัมแบบเบดนิ่ง โดยให้ความร้อนแก่เบดในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของเบดวัดโดยใช้เทอร์โมคัปเปิล ชนิดเค และควบคุมอุณหภูมิโดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิของ Shinko Model FCD-13A แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกส่งผ่านเข้าสู่ส่วนวิเคราะห์ต่อไป

3. ส่วนวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์

ในส่วนนี้เป็นส่วนสุดท้าย แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะผ่านเข้าสู่คอลัมน์ซิลิกาเจลเพื่อจับน้ำ แล้วจึงผ่านเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแก๊สมีเทน ออกซิเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีที่ใช้คือ เครื่องโครมาโตกราฟี Shimadzu Model 17A ฉีดแก๊สเข้าคอลัมน์ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส แบบ split mode โดยมี split ratio เท่ากับ 1:30 คอลัมน์ที่ใช้เป็นของ J&W Scientific Incorporated แบบแคปิลารี ขนาด 0.542 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร ชนิด GS-CarbonPLOT อุณหภูมิของคอลัมน์ที่ใช้ 30 องศาเซลเซียส และใช้ Thermal conductivity detector (TCD) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 การศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย/เซอร์โคเนีย

จากการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงกัมมันตภาพสูงสุดมาศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน การศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ทำได้โดยใช้อุปกรณ์และเครื่องมือเช่นเดียวกับการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของมีเทนและออกซิเจนต่างๆกันที่อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียสที่ภาวะเชื้อเพลิงเจือจางโดยปรับค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สมีเทนระหว่างร้อยละ 0.5 – 2.0 และความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สออกซิเจนระหว่างร้อยละ 5.0 – 21.0 แก๊สดังต้นก่อนเริ่มป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ถูกควบคุมอุณหภูมิคงที่ที่ 25 องศาเซลเซียส สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ท่อไหลแบบอนุพันธ์ (differential plug flow reactor) อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จากสมการ

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4,0} X}{W} \quad (3.4)$$

โดย $-r_{\text{CH}_4}$ = อัตราการลดลงของมีเทน (โมล วินาที⁻¹ กรัม⁻¹)
 $F_{\text{CH}_4,0}$ = อัตราการไหลของมีเทนเริ่มต้น (โมล วินาที⁻¹)
 X = การเปลี่ยนของมีเทน
 W = น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (กรัม) [54]

จากค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้นำมาวิเคราะห์หาค่าพลังงานกระตุ้น สมการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

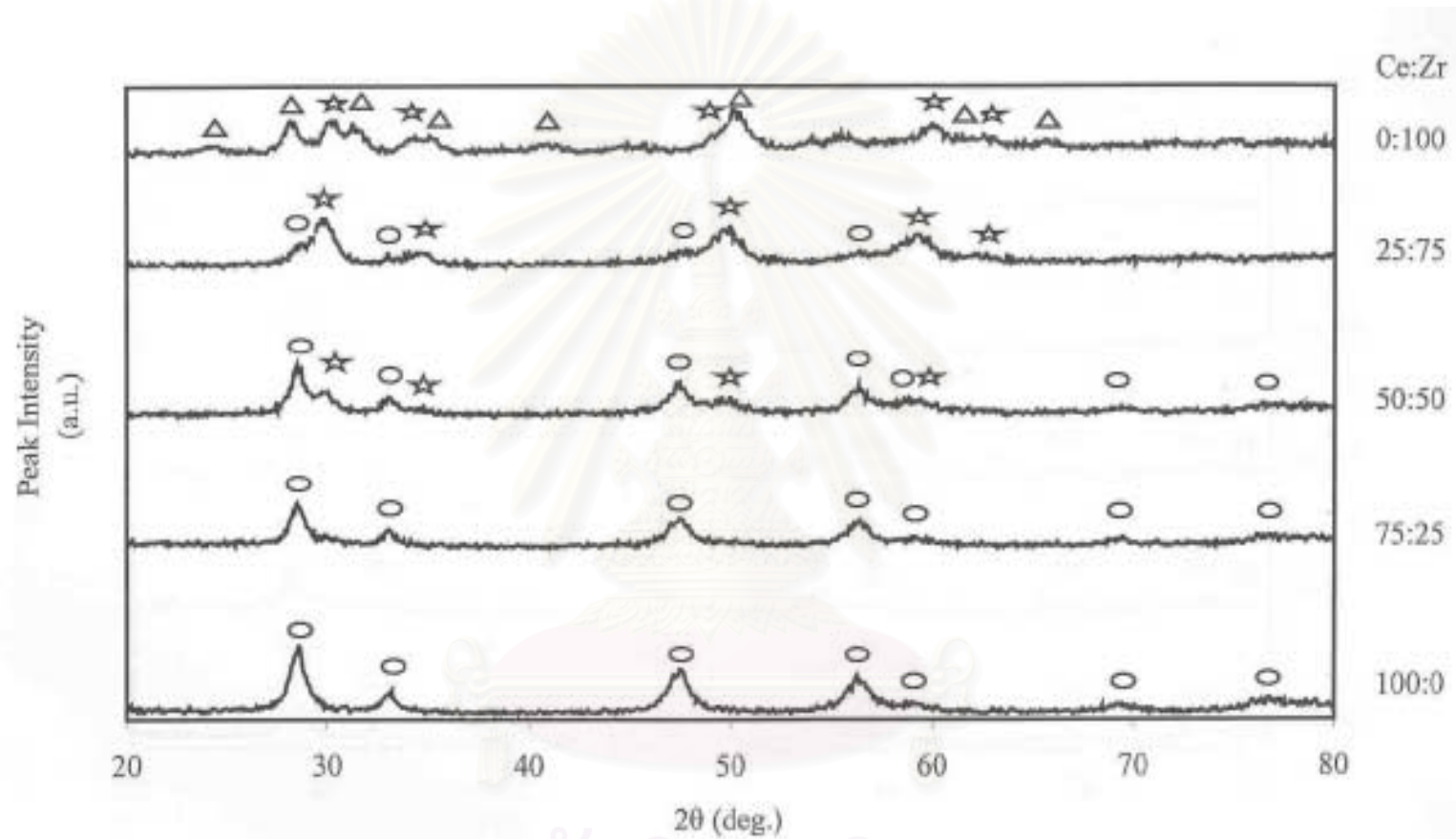
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย X-ray Diffraction (XRD)

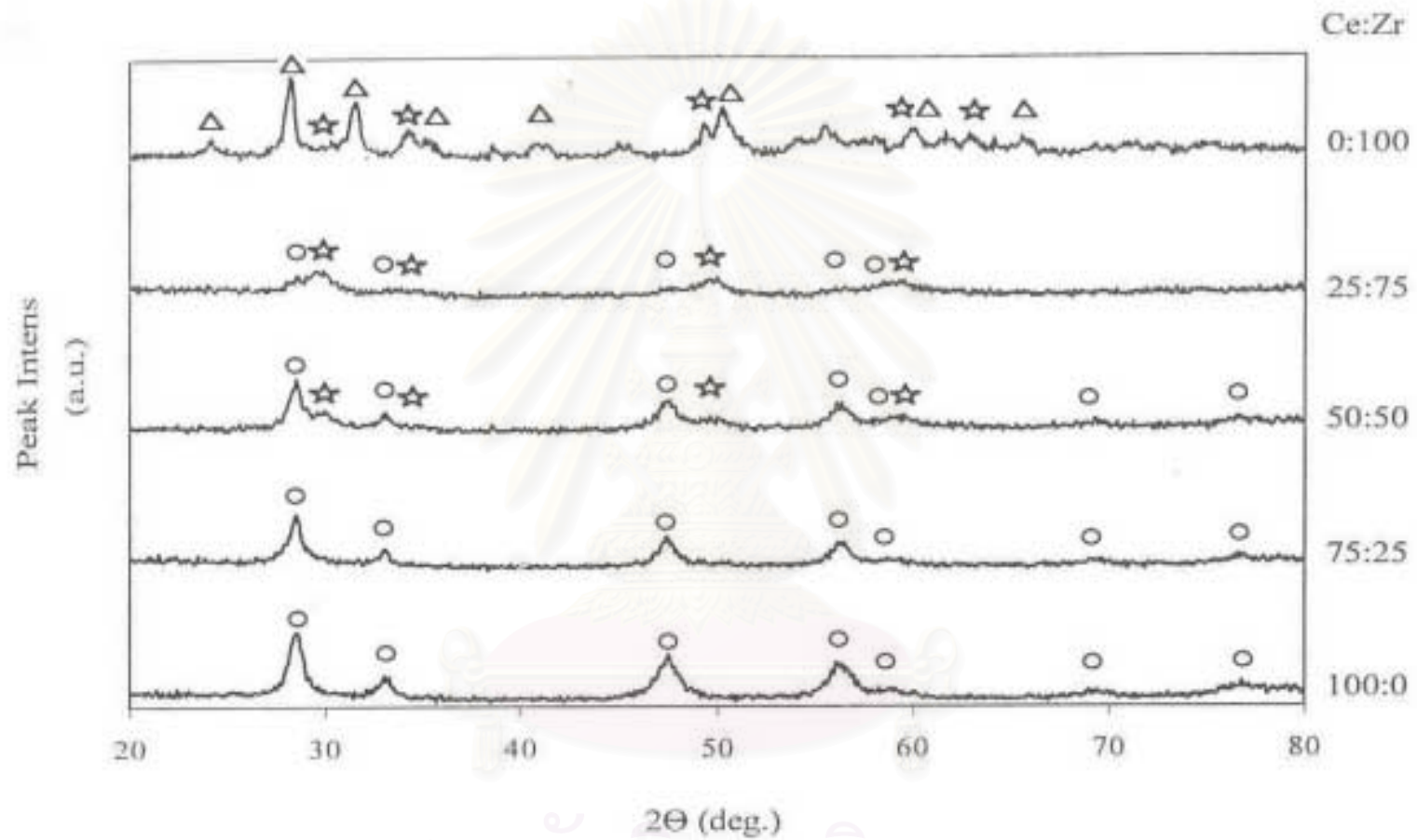
รูปที่ 4.1 และ รูปที่ 4.2 แสดงแบบแผน XRD (XRD pattern) ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ในปริมาณ Ce : Zr ต่างๆกัน ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ และ 1.0) แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 และ 120 ชั่วโมง ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาแบบแผน XRD ของซีเรีย, CeO_2 ($x = 0.0$) ทั้งสองรูปปรากฏ 6 peak หลักที่ $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 48^\circ, 56^\circ, 60^\circ$ และ 70° แสดงระนาบ (111), (200), (220), (311), (222) และ (400) ของอะตอมซีเรียตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบหลักที่แสดงให้เห็นว่ามีการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของการจัดผลึกแบบ FCC [11,24] ในขณะที่แบบแผน XRD ของเซอร์โคเนีย, ZrO_2 ($x = 1.0$) จากรูปที่ 4.1 พบว่ามีการจัดโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal และเริ่มมีเฟสของการจัดโครงสร้างแบบ monoclinic ปรากฏให้เห็นแต่เมื่อใช้เวลาในการเกิดเจลเพิ่มขึ้นจาก 50 ชั่วโมงเป็น 120 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.2 พบว่า เซอร์โคเนียมีการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างโดยเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบ monoclinic ปรากฏให้เห็นชัดเจนขึ้นซึ่งสังเกตได้จาก peak ที่ $2\theta = 25^\circ, 28^\circ$ และ 31° [24] แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการเกิดเจลมีผลต่อการจัดโครงสร้างของเซอร์โคเนีย

จากแบบแผน XRD ของโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2 พบว่าแบบแผน XRD ของตัวอย่างซึ่งมี $x \leq 0.25$ มีลักษณะคล้ายคลึงกันกับของซีเรียแสดงให้เห็นว่าโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ โดย $x \leq 0.25$ มีการจัดโครงสร้างผลึกเป็นแบบฟลูออไรต์เช่นเดียวกับซีเรียและไม่พบ peak ที่บ่งชี้ว่ามีการจัดโครงสร้างเช่นเดียวกับเซอร์โคเนีย การที่ไม่สามารถสังเกตเห็น peak ของเซอร์โคเนียในโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ สันนิษฐานว่าเซอร์โคเนียไม่ไอออนที่เต็มเข้าไปในซีเรียเข้าไปรวมอยู่ในผลึกของซีเรียเกิดเป็นสารละลายของแข็งโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงการจัดโครงสร้างของซีเรีย [7] อย่างไรก็ตามมีการเลื่อนของ peak จาก $2\theta = 28.6^\circ$ เป็น 29° และจาก $2\theta = 33.1^\circ$ เป็น 33.5° ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนของ lattice parameter [9]



รูปที่ 4.1 แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO₂-ZrO₂ เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส: (O) cubic phase; (☆) tetragonal phase, (Δ) monoclinic phase.



รูปที่ 4.2 แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยามผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส: (O) cubic phase; (\star) tetragonal phase, (Δ) monoclinic phase.

แบบแผน XRD ของโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เมื่อ $x \geq 0.50$ มีการจัดโครงสร้างเป็นแบบฟลูออไรต์เช่นกันแต่มีเฟสโครงสร้างแบบ tetragonal ร่วมด้วยซึ่งเห็นได้จากมี peak ขนาดเล็กที่ $2\theta = 30^\circ, 35^\circ$ และ 50° แสดงระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับซึ่งตรงกับตำแหน่งของโครงสร้างแบบ tetragonal [33] แสดงให้เห็นว่าปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมเข้าไปมีผลต่อการจัดโครงสร้างของโลหะออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย จากผลการทดลองแสดงให้เห็นได้ว่าโครงสร้างของ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เป็นแบบลูกบาศก์เมื่อ x น้อยกว่า 0.5 และจะมีโครงสร้างแบบ tetragonal เมื่อ x มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 0.5 ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Otsuka และคณะ [7] , งานของ Hori และคณะ [9] และงานของ Terribile และคณะ [11] ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 และ 120 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ พบว่าตำแหน่งของ peak ที่เกิดขึ้นให้ผลเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 และ 120 ชั่วโมง ตามลำดับ แต่ให้ค่า intensity สูงกว่าเนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงทำให้อนุภาคเกิดการเชื่อมตัวส่งผลให้ขนาดของผลึกใหญ่ขึ้น [47] ขนาดของผลึกที่คำนวณได้จากแบบแผน XRD ของระนาบ (111) แสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	ขนาดผลึก (Å)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	3.129	3.125	3.123	3.121	3.164
900	3.490	3.413	3.390	3.368	3.391

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	ขนาดผลึก (Å)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	3.125	3.122	3.116	3.112	3.153
900	3.456	3.401	3.336	3.264	3.295

นอกจากผลของการแคลไซต์ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการยึดติดกันของอนุภาคแล้วยังส่งผลให้การจัดรูปแบบโครงสร้างของเซอร์โคเนียเปลี่ยนไปด้วย กล่าวคือสามารถแสดงเฟสของการจัดโครงสร้างแบบ monoclinic ชัดเจนขึ้น ทั้งนี้ผลของการแคลไซต์ที่อุณหภูมิสูงสามารถทำให้การจัดรูปแบบโครงสร้างของเซอร์โคเนียเปลี่ยนจากการจัดโครงสร้างแบบ tetragonal เป็นแบบ monoclinic [24]

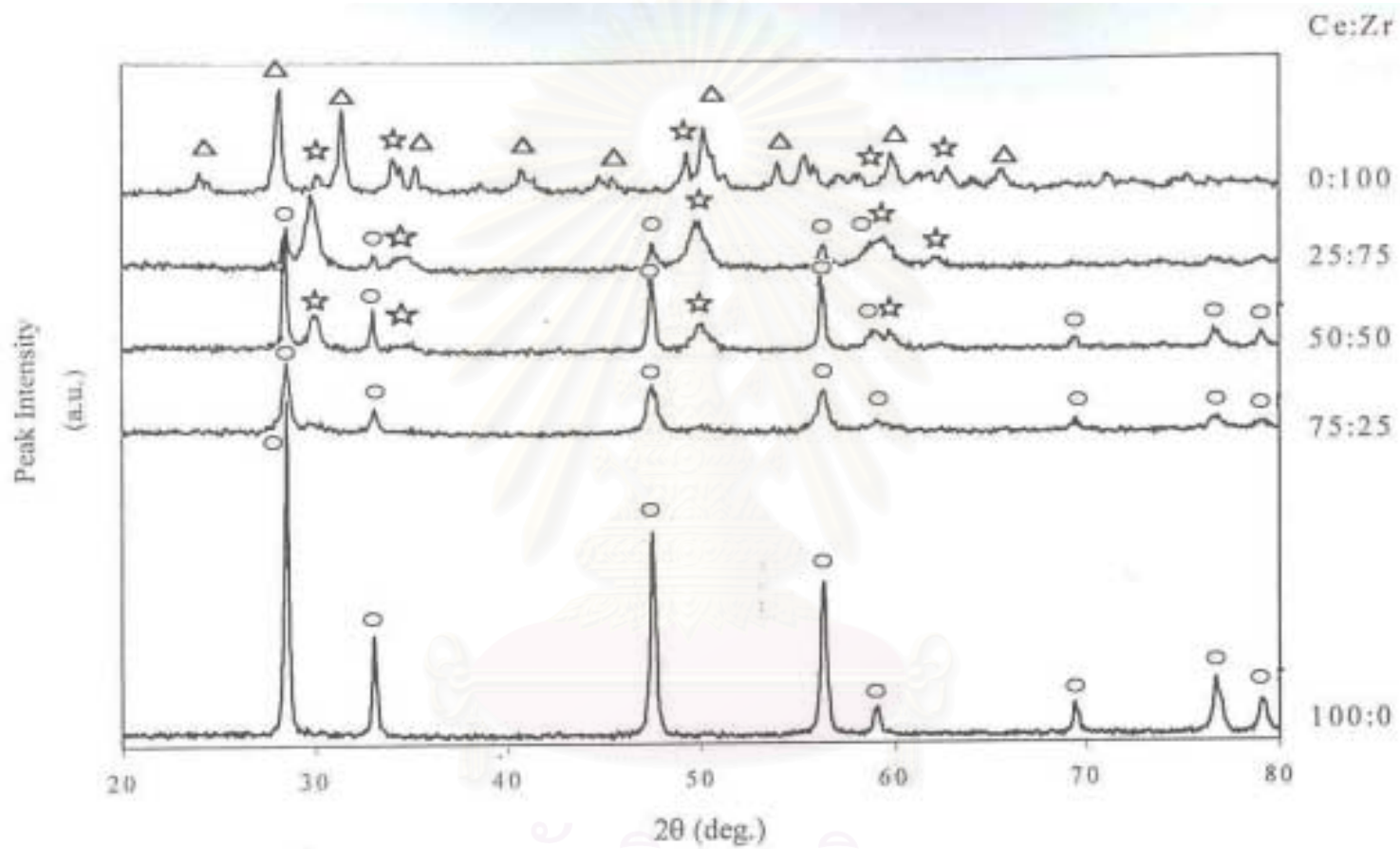
จากรูปที่ 4.1 - 4.4 ไม่พบคุณลักษณะของแบบแผน XRD ที่บ่งชี้ว่าเป็นเซอร์โคเนียเพียงอย่างเดียวในสารตัวอย่าง $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ซึ่งมีอัตราส่วนโมลระหว่าง Ce:Zr ต่างๆกัน ($x = 0.25, 0.5$ และ 0.75) แสดงให้เห็นว่าเซอร์โคเนียเข้าไปรวมอยู่ในเนื้อผลึกของซีเรียเกิดเป็นสารละลายของแข็งและยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบฟลูออไรต์ ส่วนการที่มีเฟสของโครงสร้างแบบ tetragonal ปรากฏร่วมด้วยเมื่อ x มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 0.5 สันนิษฐานว่าเกิดเนื่องจากการที่ไอออนของเซอร์โคเนียมซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กกว่า (0.86 \AA) เข้าไปแทนที่ไอออนของซีเรียซึ่งมีขนาดรัศมีไอออน 1.09 \AA ทำให้เกิดการผิดรูปของโครงสร้างแบบฟลูออไรต์เกิดเป็นโครงสร้างแบบ tetragonal [7,47]

4.1.2 การตรวจพื้นผิวและสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

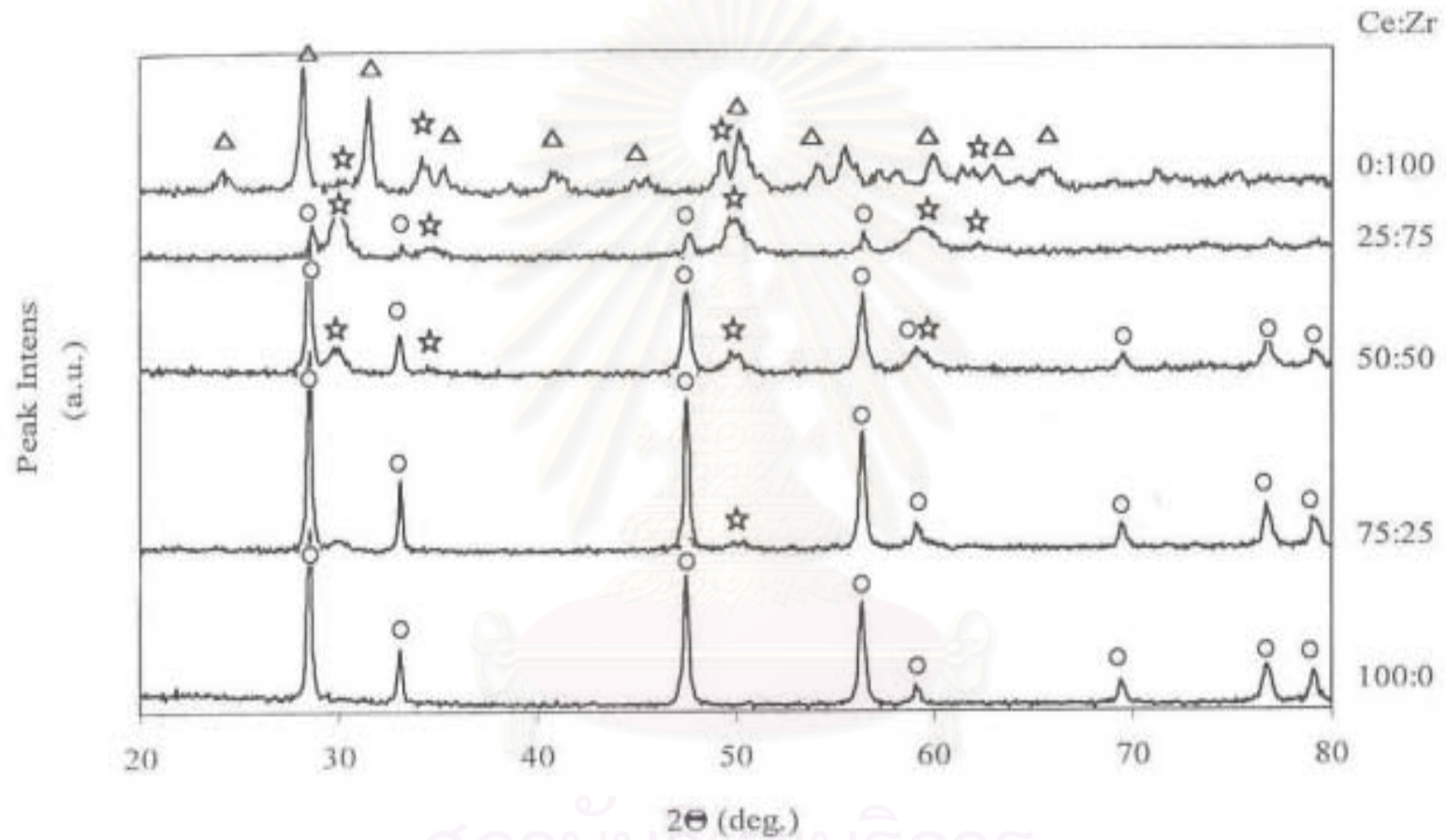
รูปที่ 4.5 - 4.10 แสดงภาพสัณฐานของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจากภาวะต่างๆโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงความเป็นเนื้อเดียวกันสูง มีรูพรุนขนาดเล็ก โดยลักษณะสัณฐานของซีเรียมีรูปร่างลักษณะเป็นเข็ม ในขณะที่สัณฐานของเซอร์โคเนียมีรูปร่างเป็นแท่งสี่เหลี่ยมและหนา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ โดยที่ $x = 0.25, 0.5$ และ 0.75 มีรูปร่างเป็นเข็มเช่นเดียวกันแต่มีขนาดเล็กกว่าและมีการจัดเรียงตัวเป็นทรงกลมและไม่พบลักษณะสัณฐานของเซอร์โคเนียปรากฏให้เห็น

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดเจลที่ต่างกันต่อสัณฐานของซีเรียและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียพบว่า สัณฐานของซีเรียและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงไม่แตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส: (O) cubic phase; (☆) tetragonal phase; (Δ) monoclinic phase.



