

การศึกษาการทรีทเมนท์พื้นผิวของเมโซพอร์สคาร์บอนด้วยไอน้ำ
สำหรับการบรรจุโลหะ



T104144

นางสาวจิรติ อบอวย
นายปฐมภัทร์ ธรรมกร่าง

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน...104144
วัน,เดือน,ปี... 30 ต.ค. 2552

b.....
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

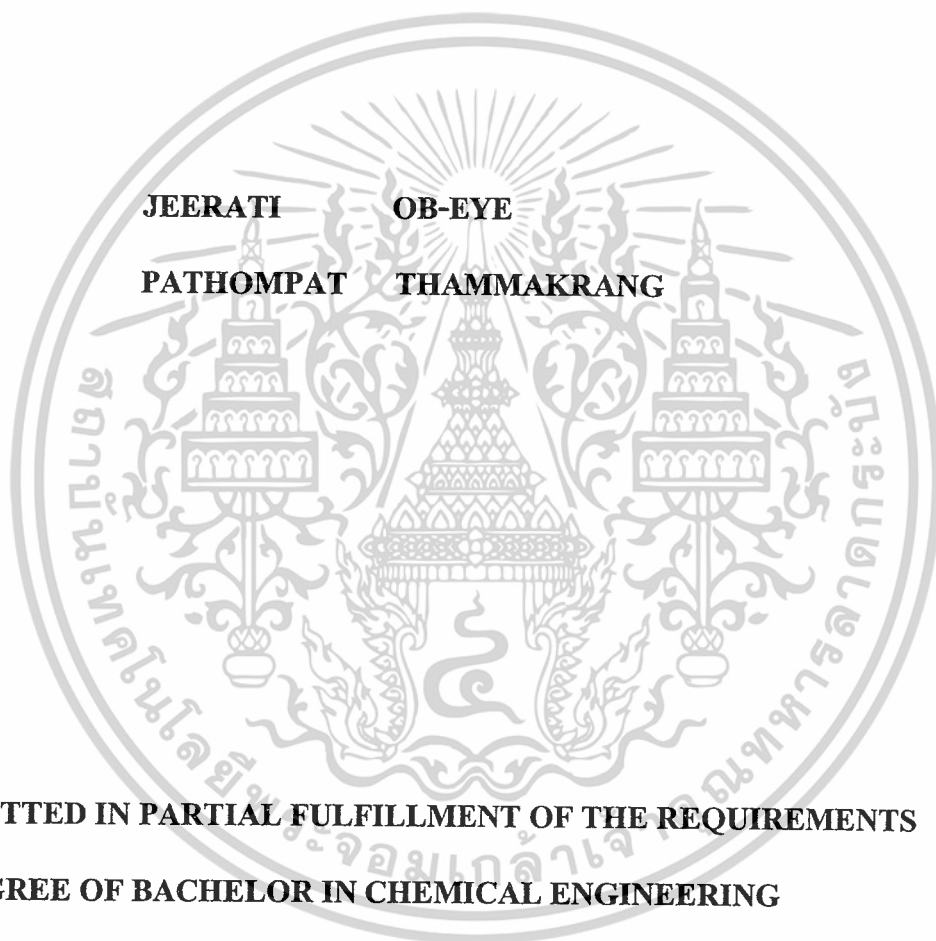
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2551

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**STUDY OF SURFACE TREATMENT OF MESOPOROUS CARBON
BY STEAM FOR METAL LOADING**

BY STEAM FOR METAL LOADING



**JEERATI OB-EYE
PATHOMPAT THAMMAKRANG**

**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR DEGREE OF BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING**

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT 'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2008

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาบัตรเรื่อง

การศึกษาการทรีทเมนต์พื้นผิวของเมโซพอร์คาร์บอนด้วย
ไอน้ำสำหรับการบรรจุโลหะ

จัดทำโดย

นางสาวจิรติ อบอวย

นายปฐมภัทร์ ชรรmgr่าง

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์

ปริญญาบัตรนี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาบัตร



ไกรวัฒนวงศ์ ไกรวัฒนวงศ์ ประธานกรรมการ

(ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์)

พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ กรรมการ

(ดร. พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)

สันติ วัฒนานุสรณ์ กรรมการ

(ดร. สันติ วัฒนานุสรณ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การศึกษาการทรินท์ที่พื้นผิวของเมโซพอร์สคาร์บอนด้วย ไอน้ำสำหรับการบรรจุโลหะ
จัดทำโดย	นางสาวจิรติ อบอวย นายปฐมภัทร์ ธรรมกร่าง
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์นี้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะโคบอลต์เป็นโลหะว่องไว และมีตัวรองรับที่ต่างกัน ได้แก่ เจลอินทรีย์ และคาร์บอนเจล โดยได้ศึกษาผลของการกระตุ้นด้วย ไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส เพื่อนำมาทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวบีอีที ปริมาตรของรูพรุนเมโซพอร์ การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และปริมาณพื้นที่ว่องไว พบว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คาร์บอนเจล มีแนวโน้มที่จะมีพื้นที่ผิวบีอีที ปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ และปริมาณพื้นที่ว่องไวมากกว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เจลอินทรีย์ สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ พบว่าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณพื้นที่ว่องไวสูงที่สุด ดังนั้นสถานะที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติที่ดี คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คาร์บอนเจลโดยผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ 700 องศาเซลเซียส โดยมีพื้นที่ว่องไวสูงถึง 55.80×10^{18} active site / กรัม

Report Title Study of surface treatment of mesoporous carbon by steam for metal loading

By Ms. Jeerati Ob-eye
Mr. Pathompat Thammakrang

Advisor Dr. Kriangsak Kraiwattanawong

Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

This thesis is to study the synthesis of catalyst with cobalt as active substance over the supports such as organic gels and carbon gels. The steam activations at 700 and 800 °C are also used. The catalyst supports and catalysts are characterized by nitrogen adsorption apparatus for the BET surface area, the mesopore volume and the pore size distribution and carbon monoxide chemisorptions apparatus for active site of catalyst. The results revealed that the supports and catalysts derived from carbon gels were trended to have more BET surface area, mesopore volume and active site than the supports and catalysts derived from organic gels. For steam activation at 700 °C, the Co catalyst possesses the maximum active site. Therefore, in this work, the suitable condition for the catalyst preparation is the carbon activated by steam at 700 °C containing 55.80×10^{18} site /g catalyst.

II

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ว่าง (Active site) ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจนในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนักและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ขอขอบพระคุณ ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโทที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดการทำโครงการนี้ ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ และ ดร.สันติ วัฒนานุสรณ์ คณะกรรมการสอบปริญญาโทที่ให้คำแนะนำและตรวจแก้ไขปริญญาโท ทำให้งานสมบูรณ์ยิ่งขึ้นและขอบคุณเพื่อนๆ ที่ให้กำลังใจและคำแนะนำเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวอันเป็นที่รักยิ่งที่ให้การสนับสนุนทางด้านการศึกษาและเป็นกำลังใจตลอดมา

หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขออภัยและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

จิรติ

อบอาย

ปฐมภักดิ์

ธรรมกร่าง

III

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา	2
1.4 วิธีการดำเนินการ	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน	4
2.1.1 สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน	4
2.2 กระบวนการโซลเจล	5
2.3 รีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล	5
2.3.1 กระบวนการเกิดเจล	6
2.3.2 การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย	7
2.3.3 การทำให้แห้ง	7
2.3.4 การไพโรไลซิส	8

IV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4 การกระตุ้นด้วยไอน้ำ	10
2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิ	11
2.6 Contact angle	12
2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวางองค์ประกอบกัมมันต์บนตัวรองรับ โดยวิธี การเคลือบฝัง	14
2.8 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.8.1 สาเหตุของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	17
2.8.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิ่ง	18
2.8.3 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก	20
2.8.4 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซึนเทอร์ริง	21
2.9 การตรวจสอบคุณสมบัติ	23
2.9.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที	23
2.9.2 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ	27
2.9.3 สมการที่ใช้ในการตรวจสอบคุณสมบัติ	40
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	42
บทที่ 3 การทดลอง	47
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้	47
3.2 วิธีการทดลอง	48
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	51
4.1 ผลการทดลอง	51

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.1	พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักและปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก	51
4.1.2	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	53
4.1.3	ปริมาณพื้นที่ว่าง (active site).....	56
บทที่ 5	สรุปผลการทดลอง	57
5.1	สรุป	57
5.2	ข้อเสนอแนะ	57
เอกสารอ้างอิง	58
ภาคผนวก	61
ภาคผนวก ก	ตัวอย่างการคำนวณ	62
ภาคผนวก ข	ข้อมูลผลการทดลอง	63

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 การแบ่งกลุ่มขนาดของรูพรุนตาม IUPAC	5
ตารางที่ 2.2 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจล	10
ตารางที่ 2.3 สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	17
ตารางที่ 2.4 พอยซันนิง สำหรับแต่ละประเภทกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยา	19
ตารางที่ 2.5 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและการกระจายตัวของเพลทินัมในการเตรียม 1.5 wt% Pt/ δ - Al ₂ O ₃	23
ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบไอโซเทอร์มชนิดต่างๆ	36
ตารางที่ 2.7 Texture parameters of series C and M samples after drying and pyrolysis treatments	44
ตารางที่ 2.8 Metal Content of the monolithic carbon aerogels	45
ตารางที่ 3.1 ภาวะในการสังเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	50
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	51
ตารางที่ ข.1 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาด รูพรุนของ O , AO_800 , C และ AC_800	63
ตารางที่ ข.2 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาด รูพรุนของ Co/C , Co/AC_700 และ Co/AC_800	65
ตารางที่ ข.3 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาด รูพรุนของ Co/O , Co/AO_700 และ Co/AO_800	67
ตารางที่ ข.4 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อนำไปหาปริมาณพื้นที่ว่างไว้	69

VII

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาเพิ่มของรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์	6
รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน เป็นกลุ่มโมเลกุลขนาดใหญ่ และเป็นเจล	6
รูปที่ 2.3 แผนภูมิความดันไอของน้ำ	12
รูปที่ 2.4 การคำนวณค่า contact angle	12
รูปที่ 2.5 การเปียก (Wetting) และมุมสัมผัสการเปียก (Contact angle)	13
รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคั้ววิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)	15
รูปที่ 2.7 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา A) ลดลง B) เพิ่มขึ้น	16
รูปที่ 2.8 การลดลงของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการคืนสภาพ	16
รูปที่ 2.9 ผลของ H ₂ S ที่มีต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทน ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหลาย ประเภท	19
รูปที่ 2.10 โครงข่ายการเกิดถ่านโค้กจากปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออกจากอัลเคนที่เป็น C ₃ -C ₈ ...	21
รูปที่ 2.11 ผลของ H ₂ และ O ₂ และปริมาณโลหะกระตุ้นต่อการเกิดซินเทอร์ริง ของ Pt/Al ₂ O ₃	22
รูปที่ 2.12 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของก๊าซด้วยวิธีบีอีที	24
รูปที่ 2.13 การพล็อตในรูปแบบเส้นตรงของบีอีที ซึ่งมีค่า P/P ₀ อยู่ระหว่าง 0.05-0.3 เพื่อใช้คำนวณหา ค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V _m)	25
รูปที่ 2.14 ไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 78 °C	26
รูปที่ 2.15 ไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 °C บน MCM-41 ที่เตรียมจากซิลิกาจากเกลป	26
รูปที่ 2.16 ลักษณะไอโซเทอร์มของการดูดซับนอร์มัลเพนเทนบนของแข็งชนิดต่างๆ และ บนน้ำ	27

VIII

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 2.17 ไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซอาร์กอนและไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียส และบิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส บนแก้วที่มีความพรุน	29
รูปที่ 2.18 ไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียสบนวัสดุที่มี ความพรุนชนิดต่างๆ	29
รูปที่ 2.19 ไอโซเทอร์มของการดูดซับตามการจำแนกของ IUPAC	31
รูปที่ 2.20 การดูดซับแบบบีอีที	37
รูปที่ 2.21 SEM microphotographs of catalysts	44
รูปที่ 2.22 SEM microphotographs of Pd loaded sample	45
รูปที่ 4.1 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ	53
รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเจลเป็นตัวรองรับ	54
รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเจลอินทรีย์เป็นตัวรองรับ	55

IX

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

คาร์บอนเจล (Carbon gel) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างที่มีรูพรุนตั้งแต่ระดับไมโครพอร์จนถึงระดับเมโซพอร์ และมีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักมากประมาณ 400 -1200 m²/g [1] สามารถนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับทั้งในเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูงและเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ใช้เป็นฉนวนกันความร้อนและตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไว (Active component) เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) ซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงดังนั้นจึงง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โดยคาร์บอนเจลมีคุณสมบัติดังกล่าว จึงเลือกมาเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการปรับสภาพพื้นผิวของตัวรองรับให้เหมาะสำหรับการยึดเกาะขององค์ประกอบว่องไวนั้น ทำได้โดยการนำตัวรองรับมาเพิ่มขั้วด้วยการกระตุ้นด้วยไอน้ำ เพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติที่ดีต่อการนำไปใช้งาน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งเป็นหลายประเภท วิธีการที่นิยมมาก คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวางองค์ประกอบกันมันต์บนตัวรองรับ ซึ่งสามารถแบ่งได้หลายเทคนิค แต่ละเทคนิคมีทั้งข้อดีและข้อเสีย ซึ่งเทคนิคการทำให้เปียกชุ่ม (impregnation) เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุด เพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง[1] จึงเลือกมาใช้ในงานวิจัยนี้

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำไปใช้งานได้หลายหลากปฏิกิริยา แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะโคบอลต์เป็นองค์ประกอบว่องไวนั้น เหมาะที่จะใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น CO oxidation Methane oxidation จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา[2] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ 1.2% โดยน้ำหนักซึ่งบรรจุบนตัวรองรับต่างๆกันสามารถเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ได้

งานวิจัยนี้จึงศึกษาตัวรองรับที่สังเคราะห์ขึ้นในสถานะต่างกัน ได้แก่ ตัวรองรับที่ผ่านการไพโรไลซิสและไม่ผ่านการไพโรไลซิส ซึ่งอาจส่งผลต่อพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและปริมาณพื้นที่ว่องไวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังศึกษาผลของอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำต่อพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและปริมาณพื้นที่ว่องไวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อต้องการทราบสภาพที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของตัวรองรับที่ผ่านการไพโรไลซิสและไม่ผ่านการไพโรไลซิสต่อพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และปริมาณพื้นที่ว่าง (active site) ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำต่อพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และปริมาณพื้นที่ว่างของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและปริมาณพื้นที่ว่างของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1. สังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เจล
2. หาอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส
3. วิเคราะห์พื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนักและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน
4. วิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ว่างของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

1.4 วิธีการดำเนินการ

1. สังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เจลโดยกระบวนการโซลเจล
2. ศึกษาวิธีการกระตุ้นด้วยไอน้ำผ่านลงบนตัวรองรับ
3. ศึกษาวิธีใส่โลหะลงบนตัวรองรับ โดยใช้วิธีเคลือบฝัง (impregnation)
4. ออกแบบและดำเนินการทดลองตามขั้นตอนการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา
5. วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1. สามารถเลือกวัสดุที่ใช้เป็นตัวรองรับที่เหมาะสม
2. ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการกระตุ้นตัวรองรับด้วยไอน้ำเพื่อให้มีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรรูพรุนต่อน้ำหนัก การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และปริมาณพื้นที่วงวสูง
3. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปใช้ในปฏิกิริยาที่เหมาะสม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่ประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์ของธาตุสูง ซึ่งเป็นวัสดุที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางทั้งในการดูดซับ อิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิง และตัวเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพสูง ในการใช้งานต่างๆเหล่านี้จึงจำเป็นต้องใช้วัสดุที่มีรูพรุนที่เจาะจงมีความบริสุทธิ์สูงและมีลักษณะเฉพาะ ซึ่งการจำแนกวัสดุเหล่านี้สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ความพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและขนาดของรูพรุน ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะมีบทบาทสำคัญโดยตรงต่อคุณภาพการทำงานของอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ใช้ จากการศึกษาวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร มีความเป็นระเบียบของรูพรุน และมีความสม่ำเสมอในโครงสร้างสูงนั้น จะช่วยเพิ่มคุณสมบัติเด่นในด้านต่างๆ เช่น เพิ่มพื้นที่ผิว เพิ่มความสามารถในการเก็บประจุ เพิ่มความสามารถในการเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มความสามารถในการคัดแยกขนาดโมเลกุลของสารที่จะผ่านเข้าไปในโครงสร้าง เป็นต้น ซึ่งวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง เช่น คาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbons) ซีโอไลต์ (Zeolite) คาร์บอนแอโรเจล (Carbon aerogel) เป็นต้น