รูปที่ 4.4 แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO₂-ZrO₂ เวลาในการเกิดเจด 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส : (○) cubic phase; (☆) tetragonal phase; (Δ) monoclinic phase

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบลักษณะสัญญาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้ อุณหภูมิแคลไซน์ต่างกันพบว่า ซีเรียและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสมีการจับรวมกันเป็นกลุ่มก้อนและเกิดพื้นผิวราบเรียบมากกว่าที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง (900 องศาเซลเซียส) ทำให้อนุภาคเกิดการเชื่อมตัวติดกันจึงเป็นสาเหตุที่ทำให้เห็นอนุภาคจับรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนและเกิดพื้นผิวราบเรียบเป็นบริเวณกว้างดังกล่าว [8] อย่างไรก็ตามลักษณะที่เกิดขึ้นดังกล่าวเห็นได้ชัดเจนในซีเรียมากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมและเซอร์โคเนีย แสดงให้เห็นว่าการเติมเซอร์โคเนียลงไปมีส่วนช่วยลดการเชื่อมติดกันที่อุณหภูมิสูง

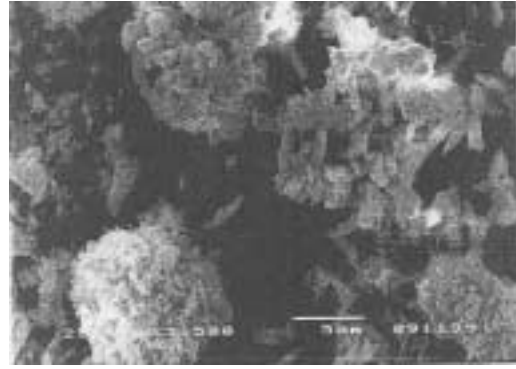
4.1.3 ผลของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีที

ตารางที่ 4.3 และ 4.4 แสดงพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่าง ซีเรียกับเซอร์โคเนียเตรียมโดยวิธีโซล-เจลเปรียบเทียบที่ภาวะที่ใช้ในการเตรียมต่างๆกัน

จากผลการทดลองพบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคโซล-เจลนี้ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวบีอีทีสูงเมื่อเปรียบเทียบกับที่เตรียมด้วยเทคนิคดั้งเดิม เช่น การตกตะกอนร่วม การแช่ให้ชุ่ม และ การบดด้วยเครื่องบดพลังงานสูง เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีดั้งเดิมเหล่านี้ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่มีพื้นที่ผิวบีอีทีอยู่ระหว่าง 40 - 90 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส [8,13,24] ในขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียด้วยเทคนิคโซล-เจลซึ่งเป็นวิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้พบว่าเป็นวิธีที่สามารถให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่มีพื้นที่ผิวบีอีทีมากกว่า 100 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้ไปผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



(ก)



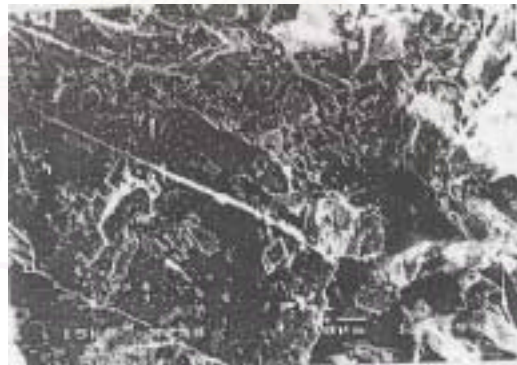
(ข)



(ค)

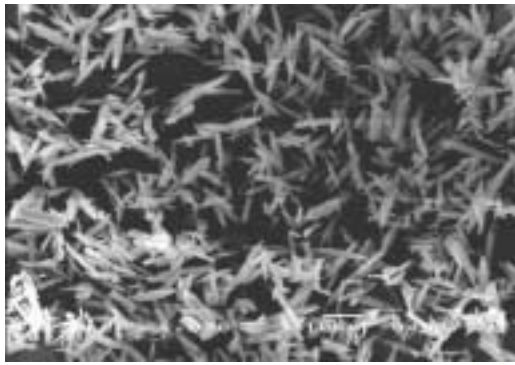


(ง)

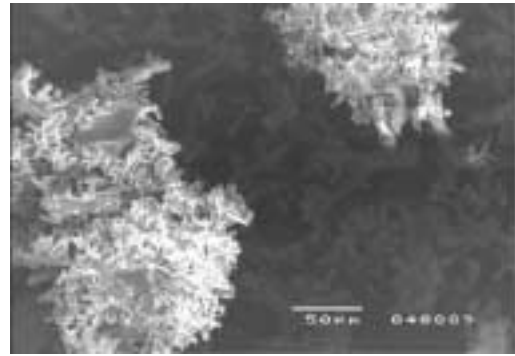


(จ)

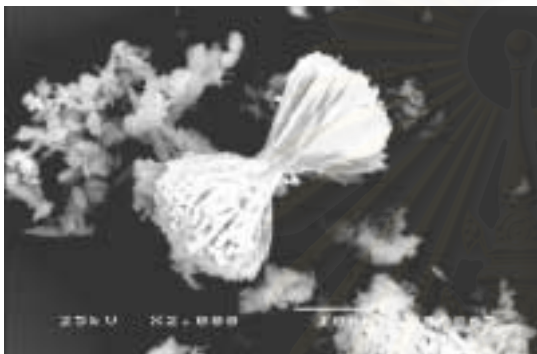
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ โดยที่ $x = 0$ (ก), 0.25 (ข), 0.5 (ค), 0.75 (ง), 1.0 (จ)



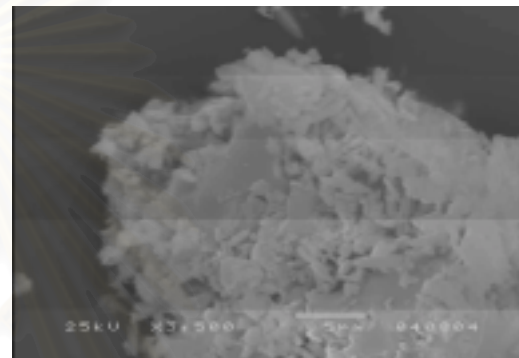
(ก)



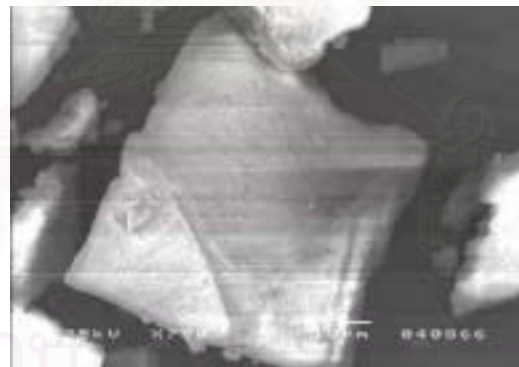
(ข)



(ค)

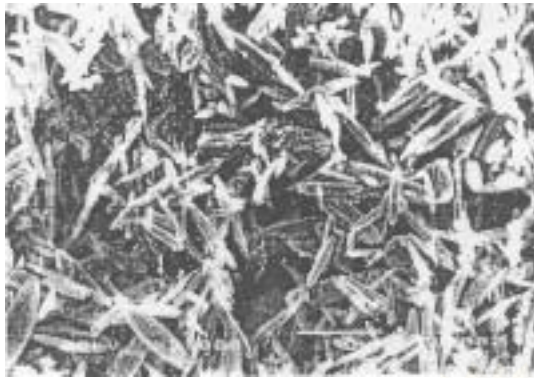


(ง)

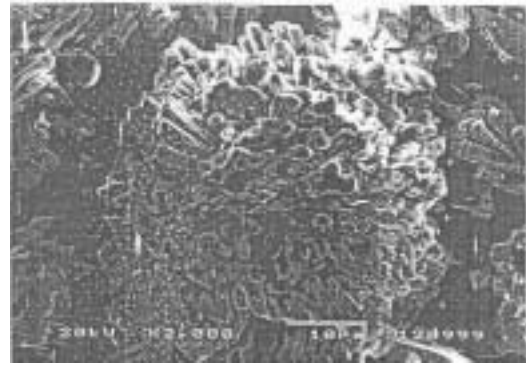


(จ)

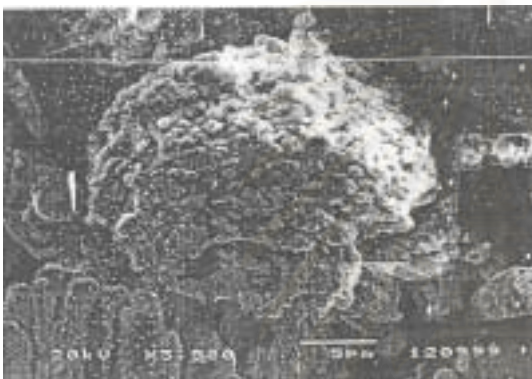
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ โดยที่ $x = 0$ (ก), 0.25 (ข), 0.5 (ค), 0.75 (ง), 1.0 (จ)



(ก)



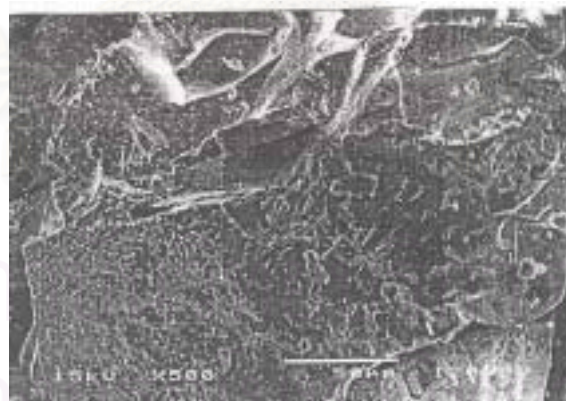
(ข)



(ค)

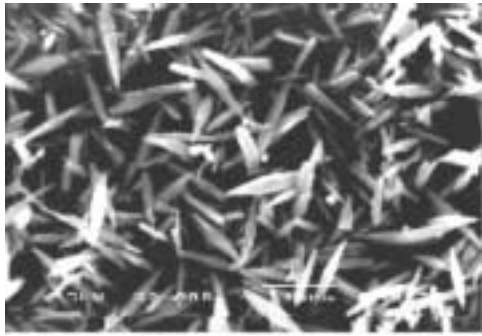


(ง)

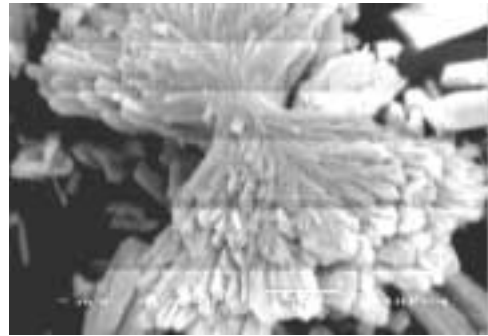


(จ)

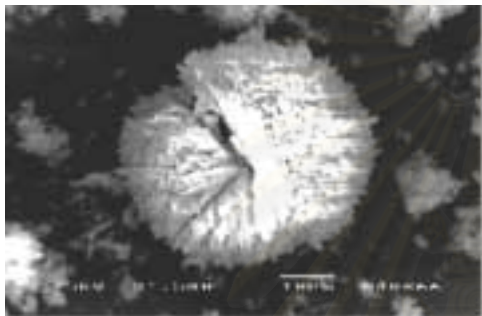
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส โดยที่ $x = 0$ (ก), 0.25 (ข), 0.5 (ค), 0.75 (ง), 1.0 (จ)



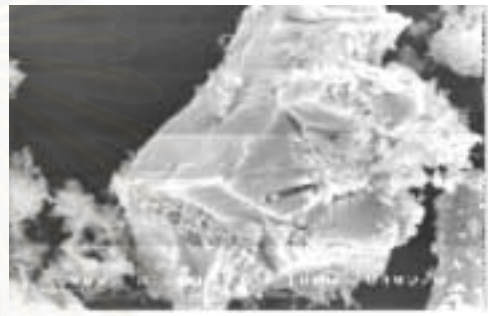
(ก)



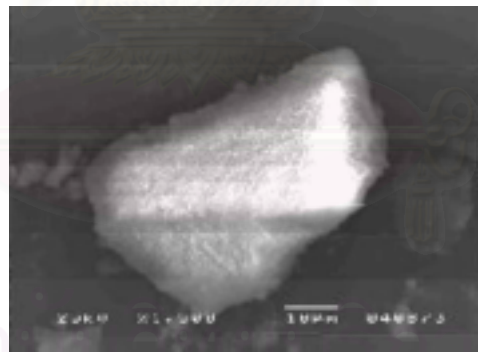
(ข)



(ค)



(ง)

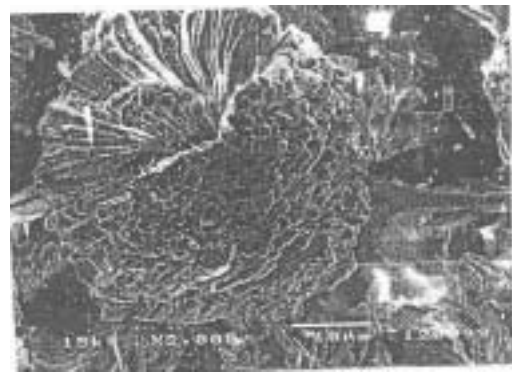


(จ)

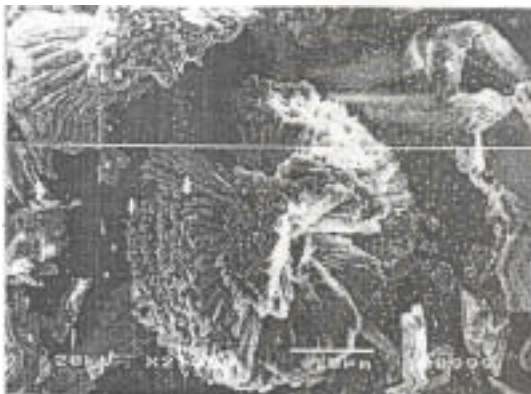
รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดผล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส โดยที่ $x = 0$ (ก), 0.25 (ข), 0.5 (ค), 0.75 (ง), 1.0 (จ)



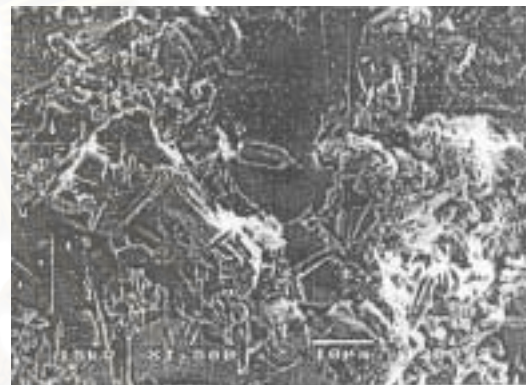
(ก)



(ข)



(ค)

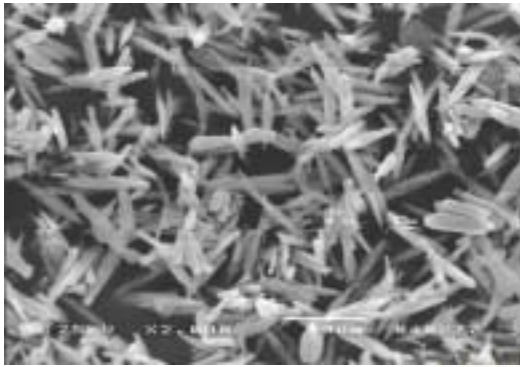


(ง)

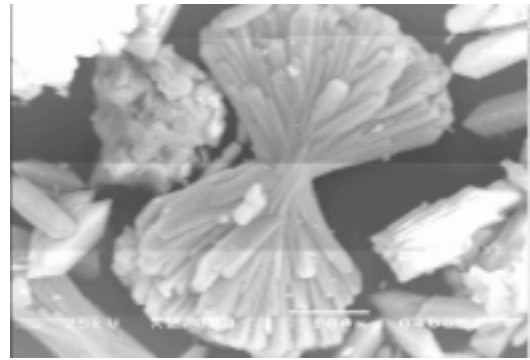


(จ)

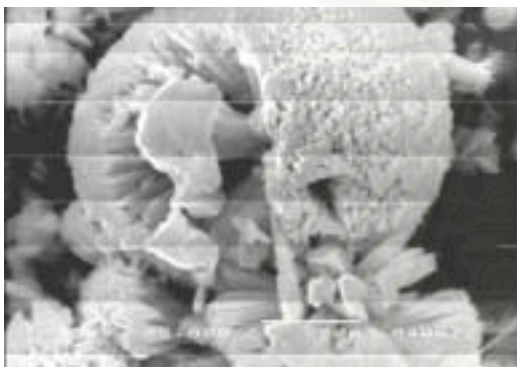
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส โดยที่ $x = 0$ (ก), 0.25 (ข), 0.5 (ค), 0.75 (ง), 1.0 (จ)



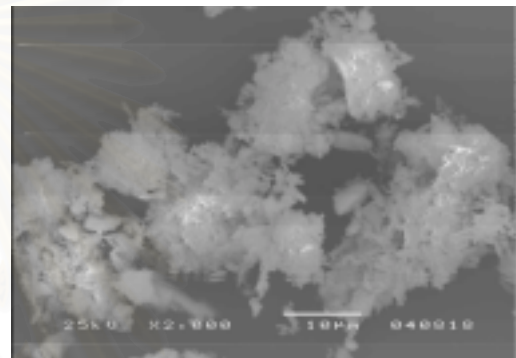
(ก)



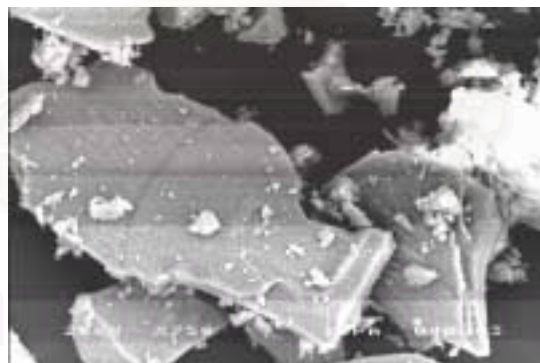
(ข)



(ค)



(ง)



(จ)

รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส โดยที่ $x = 0$ (ก), 0.25 (ข), 0.5 (ค), 0.75 (ง), 1.0 (จ)

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวบิเอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	N ₂ BET surface area (m ² /g)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	101.60	108.42	116.00	120.14	79.03
900	4.64	9.20	12.54	21.30	12.24

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวบิเอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	N ₂ BET surface area (m ² /g)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	105.10	115.10	125.30	133.70	86.28
900	6.72	9.59	28.60	34.13	33.51

จากตารางที่ 4.3 และ 4.4 พบว่า พื้นที่ผิวบิเอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียสูงกว่าของซีเรียและสูงกว่าของเซอร์โคเนีย นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียมากขึ้นพบว่าพื้นที่ผิวบิเอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นด้วยทั้งนี้สันนิษฐานว่าเกิดจากการเกิดสารละลายของแข็งโดยที่ซีเรียมีไอออนในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมถูกแทนที่ด้วยเซอร์โคเนียที่เติมลงไปซึ่งมีขนาดเล็กกว่าซึ่งนอกจากส่งผลให้การจัดโครงสร้างของผลึกเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการผิดรูปดังที่กล่าวมาแล้ว ยังส่งผลให้ขนาดของโครงผลึกมีขนาดเล็กลงซึ่งดูได้จากผลการวิเคราะห์ขนาดของโครงผลึกด้วย XRD (ตารางที่ 4.1 และ 4.2) จึงทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมนี้เพิ่มขึ้นตามปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมลงไป [47]

การเติมเซอร์โคเนียลงไปนอกจากทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นแล้วยังมีส่วนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูงเพิ่มขึ้นด้วยซึ่งเห็นได้จากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จาก 500 องศาเซลเซียสเป็น 900 องศาเซลเซียส ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมนี้ลดลงตามปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมลงไปเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิวเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ในการแคลไซน์จาก 500 องศาเซลเซียส เป็น 900 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 และ 120 ชั่วโมง

เวลาที่ใช้ในการเกิดเจล (ชั่วโมง)	ร้อยละการสูญเสียพื้นที่ผิว				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
50	95.4	91.5	89.2	82.3	84.5
120	93.6	91.7	77.2	74.5	61.2

ดังนั้นปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมเข้าไปในซีเรียในรูปแบบของสารละลายของแข็งออกไซด์ผสมมีส่วนช่วยทำให้ความเสถียรที่อุณหภูมิสูงของซีเรียเพิ่มขึ้น ทนต่อการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงได้ดีขึ้น

นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในการเกิดเจลมีผลต่อพื้นที่ผิวบิโอดีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียเช่นกัน เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 4.3 และ 4.4 เห็นได้ว่า เวลาที่ใช้ในการเกิดเจล 120 ชั่วโมงให้พื้นที่ผิวบิโอดีที่สูงกว่า 50 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการจัดเรียงตัวเป็นทรงกลมของอนุภาคขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการเกิดเจลกล่าวคือ เมื่อใช้เวลาในการเกิดเจนนานขึ้นการจัดเรียงตัวของอนุภาคสามารถเกิดได้ดีขึ้นจึงทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมงสูงกว่า 50 ชั่วโมง

4.1.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)

เทคนิค TPR เป็นเทคนิคที่ใช้แสดงสมบัติรีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียโดยแสดงถึงความสามารถในการทำปฏิกิริยาของโครงสร้างออกซิเจนในสารตัวอย่างกับแก๊สรีดิวซ์ ซึ่งแก๊สรีดิวซ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 2 ชนิด คือ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

4.1.4.1 TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์

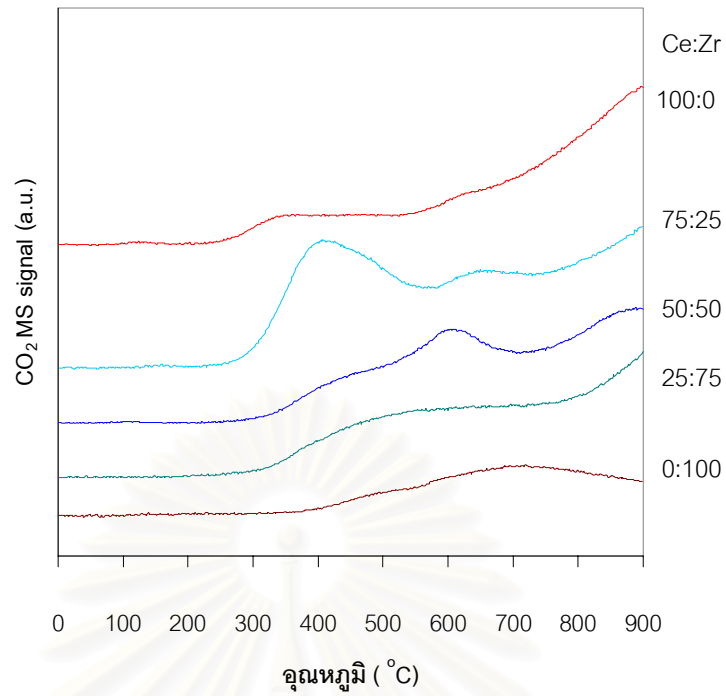
จากรูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดง TPR profile โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 และ 120 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าซีเรียอย่างเดียวเกิดการรีดักชันในสองช่วงอุณหภูมิสังเกตได้จาก

การที่มี 2 peak เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 500 - 600 องศาเซลเซียส และ 700 - 800 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับงานศึกษาอื่นๆที่ผ่านมา โดยงานศึกษาที่ผ่านมาเหล่านั้นสันนิษฐานว่าการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียในช่วงอุณหภูมิต่ำ (500 - 600 องศาเซลเซียส) เกิดเนื่องจากการรีดักชันของออกซิเจนบริเวณพื้นผิวและการเกิดรีดักชันของซีเรียในช่วงอุณหภูมิสูง (700 - 800 องศาเซลเซียส) เกิดจากการรีดิวซ์ของออกซิเจนในมวลรวม (bulk oxygen) ของตัวเร่งปฏิกิริยา [8, 20] ในขณะที่ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในการรีดักชันของเซอร์โคเนียน้อยมากทั้งนี้สันนิษฐานว่าเกิดเนื่องมาจากโครงสร้างของเซอร์โคเนียซึ่งเป็นแบบ tetragonal และ monoclinic ยกแก่การรีดิวซ์ [41]

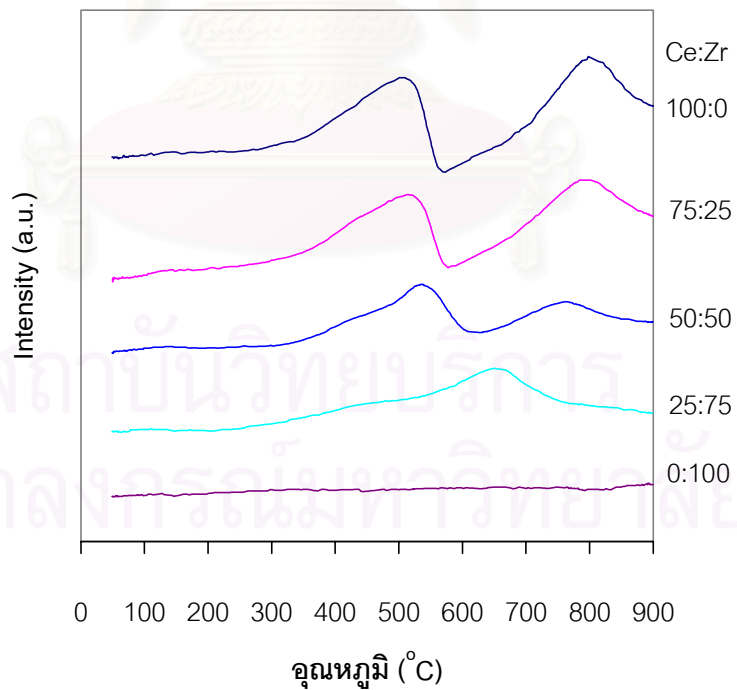
เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ พบว่า เมื่อ $x = 0.25$ และ 0.50 เกิดการรีดิวซ์ในช่วงสองอุณหภูมิเช่นเดียวกับซีเรีย แต่สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าซีเรียอย่างเดียว แสดงให้เห็นว่าการเติมเซอร์โคเนียลงไปในซีเรียช่วยสนับสนุนให้สมบัติรีดิวซ์ของซีเรียดีขึ้น ซึ่งสันนิษฐานว่าการเติมเซอร์โคเนียทำให้โครงสร้างของซีเรียเกิดการผิดรูปทำให้ง่ายแก่การรีดิวซ์ โดยอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนีย แต่เนื่องจากรีดักชันเกิดขึ้นอย่างมากในช่วงอุณหภูมิต่ำซึ่งน่าจะเกิดจากรีดักชันของออกซิเจนบริเวณพื้นผิวพร้อมกับเกิดการรีดิวซ์ของออกซิเจนในมวลรวมร่วมด้วย [7]

จากที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเตรียมสารละลายของแข็งด้วยวิธีโซล-เจลนี้สามารถทำให้รีดักชันของออกซิเจนในมวลรวมเกิดขึ้นได้ง่ายเนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกและสามารถเกิดรีดักชันของออกซิเจนบริเวณพื้นผิวได้พร้อมกันกับออกซิเจนในมวลรวม อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เมื่อ $x = 0.75$ แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดเจลทั้ง 50 และ 120 ชั่วโมงเกิดรีดักชันในช่วงอุณหภูมิเดียว สันนิษฐานว่าเกิดเนื่องจากรีดักชันของเซอร์โคเนียที่เติมลงไปปริมาณสูงทำให้การจัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคล้ายคลึงกับการจัดโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียซึ่งทำให้ยากแก่การรีดิวซ์จึงพบการรีดิวซ์เพียงช่วงเดียว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.11 H_2 - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2 - ZrO_2 ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส



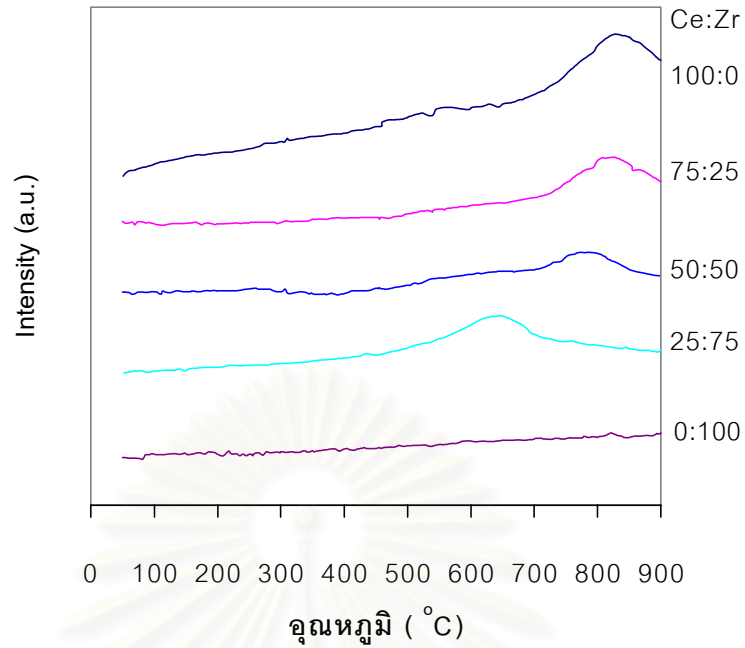
รูปที่ 4.12 H_2 - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2 - ZrO_2 ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณา TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 และ 120 ชั่วโมง ดังแสดงดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 ตามลำดับ สังเกตได้ว่าเกิดเพียง 1 peak ในช่วงอุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียสแสดงให้เห็นว่าเกิดการรีดักชันเฉพาะในช่วงอุณหภูมิสูงซึ่งเป็นการรีดิวซ์เฉพาะออกซิเจนในมวลรวมเท่านั้น และเนื่องจากการรีดิวซ์ของออกซิเจนบนพื้นผิวมีความสัมพันธ์อย่างมากกับพื้นที่ผิวดังนั้นการหายไปของการรีดิวซ์ของออกซิเจนบนพื้นผิวจึงสันนิษฐานว่าเกิดจากการลดลงของพื้นที่ผิวอันเนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงนั่นเอง [8]

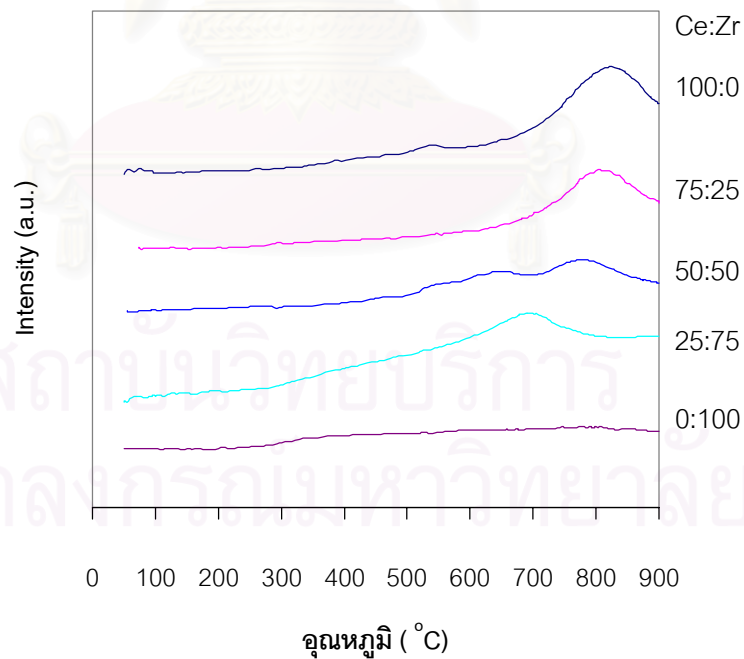
อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสซึ่งเกิดการรีดิวซ์ช่วงอุณหภูมิสูงสังเกตได้ว่าอุณหภูมิที่เกิดการรีดักชันสัมพันธ์กับปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปกล่าวคือ อุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์สูงสุดลดลงเมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดเจลต่อสมบัติรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการเกิดเจลจาก 50 ชั่วโมงเป็น 120 ชั่วโมงเกิดการรีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิสูงกว่าซึ่งน่าจะเกิดจากการที่ใช้เวลาในการเกิดเจลนานขึ้นทำให้การจัดโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากขึ้นจึงทำให้เกิดการรีดิวซ์ได้ยากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสให้ผลตรงข้ามกล่าวคือ อุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจลจาก 50 ชั่วโมงสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมงทั้งนี้น่าจะเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมงมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงจึงทำให้แสดงสมบัติรีดิวซ์ได้ดีกว่า

จากผลการทดสอบสมบัติรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้แสดงดังในรูปที่ 4.11 - 4.14 สามารถสรุปอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม แคลไซน์ที่ 500 และ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.7



รูปที่ 4.13 H_2 - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2-ZrO_2 ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.14 H_2 - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2-ZrO_2 ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.6 อุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง

อัตราส่วนโมล ระหว่าง Ce:Zr	อุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดิวซ์ (องศาเซลเซียส)			
	อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)			
	500		900	
	ที่อุณหภูมิต่ำ	ที่อุณหภูมิสูง	ที่อุณหภูมิต่ำ	ที่อุณหภูมิสูง
100 : 0	514	801	-	827
75 : 25	507	790	-	819
50 : 50	530	762	-	786
25 : 75	-	642	-	663
0 : 100	-	-	-	-

หมายเหตุ - หมายถึง ไม่เกิดการรีดิวซ์ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง

อัตราส่วนโมล ระหว่าง Ce:Zr	อุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดิวซ์ (องศาเซลเซียส)			
	อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)			
	500		900	
	ที่อุณหภูมิต่ำ	ที่อุณหภูมิสูง	ที่อุณหภูมิต่ำ	ที่อุณหภูมิสูง
100 : 0	507	805	-	821
75 : 25	511	793	-	804
50 : 50	535	770	-	772
25 : 75	-	654	-	691
0 : 100	-	-	-	-

หมายเหตุ - หมายถึง ไม่เกิดการรีดิวซ์ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา

จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซล-เจลนี้ ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมด้วยวิธีอื่น [24]

4.1.4.2 TPR โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์

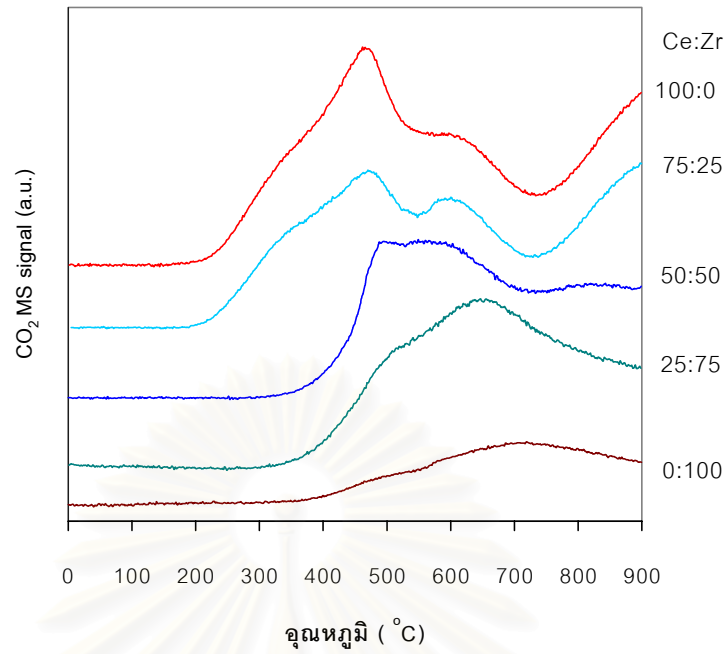
การนำเทคนิค TPR โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้ามาทดสอบอีกครั้งแทนแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเป็นการยืนยันสมบัติรีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และช่วยอธิบายผลของ H₂-TPR เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าแก๊สไฮโดรเจนจึงทำให้สามารถเห็นการรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นชัดเจนกว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจน [20,43,44] รูป TPR profile โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์แสดงดังรูปที่ 4.15 - 4.18

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบ TPR profile ที่ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับ TPR profile ที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์พบว่าอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์และลักษณะของ profile ต่างกันขึ้นกับชนิดของแก๊สรีดิวซ์ ซึ่งโดยปกติ TPR profile ที่ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะไม่สามารถกลับลงสู่เส้น base line ได้เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาของ Boudouard ที่อุณหภูมิสูง [43] แสดงดังสมการที่ 4.1

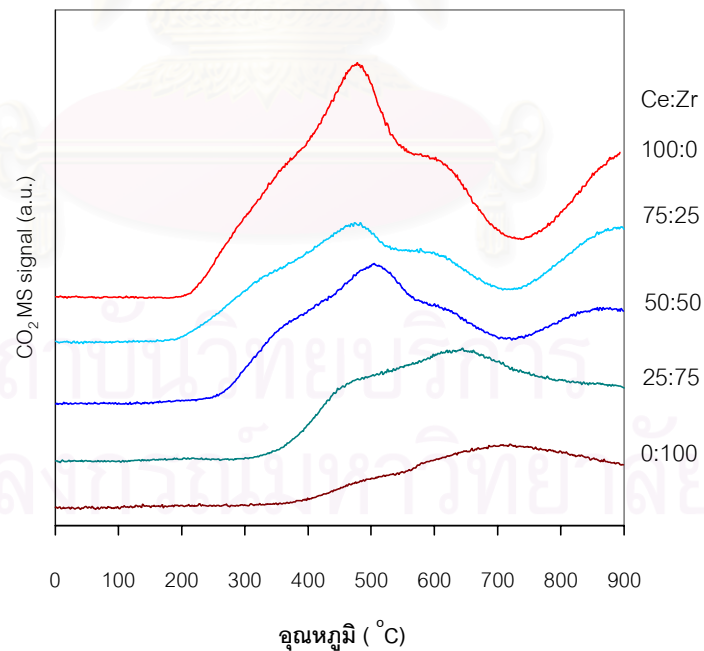


จาก TPR profile ที่ใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียแสดงผลเช่นเดียวกับ TPR profile ที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์กล่าวคือ ซีเรียที่เคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสสามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมและเซอร์โคเนียแต่เมื่อเคลือบที่ 900 องศาเซลเซียสสมบัติรีดอกซ์ของซีเรียสูญเสียไปในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมยังคงแสดงสมบัติรีดอกซ์ได้เช่นเดิม

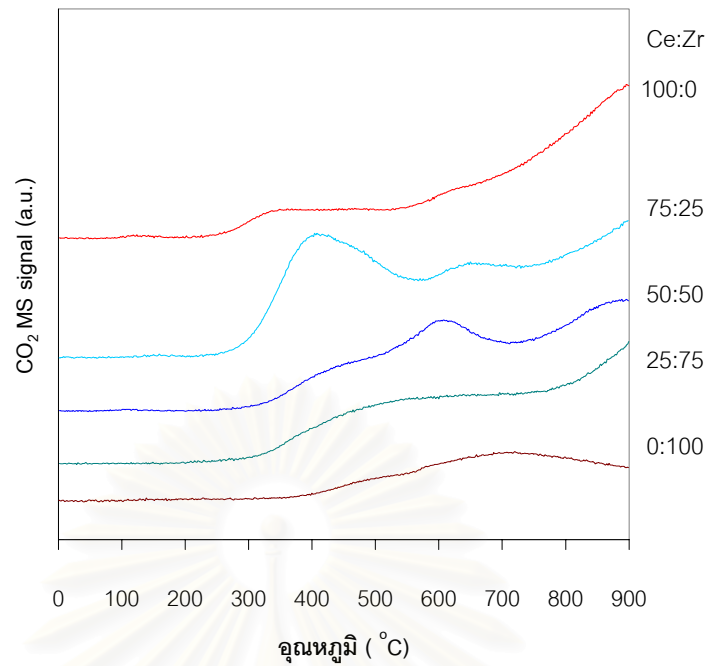
จากผลการศึกษาสมบัติรีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซล-เจลในงานวิจัยนี้พบว่าอัตราส่วนระหว่างซีเรียต่อเซอร์โคเนียที่เหมาะสมสามารถให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำสุด คือ 75 : 25 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ cubic ดังที่แสดงไว้แล้วในหัวข้อ 4.1 แสดงให้เห็นว่าการจัดโครงสร้างแบบ cubic สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าโครงสร้างแบบ tetragonal



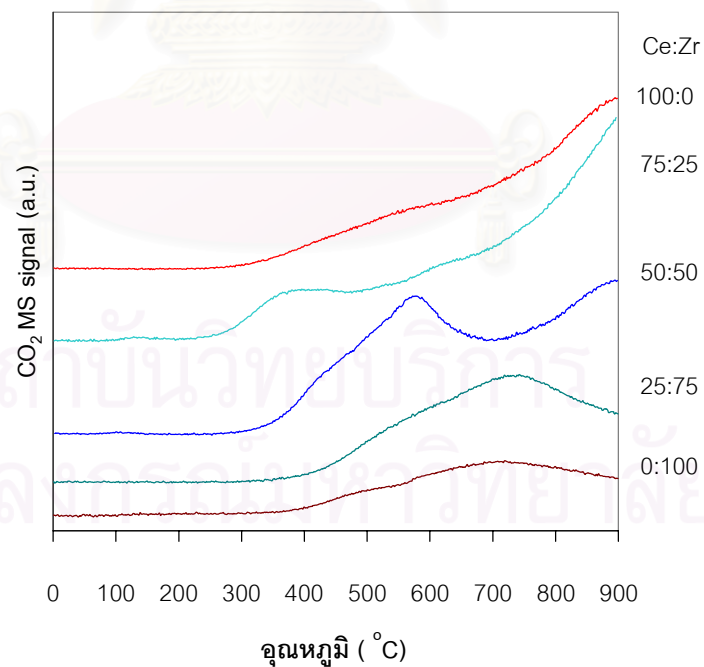
รูปที่ 4.15 CO - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.16 CO - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 CO - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.18 CO - TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส

4.2 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สมีเทน

จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้โดยวิธีโซล-เจลนำมาทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้กับปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ภาวะเชื้อเพลิงเจือจางโดยวัด Light-off temperature ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สมีเทนที่อุณหภูมิต่างๆโดยใช้อัตราการป้อนแก๊สคงที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สมีเทนเท่ากับ 50 ที่อุณหภูมิต่ำสุดจะแสดงกัมมันตภาพสูงสุด [48,50,58]

จากรูปที่ 4.19 - 4.22 แสดง Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจลที่ภาวะและอัตราส่วนโมลระหว่างซีเรียต่อเซอร์โคเนียต่างๆกัน ค่าอุณหภูมิ Light-off ที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนร้อยละ 50 (T_{50}) แสดงดังตารางที่ 4.8 และ 4.9

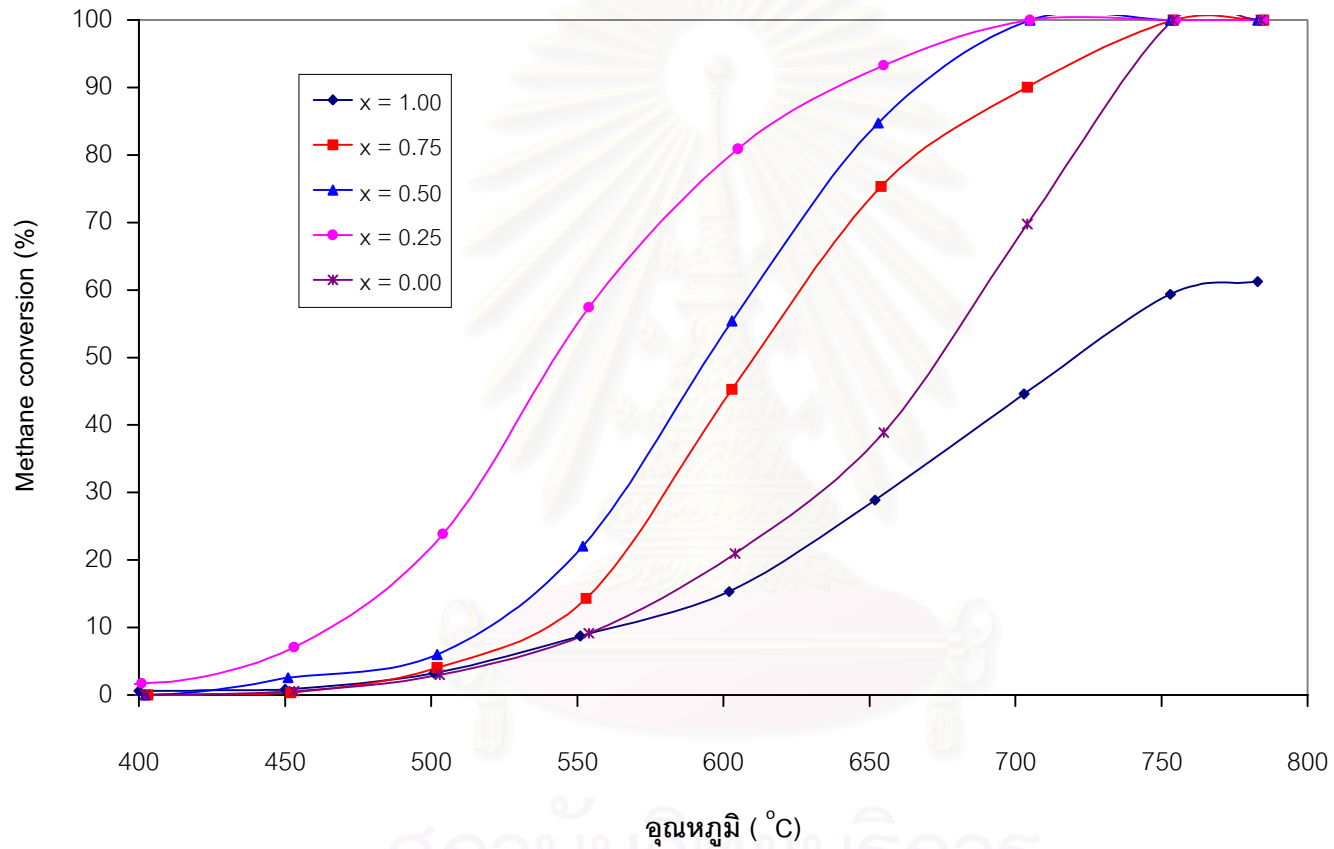
ตารางที่ 4.8 ค่าอุณหภูมิ Light-off ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	อุณหภูมิ Light-off (องศาเซลเซียส)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	675	544	595	618	719
900	718	626	646	628	>800

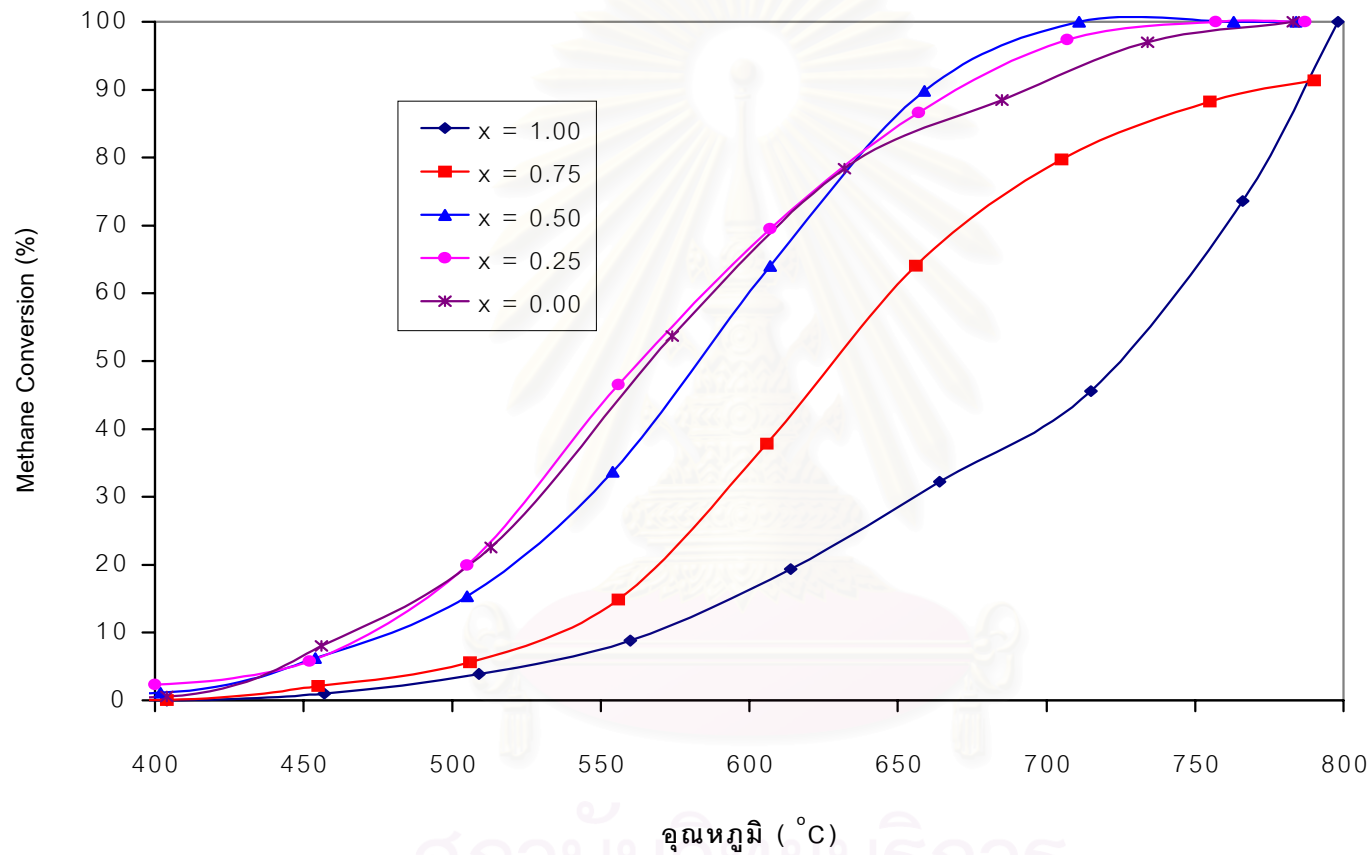
ตารางที่ 4.9 ค่าอุณหภูมิ Light-off ของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	อุณหภูมิ Light-off (องศาเซลเซียส)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	567	562	584	628	726
900	726	750	725	748	758

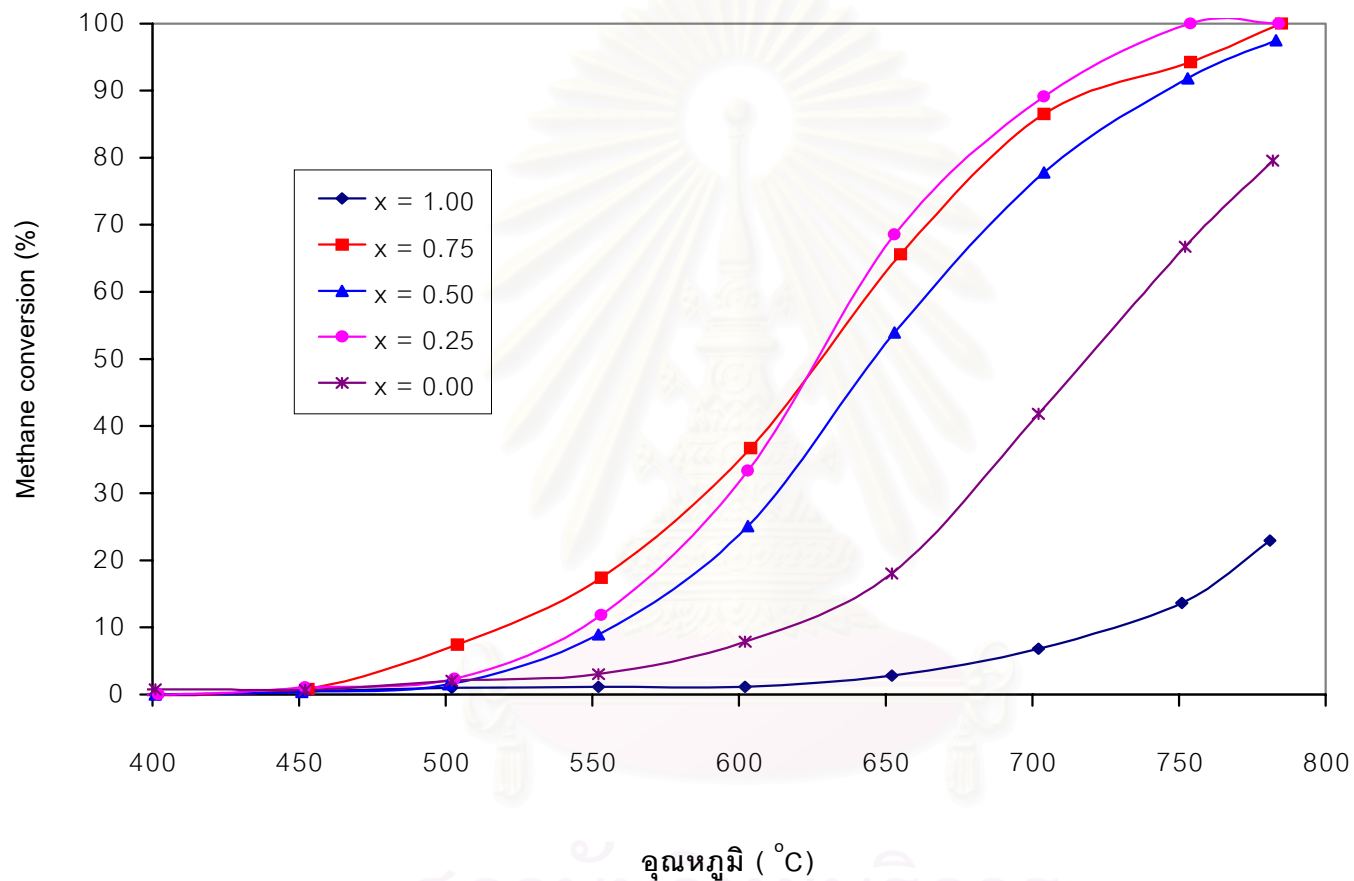
เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนโมลระหว่างซีเรียต่อเซอร์โคเนียต่างๆกันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียมีกัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียหรือเซอร์โคเนียอย่างเดียว จากผลการทดลองแนวโน้มที่ได้คือกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ



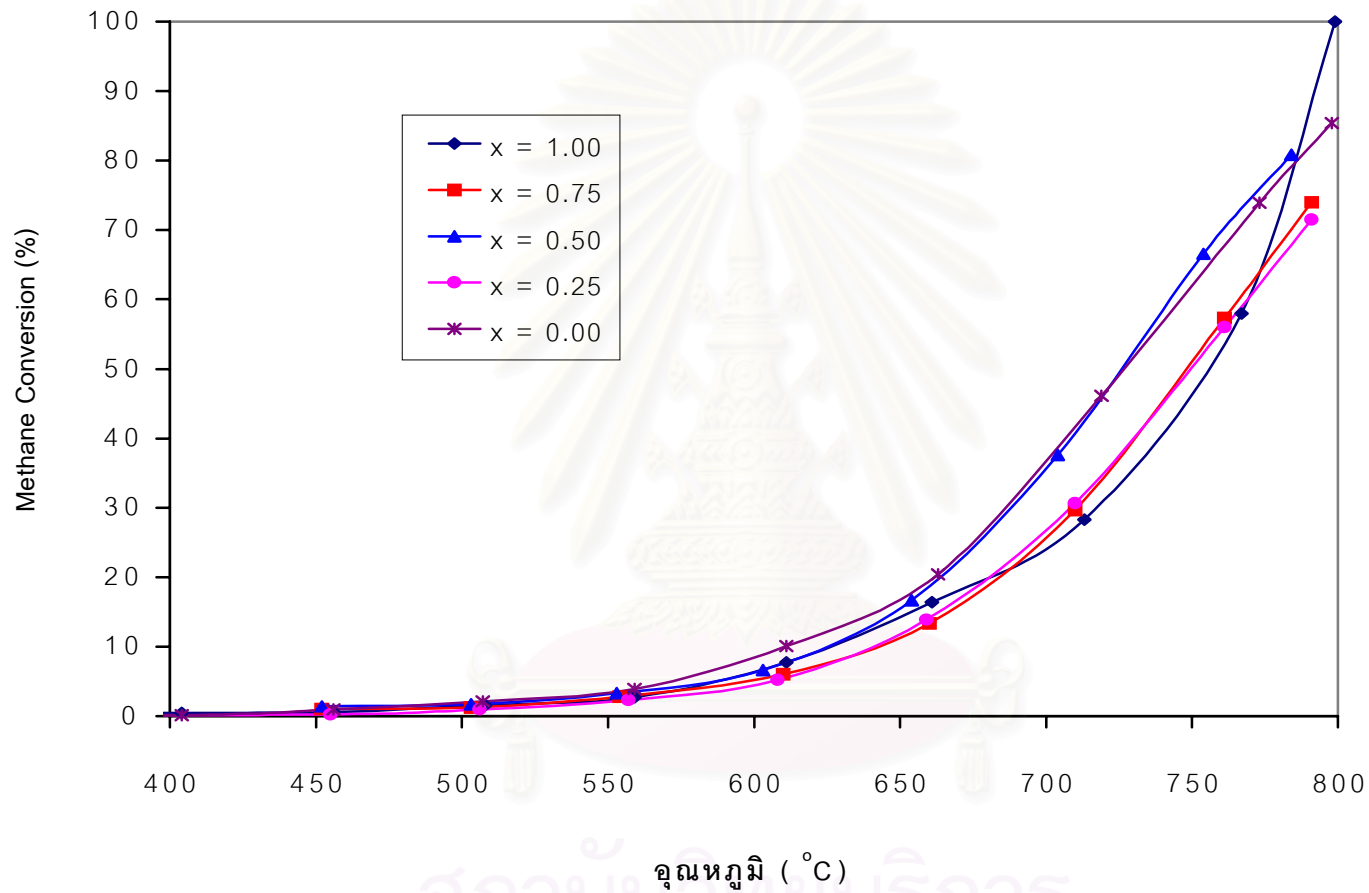
รูปที่ 4.19 Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส แก๊สป้อนประกอบด้วย แก๊สมีเทนร้อยละ 2 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 21 เจือจางด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.20 Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส แก๊สป้อนประกอบด้วย แก๊สมีเทนร้อยละ 2 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 21 เจือจางด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.21 Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส แก๊สป้อนประกอบด้วย แก๊สมีเทนร้อยละ 2 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 21 เจือจางด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.22 Light off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส แก๊สป้อนประกอบด้วย แก๊สมีเทนร้อยละ 2 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 21 เจือจางด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่ออนาที

ออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ สูงกว่า $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ และ $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ ตามลำดับ ทั้งนี้ให้ผลสอดคล้องกับผลของการศึกษาสมบัติรีดออกซ์ด้วย TPR กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ และ $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ ตามลำดับ

เวลาที่ใช้ในการเกิดเจลมีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน จากการทดลองเมื่อเปรียบเทียบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงกับ 120 ชั่วโมงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงให้กัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมง สามารถอธิบายได้จากสมบัติรีดออกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยผล TPR ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงสามารถเกิดการรีดิวซ์ของออกซิเจนของทั้งพื้นผิวและมวลรวมได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 120 ชั่วโมงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงแสดงกัมมันตภาพที่สูงกว่า

นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์มีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสแสดงกัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งนอกจากจะสามารถอธิบายผลที่เกิดขึ้นจากการสูญเสียพื้นที่ผิวเนื่องจากอุณหภูมิสูงและยังสามารถอธิบายผลได้จากผลของ TPR ได้อีกด้วย

จากผลการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส แสดงกัมมันตภาพสูงสุด ดังนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้เพื่อนำไปศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

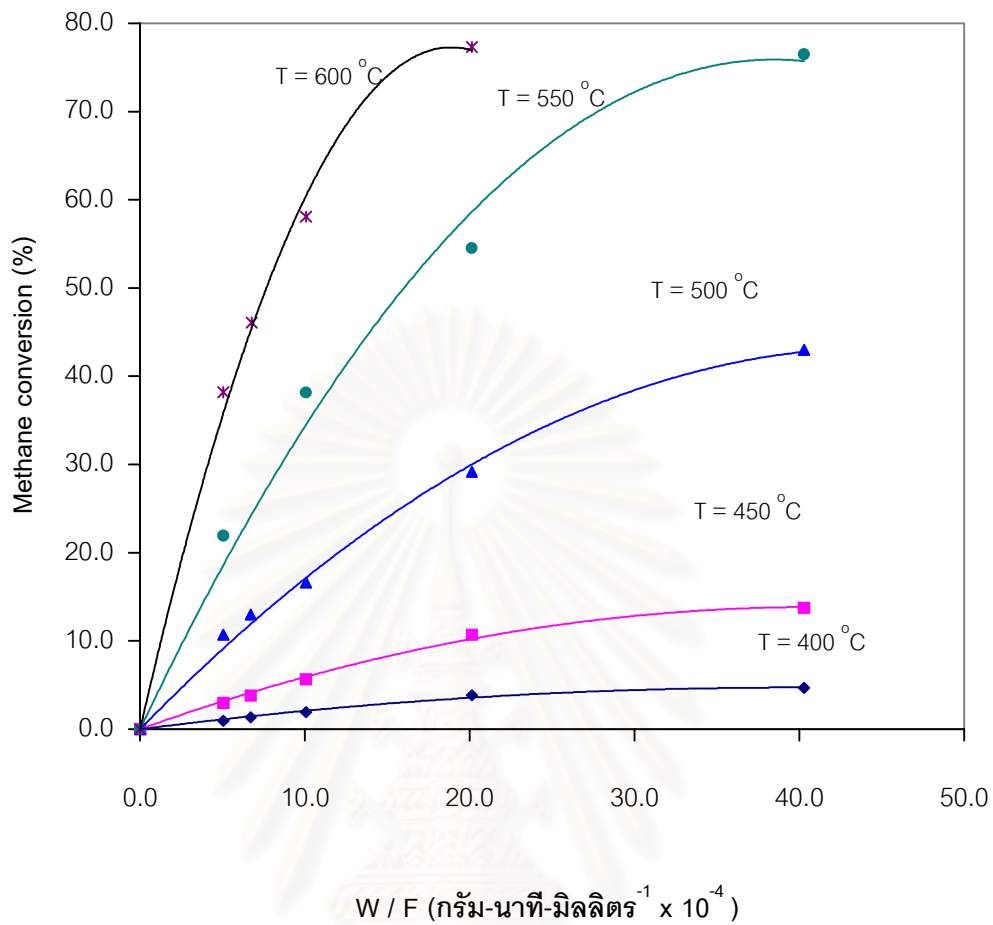
เมื่อทำการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะและทดสอบกับมันตาภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซล-เจลจนได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้มาศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 400 - 600 องศาเซลเซียสที่ภาวะเชื้อเพลิงเจือจางโดยปรับค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สมีเทนระหว่างร้อยละ 0.5 - 2.0 ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนระหว่างร้อยละ 5.0 - 21.0 โดยใช้ฮีเลียมเจือจางที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ในขั้นตอนของการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ต้องหาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อน (W/F ratio) ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ intrinsic reaction kinetic rate โดยไม่มีผลของการถ่ายเทมวลเข้ามาเกี่ยวข้อง โดยอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการป้อนที่เหมาะสมพิจารณาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนในช่วงที่มีความสัมพันธ์แบบเส้นตรง [53]

ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนที่ได้จากการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.23 เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนที่เหมาะสมโดยแสดงความสัมพันธ์แบบเส้นตรงคือ 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.05 กรัมและอัตราการไหลรวมของแก๊ส 200 มิลลิลิตรต่อนาที่เพื่อหาข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จากสมการ

$$-r_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} X}{W} \quad (3.4)$$

โดย $-r_{CH_4}$ = อัตราการลดลงของมีเทน (โมล วินาที⁻¹ กรัม⁻¹)
 $F_{CH_4,0}$ = อัตราการไหลของมีเทนเริ่มต้น (โมล วินาที⁻¹)
 X = การเปลี่ยนของมีเทน
 W = น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (กรัม)

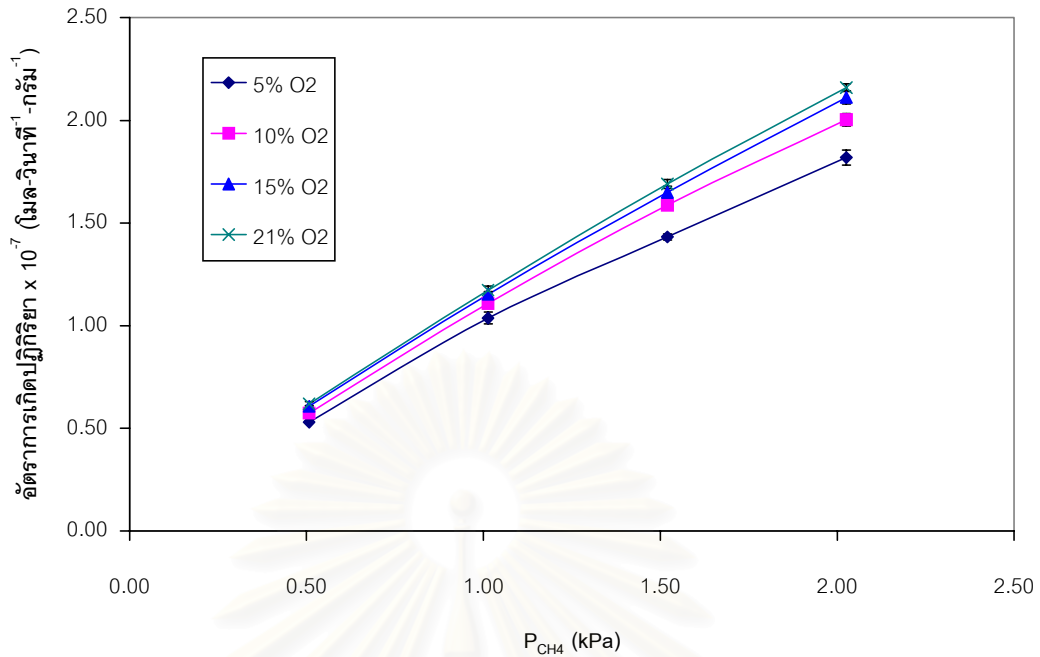


รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนที่อุณหภูมิระหว่าง 400– 600 องศาเซลเซียส แก๊สป้อนประกอบด้วยแก๊สมีเทนร้อยละ 2 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 21 เจือจางด้วยแก๊สฮีเลียม

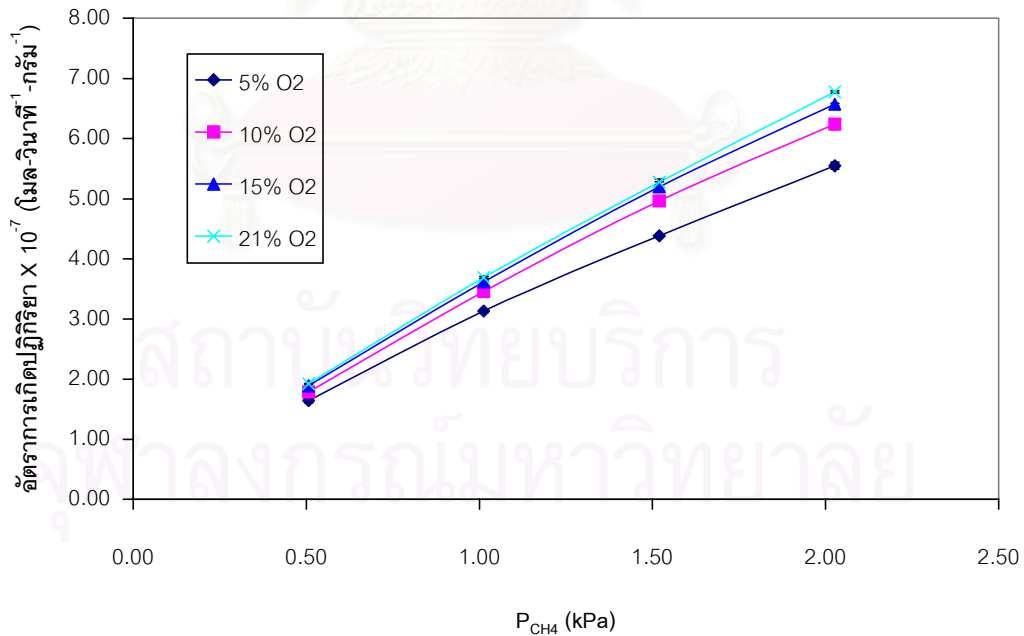
ข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเฉล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ โดยความเข้มข้นของแก๊สมีเทนอยู่ระหว่างร้อยละ 0.5-2.0 และความเข้มข้นร้อยละ 5.0-21.0 สำหรับของแก๊สออกซิเจนและใช้แก๊สฮีเลียมเจือจาง อัตราการไหลรวม 200 มิลลิตรต่อนาที ณ อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 400 - 600 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 4.10 และแสดงความสัมพันธ์เป็นกราฟในรูปที่ 4.24 - 4.33

ตารางที่ 4.10 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส W/F ratio เท่ากับ 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ ณ อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 400 - 600 องศาเซลเซียส

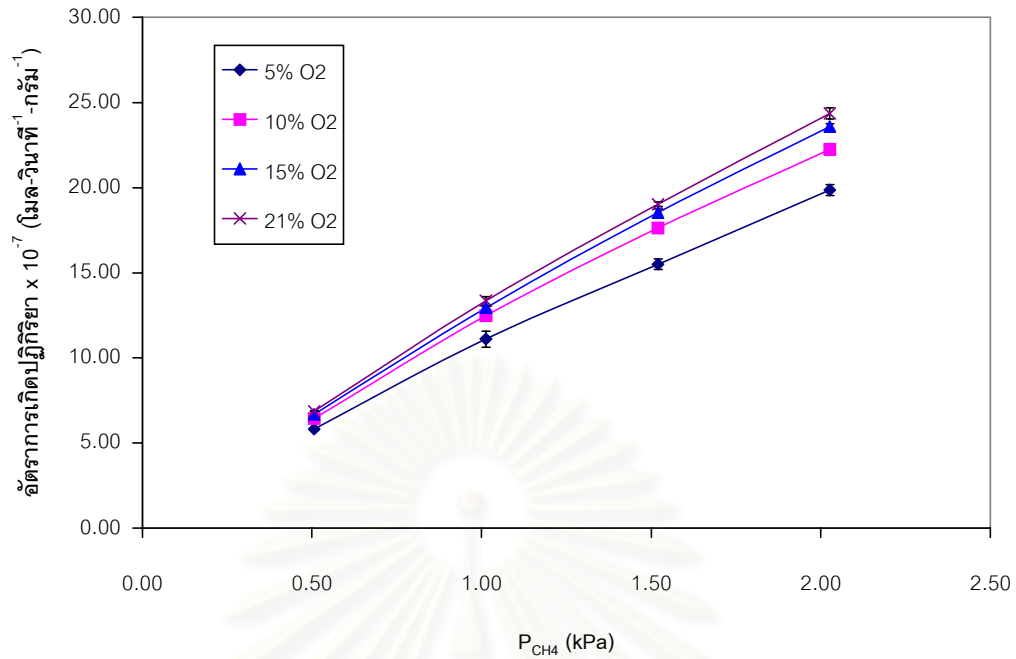
$P_{\text{CH}_4,0}$ (kPa)	$P_{\text{O}_2,0}$ (kPa)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา $\times 10^{-7}$ (โมล-วินาที ⁻¹ -กรัม ⁻¹)				
		อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
		400	450	500	550	600
0.51	5.07	0.53	1.64	5.82	15.27	22.44
1.01	5.07	1.04	3.13	11.10	29.00	42.66
1.52	5.07	1.43	4.38	15.50	41.85	60.39
2.03	5.07	1.82	5.55	19.85	52.04	76.21
0.51	10.13	0.57	1.79	6.45	17.00	25.44
1.01	10.13	1.11	3.46	12.47	32.83	48.53
1.52	10.13	1.59	4.97	17.63	46.38	69.18
2.03	10.13	2.00	6.24	22.24	59.22	88.14
0.51	15.20	0.61	1.89	6.69	18.32	26.68
1.01	15.20	1.15	3.62	12.94	35.20	51.83
1.52	15.20	1.65	5.20	18.54	50.39	74.28
2.03	15.20	2.11	6.57	23.59	63.90	94.20
0.51	21.28	0.62	1.92	6.86	18.71	27.88
1.01	21.28	1.17	3.69	13.35	36.43	53.34
1.52	21.28	1.69	5.28	19.02	51.14	76.29
2.03	21.28	2.16	6.78	24.36	65.49	97.31



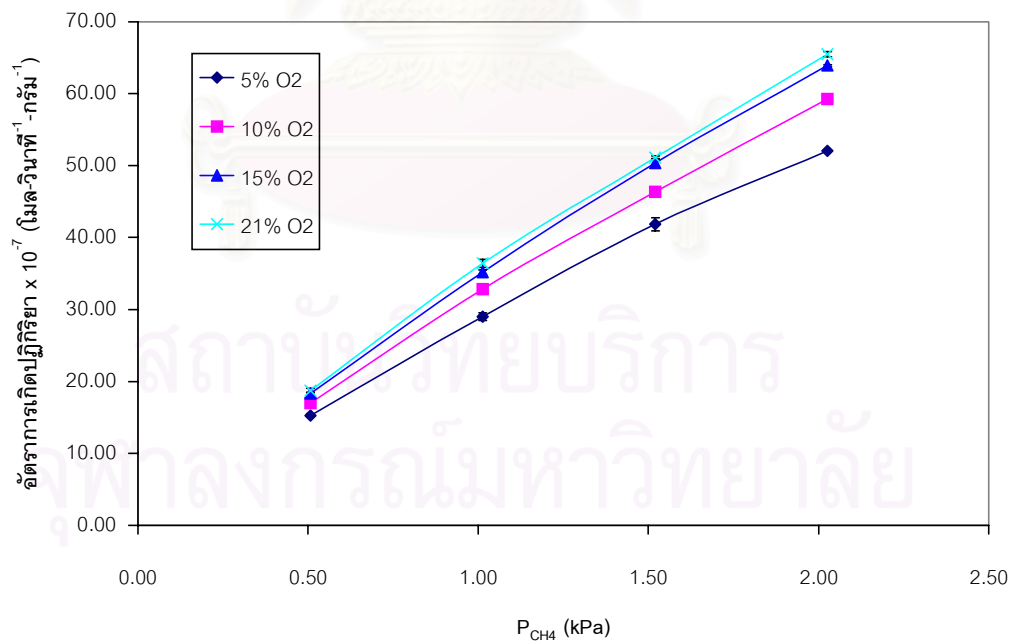
รูปที่ 4.24 อัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)



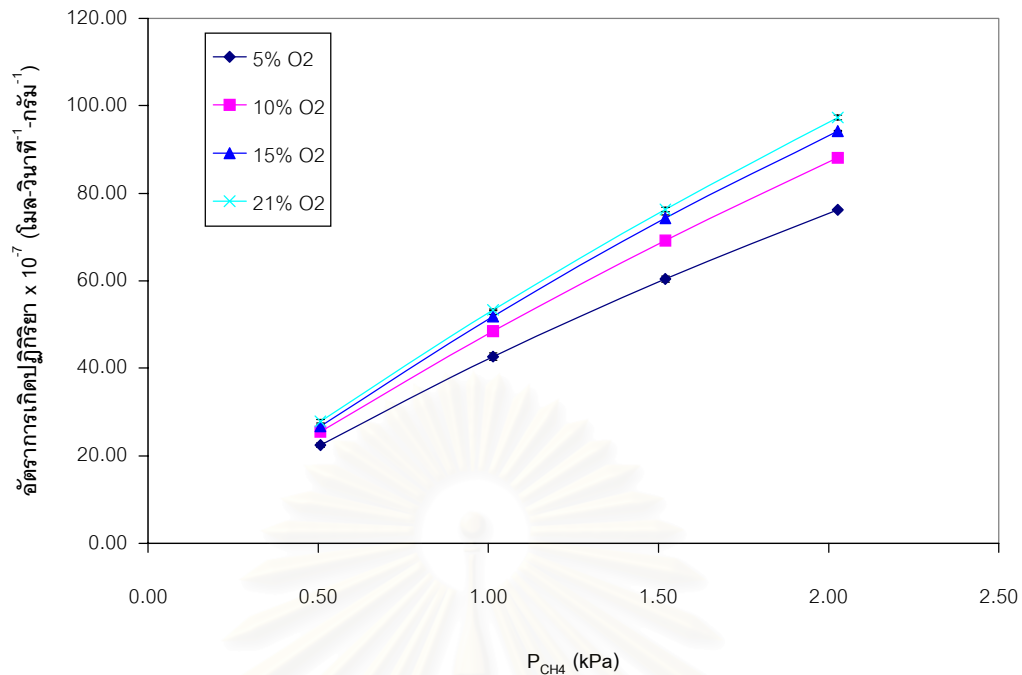
รูปที่ 4.25 อัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)



รูปที่ 4.26 อัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)

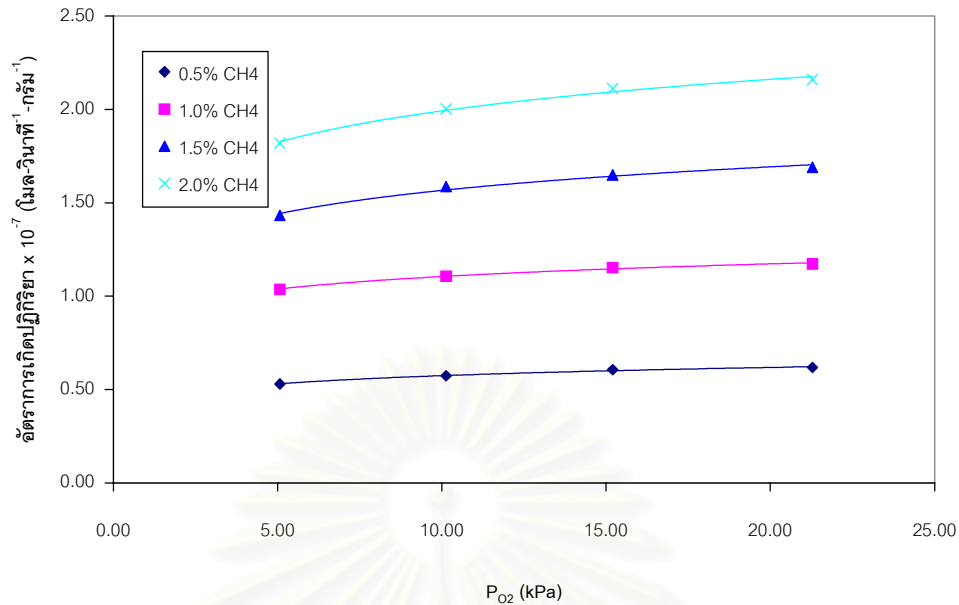


รูปที่ 4.27 อัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)

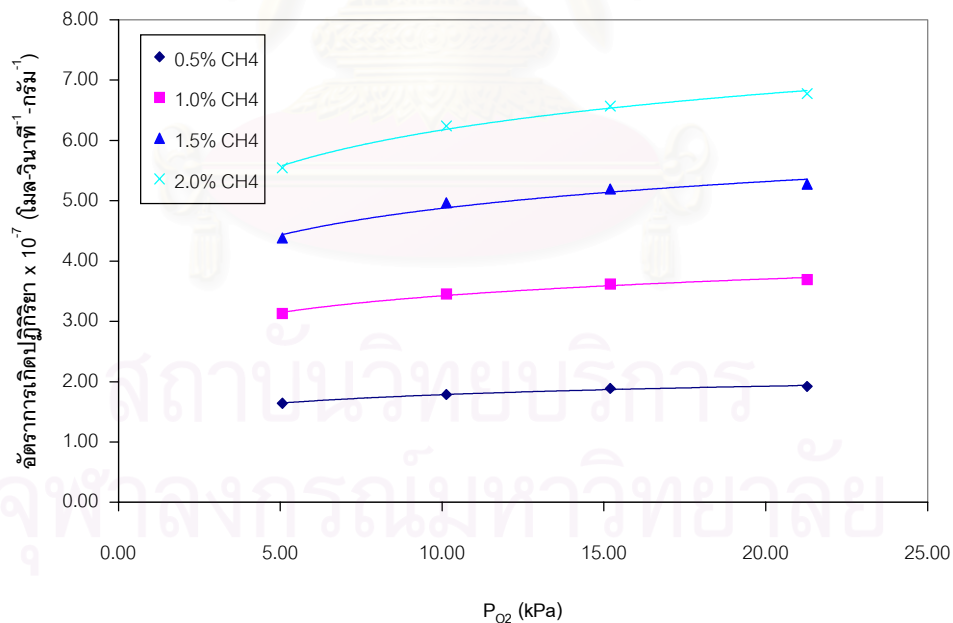


รูปที่ 4.28 อัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นออกซิเจนคงที่ ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)

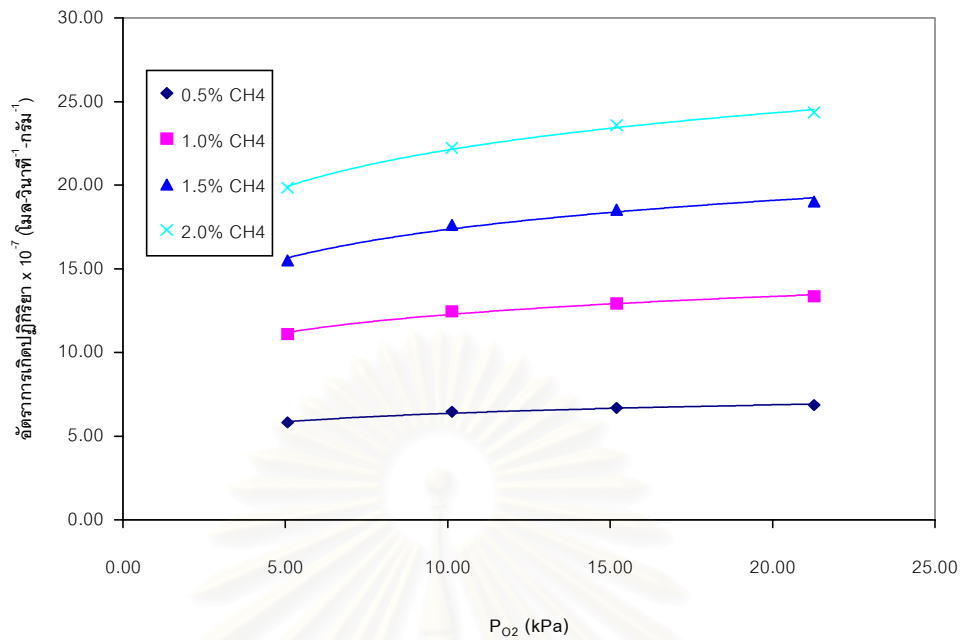
จากรูปที่ 4.24 – 4.28 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นของมีเทนโดยความเข้มข้นของออกซิเจนคงที่ที่อุณหภูมิระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส และรูปที่ 4.29 – 4.33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นของออกซิเจนโดยความเข้มข้นของมีเทนคงที่ที่อุณหภูมิระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส เห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของมีเทนเพิ่มขึ้นอัตราการผลิตปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในขณะที่เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนเพิ่มขึ้นพบว่าอัตราการผลิตปฏิกิริยาคงที่ แสดงให้เห็นว่าอัตราการผลิตปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสขึ้นกับความเข้มข้นของมีเทนและไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจนซึ่งให้ผลตรงกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบน ตัวเร่งปฏิกิริยา perovskite [4], และบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 [60] นอกจากผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นแล้วอุณหภูมิมีผลต่อปฏิกิริยาเช่นกัน กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการผลิตปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.34



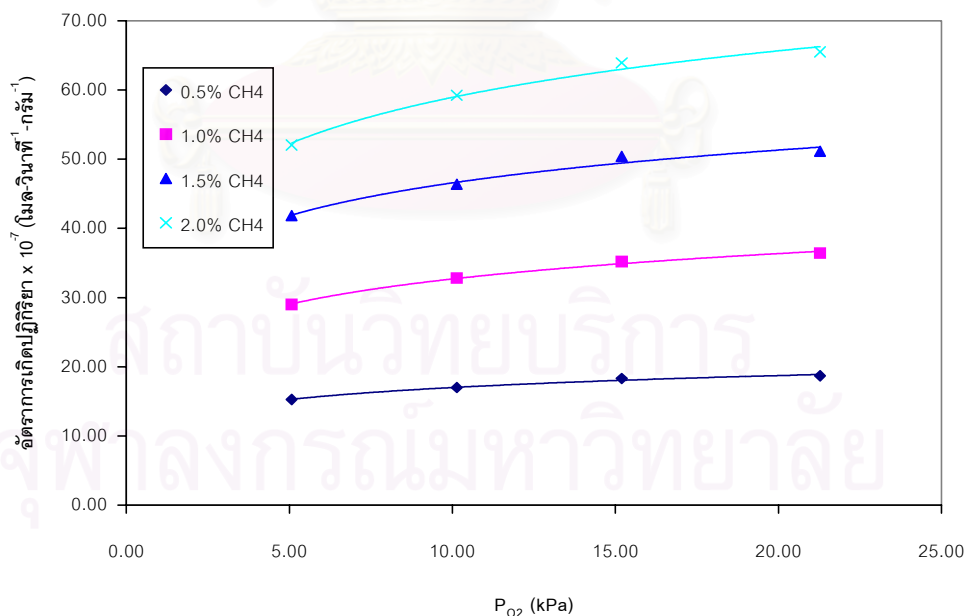
รูปที่ 4.29 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทนคงที่ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)