2.1.1 สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน

สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนจะมีผลต่อการถ่ายเทมวลสารและพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟส ซึ่งเกี่ยวข้องกับการนำไปใช้งานที่หลากหลาย สมบัติดังกล่าวประกอบด้วยขนาดอนุภาค ความหนาแน่น ความพรุน ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และพื้นที่ผิวบีเอที (BET surface area) จากการศึกษาวิเคราะห์วัสดุชนิดนี้สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนให้มีลักษณะตรงต่อการใช้งานจึงเป็นเรื่องสำคัญ โดยเฉพาะในเรื่องขนาดของรูพรุน ซึ่งขนาดของรูพรุนที่ต่างกันจะมีประโยชน์และเหมาะสมสำหรับการใช้งานที่ต่างกัน โดยสามารถแบ่งขนาดของรูพรุนได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การแบ่งกลุ่มขนาดของรูพรุนตาม International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [3]

ประเภทของรูพรุน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (นาโนเมตร)
ไมโครพอร์ (Micropore)	< 2
เมโซพอร์ (Mesopore)	2-50
มาโครพอร์ (Macropore)	> 50

2.2 กระบวนการโซลเจล (Sol-gel processing) [4]

กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการในการเตรียมวัสดุพอลิเมอร์วิธีการหนึ่ง โซล คือ อนุภาคของแข็งหรือคอลลอยด์ที่แขวนลอยอยู่ในของเหลว คอลลอยด์จะเกาะกันเป็นกลุ่มขนาดใหญ่ และกลายเป็นเจลในที่สุด กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการเตรียมวัสดุในระดับโมเลกุลทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่างๆที่ต้องการได้ จากการควบคุมปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อตัวทำละลาย อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส เป็นต้น และยังสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง กระบวนการโซลเจลนับว่าเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมเซรามิก เป็นต้น แต่ในการนำกระบวนการโซลเจลมาใช้ในอุตสาหกรรมนั้นยังต้องทำการศึกษาเกี่ยวกับรายละเอียดของภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมวัสดุคาร์บอนเจลให้ได้สมบัติตามที่ต้องการตามความแตกต่างของแต่ละผลิตภัณฑ์

2.3 ริซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล (Resorsinol-formaldehyde carbongel)

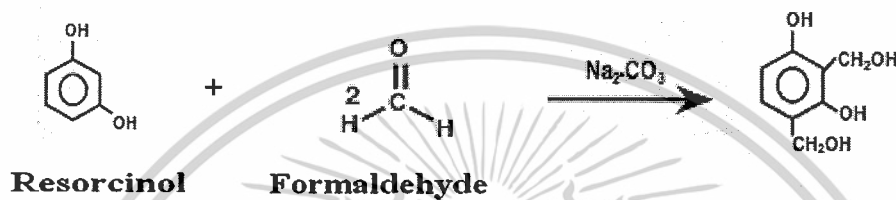
Pekala เป็นผู้ที่สังเคราะห์ริซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลขึ้นครั้งแรก ในปี ค.ศ. 1989 ด้วยวิธีการโซลเจล [5] โดยมีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก 400-1,200 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรของเมโซพอร์ต่อน้ำหนักมากกว่า 0.8 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ขั้นตอนในการสังเคราะห์ริซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล ประกอบด้วย กระบวนการเกิด (Gelation) การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย การทำให้แห้ง และไพโรไลซิส (Pyrolysis) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1 กระบวนการเกิดเจล

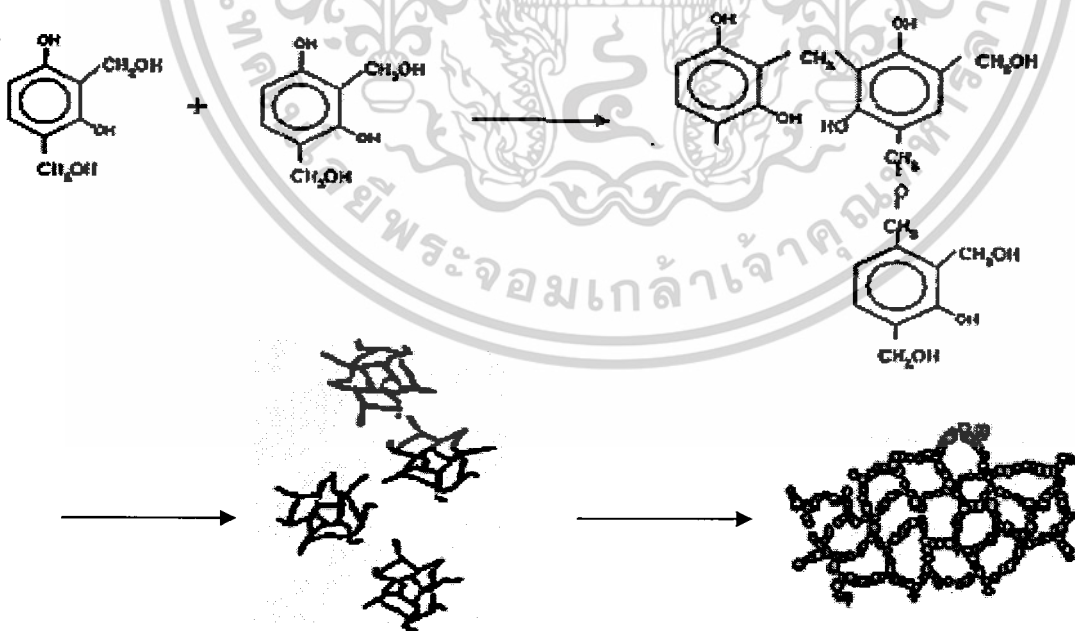
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เจล คือปฏิกิริยาการเพิ่ม (Addition reaction) โดยเป็นการเพิ่มฟอร์มัลดีไฮด์เข้าสู่รีซอร์ซินอล และเกิดการรวมตัวด้วยปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน กลายเป็นเจล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้

1. ปฏิกิริยาการเพิ่ม ฟอรั้มัลดีไฮด์จะเพิ่มเข้าที่ตำแหน่งคาร์บอนของรีซอร์ซินอลดัง แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาเพิ่มของรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์[5]

2. ปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน (Polycondensation reaction) หลังจากเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มแล้วสารที่ได้จะเกิดการรวมตัวกันขึ้นด้วยพันธะของเมทิลีนบริดจ์ (Methylene bridge, $-\text{CH}_2-$) และเมทิลีนอีเทอร์บริดจ์ (Methylene ether bridge, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) กลายเป็นคอลลอยด์ในของเหลว จากนั้นคอลลอยด์เหล่านี้จะรวมตัวกันเป็น โครงสร้าง 3 มิติขึ้น ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน เป็นกลุ่มโมเลกุลขนาดใหญ่ และเป็นเจล[6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเวลาผ่านไปปรีซอร์ซินอลและพอร์มัลดีไฮด์จะฟอร์มตัวกลายเป็นเจลที่แข็งขึ้น ทั้งนี้จะเรียกชื่อเจลนี้ตามตัวทำละลายที่ใช้ โดยปกติจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งจะเรียกว่าไฮโดรเจล (Hydrogel) ไฮโดรเจลนี้จะมีตัวทำละลายอยู่ตามรูพรุน จึงต้องกำจัดออกด้วยการทำให้แห้ง

2.3.2 การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

ก่อนการนำเจลที่ได้จากการสังเคราะห์ไปทำให้แห้งนั้น การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถช่วยลดแรงคาปิลลารีที่จะเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนการทำให้แห้งได้ การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายทำได้โดยการเลือกตัวทำละลายอื่นที่มีค่าแรงตึงผิวน้อยกว่าตัวทำละลายที่อยู่ในรูพรุนของเจล ตัวอย่างของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย เช่น การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายที่เป็นน้ำซึ่งมีค่าแรงตึงผิว 72.86 มิลลินิวตันต่อเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส กับตัวทำละลายอื่นที่มีค่าแรงตึงผิวน้อยกว่า เช่น เมทานอล หรือเอทานอล ซึ่งมีค่าแรงตึงผิว 22.5 มิลลินิวตันต่อเมตร และ 21.55 มิลลินิวตันต่อเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส ตามลำดับ[7] หรืออะซิโตนซึ่งมีค่าแรงตึงผิว 23.7 มิลลินิวตันต่อเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส หรือเทอร์เชียรีบิวทานอล ซึ่งค่าแรงตึงผิว ที่ 20 องศาเซลเซียส[7] ที่ได้จากโปรแกรมHYSYS เท่ากับ 20.12 มิลลินิวตันต่อเมตร เป็นต้น ถึงแม้ว่าการทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายจะช่วยลดแรงคาปิลลารีได้ แต่ในระหว่างการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายนั้นจะเกิดแรงจากการแลกเปลี่ยนที่สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงและความเสียหายต่อโครงสร้างของเจลได้เช่นกัน

2.3.3 การทำให้แห้ง (Drying Process)