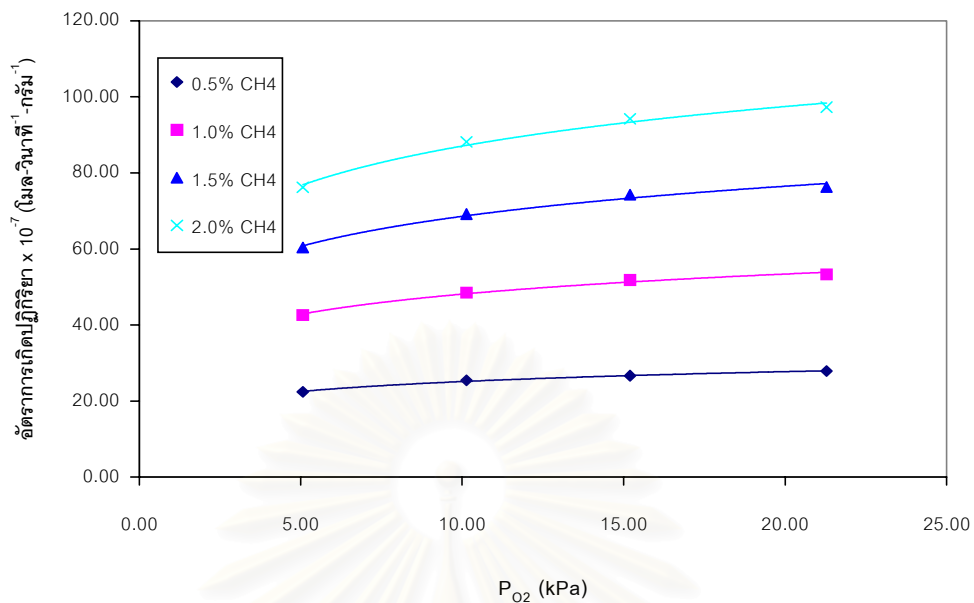
รูปที่ 4.30 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทนคงที่ ณ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)



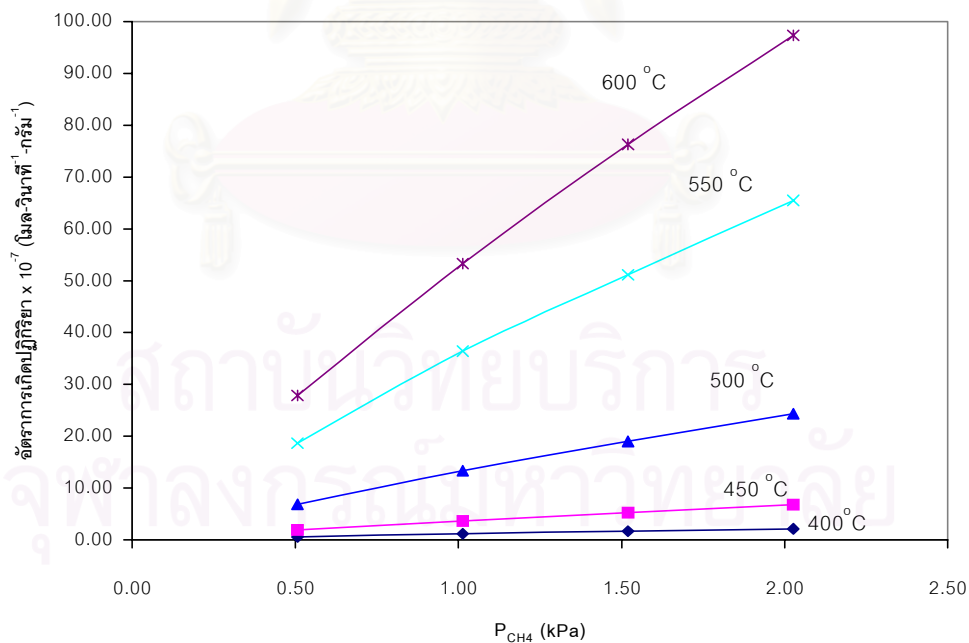
รูปที่ 4.31 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทนคงที่ ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร $^{-1}$)



รูปที่ 4.32 อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทนคงที่ ณ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร $^{-1}$)



รูปที่ 4.33 อัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนที่ความเข้มข้นมีเทนคงที่ ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)



รูปที่ 4.34 อัตราการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจนร้อยละ 21 คงที่ ณ อุณหภูมิระหว่าง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส (W/F ratio = 2.5×10^{-4} กรัม-นาที่-มิลลิลิตร⁻¹)

จากข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.10 นำมาหาอันดับของปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส และสมการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ power law model ดังนี้

4.3.1 Power Law Model

สำหรับ Power Law Model สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนสามารถแสดงได้ดังนี้ คือ

$$-r_{CH_4} = kP_{CH_4}^a P_{O_2}^b \quad (4.2)$$

โดยที่	$-r_{CH_4}$	คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน (โมล-วินาที ⁻¹ -กรัม ⁻¹)
	k	คือ ค่าคงที่อัตราเร็ว (โมล-วินาที ^{-(1-(a+b))} -กรัม ⁻¹ -กิโกลาสคาล ^{-(1-(a+b))})
	P_{CH_4}	คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทน (กิโกลาสคาล)
	P_{O_2}	คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของออกซิเจน (กิโกลาสคาล)
	a	คือ อันดับปฏิกิริยาของมีเทน
	b	คือ อันดับปฏิกิริยาของออกซิเจน

จากสมการที่ (4.2) จัดให้อยู่ในรูปเส้นตรงจะได้ดังสมการที่ (4.3) จากนั้นใช้ multi-linear regression จากโปรแกรม Microsoft Excel 97 Version 8.0 ทำนายค่าพารามิเตอร์ต่างๆในสมการที่ (4.3)

$$\ln(-r_{CH_4}) = \ln(k) + a \ln(P_{CH_4}) + b \ln(P_{O_2}) \quad (4.3)$$

ค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ทำนายได้แสดงดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก

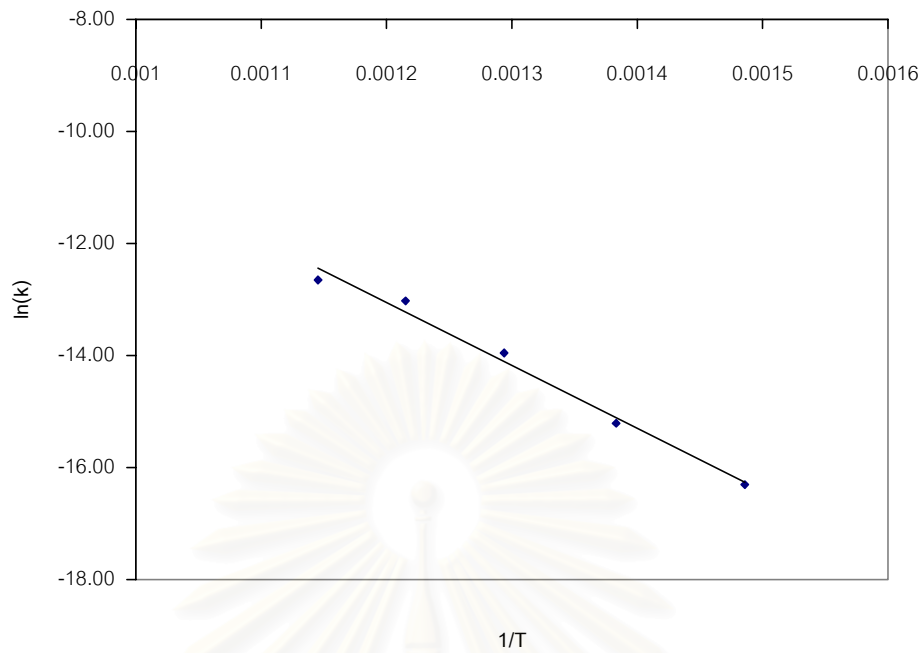
Power Law Model

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อันดับปฏิกิริยา ของมีเทน (a)	อันดับปฏิกิริยา ของออกซิเจน (b)	ค่าคงที่อัตราเร็ว (k) × 10 ⁻⁷	R ²
400	0.90	0.11	0.83	0.99
450	0.90	0.12	2.47	0.99
500	0.90	0.13	8.69	0.99
550	0.90	0.15	22.07	0.99
600	0.90	0.15	31.99	0.99

หมายเหตุ หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว คือ (โมล-วินาที^{-(1-(a+b))}-กรัม⁻¹-กิโลปาสกาล^{-(1-(a+b))})

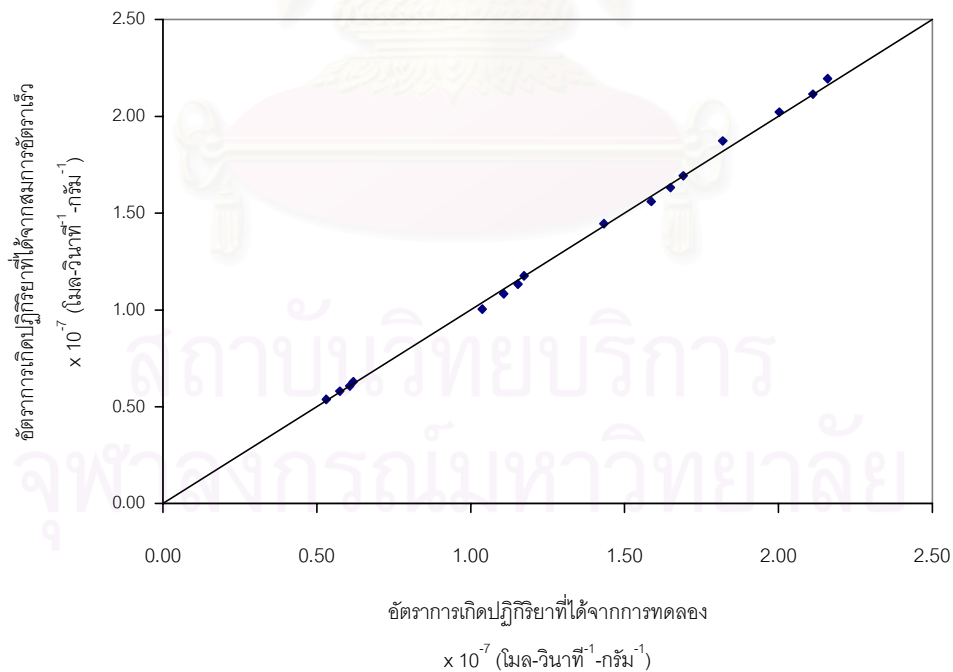
จากค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่แสดงในตารางที่ 4.11 พบว่าอันดับปฏิกิริยาของมีเทนโดยค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของมีเทนมีค่าอยู่ระหว่าง 0.51 ถึง 2.03 กิโลปาสกาลมีค่าเท่ากับ 0.9 (≅ 1) และอันดับปฏิกิริยาของออกซิเจนมีค่าเท่ากับ 0.1 (≅ 0) แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียขึ้นกับความเข้มข้นของมีเทนแต่ความเข้มข้นของออกซิเจนไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา [4] ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาซึ่งหาได้จาก Arrhenius Plot ดังแสดงในรูปที่ 4.35 มีค่าเท่ากับ 22.4 กิโลแคลอรีต่อโมล และค่าแฟคเตอร์ความถี่มีค่าเท่ากับ 1.56 โมล-วินาที^{-(1-(a+b))}-กรัม⁻¹-กิโลปาสกาล^{-(1-(a+b))}

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากสมการอัตราเร็ว Power Law Model พบว่าสมการอัตราเร็วจาก Power Law Model สามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 4.36 ถึง 4.40 อย่างไรก็ตามแม้ว่าสมการอัตราเร็วจาก Power Law Model สามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองก็ตามแต่ไม่สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงนำ Surface Reaction Kinetic Model มาใช้ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

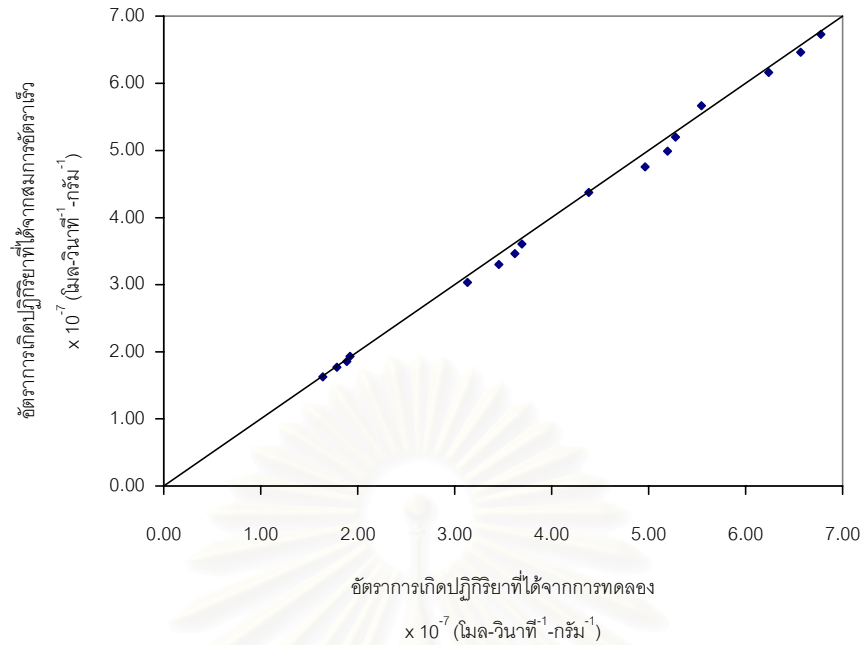


รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k)$ กับ $1/T$ (Arrhenius Plot) ที่คำนวณจากสมการอัตราเร็ว

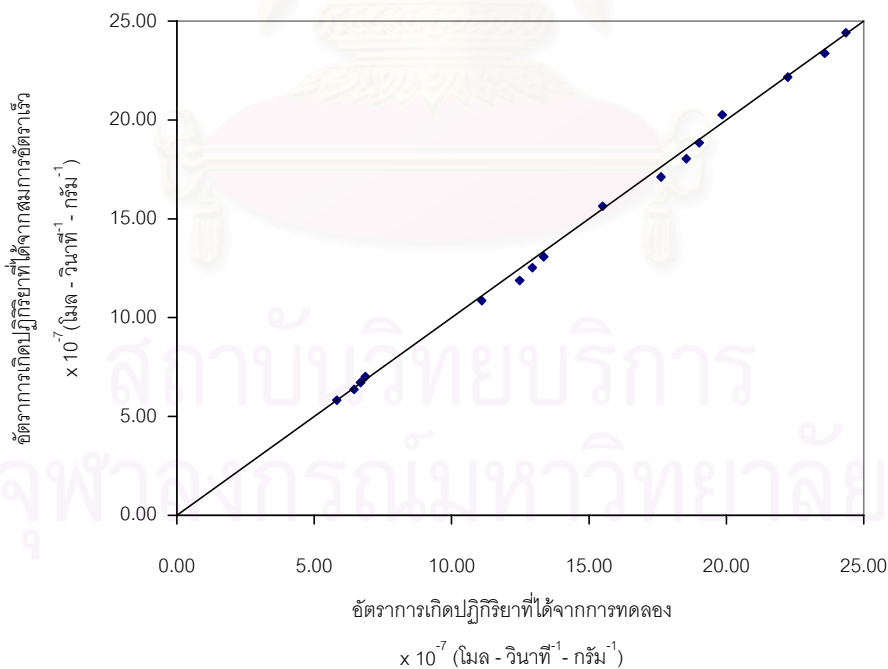
Power Law Model



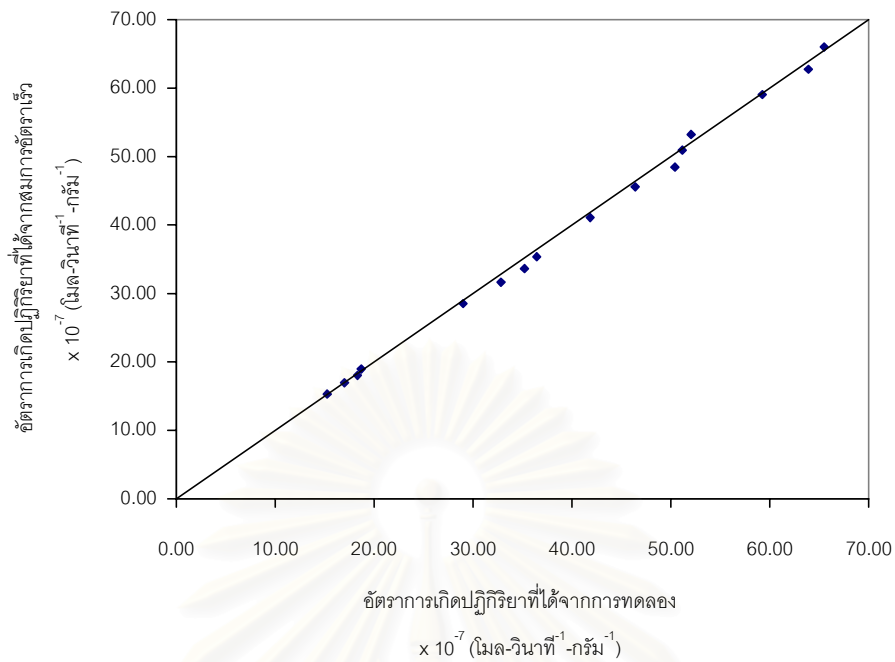
รูปที่ 4.36 อัตราการผลิตปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการผลิตปฏิกิริยาคำนวณจากสมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



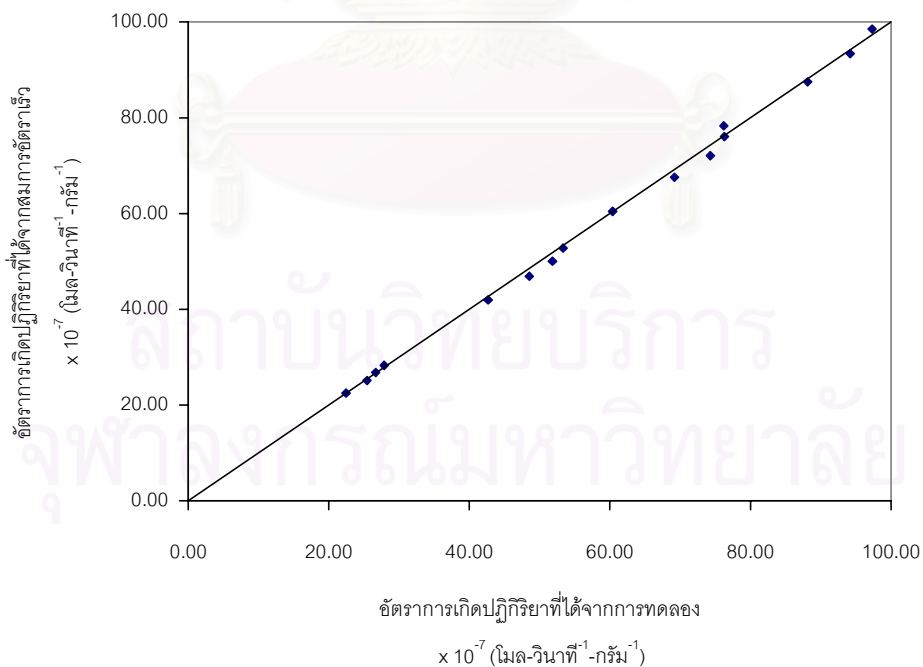
รูปที่ 4.37 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณจากสมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.38 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณจากสมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.39 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณจากสมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส



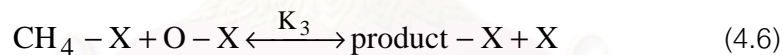
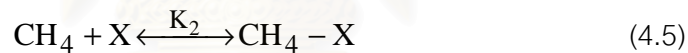
รูปที่ 4.40 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณจากสมการอัตราเร็ว Power Law Model ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

4.3.2 Surface Reaction Kinetic Models [55]

ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิถีพื้นผิวมีความซับซ้อนเนื่องจากมีการดูดซับและปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นสมการอัตราเร็วที่ได้จาก Surface Reaction Kinetic Model จึงสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าสมการอัตราเร็วที่ได้จาก Power Law Model ในงานวิจัยนี้ Surface Reaction Model ที่นำมาใช้ ได้แก่ (การอนุพัทธ์สมการอัตราเร็วที่ได้จาก surface reaction kinetic model ต่างๆ แสดงไว้ในภาคผนวก)

4.3.2.1 Langmuir-Hinshelwood Model (dissociative adsorption oxygen)

สำหรับโมเดลนี้ สมมติฐานของกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนเริ่มจากออกซิเจนเกิดการแตกตัวขณะเกิดการดูดซับในขณะที่มีเทนเกิดการดูดซับบน active site โดยไม่แตกตัวและการคายของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (4.4) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.8) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + K_2 P_{\text{CH}_4})} \quad (4.8)$$

ถ้าสมการ (4.5) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.9) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2})} \quad (4.9)$$

ถ้าสมการ (4.6) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.10) ดังนี้

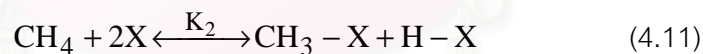
$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{CH}_4})^2} \quad (4.10)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.5)

4.3.2.2 Langmuir-Hinshelwood Model (dissociative adsorption oxygen and methane)

สำหรับโมเดลนี้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนสมมติให้ทั้งออกซิเจนและมีเทนเกิดการดูดซับบน active site โดยมีการแตกตัวและการคายของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (4.4) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.13) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2})} \quad (4.13)$$

ถ้าสมการ (4.11) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.14) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2})^2} \quad (4.14)$$

ถ้าสมการ (4.12) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.15) ดังนี้

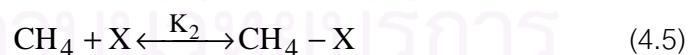
$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + 2K_2 P_{\text{CH}_4}^{1/2})^2} \quad (4.15)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.11)

4.3.2.3 Langmuir-Hinshelwood Model (non-dissociative adsorption oxygen and methane)

สำหรับโมเดลนี้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนสมมติให้ทั้งออกซิเจนและมีเทนเกิดการดูดซับบน active site โดยไม่มีการแตกตัวและการคายของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (4.16) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.18) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{(1 + K_2 P_{\text{CH}_4})} \quad (4.18)$$

ถ้าสมการ (4.5) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.19) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2})} \quad (4.19)$$

ถ้าสมการ (4.17) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.20) ดังนี้

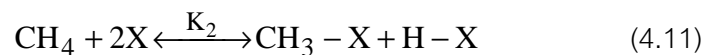
$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2} + K_2 P_{\text{CH}_4})^2} \quad (4.20)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.16)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.5)

4.3.2.4 Langmuir-Hinshelwood Models (non-dissociative adsorption oxygen, dissociative adsorption methane)

สำหรับโมเดลนี้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนสมมติให้ออกซิเจนเกิดการดูดซับบน active site โดยไม่มีการแตกตัวในขณะที่มีเทนเกิดการดูดซับบน active site โดยมีการแตกตัวและการคายของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (4.16) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.22) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{(1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2})} \quad (4.22)$$

ถ้าสมการ (4.11) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.23) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2})^2} \quad (4.23)$$

ถ้าสมการ (4.21) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.24) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2} + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2})^2} \quad (4.24)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.16)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.11)

4.3.2.5 Eley-Rideal Models (dissociative adsorption oxygen and only oxygen chemisorbs)

สำหรับโมเดลนี้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนสมมติให้เฉพาะออกซิเจนเกิดการดูดซับบน active site โดยมีการแตกตัวแต่มีเทนไม่เกิดการดูดซับบน active site และทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกดูดซับโดยตรงและการคายของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (4.25) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการผลิตปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.26) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2})^2} \quad (4.26)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3.2.6 Eley-Rideal Models (non-dissociative adsorption oxygen and only oxygen chemisorbs)

สำหรับโมเดลนี้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนสมมติให้เฉพาะออกซิเจนเกิดการดูดซับบน active site โดยไม่มีการแตกตัวแต่มีเทนไม่เกิดการดูดซับบน active site และทำปฏิกิริยาโดยตรงกับออกซิเจนที่ถูกดูดซับและการคายตัวผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (4.27) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.28) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^2}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2})^2} \quad (4.28)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.16)

จากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จาก Surface Reaction Kinetic Model ต่างๆ รวม 6 โมเดล สามารถแสดงสรุปได้ดังตารางที่ 4.12 จากนั้นจัดให้อยู่ในรูปเส้นตรง แล้วใช้ multi-linear regression จากโปรแกรม Microsoft Excel 97 Version 8.0 ทำนายค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ในสมการอัตราเร็วดังกล่าว ค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ทำนายได้แสดงดังตารางที่ 4.13 ถึง 4.17

ตารางที่ 4.12 สรุปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จาก Surface Reaction Kinetic Models ต่างๆ

โมเดล	กลไกการเกิดปฏิกิริยา	สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา	linearised
4.3.2.1	$\frac{1}{2}O_2 + X \xrightleftharpoons{K_1} O - X$ $CH_4 + X \xrightleftharpoons{K_2} CH_4 - X$ $CH_4 - X + O - X \xrightleftharpoons{K_3} \text{product} - X + X$ $\text{product} - X \xrightarrow{k_4} \text{product} + X$	$-r_{CH_4} = \frac{k_1 P_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_2 P_{CH_4})} \text{ หรือ}$ $-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2})} \text{ หรือ}$ $-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4})^2}$	$\frac{1}{k_1} + \frac{K_2 P_{CH_4}}{k_1} = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{-r_{CH_4}} \quad (4.3.2.1-1)$ $\frac{1}{k_2} + \frac{K_1 P_{O_2}^{1/2}}{k_2} = \frac{P_{CH_4}}{-r_{CH_4}} \quad (4.3.2.1-2)$ $\frac{1}{\sqrt{k_3 K_1 K_2}} + \frac{K_1 P_{O_2}^{1/2}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2}} + \frac{K_2 P_{CH_4}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2}} = \frac{P_{O_2}^{1/4} P_{CH_4}^{1/2}}{-r_{CH_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.1-3)$
4.3.2.2	$\frac{1}{2}O_2 + X \xrightleftharpoons{K_1} O - X$ $CH_4 + 2X \xrightleftharpoons{K_2} CH_3 - X + H - X$ $CH_3 - X + O - X \xrightleftharpoons{K_3} \text{product} - X + X$ $\text{product} - X \xrightarrow{k_4} \text{product} + X$	$-r_{CH_4} = \frac{k_1 P_{O_2}^{1/2}}{(1 + 2K_2^{1/2} P_{CH_4}^{1/2})} \text{ หรือ}$ $-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2})^2} \text{ หรือ}$ $-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2^{1/2} P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + 2K_2 P_{CH_4}^{1/2})^2}$	$\frac{1}{k_1} + \frac{2K_2^{1/2} P_{CH_4}^{1/2}}{k_1} = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{-r_{CH_4}} \quad (4.3.2.2-1)$ $\frac{1}{\sqrt{k_2}} + \frac{K_1 P_{O_2}^{1/2}}{\sqrt{k_2}} = \frac{P_{CH_4}^{1/2}}{-r_{CH_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.2-2)$ $\frac{1}{\sqrt{k_3 K_1 K_2^{1/2}}} + \frac{K_1 P_{O_2}^{1/2}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2^{1/2}}} + \frac{2K_2^{1/2} P_{CH_4}^{1/2}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2^{1/2}}} = \frac{P_{O_2}^{1/4} P_{CH_4}^{1/4}}{-r_{CH_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.2-2)$
4.3.2.3	$O_2 + X \xrightleftharpoons{K_1} O_2 - X$ $CH_4 + X \xrightleftharpoons{K_2} CH_4 - X$ $CH_4 - X + O_2 - X \xrightleftharpoons{K_3} \text{product} - X + X$ $\text{product} - X \xrightarrow{k_4} \text{product} + X$	$-r_{CH_4} = \frac{k_1 P_{O_2}}{(1 + K_2 P_{CH_4})} \text{ หรือ}$ $-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2})} \text{ หรือ}$ $-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2} + K_2 P_{CH_4})^2}$	$\frac{1}{k_1} + \frac{K_2 P_{CH_4}}{k_1} = \frac{P_{O_2}}{-r_{CH_4}} \quad (4.3.2.3-1)$ $\frac{1}{k_2} + \frac{K_1 P_{O_2}}{k_2} = \frac{P_{CH_4}}{-r_{CH_4}} \quad (4.3.2.3-2)$ $\frac{1}{\sqrt{k_3 K_1 K_2}} + \frac{K_1 P_{O_2}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2}} + \frac{K_2 P_{CH_4}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2}} = \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}^{1/2}}{-r_{CH_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.3-3)$

ตารางที่ 4.12 (ต่อ) สรุปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จาก Surface Reaction Kinetic Models ต่างๆ

โมเดล	กลไกการเกิดปฏิกิริยา	สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา	linearised
4.3.2.4	$\text{O}_2 + \text{X} \xrightleftharpoons{K_1} \text{O}_2 - \text{X}$ $\text{CH}_4 + 2\text{X} \xrightleftharpoons{K_2} \text{CH}_3 - \text{X} + \text{H} - \text{X}$ $\text{CH}_3 - \text{X} + \text{O}_2 - \text{X} \xrightleftharpoons{K_3} \text{product} - \text{X} + \text{X}$ $\text{product} - \text{X} \xrightarrow{k_4} \text{product} + \text{X}$	$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{(1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2})} \text{ หรือ } \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2})^2} \text{ หรือ } \frac{k_3 K_1 K_2^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2} + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2})^2}$	$\frac{1}{k_1} + \frac{2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{k_1} = \frac{P_{\text{O}_2}}{-r_{\text{CH}_4}} \quad (4.3.2.4-1)$ $\frac{1}{\sqrt{k_2}} + \frac{K_1 P_{\text{O}_2}}{\sqrt{k_2}} = \frac{P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{-r_{\text{CH}_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.4-2)$ $\frac{1}{\sqrt{k_3 K_1 K_2^{1/2}}} + \frac{K_1 P_{\text{O}_2}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2^{1/2}}} + \frac{2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{\sqrt{k_3 K_1 K_2^{1/2}}} = \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/4}}{-r_{\text{CH}_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.4-3)$
4.3.2.5	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{X} \xrightleftharpoons{K_1} \text{O} - \text{X}$ $\text{CH}_4 + 2\text{O} - \text{X} \xrightleftharpoons{K_2} \text{product} - \text{X} + \text{X}$ $\text{product} - \text{X} \xrightarrow{k_3} \text{product} + \text{X}$	$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2})^2}$	$\frac{1}{\sqrt{k_2 K_1^2}} + \frac{K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{\sqrt{k_2 K_1^2}} = \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{-r_{\text{CH}_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.5)$
4.3.2.6	$\text{O}_2 + \text{X} \xrightleftharpoons{K_1} \text{O}_2 - \text{X}$ $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 - \text{X} \xrightleftharpoons{K_2} \text{product} - \text{X} + \text{X}$ $\text{product} - \text{X} \xrightarrow{k_3} \text{product} + \text{X}$	$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^2}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2})^2}$	$\frac{1}{\sqrt{k_2 K_1^2}} + \frac{K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{\sqrt{k_2 K_1^2}} = \frac{P_{\text{O}_2} P_{\text{CH}_4}^{1/2}}{-r_{\text{CH}_4}^{1/2}} \quad (4.3.2.6)$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.13 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

Model	k_1	$k_2 \times 10^{-6}$	$k_3 \times 10^{-5}$	K_1	K_2	R^2	Standard Error
4.3.2.1-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.1-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.1-3	-	-	0.57	0.22	0.09	0.99	49.23
4.3.2.2-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.2-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.2-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.3-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.3-3	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.3-3	-	-	0.51	0.08	0.100	0.99	265.57
4.3.2.4-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.4-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.4-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.5	-	0.13	-	2.59	-	0.99	298.50
4.3.2.6	-	*	-	*	-	*	*

หมายเหตุ หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว (k) ขึ้นกับแต่ละสมการอัตราเร็ว โดยสามารถคำนวณได้จากหน่วยของ อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ โมล-วินาที⁻¹-กรัม⁻¹ และค่าความเข้มข้นมีหน่วยเป็น กิโลปาสคาล * หมายถึง ไม่สามารถหาค่าได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.14 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

Model	k_1	$k_2 \times 10^{-6}$	$k_3 \times 10^{-5}$	K_1	K_2	R^2	Standard Error
4.3.2.1-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.1-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.1-3	-	-	1.86	0.20	0.08	0.99	21.02
4.3.2.2-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.2-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.2-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.3-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.3-3	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.3-3	-	-	1.64	0.08	0.09	0.99	136.41
4.3.2.4-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.4-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.4-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.5	-	0.43	-	2.24	-	0.99	165.28
4.3.2.6	-	*	-	*	-	*	*

หมายเหตุ หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว (k) ขึ้นกับแต่ละสมการอัตราเร็ว โดยสามารถคำนวณได้จากหน่วยของอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ โมล-วินาที⁻¹-กรัม⁻¹ และค่าความเข้มข้นมีหน่วยเป็น กิโลปาสคาล * หมายถึง ไม่สามารถหาค่าได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.15 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

Model	k_1	$k_2 \times 10^{-6}$	$k_3 \times 10^{-5}$	K_1	K_2	R^2	Standard Error
4.3.2.1-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.1-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.1-3	-	-	6.89	0.19	0.08	0.99	12.79
4.3.2.2-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.2-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.2-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.3-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.3-3	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.3-3	-	-	6.01	0.08	0.09	0.99	72.94
4.3.2.4-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.4-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.4-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.5	-	1.56	-	2.09	-	0.99	86.28
4.3.2.6	-	*	-	*	-	*	*

หมายเหตุ หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว (k) ขึ้นกับแต่ละสมการอัตราเร็ว โดยสามารถคำนวณได้จากหน่วยของ อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ โมล-วินาที⁻¹-กรัม⁻¹ และค่าความเข้มข้นมีหน่วยเป็น กิโลปาสคาล * หมายถึง ไม่สามารถหาค่าได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.16 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

Model	k_1	$k_2 \times 10^{-6}$	$k_3 \times 10^{-5}$	K_1	K_2	R^2	Standard Error
4.3.2.1-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.1-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.1-3	-	-	19.16	0.18	0.08	0.99	7.92
4.3.2.2-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.2-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.2-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.3-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.3-3	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.3-3	-	-	15.98	0.07	0.09	0.99	45.45
4.3.2.4-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.4-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.4-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.5	-	4.41	-	1.73	-	0.98	54.95
4.3.2.6	-	*	-	*	-	*	*

หมายเหตุ หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว (k) ขึ้นกับแต่ละสมการอัตราเร็ว โดยสามารถคำนวณได้จากหน่วยของ อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ โมล-วินาที⁻¹-กรัม⁻¹ และค่าความเข้มข้นมีหน่วยเป็น กิโลปาสคาล * หมายถึง ไม่สามารถหาค่าได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.17 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ทำนายจาก Surface Reaction Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

Model	k_1	$k_2 \times 10^{-6}$	$k_3 \times 10^{-5}$	K_1	K_2	R^2	Standard Error
4.3.2.1-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.1-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.1-3	-	-	29.12	0.17	0.07	0.99	4.30
4.3.2.2-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.2-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.2-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.3-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.3-3	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.3-3	-	-	24.12	0.07	0.09	0.99	34.92
4.3.2.4-1	*	-	-	-	*	*	*
4.3.2.4-2	-	*	-	*	-	*	*
4.3.2.4-3	-	-	*	*	*	*	*
4.3.2.5	-	6.60	-	1.65	-	0.98	43.56
4.3.2.6	-	*	-	*	-	*	*

หมายเหตุ หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว (k) ขึ้นกับแต่ละสมการอัตราเร็ว โดยสามารถคำนวณได้จากหน่วยของ อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ โมล-วินาที⁻¹-กรัม⁻¹ และค่าความเข้มข้นมีหน่วยเป็น กิโลปาสคาล * หมายถึง ไม่สามารถหาค่าได้

สำหรับ multi-linear regression ความสัมพันธ์ของ y ที่แปรตาม x ในกรณี x มี k ตัว เป็นแบบเส้นตรง รูปแบบของความสัมพันธ์ คือ

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i \quad (4.29)$$

เมื่อได้ค่าพารามิเตอร์ต่างๆจากสมการความสัมพันธ์ข้างต้นแล้ว เพื่อวิเคราะห์ ความคลาดเคลื่อนของสมการ multi-linear regression ของแต่ละโมเดลและพิจารณาเลือกสมการ

ที่เหมาะสมต่อการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สอดคล้องกับข้อมูลการทดลอง การวิเคราะห์ทางสถิติที่นำมาใช้ได้แก่

ความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (standard errors) ซึ่งเป็นดัชนีที่ใช้วัดการกระจายของค่า y รอบเส้นถดถอย สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{standard error} = \sqrt{\frac{S_r}{n - m}} \quad (4.30)$$

โดยที่ S_r (sum of squares of residual) = $\sum (y_i - y)^2$
 n = จำนวนข้อมูล
 $m = k + 1$

ดังนั้นโมเดลที่เหมาะสมต่อการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาควรมีค่า standard error ต่ำ

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination, R^2) คือดัชนีที่ใช้บ่งชี้ความแปรปรวนที่เกิดขึ้นในตัวแปรตามที่สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของ multi-linear regression สามารถคำนวณได้จาก

$$R^2 = \frac{S_t - S_r}{S_t} \quad (4.31)$$

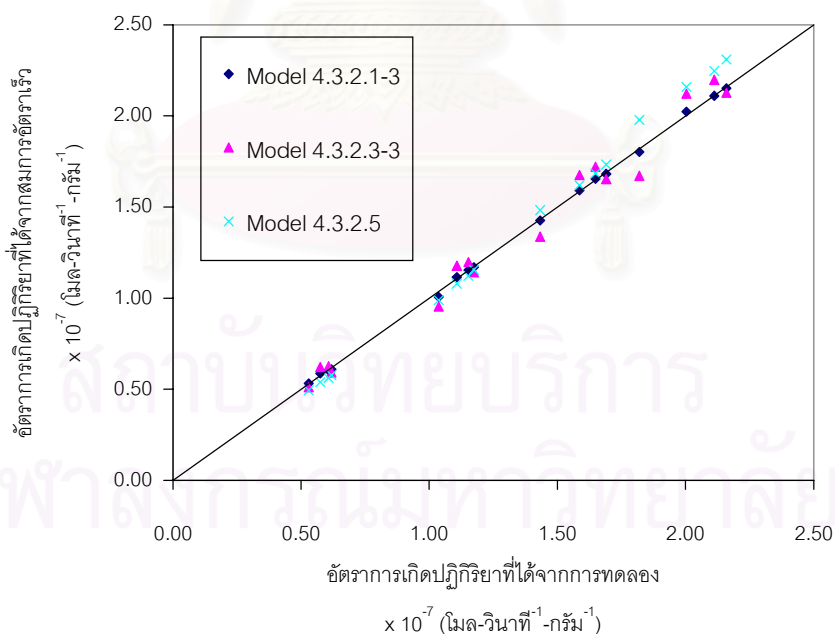
โดยที่ $S_t = \sum (y_i - \bar{y})^2$

ถ้าค่า $S_r = 0$ และค่า $R^2 = 1$ แสดงว่าสมการนั้นสามารถอธิบายความแปรปรวนทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ร้อยละ 100 ตรงกันข้ามหากค่า $S_r = S_t$ และค่า $R^2 = 0$ แสดงว่าสมการนั้นไม่สามารถนำมาใช้อธิบายผลการทดลองได้ ดังนั้นสำหรับโมเดลที่สามารถให้ข้อมูลสอดคล้องกับการทดลองจึงควรมีค่า R^2 ใกล้เคียง 1 [70]

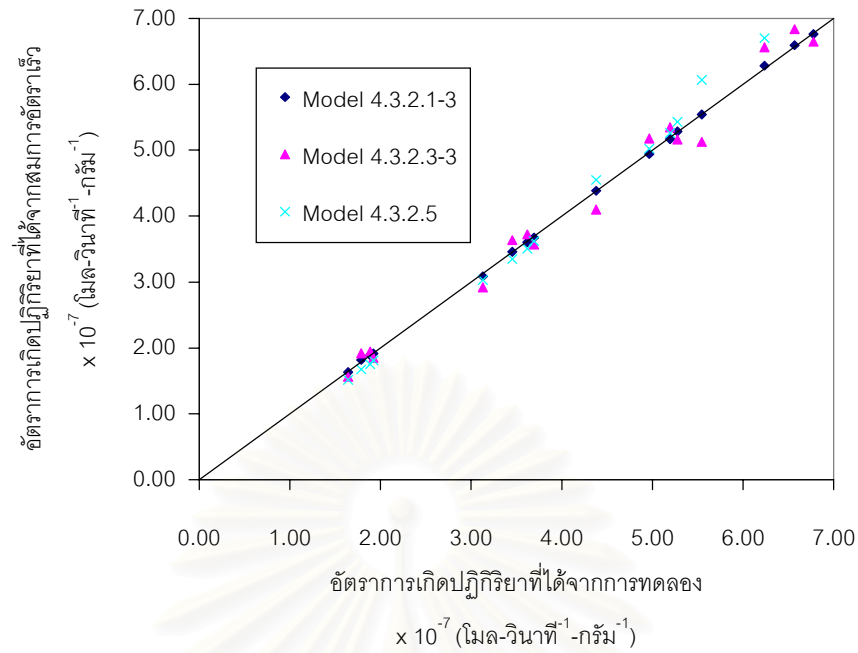
จากค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่แสดงในตารางที่ 4.13 ถึง 4.17 พบว่าสมการอัตราเร็วที่ได้จากการกำหนดให้การดูดซับสารตั้งต้นเป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วได้แก่ โมเดลที่ 4.3.2.1-1, 4.3.2.1-2, 4.3.2.2-1, 4.3.2.2-2, 4.3.2.3-1, 4.3.2.3-2, 4.3.2.4-1 4.3.2.4-2 และ 4.3.2.6 ไม่สามารถหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆได้เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ของสมการ multi-linear regression มีค่าติดลบ ดังนั้น

จึงไม่สามารถนำมาใช้ทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลสอดคล้องกับผลการทดลองได้ และเมื่อพิจารณาสมการอัตราเร็วที่กำหนดให้ขึ้น surface reaction เป็นชั้นควบคุมอัตราเร็วได้แก่ โมเดลที่ 4.3.2.1-3, 4.3.2.3-3 และ 4.3.2.5 พบว่าสามารถหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อนำมาใช้ทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงนำสมการของโมเดลทั้ง 3 นี้มาพิจารณาหาโมเดลที่เหมาะสมในการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อไป

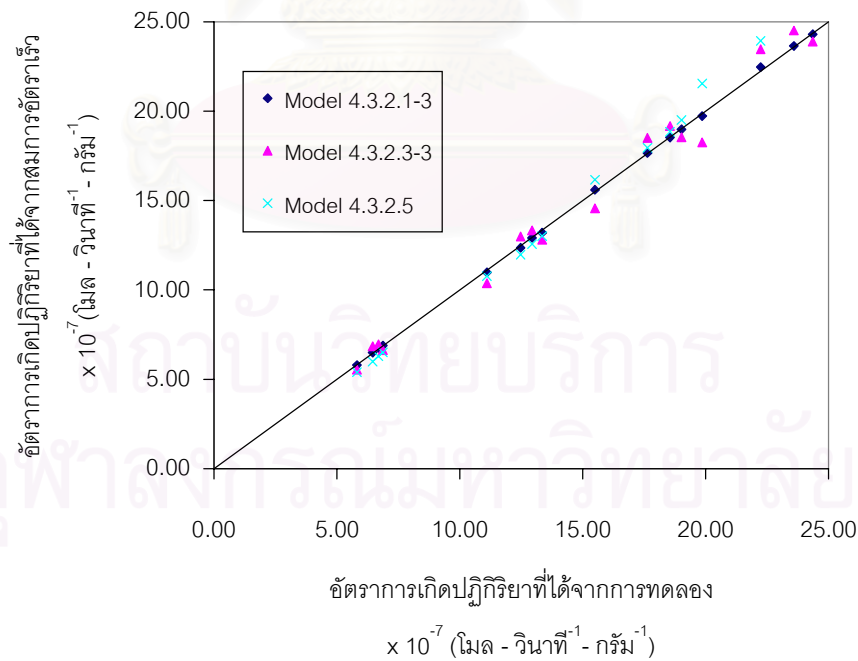
เมื่อพิจารณาค่า R^2 ของสมการจากโมเดลทั้ง 3 โมเดลเห็นได้ว่าแต่ละสมการให้ค่า R^2 ระหว่าง 0.98 - 0.99 แต่เมื่อพิจารณาค่า standard error ของแต่ละสมการเห็นได้ว่าสมการอัตราเร็วที่ได้จาก surface reaction kinetic model 4.3.2.1-3 ให้ค่า standard error ต่ำที่สุด นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ทำนายได้จากสมการอัตราเร็วกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.41 - 4.45 พบว่าสมการอัตราเร็วที่ได้จากโมเดล 4.3.2.1-3 สามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองที่สุด ดังนั้นสมการอัตราเร็วจากโมเดล 4.3.2.1-3 นี้จึงเหมาะสมต่อการนำมาใช้ทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาและอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่ใช้ในงานวิจัยนี้



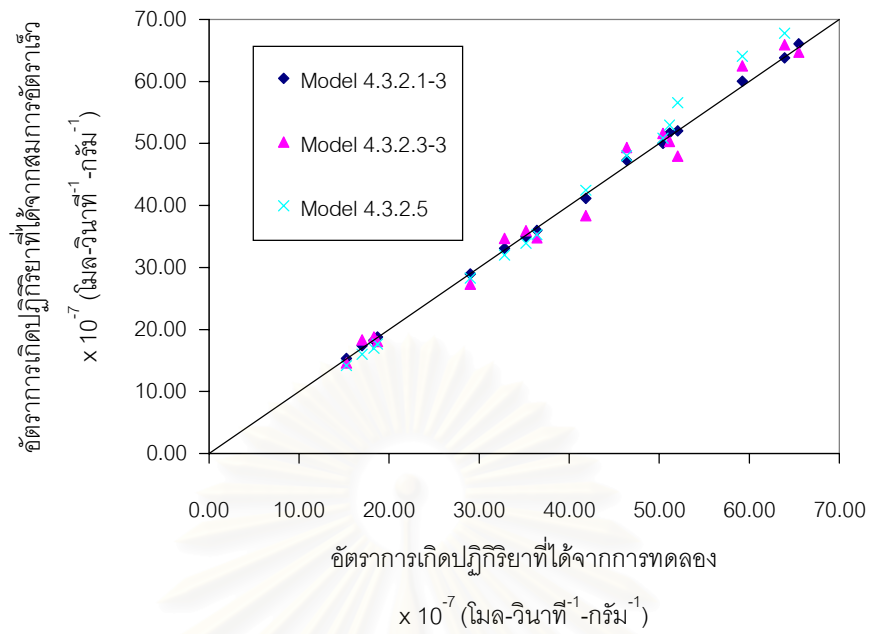
รูปที่ 4.41 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



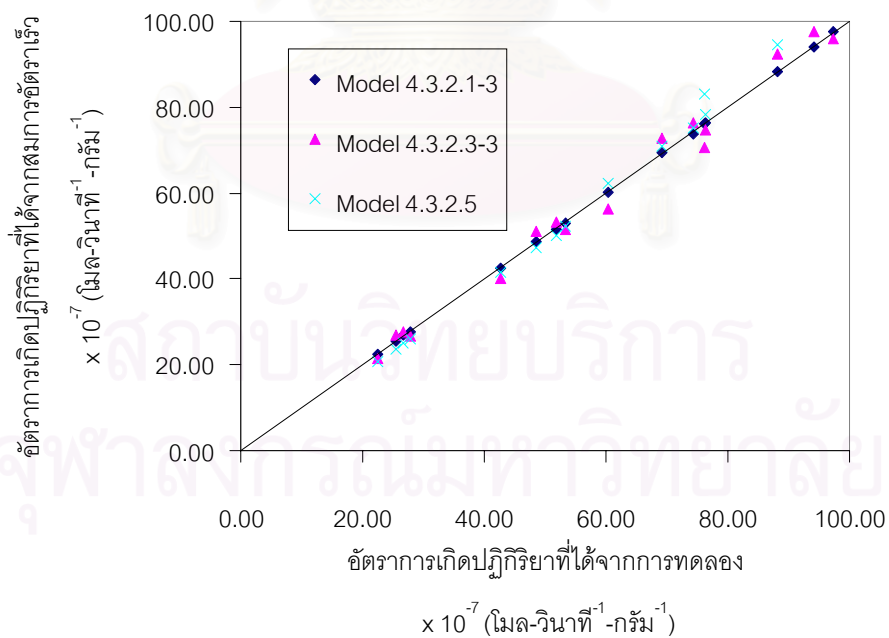
รูปที่ 4.42 อัตราการผลิตปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการผลิตปฏิกิริยาจากสมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.43 อัตราการผลิตปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการผลิตปฏิกิริยาจากสมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



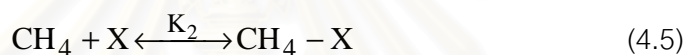
รูปที่ 4.44 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.45 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการอัตราเร็ว Surface reaction kinetic Model ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

4.3.3 ข้อเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากที่แสดงมาแล้วข้างต้นในหัวข้อ 4.3.2 สมการจากโมเดลที่ 4.3.2.1-3 คือ Langmuir-Hinshelwood Model (dissociative adsorption oxygen) สามารถนำมาใช้ทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เรียกว่าเซอร์โคเนียในการศึกษานี้ คือ เริ่มแรกออกซิเจนเกิดการดูดซับบน active site แล้วเกิดการแตกตัวขณะเกิดการดูดซับ ในขณะที่มีเทนเกิดการดูดซับบน active site โดยไม่แตกตัว จากนั้นออกซิเจนที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับมีเทนที่ถูกดูดซับเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยมีขั้น surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็ว กลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

โดยสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.10) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{CH}_4})^2} \quad (4.10)$$

โดยที่ k_3 แทนค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม

K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.5)

ทั้งค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม k และค่าคงที่สมดุล K_i ขึ้นกับอุณหภูมิ สามารถแสดงได้โดยสมการของ Arrhenius และสมการของ Van't Hoff ตามลำดับดังนี้

$$k = k_0 \exp\left\{-\frac{E_R}{RT}\right\} \quad (4.33)$$

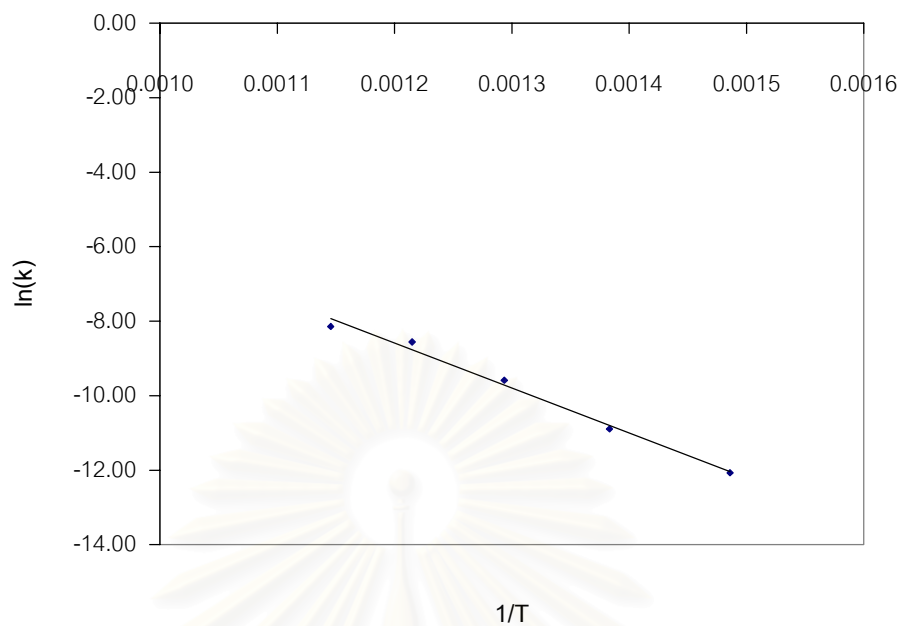
และ

$$K_i = K_{i,0} \exp\left\{-\frac{\Delta H_{ad,i}}{RT}\right\} \quad (4.34)$$

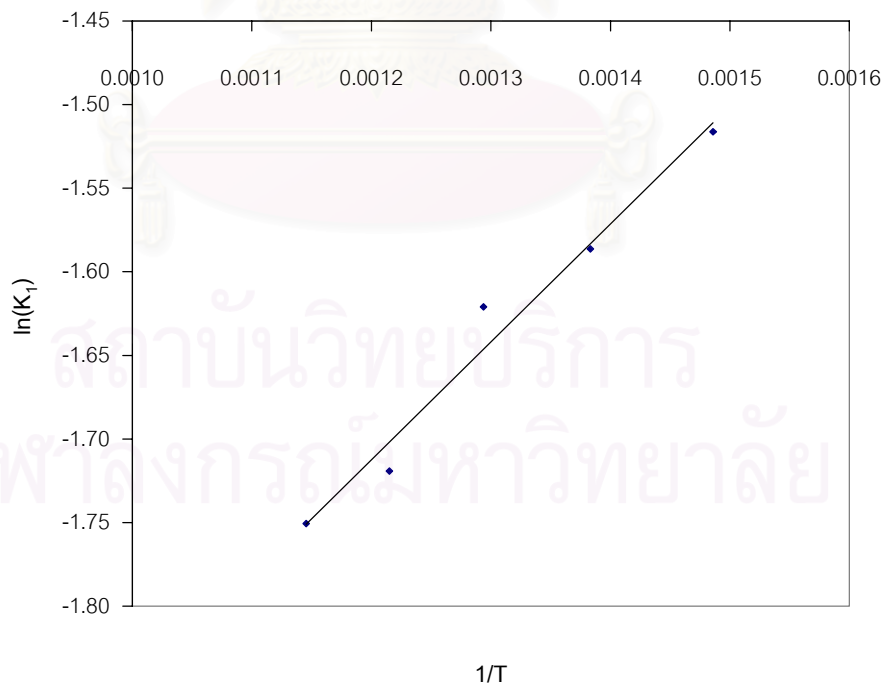
โดยที่	E_R	แทนค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (กิโลแคลอรีต่อโมล)
	$\Delta H_{ad,i}$	แทนค่าความร้อนของการดูดซับของสารตั้งต้น (กิโลแคลอรีต่อโมล)
	k_0	แทนค่าแฟกเตอร์ความถี่
	$K_{i,0}$	แทนค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ [61]