จากกระบวนการข้างต้นจะได้รีซอร์ซินอลพอร์มัลดีไฮด์ไฮโดรเจล คือเจลที่ยังคงมีน้ำอยู่ภายในโครงสร้างจึงต้องผ่านกระบวนการทำให้แห้ง เพื่อให้ได้เจลที่ปราศจากน้ำภายในโครงสร้าง ซึ่งกระบวนการทำให้แห้งมีด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคัล การทำให้แบบแช่แข็ง และการทำให้แห้งแบบ ซับคริติคัล ด้วยกระบวนการทำให้แห้งที่แตกต่างกัน ลักษณะโครงสร้างของรูพรุนรวมถึงราคาต้นทุนของวัสดุคาร์บอนที่ได้จึงมีความแตกต่างกันด้วย ซึ่งจะแสดงเฉพาะกระบวนการที่ใช้ในงานวิจัยนี้เท่านั้น

การทำให้แห้งแบบซับริติคอล

การทำให้แห้งแบบซับริติคอล ได้แก่ การใช้ลมร้อน การอบแห้ง การใช้คลื่นไมโครเวฟ และการใช้ความดันสูญญากาศ เป็นต้น เจลที่ได้จากการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้เรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) การทำให้แห้งด้วยวิธีการนี้สะดวกและมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล และแบบแช่แข็ง แต่ลักษณะทางโครงสร้างของเจลที่ได้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากก่อนการทำให้แห้งมากที่สุด เช่น เกิดการหดตัวสูง เกิดการพังของรูพรุน เนื่องจากแรงคาปิลลารีจากการเกิดเฟสระหว่างก๊าซกับของเหลว ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง [9]

การทำให้แห้งที่ภาวะสูญญากาศ เป็นวิธีการหนึ่งของการทำให้แห้งแบบซับริติคอล เมื่อความดันลดลงของเหลวจะเกิดการเปลี่ยนเฟสกลายเป็นไอ ทำให้ตัวทำละลายที่อยู่ในรูพรุนของเจลระเหยออกไป แต่การลดลงของความดันอย่างรวดเร็วอาจส่งผลให้เกิดแรงคาปิลลารีสูง และทำให้โครงสร้างของซีโรเจลเสียหายได้ วิธีการทำให้แห้งที่ภาวะสูญญากาศนี้ยังมีข้อดีที่สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง มีความรวดเร็ว ในปัจจุบันการทำให้แห้งที่ภาวะสูญญากาศได้รับความนิยมในการทำผลิตภัณฑ์ทางอาหารให้แห้งเพราะสามารถรักษาคุณค่าทางอาหารไว้ได้

2.3.4 การไฟโรไลซิส

การไฟโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายสารอินทรีย์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงในที่อับอากาศ เป็นกระบวนการทางเคมีที่ผันกลับไม่ได้ การไฟโรไลซิสของสารชีวมวลโดยทั่วไปเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้คือ การหลุดออกของน้ำภายในโครงสร้างที่จับอยู่ด้วยพันธะเคมี และการสลายสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ ที่ตกค้าง ซึ่งขั้นตอนนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของขนาดรูพรุน การปรับปรุงผิวหน้า การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและเสถียรภาพเชิงความร้อน เจลที่ผ่านการทำไฟโรไลซิสจะเรียกว่า คาร์บอนเจล (Carbon gel) โดยส่วนใหญ่การทำไฟโรไลซินั้นจะใช้เตาปฏิกรณ์ โดยขั้นตอนแรกจะให้ก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน หรือ ฮีเลียม ผ่านเข้าไปในเตาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง เพื่อทำการไล่อากาศออกจากเตาปฏิกรณ์ หลังจากนั้นจะเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 1000 °C [10] ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการไฟโรไลซินั้นจะส่งผลต่อคุณสมบัติของคาร์บอนเจล แสดงดังตารางที่ 2.2

การไพโรไลซิสวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเป็นปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่สมบูรณ์ จะได้ผลิตภัณฑ์ของถ่านคาร์บอน ซึ่งการไพโรไลซิสในที่อับอากาศที่ได้คาร์บอนเป็น ผลิตภัณฑ์หลัก เรียกว่า คาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) โดยปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลซิสมีดังนี้

ก. อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อการไพโรไลซิส โดยจะทำให้ส่วนประกอบของคาร์บอน และปริมาณสารระเหยเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอุณหภูมิการไพโรไลซิสนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง [11,12] คือ ช่วงแรกเป็นช่วงตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 80 °C ในช่วงนี้ปริมาณสารระเหยจะไม่มาก และสารส่วนใหญ่ที่ระเหยออกมาจะเป็นความชื้นที่มีอยู่ในวัสดุ ซึ่งจะทำให้น้ำหนักลดลง 7% โดยมวล ช่วงที่สองเป็นช่วงอุณหภูมิประมาณ 80-300 °C ในช่วงนี้ อุณหภูมินี้สารประกอบอินทรีย์ที่ตกค้างจะถูกปลดปล่อยออกมาทำให้น้ำหนักลดลง 5% โดยมวล และสุดท้ายในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 300-750 °C น้ำหนักจะลดลง 36% โดยมวล จากกระบวนการผลิตคาร์บอน การสลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O bond) จะใช้พลังงานประมาณ 200-300 kJ/mol การสลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H bond) จะใช้พลังงานประมาณ 400-500 kJ/mol

ข. ขนาดของวัสดุ

ขนาดของวัสดุจะมีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส คือ วัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก และการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะเกิดได้เร็ว และในกรณีที่วัสดุมีขนาดใหญ่ การให้ความร้อนจะช้าทำให้อุณหภูมิเฉลี่ยต่ำกว่าวัสดุที่มีขนาดเล็ก การกระจายของอุณหภูมิจะไม่สม่ำเสมอทำให้อัตราการสลายของสารอินทรีย์ไม่คงที่

ตารางที่ 2.2 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจล [9]

ปัจจัย	ผลกระทบที่เกิดขึ้น
การเพิ่มอุณหภูมิของการทำไฟโรไลซิส	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ลดองค์ประกอบของคาร์บอนที่เป็นออกซิเจน ▪ พื้นที่ผิวหน้าของคาร์บอนเจลดลดลง ▪ ปริมาตรของคาร์บอนเจลดลดลง ▪ ทำให้เกิดการกระจายตัวของมารีโคพอร์มากขึ้น ▪ ทำให้เกิดการกระจายตัวของไมโครพอร์มากขึ้นเมื่อเป็นคาร์บอนที่สังเคราะห์โดยอัตราส่วนของสารตั้งต้น/ตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C) มีค่าน้อย
การเพิ่มเวลาการกระตุ้น	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ขนาดของรูพรุน ปริมาตร และพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ▪ เพิ่มความจุไฟฟ้า (electrochemical capacitance)

ส่วนการทำไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำนั้นจะส่งผลให้ปริมาณของมาโครพอร์ลดลง ซึ่งเกิดจากการหดตัวของโครงสร้างส่งผลให้เกิดการเพิ่มจำนวนของไมโครพอร์และเมโซพอร์มากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวหน้ามีค่าเพิ่มขึ้น การทำไฟโรไลซิสของซีโรเจลจะทำให้เกิดการหดตัวเพิ่มขึ้น 20% โดยมวล และมวลสารลดลง 50% โดยมวล

2.4 การกระตุ้นด้วยไอน้ำ (Activation with steam)

การสังเคราะห์รีซอร์ซินอลฟอร์มาลดีไฮด์แอโรเจลและรีซอร์ซินอลฟอร์มาลดีไฮด์ซีโรเจลสามารถกระตุ้นได้ (Activation) ได้หลังจากการไฟโรไลซิสด้วยไอน้ำ การกระตุ้นเป็นขั้นตอนที่ทำให้ความพรุนเพิ่ม และทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก

ปฏิกิริยานี้จะใช้ไอน้ำเป็นตัวออกซิไดซ์คาร์บอน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic reaction) ดังนั้นจึงต้องทำที่อุณหภูมิสูงประมาณ 760-950 °C ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราการออกซิไดซ์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่ไม่ควรให้อุณหภูมิเกิน 1000 °C เพราะปฏิกิริยาจะกลายเป็นการควบคุมด้วยอัตราการแพร่ (Diffusion controlled rate) ซึ่งอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ชั้นนอกจำนวนมากจะถูกเผาไหม้ ทำให้ขนาดและความพรุนของอนุภาคเล็กลง