โดยค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาหาได้จาก Arrhenius Plot ดังแสดงในรูปที่ 4.46 มีค่าเท่ากับ 24.0 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์อื่นๆ [4,66,67,68] และค่าความร้อนของการดูดซับของออกซิเจนและมีเทนซึ่งหาได้จากสมการของ Vanhoff ดังรูปที่ 4.47 และ 4.48 มีค่าเป็น 1.4 และ 0.6 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ

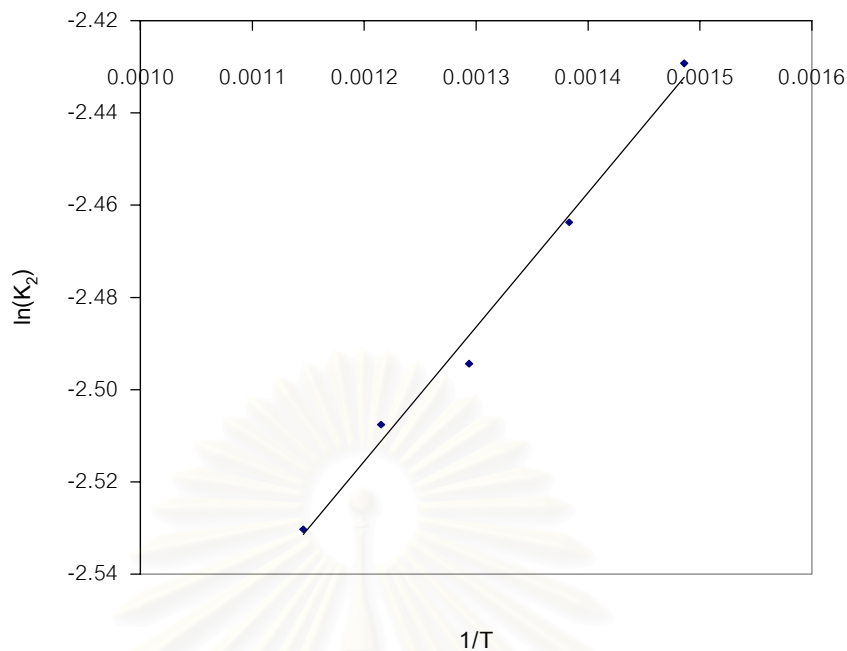
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.46 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k)$ กับ $1/T$ (Arrhenius Plot) ที่คำนวณจากสมการอัตราเร็ว
Surface reaction kinetic Model 4.3.2.1-3



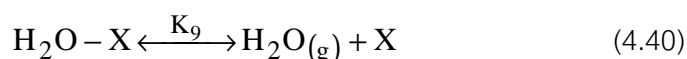
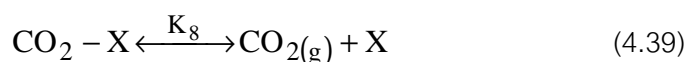
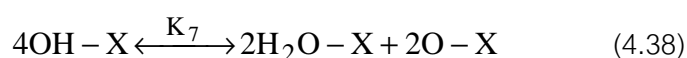
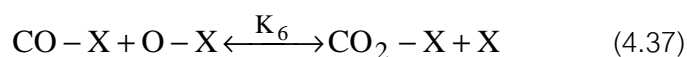
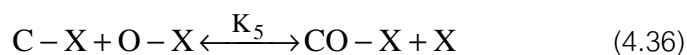
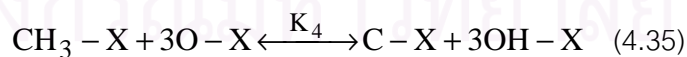
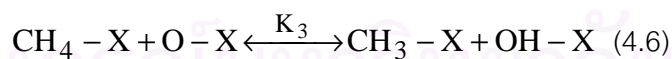
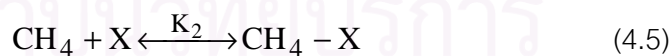
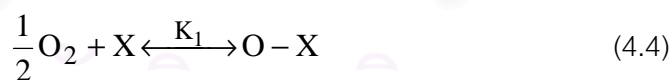
รูปที่ 4.47 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_1)$ กับ $1/T$ ที่คำนวณจากสมการอัตราเร็ว
Surface reaction kinetic Model 4.3.2.1-3



รูปที่ 4.48 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_2)$ กับ $1/T$ ที่คำนวณจากสมการอัตราเร็ว

Surface reaction kinetic Model 4.3.2.1-3

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายที่เกิดขึ้นตามโมเดลที่ 4.3.2.1-3 เมื่อนำมาใช้เป็นพื้นฐานในการหากลไกที่ละเอียดขึ้นเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ โดยกลไกที่ใช้นำมาจากงานวิจัยของ Garetto และ Apestiguia [58] ได้เสนอกฎการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนไว้ดังนี้



ถ้าสมการ (4.6) เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการผลิตปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.41) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{CH}_4} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_9} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_8} + \frac{K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/4} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{K_7^4 K_9^{1/2}} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_1 K_6 K_8 P_{\text{O}_2}^{1/2}} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_1^2 K_5 K_6 K_8 P_{\text{O}_2}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2} P_{\text{CO}_2}}{K_1^{7/2} K_4 K_5 K_6 K_7^4 K_8 K_9^{3/2} P_{\text{O}_2}^{7/4}})^2} \quad \dots\dots\dots(4.41)$$

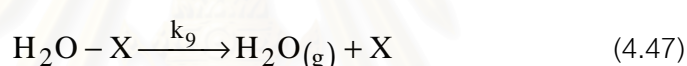
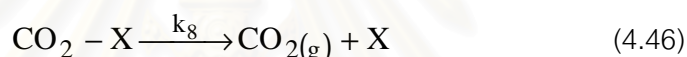
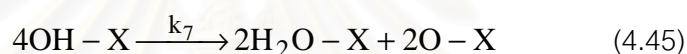
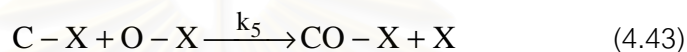
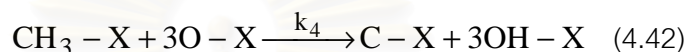
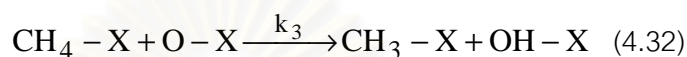
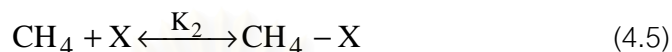
- โดยที่
- k_3 แทนค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
 - K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)
 - K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.5)
 - K_4 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.35)
 - K_5 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.36)
 - K_6 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.37)
 - K_7 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.38)
 - K_8 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.39)
 - K_9 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.40)

จากสมการแสดงอัตราเร็ว (4.41) เมื่อสมมติให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีค่าความเข้มข้นน้อยมากและปฏิกิริยาการดูดซับของผลิตภัณฑ์เป็นแบบผันกลับไม่ได้ ดังนั้นสมการแสดงอัตราเร็วสามารถลดรูปได้เป็น

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{CH}_4})^2} \quad (4.10)$$

- โดยที่
- k_3 แทนค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
 - K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)
 - K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.5)

จะเห็นได้ว่าสมการอัตราเร็วที่ (4.40) เมื่อลดรูปแล้วเป็นสมการเดียวกันกับสมการ (4.10) ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียที่สามารถให้สมการอัตราเร็วที่ทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้สอดคล้องกับผลการทดลองควรเป็น



โดยที่ k_3 แทนค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
 K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)
 K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.5)

อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากสมการอัตราเร็วที่ทำนายผลสอดคล้องกับผลการทดลองสามารถเกิดความผิดพลาดได้สูงเนื่องจากมีปัจจัยหลายประการเข้ามาเกี่ยวข้อง [55] ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เสนอในงานวิจัยนี้จึงเป็นเพียงกลไกหนึ่ง ที่สอดคล้องกับข้อมูลการทดลองเท่านั้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาลักษณะเฉพาะพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียด้วยเทคนิคโซล-เจลนี้ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีพื้นที่ผิวที่ผิวที่สูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงนาโนเมตรและแสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็ง การจัดโครงสร้างของผลึกขึ้นกับอัตราส่วนโมลระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียโดยพบว่า เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 25 โดยโมล ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่ได้มีการจัดโครงสร้างแบบฟลูออไรต์เช่นเดียวกับซีเรีย ในขณะที่เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปมากกว่าร้อยละ 50 โดยโมล ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมมีการจัดโครงสร้างแบบ tetragonal นอกจากนี้คุณสมบัติยังมีผลต่อการจัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยกล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูงเซอร์โคเนียนอกจากมีเฟสการจัดโครงสร้างแบบ tetragonal แล้วยังมีเฟสของการจัดโครงสร้างแบบ monoclinic ร่วมด้วย เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลนี้มีความเป็นเอกพันธ์สูง นอกจากนี้เมื่อเติมเซอร์โคเนียลงใน CeO_2 ช่วยให้โลหะออกไซด์ผสมที่ได้เกิดรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าและเพิ่มความเสถียรที่อุณหภูมิสูงเมื่อเปรียบเทียบกับซีเรีย

เมื่อทำการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้กับปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ภาวะเชื้อเพลิงเจือจางโดยวัด Light off temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ให้อัตราการเปลี่ยนของมีเทนเท่ากับ 50 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมากขึ้นกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงซึ่งสามารถอธิบายผลที่เกิดขึ้นได้จากผลการทดสอบสมบัติรีดักชันด้วย TPR โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เกิดรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำจะแสดงกัมมันตภาพสูง นอกจากนี้เวลาในการเกิดเจลมีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกันกล่าวคือ เมื่อใช้เวลาในการเกิดเจลงานขึ้นส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงสันนิษฐานว่าเป็นผลเนื่องจากการใช้เวลาเกิดเจลงานขึ้นทำให้การจัดโครงสร้างของโลหะออกไซด์ผสมมีความเสถียรมากขึ้นทำให้ยากแก่การเกิดการรีดิวซ์จึงส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปและเวลาที่ใช้ในการเกิดเจลจะมีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังพบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ก็มีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะแสดงกัมมันตภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียสทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเกิดการสูญเสียพื้นที่ผิว ผลการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนที่ภาวะเชื้อเพลิงเชื้อจางพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงและผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสสามารถแสดงกัมมันตภาพสูงสุดโดยให้ร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิประมาณ 540 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ใช้เวลาในการเกิดเจล 50 ชั่วโมงและผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสระหว่างอุณหภูมิ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียสพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของมีเทนและไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจน ซึ่งจากการทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาด้วย power law model พบว่า อันดับของปฏิกิริยาของมีเทนมีค่า 0.9 และอันดับของปฏิกิริยาของออกซิเจนมีค่า 0.1 อย่างไรก็ตามสมการอัตราเร็วที่ได้จาก power law model ไม่สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้จึงนำสมการอัตราเร็วที่ได้จาก surface reaction kinetic model เข้ามาช่วยในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา

สมการอัตราเร็วที่ได้จาก surface reaction kinetic model ของ Langmuir-Hinshelwood model โดยเริ่มแรกออกซิเจนเกิดการดูดซับบน active site แล้วแตกตัวขณะเกิดการดูดซับ ในขณะที่มีเทนเกิดการดูดซับบน active site โดยไม่แตกตัว จากนั้นออกซิเจนที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับมีเทนที่ถูกดูดซับเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยมีขั้น surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วสามารถทำนายอัตราในการเกิดปฏิกิริยาให้ผลสอดคล้องกับผลจากการทดลอง สมการอัตราเร็วแสดงได้ คือ

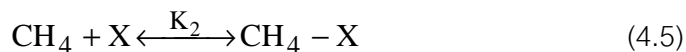
$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4})^2} \quad (4.10)$$

โดยที่ k_3 แทนค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม

K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.4)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4.5)

ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียในงานวิจัยนี้สามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่หาได้มีค่าเท่ากับ 24.0 กิโลแคลอรีต่อโมล

5.2 ข้อเสนอแนะ

โดยปกติแล้วโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียนิยมใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่าโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง แต่ก็สามารถแสดงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย ในงานวิจัยนี้ศึกษาเพียงลักษณะเฉพาะและกัมมันตภาพของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนเท่านั้น ดังนั้นจึงควรศึกษาผลของการเติมโลหะมีค่า เช่น แพลทินัม พาลาเดียม หรือ โรเดียม เป็นต้น ที่มีต่อลักษณะเฉพาะและกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยานี้เพิ่มเติม

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจลแสดงลักษณะเฉพาะที่น่าสนใจ ดังนั้นนอกจากการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมนี้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนและการศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ [71] แล้ว ควรนำไปศึกษากับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆเพิ่มเติม ได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของน้ำ เป็นต้น [71]

รายการอ้างอิง

1. Reiji, Mezaki, and Charles C. Watson. Catalytic oxidation of methane. I&EC Process Design and development 5 (1966): 62-65.
2. Sell, Nancy J. Industrial Pollution Control Engineering. 2nd edition. New York, U.S.A: Van Nostrand Reinhold, 1992.
3. Henry, J. G., Heinke, G. W. Environmental Science and Engineering. 2nd edition. U.S.A: Prentice-Hall International, 1996.
4. Guido Saracco, Giovanni Scibilia, Antonio Iannigello, and Giancarlo Baldi. Methane combustion on Mg-doped LaCrO₃ perovskite catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 8 (1996): 229-244.
5. Hardiyanto Widjaja, Koshi Sekizawa, Koichi Eguchi, Hiromichi Arai. Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion. Catalysis Today 47 (1999): 95-101.
6. Alessandro Trovarelli, Carla de Leitenburg, Marta Boaro, and Giuliano Dolcetti. The utilization of ceria in industrial catalysis. Catalysis Today 50 (1999): 353-367.
7. Kiyoshi Otsuka, Ye Wang, and Masaki Nakamura. Direct conversion of methane to synthesis gas through gas-solid reaction using CeO₂-ZrO₂ solid solution at moderate temperature. Applied Catalysis A: General 183 (1999): 317-324.
8. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergo, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., and Graziani, M. Modification of redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂. Journal of Catalysis 164 (1996): 173-183.
9. Carla E. Hori, Haryani Permana, K.Y. Simon Ng, Alan Brenner, Karren More, Kenneth M. Rahmoeller, and David Belton. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998): 105-117.
10. Putna, E. S., Bunluesin, T., Fan, X. L., Gorte, R. J., Vohs, J. M., Lakis, R. E., and Egami, T. Ceria films on zirconia substrates: models for understanding oxygen-storage properties. Catalysis Today 50 (1999): 343-352.

11. Daniela Terribile, Alessandro Trovarelli, Jordi Llorca, Carla de Leitenburg, and Giuliano Dolcetti. The preparation of high surface area CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by a surfactant-assisted approach. Catalysis Today 43 (1998): 79-88.
12. Kaspar, J., Fornasiero, P., and Graziani, M. Use of CeO₂-based oxide in the three-way catalysis. Catalysis Today 50 (1999): 285-298.
13. Trovarelli, A., Zamar, F., Llorca, J., Leitenburg, C. de, Dolcetti, G., and Kiss, J. T. Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling. Journal of Catalysis 169 (1997): 490-502.
14. Bokhimi, X., Morales, A., Navaro, O., Portilla, M., Lopez, T., Tzompantzi, F., and Gomez, R. Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts. Journal of Solidstate Chemistry 135 (1998): 28-35.
15. Livage, J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. Catalysis Today 41 (1998): 3-19.
16. Keui Ishiguro, Takao Ishikawa, Noriyoshi Kakuta, Akifumi Ueno, Yukiaki Mitarai, and Tetsuro Kamo. Characterization of alumina prepared by sol-gel methods and its application to MoO₃-CoO-Al₂O₃ catalyst. Journal of Catalysis 123 (1990): 523-533.
17. Jong-Kook Lee, and Hyun-Hee Kang. Ceria-stabilized zirconia ceramics with irregular grain shapes. Materials Letters 42 (2000): 215-220
18. Xingsong Ju, Pei Huang, Nanping Xu, and Jun Shi. Influences of sol and phase stability on the structure and performance of mesoporous zirconia membranes. Journal of Membrane Science 166 (2000): 41-50.
19. Sammes, N.M., Tompsett G.A., and Zhihong Cai. The chemical reaction between ceria and fully stabilised zirconia. Solid State Ionics 121(1999): 121-125.
20. Alessandro Trovarelli. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. Catalysis Reviews Science and Engineering 38 (1996): 439-519.
21. Colon G., Valdivieso F., Pijolat M., Baker R.T., Calvino J.J. and Bernal S. Textural and phase stability of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides under high temperature oxidising conditions. Catalysis Today 50 (1999): 271-284.

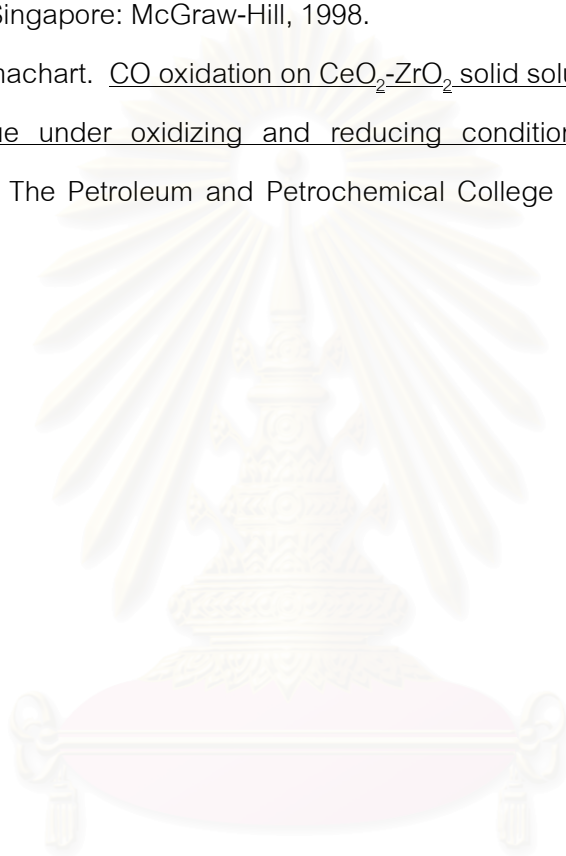
22. Carla E. Hori, Alan Brenner, Simon Ng K.Y., Kenneth M. Rahmoeller and David Belton. Studies of the oxygen release reaction in the platinum-ceria-zirconia system. Catalysis Today 50 (1999): 299-308.
23. Perego C. and Villa. P. Catalyst preparation methods. Catalysis Today 34 (1997): 281-305.
24. Rossignol S., Madier Y. and Duprez. D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry. Catalysis Today 50 (1999): 261-270.
25. Richard D. Gonzalez, Tessie Lopez and Ricardo Gomez. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. Catalysis Today 35 (1997): 293-317.
26. David A. Ward and Edmond I. Ko. Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995): 421-433.
27. Yue-Xaing, H. and Cun-Ji, G. Synthesis of nanosized zirconia particles via urea hydrolysis. Powder Technology 72 (1992): 101-104.
28. Masato Kakihana, Shingo Kato, Masatomo Yashima and Masahiro Yoshimura. Preparation of tetragonal ZrO_2 -12 mol% CeO_2 and ZrO_2 -6 mol% $YO_{1.5}$ solid solutions at reduced temperature by a simple aqueous solution route using citric acid as a complexant. Journal of Alloys and Compounds 280 (1998): 125-130.
29. Vissanu Meeyoo and Phillip Wright. Preparation of mixed oxide catalysts via sol-gel technique. In Regional Symposium on Chemical Engineering 1999 and The 9th National Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference, pp. C2-1-C2-5. Songkhla, Thailand, 1999.
30. Cauqui, M.A. and Rodriguez, J.M. Application of the sol-gel methods to catalyst preparation. Journal of Non-Crystalline Solids 147&148 (1992): 724-738.
31. Zbigniew D. Jastrzebski. The nature and properties of engineering materials. 2rd edition. New York, U.S.A: John Wiley & Sons, 1977.
32. Samuel M. Allen and Edwin L. Thomas. The structure of materials. New York, U.S.A: John Wiley & Sons, 1999.
33. Vassilis G. Keramidas and William B. White. Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO_2 . J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974): 22-24.

34. Dae-Joon Kim and Hyung-Jin Jung. Raman Spectroscopy of Tetragonal Zirconia Solid Solutions. J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993): 2106-2108.
35. Eiji Tani, Masahiro Yoshimura and Shigeyuki Somiya. Revised Phase Diagram of the System ZrO_2 - CeO_2 Below 1400°C. J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983): 506-510.
36. Masatomo Yashima, Kenji Morimoto, Nobuo Ishizawa and Masahiro Yoshimura. Diffusionless Tetragonal-Cubic Transformation Temperature in Zirconia-Ceria Solid Solutions. J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993): 2865-2868.
37. Masatomo Yashima, Hiroyuki Takashina, Masato Kakihana and Masahiro Yoshimura. Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable-Stable Phase Diagram in the ZrO_2 - CeO_2 System. J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994): 1869-1874.
38. Gruy F. and Pijolat M. Kinetic of CeO_2 Surface Area Reduction in a mixture of HCl, H_2O , and O_2 . J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994): 1537-1544.
39. Sun Y. and Sermon P.A. Surface reactivity and bulk properties of ZrO_2 . J. Mater. Chem. 6 (1996): 1025-1029.
40. Fally F., Perrichon V., Vidal H., Kaspar J., Blanco G., Pintado J. M., Bernal S., Colon G., Daturi M. and Lavalley J. C. Modification of the oxygen storage capacity of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides after redox cycling aging. Catalysis Today 59 (2000): 373-386.
41. Vidal H., Kaspar J., Pijolat M., Colon G., Bernal S., Cordon A., Perrichon V. and Fally F. Redox behavior of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides I. Influence of redox treatments on high surface area catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000): 49-63.
42. Fornasiero, P., Monte Di R., Ranga Rao G., Kaspar, J., Meriani S. Trovarelli A. and Graziani, M. Rh-Loaded CeO_2 - ZrO_2 Solid Solution as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural Properties. Journal of Catalysis 151 (1995): 168-177.
43. Meng-Fei Luo and Xiao-Ming Zheng. Redox behaviour and catalytic properties of $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ -supported palladium catalysts. Applied Catalysis A: General 189 (1999): 15-21.

44. Ren-xian Zhou, Tie-ming Yu, Xiao-yuan Jiang, Fang Chen and Xiao-ming Zheng. Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts. Applied Surface Science 148 (1999): 263-270.
45. Pecchi G., Reyes P., Gomez R., Lopez T. and Fierro J. L. G. Methane combustion on Rh/ZrO₂ catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 17 (1998): L7-L13.
46. Bruch R. and Loader P. K. Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentration. Applied Catalysis B: Environmental 5 (1994): 149-164.
47. Christine Bozo, Nolven Guilhaume, Edouard Garbowski and Michel Primet. Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts. Catalysis Today 59 (2000): 33-45.
48. Paola Artizzu, Edouard Garbowski, Michel Primet, Yves Brulle and Jacques Saint-Just. Catalytic combustion of methane on aluminate-supported copper oxide. Catalysis Today 47 (1999): 83-93.
49. Ronald M. Heck and Robert J. Farrauto. Catalytic Air Pollution Control: commercial technology. New York, U.S.A: Van Nostrand Reinhold, 1995.
50. Juan R. Gonzalez-Velasco, Miguel A. Gutierrez-Ortiz, Jean-Louis Marc, Juan A. Botas, M. Pilar Gonzalez-Marcos and Gilbert Blanchard. Contribution of cerium/zirconium mixed oxides to the activity of a new generation of TWC. Applied Catalysis B: Environmental 22 (1999): 167-178.
51. Daniela Terribile, Alessandro Trovarelli, Carla de Leitenburg, Alessandra Primavera and Giuliano Dolcetti. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions. Catalysis Today 47 (1999): 133-140.
52. Santacesaria E. Fundamental chemical kinetics: the first step to reaction modelling and reaction engineering. Catalysis Today 52 (1999): 113-123.
53. Perego C. and Peratello S. Experimental methods in catalytic kinetics. Catalysis Today 52 (1999): 133-145.
54. Fogler H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd edition. U.S.A: Prentice-Hall International, 1999.
55. Richard I. Masel. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York, U.S.A: John Wiley & Sons, 1996.

56. Charles N. Satterfield. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd edition. U.S.A.: McGraw-Hill, 1991.
57. Cullis C.F. and Willatt B.M. Oxidation of Methane over Supported Precious Metal Catalysts. Journal of Catalysis 83 (1983): 267-285.
58. Giezen van J.C., Berg van den F.R., Kleinen J.L., Dillen van A.J., and Geus J.W. The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane. Catalysis Today 47 (1999): 287-293.
59. Aghalayam P., Park Y.K. and Vlachos D.G. Detailed surface reaction mechanisms for methane oxidation on platinum. In Joint Meeting-US sections of the combustion institute, pp. 745-748. 1999.
60. Garetto T.F. and Apesteguia C.R. Oxidative catalytic removal of hydrocarbons over Pt/Al₂O₃ catalysts. Catalysis Today 62 (2000): 189-199.
61. Gotz Vesper and Lanny D. Schmidt. Ignition and Extinction in the Catalytic Oxidation of Hydrocarbons over Platinum. AIChE Journal 42 (1996): 1077-1087.
62. Kucherov A.V., Nekrasov N.V., Slinkin A.A., Katsman E.A. and Kiperman S.L. Kinetics of CH₄ Complete Oxidation on CuH-ZSM-5 Catalyst. Studies in Surface Science and Catalysis 105 (1997): 1655-1658.
63. David L. Trimm and Chi-Wai Lam. The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts-I kinetics and mechanism. Chemical Engineering Science 35 (1980): 1405-1413.
64. Otto K. Methane Oxidation over Pt on γ -Alumina: Kinetic and Structure Sensitivity. Langmuir 5 (1989): 1364-1369
65. Robert F. Hicks, Haihua Qi, Michael L. Young and Raymond G. Lee. Structure Sensitivity of Methane Oxidation over Platinum and Palladium. Journal of Catalysis 122 (1990): 280-294.
66. Lyubov A. Isupova, Galina M. Alikina, Olga I. Snegurenko, Vladislav A. Sadykov and Sergei V. Tsybulya. Monolith honeycomb mixed oxide catalysts for methane oxidation. Applied Catalysis B: Environmental 21 (1999): 171-181.
67. Ciambelli P., Palma V., Tikhov S.F., Sadykov V.A., Isupova L.A. and Lisi L. Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion. Catalysis Today 47 (1999): 199-207.