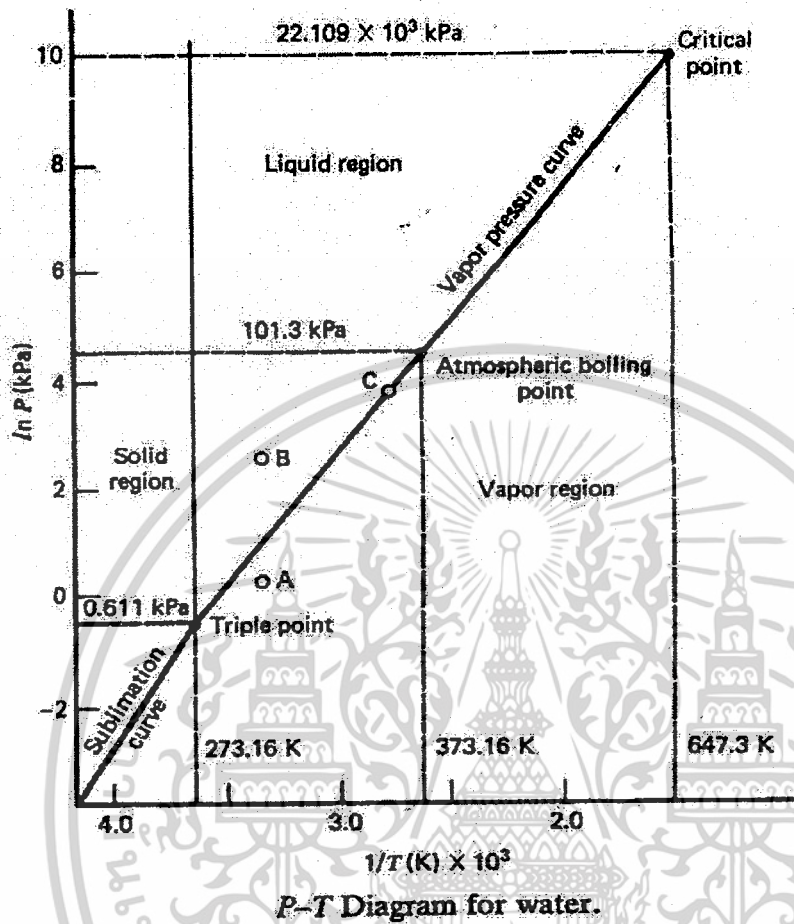
2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิ[13]

ความดันไอของสารแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับลักษณะ ธรรมชาติ และขนาดโมเลกุลของสารนั้น สารกลุ่มเดียวกันมีความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิลักษณะคล้ายคลึงกัน ข้อมูลเกี่ยวกับความดันไอนี้มีความสำคัญมากในอุตสาหกรรม เพราะมีกระบวนการหลายอย่างที่เกี่ยวเนื่องกับความดันไอทั้งในแง่ของการผลรวม การแยก และที่เกี่ยวกับสภาวะแวดล้อม เช่น กระบวนการกลั่น การให้ความชื้น การอบแห้ง ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมินั้นสามารถใช้สมการรูปแบบต่างๆ ในการสร้างกราฟความดันไอ ตลอดจนการประมาณค่าความดันไอของสารใดๆ

Antoine equation เป็นสมการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับคำนวณค่าความดันไอกายใต้เงื่อนไขใกล้ความดันบรรยากาศ นำไปใช้คำนวณหน่วยปฏิบัติการแยกสารเป้าหมายออกจากของผสม โดยอาศัยความแตกต่างของความดันไอของของเหลว พิจารณา Vapor pressure curve จากรูปที่ 2.3 เส้นแผนภูมินี้ได้จากความสัมพันธ์ของ $\frac{1}{T}$ กับ $\ln P$ ซึ่ง $\ln P$ เป็นความสัมพันธ์ของความดันและอุณหภูมิ ณ จุด A, B และ C บนแผนภูมิ โดยสมการที่ใช้คำนวณแสดงดังต่อไปนี้

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.2)$$

จากสมการเรานำมาใช้ในการหาอัตราการเปลี่ยนแปลงของปริมาณไอน้ำในที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถคำนวณได้จาก Antoine equation โดยความดันย่อยของไอน้ำที่อิ่มตัวในอากาศ ณ อุณหภูมิต่างๆ นั้น



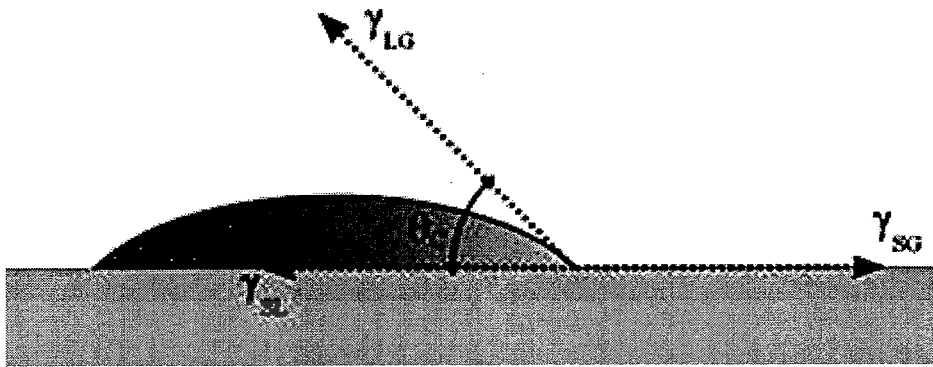
รูปที่ 2.3 แผนภูมิความดันไอของน้ำ [14]

2.6 Contact angle[15]

วัสดุสังเคราะห์ที่มีลักษณะ “ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic)” อย่างชัดเจน ก็ได้แก่ ถุงพลาสติก ใสใสอาหาร หรือ กระดาษไข (wax paper) ที่ใช้รองก้นถาดทำขนม ซึ่งหยดน้ำก็เคลื่อนที่ได้คล่อง บนผิวของวัสดุทั้งสองแต่รูปทรงของหยดน้ำกลับแตกต่างจาก กรณีของใบบัวมาก ธรรมชาติที่วัด ความแตกต่างตัวหนึ่ง คือค่า contact angle (θ_c) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตัวกลางที่เกี่ยวข้อง ดังสมการต่อไปนี้

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sz}}{\gamma_{lg}} \quad (2.3)$$

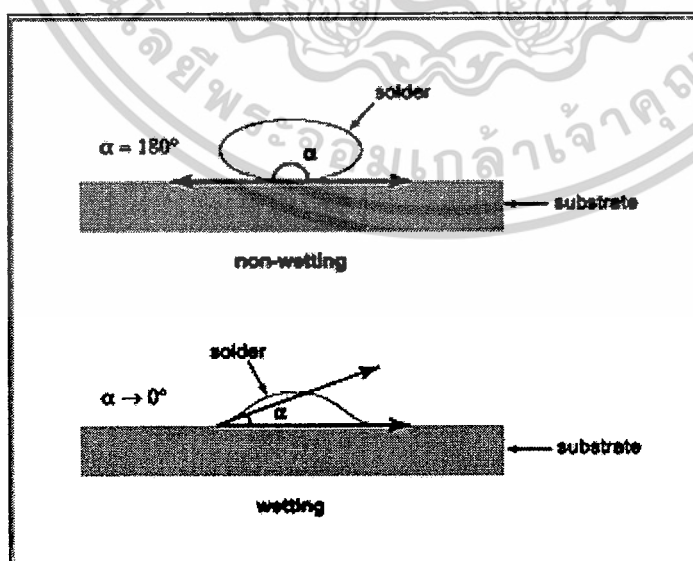
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 การคำนวณค่า contact angle [16]

เมื่อ $\gamma_{SG}, \gamma_{SL}, \gamma_{LG}$ คือ ค่าความตึงผิว (พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่) ตรงผิวรอยต่อระหว่างตัวกลางของแข็ง (S) กับก๊าซ (G) ,ของแข็งกับของเหลว (L) และของเหลวกับก๊าซ ตามลำดับ ซึ่งเป็นสมการที่คิดไว้ให้โดยนักฟิสิกส์ Thomas Young (คศ. 1773 – 1829) ตั้งแต่เมื่อปี คศ. 1805 แต่เป็นเฉพาะกรณีวัตถุผิวเรียบและสภาพเคมีของผิวมีความสม่ำเสมอเท่านั้น มุม θ_c ยิ่งเข้าใกล้ 180 องศาเท่าใด หยดน้ำก็ยิ่งกลมมากขึ้นเท่านั้น

หากมุมสัมผัสระหว่างน้ำกับผิวชิ้นงานมีขนาด 180° นั่นคือน้ำและชิ้นงานไม่เกิดการเปียกเลย ซึ่งก็มีผลให้น้ำไม่เกาะกับชิ้นงาน และหากมุมสัมผัสที่ว่ามีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ นั่นก็คือน้ำจะสามารถเกาะกับชิ้นงานได้มากขึ้น หากมุมสัมผัสของน้ำกับผิวชิ้นงานมีขนาดเท่ากับ 0° ก็ จะหมายความว่าน้ำประสานสามารถเปียกบนผิวชิ้นงานได้อย่างสมบูรณ์ (Perfect wetting)



รูปที่ 2.5 การเปียก (Wetting) และมุมสัมผัสการเปียก (Contact angle) [16]

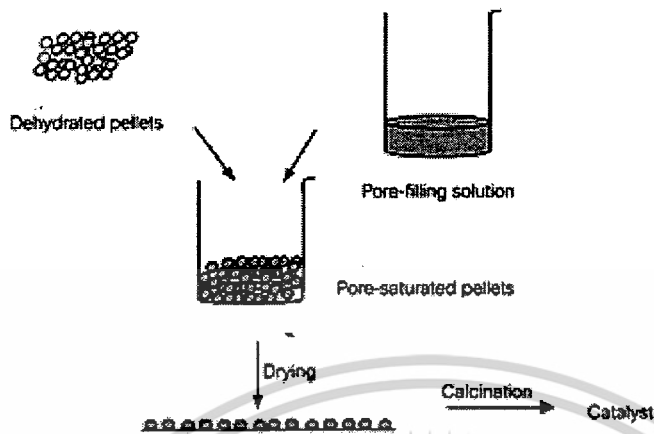
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวางองค์ประกอบกันมันต์บนตัวรองรับโดยวิธีการ

เคลือบฝัง (Impregnation) [19]

เทคนิคการเคลือบฝัง เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์คือต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า Incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมคร่าว ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 2.6 เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสูญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรของรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อน โดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะ ตามที่ต้องการ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนเกิดการตกตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุนในทางตรงกันข้าม ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่พอเหมาะจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆ กัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างของรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) [19]

การเคลือบฝังเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดการควบแน่นได้ การเคลือบฝังเป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้

2.8 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [19]

มีความเข้าใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะยังคงสภาพเดิม โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปเรื่อยๆ แต่ในความเป็นจริงแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้คงสภาพเช่นนั้นตลอดไป โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะลดลงตามเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดจากภาวะสิ่งแวดล้อมของระบบ จึงจะต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ ดังนั้นระบบการทดลองเป็นสิ่งสำคัญมากที่ต้องระบุผลทางการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

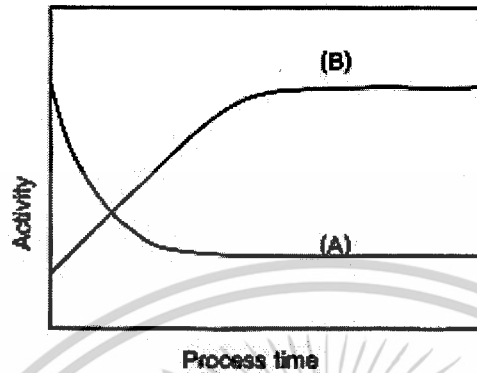
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อสัมผัสกับสารตั้งต้น ผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ 2 ทิศทาง ดังรูปที่ 2.7 จาก A) จะเห็นได้ว่าการสูญเสียความสามารถในการเปลี่ยนปฏิกิริยาจนในที่สุดเข้าสู่สมดุลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้นๆ ในขณะที่กรณีหนึ่งคือ B) กัมมันตภาพจะเปลี่ยนไปในทางที่มากขึ้น ลักษณะเช่นนี้เกิดขึ้นบ้าง ซึ่งจำเป็นต้องตีความหมายให้ถูกต้องขึ้นกับปฏิกิริยาที่ศึกษา เนื่องจากกรณีนี้จะพบเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนสภาพของเฟส

ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

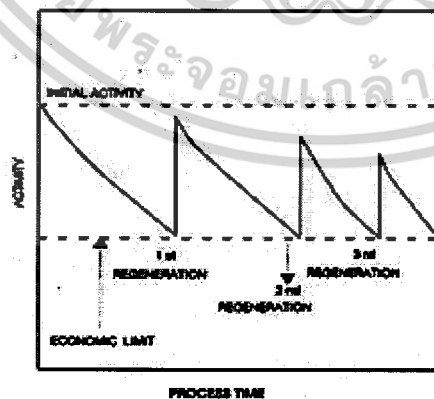
แม้ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ



รูปที่ 2.7 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา A) ลดลง B) เพิ่มขึ้น[19]

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดการเปลี่ยนสภาพของมัน ถ้าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิมต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการคืนสภาพ (Regeneration process) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่เร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้งหนึ่ง รูปที่ 2.8 แสดงให้เห็นถึงความพยายามที่จะคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเห็นได้ว่าการคืนสภาพจะถูกทำขึ้นเมื่อความสามารถของปฏิกิริยาลดลงจนถึงจุดต่ำสุด เมื่อพิจารณาในเชิงเศรษฐศาสตร์แล้วอาจส่งผลกระทบต่อกับการลงทุน



รูปที่ 2.8 การลดลงของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการคืนสภาพ[19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้นเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในเรื่องนี้จะกล่าวถึง 1) สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2) ตัวอย่างของการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม 3) จลนพลศาสตร์ของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา 4) การตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลมาจากการเสื่อมสภาพ

2.8.1 สาเหตุของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา [19]

การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) แต่ในทางปฏิบัตินับว่าเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุการเสื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน ตารางที่ 2.3 ได้สรุปถึงสาเหตุต่างๆ ของการเสื่อมสภาพโดยย่อ ตัวอย่างเช่น อุณหภูมิมีผลต่อการเกิดพอยซันนิง (Poisoning) และในทำนองเดียวกันก็มีผลต่อการเกิดซินเทอริง (Sintering) ด้วย หรือผลเชิงความร้อนกับเชิงเคมีอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพด้อยลง และทำให้เกิดการสูญเสียหลักด้วยเชิงกลก็ได้ ในส่วนนี้จึงขออธิบายระบุนชนิดของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.3 สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา[19]

รูปแบบ	สาเหตุ	ผลที่เกิด
ผลเชิงกล (Mechanical)	Particle failure	Bed channeling, plugging
ผลเชิงความร้อน (Thermal)	Fouling	Loss of surface
	Component volatilization	Loss of component
	Phase changes	Loss of surface
	Compound formation	Loss of component and surface
ผลเชิงเคมี (Chemical)	Sintering	surface
	Poison adsorption	Loss of surface
	Coking	Loss of active sites
		Loss of surface, plugging

2.8.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิ่ง[19]

พอยซันนิ่ง (Poisoning) เป็นการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหนึ่ง ที่เกิดจากการเกาะติดของสารพอยซัน (Poison) บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong chemisorption) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยซันดังกล่าวนั้นอาจมีการปนเปื้อนในสารป้อน (Feed) ซึ่งพอยซันนิ่งจะส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้น และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นปฏิกิริยาแทนเนื่องจากผลทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนไป คำว่าสารพอยซันนิ่งในที่นี้จึงหมายถึงสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

พอยซันนิ่งมีความแตกต่างจากตัวยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitor) เนื่องจากสารพอยซันจะเป็นสารที่มีปฏิสัมพันธ์รุนแรงต่อพื้นผิวกระตุ้นและยากต่อการคืนสภาพ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพแบบยากต่อการผันกลับได้ ขณะที่ตัวยับยั้งปฏิกิริยามีแรงกระทำต่อที่อ่อนกว่าและคืนกลับได้ง่ายกว่า

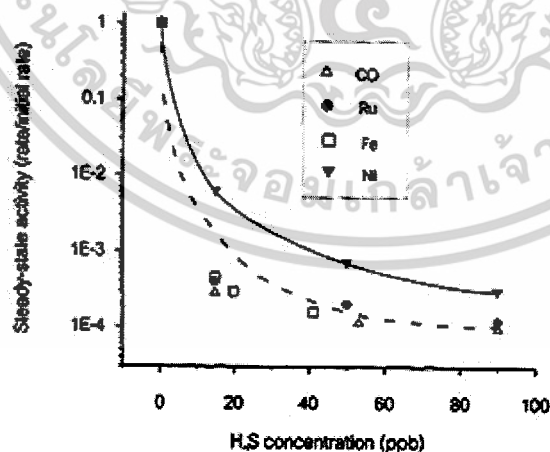
พอยซันนิ่งมีการพัฒนาจากการเสื่อมสภาพแบบผันกลับได้ไปเป็นผันกลับไม่ได้ โดยในช่วงแรกสารพอยซันจะดูดซับบนพื้นผิวกัมมันต์แบบไม่แข็งแรงซึ่งหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะสามารถคืนสภาพได้ เช่น องค์กรประกอบที่มีออกซิเจน (เช่น H_2O และ CO_2) ทำให้เกิดพอยซันนิ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แอมโมเนีย เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจนทำให้ยากต่อการดึงออกซิเจนออก จนตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมแบบไม่ผันกลับ

ตารางที่ 2.4 แสดงตัวอย่างของสารพอยซันที่มีต่อปฏิกิริยาแต่ละประเภท จะเห็นได้ว่าสารพอยซันส่วนใหญ่เป็น โลหะหนัก โลหะทั่วไป และอาจมีสารประกอบคาร์บอนบ้าง

ตารางที่ 2.4 พอยชันนิง สำหรับแต่ละประเภทกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยา [19]

กระบวนการ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารพอยชัน
การสังเคราะห์แอมโมเนีย	Fe	CO, CO ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₅ , S, Bi, Se, Te, P
สตีร์พอร์มมิง	Ni/Al ₂ O ₃	H ₂ S, As, HCl
การสังเคราะห์เมธานอล ที่อุณหภูมิต่ำจาก CO	Cu	Organic bases, NH ₃ , Na, heavy metals
ปฏิกิริยาแตกกิ่งด้วยตัวเร่ง	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeolites	H ₂ S, COS, As, HCl
ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนใน CO	Ni, CO, Fe	As
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน	V ₂ O ₅	Pb, P, Zn
แคทาลิติกคอนเวอร์เตอร์ (ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO และ HC การรีดักชันของ NO)	Pt, Pd	Fe, Ni, carbonyls
การออกซิเดชันของเมธานอลไปเป็นฟอร์มัลดีไฮด์	Ag	C ₂ H ₂
เอริลีนไปเป็นเอริลีนออกไซด์	Ag	Pb, Hg, As, Zn

พอยชันนิง มักส่งผลกระทบต่อความเข้มข้นของพอยชันนิงจะค่อนข้างต่ำ เช่น H₂S ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทน (Methanation) ซึ่งหากมีความเข้มข้นของ H₂S 90 ppb ปรากฏบนโลหะโคบอลต์หรือรูทีเนียมจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเกือบ 1000 เท่า ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ผลของ H₂S ที่มีต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทน ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหลายประเภท

(T=400°C, P=100 kPa, feed: 4% CO, 96% H₂ for Ni; 1% CO, 99% H₂)[19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การป้องกันการเกิดพอยซันนิง: ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเกิดพอยซันนิงจะยากต่อการคืนสภาพ ดังนั้นวิธีที่ดีที่สุดที่สามารถป้องกันได้คือการลดปริมาณพอยซันในสารป้อนให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ตัวอย่างกระบวนการป้องกัน เช่น หน่วยไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน (Hydrodesulfurization) ที่มีหน้าที่ดูดซับ H_2S ในสารป้อนเพื่อขจัดสารประกอบซัลเฟอร์ก่อนส่งต่อไปยังหน่วยอื่น การกำจัด CO_x จากการผลิตแอมโมเนียก่อนส่งต่อเข้ากระบวนการสังเคราะห์มีเทน

นอกจากวิธีดังกล่าวแล้วเราอาจใช้วิธีวิจัยหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมขึ้น เช่น ในการสังเคราะห์เมธานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแควงที่มี ZnO เป็นตัวโปรโมเตอร์ อาจเกิดพอยซันนิงได้จากการก่อตัว ZnS ระหว่างปฏิกิริยา การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อต่อต้านการทำปฏิกิริยาก็ย่อมทำได้ อนึ่งนอกจากสองวิธีการดังกล่าว สถานะการเดินเครื่องสามารถยับยั้งพอยซันนิงได้เช่นกัน เช่น ธาตุซัลเฟอร์ที่ชอบที่จะดูดซับบนนิเกิลที่อุณหภูมิต่ำ ดังกรณีปฏิกิริยาสติมูรีฟอร์มมิง โดยใช้ Ni/Al_2O_3 พบว่าที่ $800^\circ C$ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมได้หากมีปริมาณซัลเฟอร์มากกว่า 5 ppm ขณะที่ $500^\circ C$ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเสื่อมเมื่อมีปริมาณซัลเฟอร์เพียง 0.01 ppm

2.8.3 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก (Coking) [19]

สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน หรือ CO_x มักมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้น ทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นผิวกระตุ้นแบบกายภาพ (Physical) ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เราเรียกกุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่าถ่านโค้ก (Coke) หรือ การเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15-20% บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการสะสมของคาร์บอนบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะที่ต่างจากโลหะออกไซด์ ดังนี้

1. บนโลหะ: การสะสมของกลุ่มคาร์บอนจะอาศัยการแตกตัวของ CO ไปเป็นคาร์บอนในหลายรูปแบบ เช่น C_α , C_β , C_γ , C_δ หรือ C_ϵ ซึ่งจะเกิดคาร์บอนตัวใดนั้นขึ้นกับสถานะการดำเนินการ ในกรณีของ Steam reforming ที่มี Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพบคาร์บอน 3 ตัวที่ประกอบตัวเป็นกลุ่มคาร์บอน เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C_nH_m) คาร์บอนที่คล้ายวิสเกอร์ (Whisker like carbons) คาร์บอนจากการสลายตัวด้วยความร้อน (Pyrolytic-type carbon) ซึ่งแต่ละคาร์บอนจะพบเห็นที่อุณหภูมิที่ต่างกัน

2. บนโลหะออกไซด์: การสะสมของกลุ่มคาร์บอนคล้ายกับ กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถแทนได้เป็น CH_x โดยที่ x อยู่ระหว่าง 0.5-1 โดยทิศทางที่เกิดปฏิกิริยามักเริ่มจากโอลิฟินหรือ แอโรแมติก ดังรูปที่ 2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

a) การดึงไฮโดรเจนออกเพื่อเกิดเป็น โอลิฟิน (Dehydrogenation to olefins)

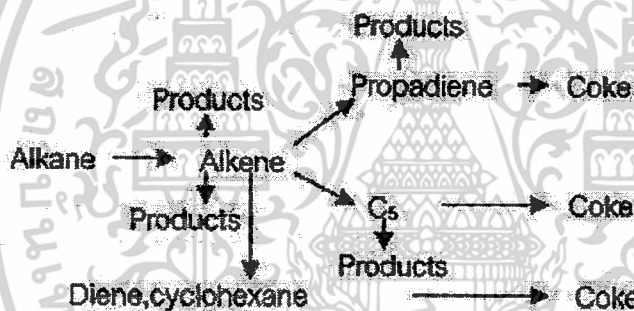
b) การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของ โอลิฟิน (Olefin polymerization)

c) การเกิด โมเลกุลที่เป็นวงแหวนจาก โอลิฟิน (Olefin cyclization)

d) การเกิดสารกลุ่มไดเอน (Diene) ที่มีความว่องไวในการเปลี่ยนไปเป็นถ่านโค้กได้ง่าย

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ที่มีการเร่งโดยอาศัยพื้นผิวถ่านโค้กที่เป็นกรดบรอนสเตด คุณสมบัติของกลุ่มคาร์บอน ขึ้นกับสถานะที่ดำเนินการ/อายุของตัวเร่งปฏิกิริยา/ประเภทของสารป้อนผลิตภัณฑ์

จะเห็นได้ว่าอัลเคนเป็นตัวกลางในการนำไปสู่ถ่านโค้กได้ การป้องกันการเกิดถ่านโค้ก : หากอัตราการสะสมคาร์บอนน้อยกว่าอัตราการคายของคาร์บอน จะเป็นลักษณะหลักในการป้องกันการสะสมกลุ่มคาร์บอน ตัวอย่างการป้องกันการเกิดถ่านโค้กในปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์หมิง ทำได้โดยการป้อนไฮโดรเจนที่ความดันสูงเพื่อจำกัดการสะสมกลุ่มคาร์บอน หรือ อาศัยสัดส่วนการป้อน H_2/H_2O ต่ำ



รูปที่ 2.10 โครงข่ายการเกิดถ่านโค้กจากปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากอัลเคนที่เป็น C_3-C_8 [19]

2.8.4 การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซินเทอริง [19]

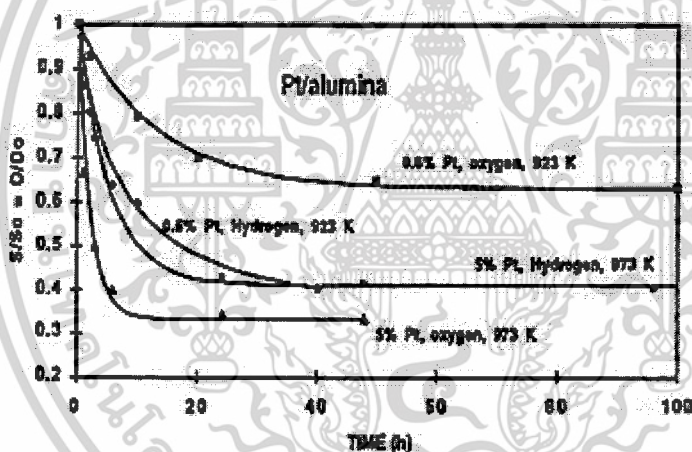
ซินเทอริง (Sintering) เป็นการลดลงของพื้นผิวถ่านโค้กที่มีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลมาจากความร้อนและทางกายภาพ ซินเทอริงสามารถเกิดขึ้นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับซึ่งเป็นการเคลื่อนมารวมกัน (Migration) ของผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะไปเป็นผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือการกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาดของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ สถานะดำเนินการ สารปนเปื้อนที่ปรากฏตัวรองรับ เป็นต้น การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเห็นผลการเปลี่ยนแปลงของความสามารถเปลี่ยนปฏิกิริยาที่ลดลงอย่างชัดเจน เป็นหนึ่งในวิธีง่ายๆ ที่จะบอกว่าเกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก ซินเทอริง สังเกตจากรูปที่ 2.11 ซึ่งทดสอบที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิ 650°C (923K) และ 700°C (973K) ซึ่งจะเห็นว่ามีการลดลงของกัมมันตภาพการเร่งปฏิกิริยาในช่วงเริ่มต้น ที่เวลาน้อยกว่า 20 ชั่วโมง ซึ่งน่าจะมีผลจากการสูญเสียของพื้นผิวกัมมันต์ และเมื่อทำปฏิกิริยาต่อไปจะสังเกตเห็นการลดลง 2 ระดับที่ต่างอุณหภูมิ โดยคาดเดาว่าน่าจะมีการเคลื่อนของผลึกโลหะกระตุ้นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง

สารปนเปื้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ อาจมีผลทั้งทางบวกและลบต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คาร์บอน ออกซิเจน แคลเซียม แบเรียม ซีเรียม หรือ เจอเมเนียม มีผลทางบวกคือ เป็นตัวช่วยลดการเคลื่อนตัวของอะตอมโลหะ ขณะที่ตะกั่ว บิสมัท คลอรีน ฟลูออรีน ซัลเฟอร์ ให้ผลทางลบคือ จะช่วยเพิ่มการเคลื่อนตัวของอะตอมโลหะ ตัวอย่างที่ถูกใช้งานแล้วเช่น การเพิ่ม Ce_2O_3 หรือ La_2O_3 ในการบำบัดของเสียจากท่อไอเสียดังแสดงถึงการเพิ่มความเสถียรและลดการเคลื่อนตัวของโลหะกระตุ้นเช่นเดียวกับ BaO , CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 ที่ใช้เป็นตัวโปรโมเตอร์สำหรับอะลูมินาชนิดเกมมาเพื่อลดการเกิดซินเทอริง



รูปที่ 2.11 ผลของ H_2 และ O_2 และปริมาณโลหะกระตุ้นต่อการเกิดซินเทอริง ของ Pt/Al_2O_3 [19]

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (แพลทินัมหรือทองแดง) มักจะอาศัยสารตั้งต้นที่ทำให้ได้การกระจายตัวของแพลทินัมดีบนตัวรองรับ เช่น กรดคลอโรแพลทินิก (H_2PtCl_6) ซึ่งมีผลต่อการเกิดซินเทอริงสูงหากตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ไม่มีการกำจัดคลอรีนที่ปนเปื้อนออกให้หมด ซึ่งเมื่อเกิดซินเทอริงจะทำให้ขนาดของอนุภาคโลหะใหญ่ขึ้นและการกระจายตัวลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2.5 ไม่เพียงแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะเท่านั้นกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ ก็สามารถเสื่อมได้จากการรวมตัวกันของผลึกออกไซด์เช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและการกระจายตัวของแพลทินัมในการเตรียม 1.5 wt%

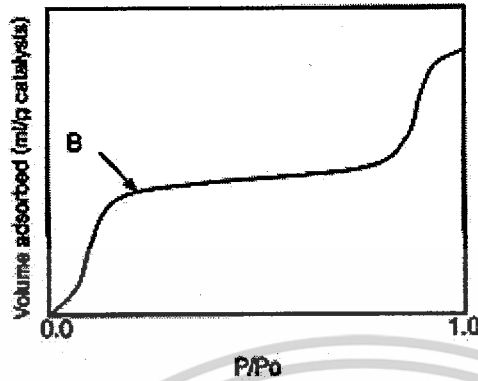
Pt/δ - Al₂O₃ [19]

อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (°A จากเทคนิค XRD/TEM)	% การกระจายตัว (%, จากการ ไตรเตรตด้วย H ₂ -O ₂)
400	30	41
450	40	40
490	50	24
550	90	18
600	100	12

2.9 การตรวจสอบคุณสมบัติ

2.9.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยใช้วิธีบีอีที (BET)[19]

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวเป็นบริเวณที่ใช้ว่างของตัวประกอบกัมมันต์ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer-Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของก๊าซเหลว(ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N₂ ดังกราฟในรูปที่ 2.12 จะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวเป็นแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



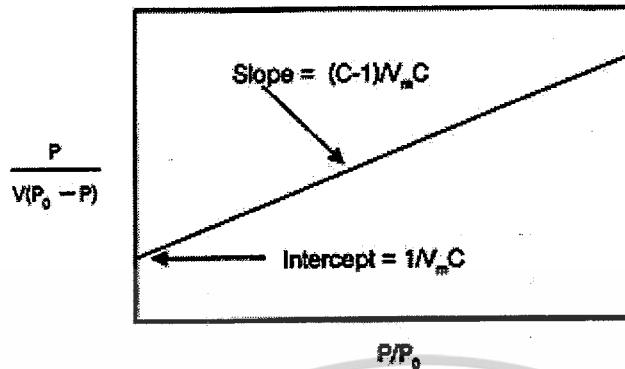
รูปที่ 2.12 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของก๊าซด้วยวิธีบีอีที[19]

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาณที่ถูกดูดซับแล้วเกิดเป็นการดูดซับชั้นเดียว คือสมการของบีอีที

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.4)$$

- เมื่อ
- P คือ ความดันย่อยของ N_2
 - P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา
 - V คือ ปริมาณที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
 - V_m คือ ปริมาณที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว
 - C คือ ค่าคงที่

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = sx + b$ ได้ เมื่อให้ P/P_0 เป็น x และเทอร์มทางซ้ายเป็น Y ซึ่งจุดตัดแกน Y คือ ค่า b ซึ่งเท่ากับ $1/V_m C$ และความชัน s คือ $(C-1)/V_m$ ผลที่เชื่อถือได้จะอยู่ในช่วงที่มีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05 และ 0.3



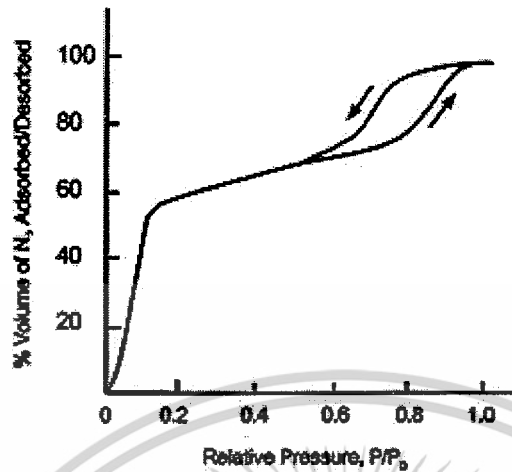
รูปที่ 2.13 การพล็อตในรูปเส้นตรงของบีอีที ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.3 เพื่อใช้คำนวณหา ค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m) [19]

เครื่องมืออันเดียวกันนี้สามารถใช้หาการกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของวัสดุที่มีความพรุนซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 อังสตรอม ได้ ยกเว้นในกรณีที่ใช้ความดันสูงเพื่อทำให้ก๊าซไนโตรเจนควบแน่นในรูพรุน ขั้นตอนประกอบด้วย การวัดปริมาตรที่ถูกดูดซับได้ ทั้งในขณะเพิ่มและลดค่า P/P_0 ที่ความดันสัมพัทธ์มีค่าเข้าใกล้ 1 ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.14 ซึ่งแสดงปริมาตรการดูดซับเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และการคายเมื่อความดันลดลง การควบแน่นจะเกิดขึ้นในรูพรุน โดยสมการที่เกี่ยวข้องกับการคำนวณคือสมการของเคลวิน (Kelvin) ดังนี้

$$\ln(P/P_0) = -2\sigma V \cos \theta / rR \quad (2.5)$$