68. Ben W.L. Jang, R.M. Nelson, James J. Spivey, Meltem Ocal, R. Oukaci and George Marcelin. Catalytic oxidation of methane over hexaaluminates and hexaaluminate-supported Pd catalysts. Catalysis Today 47 (1999): 103-113.
69. Rigaku Corporation. CN 9248E101 RINT2000 SERIES Application software Crystallite size/Lattice distortion analysis Instruction Manual. Japan: Rigaku, 1997.
70. Steven C. Chapra and Raymond P. Canale. Numerical Methods for Engineers. 3rd edition. Singapore: McGraw-Hill, 1998.
71. Matina Thammachart. CO oxidation on CeO₂-ZrO₂ solid solution prepared by Sol-Gel Technique under oxidizing and reducing conditions. Degree of master of science The Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, 2000.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

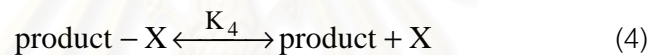
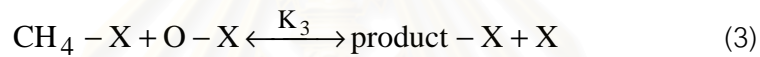
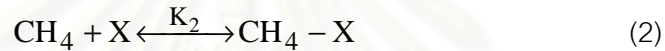
ภาคผนวก

แสดงการอนุพัทธ์สมการอัตราเร็วที่ได้จาก surface reaction kinetic model ต่างๆ [55]

1. โมเดล 4.3.2.1

Langmuir-Hinshelwood Model (dissociative adsorption oxygen)

กลไกการเกิดปฏิกิริยา



โดยที่ X แทน active site

1.1 โมเดล 4.3.2.1-1

ถ้าสมการ (1) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (5) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] \quad (5)$$

At equilibrium

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] = k_2' [\text{CH}_4 - \text{X}] \quad (6)$$

$$k_3 [\text{CH}_4 - \text{X}][\text{O} - \text{X}] = k_3' [\text{product} - \text{X}][\text{X}] \quad (7)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (8)$$

Active site balance

$$1 = [X] + [O - X] + [CH_4 - X] + [\text{product} - X] \quad (9)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[CH_4 - X] = K_2 P_{CH_4} [X] \quad (10)$$

$$[\text{product} - X] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [X] \quad (11)$$

$$[O - X] = \frac{P_{\text{product}} [X]}{K_2 K_3 K_4 P_{CH_4}} \quad (12)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

แทนค่า $[O - X]$, $[CH_4 - X]$ และ $[\text{product} - X]$ ลงใน (9) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2 K_3 K_4 P_{CH_4}}} \quad (13)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_1 P_{O_2}^{1/2}}{\left(1 + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2 K_3 K_4 P_{CH_4}}\right)} \quad (14)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (14) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_1 P_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_2 P_{CH_4})} \quad (15)$$

โดยที่ K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

1.2 โมเดล 4.3.2.1-2

ถ้าสมการ (2) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (16) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] \quad (16)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] = k_1' [\text{O} - \text{X}] \quad (17)$$

$$k_3 [\text{CH}_4 - \text{X}] [\text{O} - \text{X}] = k_3' [\text{product} - \text{X}] [\text{X}] \quad (18)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (19)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O} - \text{X}] + [\text{CH}_4 - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (20)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O} - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] \quad (21)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (22)$$

$$[\text{CH}_4 - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}} [\text{X}]}{K_1 K_3 K_4 P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (23)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i'}$

แทนค่า $[\text{O} - \text{X}]$, $[\text{CH}_4 - \text{X}]$ และ $[\text{product} - \text{X}]$ ลงใน (20) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_1 K_3 K_4 P_{O_2}^{1/2}}} \quad (24)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{\left(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_1 K_3 K_4 P_{O_2}^{1/2}}\right)} \quad (25)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (14) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2})} \quad (26)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

1.3 โมเดล 4.3.2.1-3

ถ้าสมการ (3) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (27) ดังนี้

$$-r_{CH_4} = k_3 [CH_4 - X][O - X] \quad (27)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{O_2}^{1/2} [X] = k'_1 [O - X] \quad (28)$$

$$k_2 P_{CH_4} [X] = k'_2 [CH_4 - X] \quad (29)$$

$$k_4 [product - X] = k'_4 P_{\text{product}} [X] \quad (30)$$

Active site balance

$$1 = [X] + [O - X] + [CH_4 - X] + [product - X] \quad (31)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[O - X] = K_1 P_{O_2}^{1/2} [X] \quad (32)$$

$$[CH_4 - X] = K_2 P_{CH_4} [X] \quad (33)$$

$$[product - X] = \frac{P_{product}}{K_4} [X] \quad (34)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

แทนค่า $[O - X]$, $[CH_4 - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (9) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{product}}{K_4}} \quad (35)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{product}}{K_4})^2} \quad (36)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (36) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4})^2} \quad (37)$$

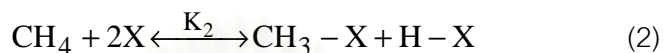
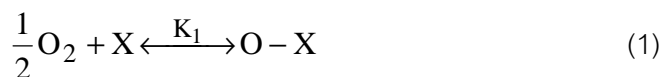
โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

2. โมเดล 4.3.2.2

Langmuir-Hinshelwood Model (dissociative adsorption oxygen and methane)

กลไกการเกิดปฏิกิริยา



โดยที่ X แทน active site

2.1 โมเดล 4.3.2.2-1

ถ้าสมการ (1) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราเกิดการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (5) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] \quad (5)$$

At equilibrium

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 = k_2' [\text{CH}_3 - \text{X}] [\text{H} - \text{X}] \quad (6)$$

$$k_3 [\text{CH}_3 - \text{X}] [\text{O} - \text{X}] = k_3' [\text{product} - \text{X}] [\text{X}] \quad (7)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (8)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O} - \text{X}] + [\text{CH}_3 - \text{X}] + [\text{H} - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (9)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{CH}_3 - \text{X}][\text{H} - \text{X}] = K_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 \quad (10)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (11)$$

$$[\text{O} - \text{X}] = \frac{[\text{product} - \text{X}][\text{X}]}{K_3 [\text{CH}_3 - \text{X}]} \quad (12)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

สมมติให้ $[\text{CH}_3 - \text{X}] = [\text{H} - \text{X}]$ ดังนั้นจาก (10) จะได้

$$[\text{CH}_3 - \text{X}] = K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} [\text{X}] \quad (13)$$

$$[\text{O} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}} [\text{X}]}{K_2^{1/2} K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}^{1/2}} \quad (14)$$

แทนค่า $[\text{O} - \text{X}]$, $[\text{CH}_3 - \text{X}]$ $[\text{H} - \text{X}]$ และ $[\text{product} - \text{X}]$ ลงใน (9) จะได้

$$[\text{X}] = \frac{1}{1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2^{1/2} K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}^{1/2}}} \quad (15)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2^{1/2} K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}^{1/2}})} \quad (16)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (16) ลดรูปจะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2})} \quad (15)$$

โดยที่ K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

2.2 โมเดล 4.3.2.2-2

ถ้าสมการ (2) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (16) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 \quad (16)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] = k_1' [\text{O} - \text{X}] \quad (17)$$

$$k_3 [\text{CH}_3 - \text{X}] [\text{O} - \text{X}] = k_3' [\text{product} - \text{X}] [\text{X}] \quad (18)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (19)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O} - \text{X}] + [\text{CH}_3 - \text{X}] + [\text{H} - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (20)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O} - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] \quad (21)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (22)$$

$$[\text{CH}_3 - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}} [\text{X}]}{K_1 K_3 K_4 P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (23)$$

เมื่อ
$$K_i = \frac{k_i}{k_i'}$$

สมมติให้ $[CH_3 - X] = [H - X]$ ดังนั้น แทนค่า $[O - X]$, $[CH_3 - X]$, $[H - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (20) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + \frac{P_{product}}{K_4} + \frac{2P_{product}}{K_1 K_3 K_4 P_{O_2}^{1/2}}} \quad (24)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{\left(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + \frac{P_{product}}{K_4} + \frac{2P_{product}}{K_1 K_3 K_4 P_{O_2}^{1/2}}\right)^2} \quad (25)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (14) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2})^2} \quad (26)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 โมเดล 4.3.2.2-3

ถ้าสมการ (3) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (27) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_3 [\text{CH}_3 - \text{X}][\text{O} - \text{X}] \quad (27)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] = k_1' [\text{O} - \text{X}] \quad (28)$$

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 = k_2' [\text{CH}_3 - \text{X}][\text{H} - \text{X}] \quad (29)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (30)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O} - \text{X}] + [\text{CH}_3 - \text{X}] + [\text{H} - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (31)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O} - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] \quad (32)$$

$$[\text{CH}_3 - \text{X}][\text{H} - \text{X}] = K_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 \quad (33)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (34)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i'}$

สมมติให้ $[\text{CH}_3 - \text{X}] = [\text{H} - \text{X}]$ ดังนั้นจาก (33) จะได้

$$[\text{CH}_3 - \text{X}] = K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} [\text{X}] \quad (34)$$

แทนค่า $[O - X]$, $[CH_3 - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (31) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + 2K_2^{1/2} P_{CH_4}^{1/2} + \frac{P_{product}}{K_4}} \quad (35)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (27) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{product}}{K_4})^2} \quad (36)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (36) ลดรูปจะได้

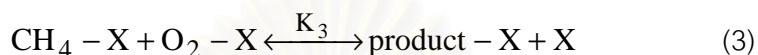
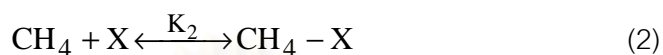
$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2^{1/2} P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + 2K_2 P_{CH_4}^{1/2})^2} \quad (37)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)
 K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

3. โมเดล 4.3.2.3

Langmuir-Hinshelwood Model (non-dissociative adsorption oxygen and methane)

กลไกการเกิดปฏิกิริยา



โดยที่ X แทน active site

3.1 โมเดล 4.3.2.3-1

ถ้าสมการ (1) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (5) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] \quad (5)$$

At equilibrium

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] = k'_2 [\text{CH}_4 - \text{X}] \quad (6)$$

$$k_3 [\text{CH}_4 - \text{X}] [\text{O}_2 - \text{X}] = k'_3 [\text{product} - \text{X}] [\text{X}] \quad (7)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k'_4 P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (8)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O}_2 - \text{X}] + [\text{CH}_4 - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (9)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{CH}_4 - \text{X}] = K_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] \quad (10)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (11)$$

$$[\text{O}_2 - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}} [\text{X}]}{K_2 K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}} \quad (12)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

แทนค่า $[\text{O}_2 - \text{X}]$, $[\text{CH}_4 - \text{X}]$ และ $[\text{product} - \text{X}]$ ลงใน (9) จะได้

$$[\text{X}] = \frac{1}{1 + K_2 P_{\text{CH}_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2 K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}}} \quad (13)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{\left(1 + K_2 P_{\text{CH}_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2 K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}}\right)} \quad (14)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (14) ลดรูปจะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{(1 + K_2 P_{\text{CH}_4})} \quad (15)$$

โดยที่ K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

3.2 โมเดล 4.3.2.3-2

ถ้าสมการ (2) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (16) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] \quad (16)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] = k_1' [\text{O}_2 - \text{X}] \quad (17)$$

$$k_3 [\text{CH}_4 - \text{X}] [\text{O}_2 - \text{X}] = k_3' [\text{product} - \text{X}] [\text{X}] \quad (18)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (19)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O}_2 - \text{X}] + [\text{CH}_4 - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (20)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O}_2 - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] \quad (21)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (22)$$

$$[\text{CH}_4 - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}} [\text{X}]}{K_1 K_3 K_4 P_{\text{O}_2}} \quad (23)$$

เมื่อ

$$K_i = \frac{k_i}{k_i'}$$

แทนค่า $[\text{O}_2 - \text{X}]$, $[\text{CH}_4 - \text{X}]$ และ $[\text{product} - \text{X}]$ ลงใน (20) จะได้

$$[\text{X}] = \frac{1}{1 + K_1 P_{\text{O}_2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_1 K_3 K_4 P_{\text{O}_2}}} \quad (24)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{\left(1 + K_1 P_{\text{O}_2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_1 K_3 K_4 P_{\text{O}_2}}\right)} \quad (25)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (14) ลดรูปจะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1 P_{\text{O}_2})} \quad (26)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

3.3 โมเดล 4.3.2.3-3

ถ้าสมการ (3) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (27) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_3 [\text{CH}_4 - \text{X}] [\text{O}_2 - \text{X}] \quad (27)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] = k'_1 [\text{O}_2 - \text{X}] \quad (28)$$

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] = k'_2 [\text{CH}_4 - \text{X}] \quad (29)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k'_4 P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (30)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O}_2 - \text{X}] + [\text{CH}_4 - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (31)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[O_2 - X] = K_1 P_{O_2} [X] \quad (32)$$

$$[CH_4 - X] = K_2 P_{CH_4} [X] \quad (33)$$

$$[product - X] = \frac{P_{product}}{K_4} [X] \quad (34)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

แทนค่า $[O_2 - X]$, $[CH_4 - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (31) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2} + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{product}}{K_4}} \quad (35)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (27) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2} + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{product}}{K_4})^2} \quad (36)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (36) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2} + K_2 P_{CH_4})^2} \quad (37)$$

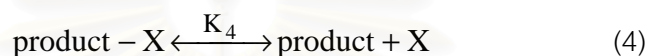
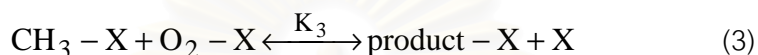
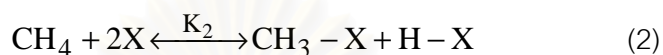
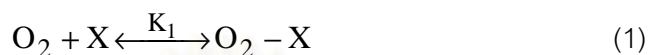
โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

4. โมเดล 4.3.2.4

Langmuir-Hinshelwood Model (non-dissociative adsorption oxygen, dissociative adsorption methane)

กลไกการเกิดปฏิกิริยา



โดยที่ X แทน active site

4.1 โมเดล 4.3.2.4-1

ถ้าสมการ (1) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับออกซิเจนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (5) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] \quad (5)$$

At equilibrium

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 = k_2' [\text{CH}_3 - \text{X}][\text{H} - \text{X}] \quad (6)$$

$$k_3 [\text{CH}_3 - \text{X}][\text{O}_2 - \text{X}] = k_3' [\text{product} - \text{X}][\text{X}] \quad (7)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (8)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O}_2 - \text{X}] + [\text{CH}_3 - \text{X}] + [\text{H} - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (9)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{CH}_3 - \text{X}][\text{H} - \text{X}] = K_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 \quad (10)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (11)$$

$$[\text{O}_2 - \text{X}] = \frac{[\text{product} - \text{X}][\text{X}]}{K_3 [\text{CH}_3 - \text{X}]} \quad (12)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

สมมติให้ $[\text{CH}_3 - \text{X}] = [\text{H} - \text{X}]$ ดังนั้นจาก (10) จะได้

$$[\text{CH}_3 - \text{X}] = K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} [\text{X}] \quad (13)$$

$$[\text{O}_2 - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}} [\text{X}]}{K_2^{1/2} K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}^{1/2}} \quad (14)$$

แทนค่า $[\text{O}_2 - \text{X}]$, $[\text{CH}_3 - \text{X}]$, $[\text{H} - \text{X}]$ และ $[\text{product} - \text{X}]$ ลงใน (9) จะได้

$$[\text{X}] = \frac{1}{1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2^{1/2} K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}^{1/2}}} \quad (15)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (5) จะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{\left(1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} + \frac{P_{\text{product}}}{K_4} + \frac{P_{\text{product}}}{K_2^{1/2} K_3 K_4 P_{\text{CH}_4}^{1/2}}\right)} \quad (16)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (16) ลดรูปจะได้

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{(1 + 2K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2})} \quad (17)$$

โดยที่ K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

4.2 โมเดล 4.3.2.4-2

ถ้าสมการ (2) ซึ่งเป็นขั้นตอนการดูดซับมีเทนบน active site เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (18) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] \quad (18)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] = k_1' [\text{O}_2 - \text{X}] \quad (19)$$

$$k_3 [\text{CH}_3 - \text{X}] [\text{O}_2 - \text{X}] = k_3' [\text{product} - \text{X}] [\text{X}] \quad (20)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (21)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O}_2 - \text{X}] + [\text{CH}_3 - \text{X}] + [\text{H} - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (22)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O}_2 - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] \quad (23)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (24)$$

$$[\text{CH}_3 - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}} [\text{X}]}{K_1 K_3 K_4 P_{\text{O}_2}} \quad (25)$$

เมื่อ
$$K_i = \frac{k_i}{k_i}$$

สมมติให้ $[CH_3 - X] = [H - X]$ ดังนั้นแทนค่า $[O_2 - X]$, $[CH_3 - X]$, $[H - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (22) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2} + \frac{P_{product}}{K_4} + \frac{2P_{product}}{K_1 K_3 K_4 P_{O_2}}} \quad (26)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (18) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{\left(1 + K_1 P_{O_2} + \frac{P_{product}}{K_4} + \frac{2P_{product}}{K_1 K_3 K_4 P_{O_2}}\right)^2} \quad (27)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (27) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 P_{CH_4}}{\left(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2}\right)^2} \quad (28)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3 โมเดล 4.3.2.4-3

ถ้าสมการ (3) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (29) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_3[\text{CH}_3 - \text{X}][\text{O}_2 - \text{X}] \quad (29)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] = k_1' [\text{O}_2 - \text{X}] \quad (30)$$

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 = k_2' [\text{CH}_3 - \text{X}][\text{H} - \text{X}] \quad (31)$$

$$k_4 [\text{product} - \text{X}] = k_4' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (32)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O}_2 - \text{X}] + [\text{CH}_3 - \text{X}] + [\text{H} - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (33)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O}_2 - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] \quad (34)$$

$$[\text{CH}_3 - \text{X}][\text{H} - \text{X}] = K_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}]^2 \quad (35)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_4} [\text{X}] \quad (36)$$

เมื่อ

$$K_i = \frac{k_i}{k_i'}$$

สมมติให้ $[\text{CH}_3 - \text{X}] = [\text{H} - \text{X}]$ ดังนั้นจาก (31) จะได้

$$[\text{CH}_3 - \text{X}] = K_2^{1/2} P_{\text{CH}_4}^{1/2} [\text{X}] \quad (37)$$

แทนค่า $[O_2 - X]$, $[CH_3 - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (29) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2} + 2K_2^{1/2} P_{CH_4}^{1/2} + \frac{P_{product}}{K_4}} \quad (38)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (29) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2^{1/2} P_{O_2} P_{CH_4}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{O_2} + 2K_2^{1/2} P_{CH_4}^{1/2} + \frac{P_{product}}{K_4})^2} \quad (39)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (39) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2^{1/2} P_{O_2} P_{CH_4}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{O_2} + 2K_2^{1/2} P_{CH_4}^{1/2})^2} \quad (40)$$

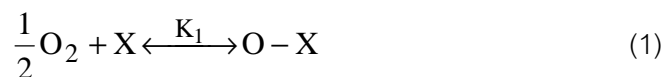
โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)
 K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5. โมเดล 4.3.2.5

Eley-Rideal Models (dissociative adsorption oxygen and only oxygen chemisorbs)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (2) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{O} - \text{X}]^2 \quad (4)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] = k_1' [\text{O} - \text{X}] \quad (5)$$

$$k_3 [\text{product} - \text{X}] = k_3' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (6)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O} - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (7)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O} - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] \quad (8)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_3} [\text{X}] \quad (9)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

แทนค่า $[O - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (7) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + \frac{P_{product}}{K_3}} \quad (10)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (4) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{O_2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + \frac{P_{product}}{K_3})^2} \quad (11)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (11) ลดรูปจะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{O_2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2})^2} \quad (12)$$

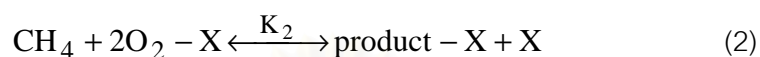
โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. โมเดล 4.3.2.6

Eley-Rideal Models (non-dissociative adsorption oxygen and only oxygen chemisorbs)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้



โดยที่ X แทน active site

ถ้าสมการ (2) ซึ่งเป็นขั้นตอนการเกิด surface reaction เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{O}_2 - \text{X}]^2 \quad (4)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] = k_1' [\text{O}_2 - \text{X}] \quad (5)$$

$$k_3 [\text{product} - \text{X}] = k_3' P_{\text{product}} [\text{X}] \quad (6)$$

Active site balance

$$1 = [\text{X}] + [\text{O}_2 - \text{X}] + [\text{product} - \text{X}] \quad (7)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[\text{O}_2 - \text{X}] = K_1 P_{\text{O}_2} [\text{X}] \quad (8)$$

$$[\text{product} - \text{X}] = \frac{P_{\text{product}}}{K_3} [\text{X}] \quad (9)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i}$

แทนค่า $[O_2 - X]$ และ $[product - X]$ ลงใน (7) จะได้

$$[X] = \frac{1}{1 + K_1 P_{O_2} + \frac{P_{product}}{K_3}} \quad (10)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (4) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{CH_4} P_{O_2}^2}{\left(1 + K_1 P_{O_2} + \frac{P_{product}}{K_3}\right)^2} \quad (11)$$

เมื่อกำหนดให้การคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้น สมการ (11) ลดรูปจะได้

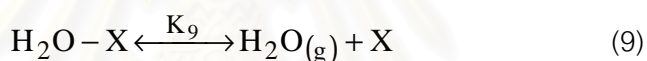
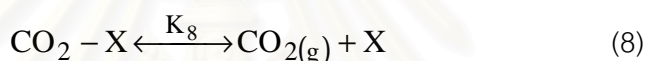
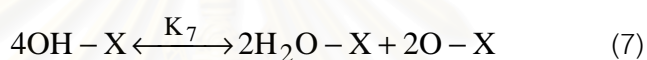
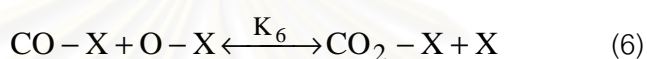
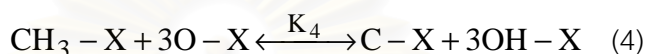
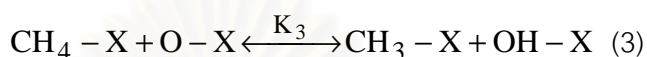
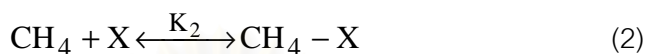
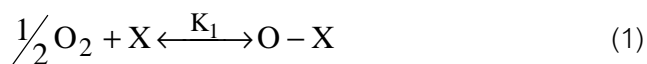
$$-r_{CH_4} = \frac{k_2 K_1^2 P_{CH_4} P_{O_2}^2}{(1 + K_1 P_{O_2})^2} \quad (12)$$

โดยที่ K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7. โมเดล 4.3.2.1 Langmuir-Hinshelwood Model (dissociative adsorption oxygen)
สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ละเอียดขึ้น

กลไกการเกิดปฏิกิริยา



ถ้าสมการ (3) เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (10) ดังนี้

$$-r_{\text{CH}_4} = k_3 [\text{CH}_4 - \text{X}][\text{O} - \text{X}] \quad (10)$$

At equilibrium

$$k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{X}] = k'_1 [\text{O} - \text{X}] \quad (11)$$

$$k_2 P_{\text{CH}_4} [\text{X}] = k'_2 [\text{CH}_4 - \text{X}] \quad (12)$$

$$k_4 [\text{CH}_3 - \text{X}][\text{O} - \text{X}]^3 = k'_4 [\text{C} - \text{X}][\text{OH} - \text{X}]^3 \quad (13)$$

$$k_5 [\text{C} - \text{X}][\text{O} - \text{X}] = k'_5 [\text{CO} - \text{X}][\text{X}] \quad (14)$$

$$k_6 [\text{CO} - \text{X}][\text{O} - \text{X}] = k'_6 [\text{CO}_2 - \text{X}][\text{X}] \quad (15)$$

$$k_7 [\text{OH} - \text{X}]^4 = k'_7 [\text{H}_2\text{O} - \text{X}]^2 [\text{O} - \text{X}]^2 \quad (16)$$

$$k_8 [\text{CO}_2 - \text{X}] = k'_8 P_{\text{CO}_2} [\text{X}] \quad (17)$$

$$k_9 [\text{H}_2\text{O} - \text{X}] = k'_9 P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{X}] \quad (18)$$

Active site balance

$$1 = [X] + [O - X] + [CH_4 - X] + [CH_3 - X] + [C - X] + [CO - X] + [OH - X] + [CO_2 - X] + [H_2O - X] \dots\dots\dots(19)$$

จัดรูปใหม่ จะได้

$$[O - X] = K_1 P_{O_2}^{1/2} [X] \quad (20)$$

$$[CH_4 - X] = K_2 P_{CH_4} [X] \quad (21)$$

$$[H_2O - X] = \frac{P_{H_2O}}{K_9} [X] \quad (22)$$

$$[CO_2 - X] = \frac{P_{CO_2}}{K_8} [X] \quad (23)$$

$$[OH - X] = \frac{K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/4} P_{H_2O}^{1/2}}{K_7^{1/4} K_9^{1/2}} [X] \quad (24)$$

$$[CO - X] = \frac{P_{CO_2}}{K_1 K_6 K_8 P_{O_2}^{1/2}} [X] \quad (25)$$

$$[C - X] = \frac{P_{CO_2}}{K_1^2 K_5 K_6 K_8 P_{O_2}} [X] \quad (26)$$

$$[CH_3 - X] = \frac{P_{CO_2} P_{H_2O}^{3/2}}{K_1^{7/2} K_4 K_5 K_6 K_7^{3/4} K_9^{3/2} P_{O_2}^{7/4}} [X] \quad (27)$$

เมื่อ $K_i = \frac{k_i}{k_i'}$

แทนค่า $[O - X]$, $[CH_4 - X]$, $[CH_3 - X]$, $[C - X]$, $[CO - X]$, $[OH - X]$, $[CO_2 - X]$ และ $[H_2O - X]$ ลงใน (19) จะได้

$$[X] = \frac{1}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{H_2O}}{K_9} + \frac{P_{CO_2}}{K_8} + \frac{K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/4} P_{H_2O}^{1/2}}{K_7^{1/4} K_9^{1/2}} + \frac{P_{CO_2}}{K_1 K_6 K_8 P_{O_2}^{1/2}} + \frac{P_{CO_2}}{K_1^2 K_5 K_6 K_8 P_{O_2}} + \frac{P_{H_2O}^{3/2} P_{CO_2}}{K_1^{7/2} K_4 K_5 K_6 K_7^{3/4} K_9^{3/2} P_{O_2}^{7/4}})} \dots\dots\dots(28)$$

แทนค่าต่างๆที่ได้ลงใน (10) จะได้

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4} + \frac{P_{H_2O}}{K_9} + \frac{P_{CO_2}}{K_8} + \frac{K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/4} P_{H_2O}^{1/2}}{K_7^{1/4} K_9^{1/2}} + \frac{P_{CO_2}}{K_1 K_6 K_8 P_{O_2}^{1/2}} + \frac{P_{CO_2}}{K_1^2 K_5 K_6 K_8 P_{O_2}} + \frac{P_{H_2O}^{3/2} P_{CO_2}}{K_1^{7/2} K_4 K_5 K_6 K_7^{3/4} K_8 K_9^{3/2} P_{O_2}^{7/4}})^2} \dots\dots\dots(29)$$

- โดยที่
- k_3 แทนค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
 - K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)
 - K_2 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)
 - K_4 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (4)
 - K_5 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (5)
 - K_6 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (6)
 - K_7 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (7)
 - K_8 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (8)
 - K_9 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (9)

จากสมการแสดงอัตราเร็ว (29) เมื่อสมมติให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีค่าความเข้มข้นน้อยมาก ($P_{product} \approx 0$) และการคายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ ดังนั้นสมการแสดงอัตราเร็วสามารถลดรูปได้เป็น

$$-r_{CH_4} = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} P_{CH_4}}{(1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CH_4})^2} \quad (30)$$

- โดยที่
- k_3 แทนค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
 - K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (1)
 - K_1 แทนค่าคงที่สมดุลการดูดซับ-คายตัวของสมการที่ (2)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสิทธิพงษ์ เพ็งพานิช เกิดเมื่อวันที่ 1 มีนาคม พ.ศ. 2521 ที่กรุงเทพมหานคร จบการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2540 และเข้าศึกษาต่อระดับ บัณฑิตศึกษาระดับปริญญาโท สาขาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2541



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย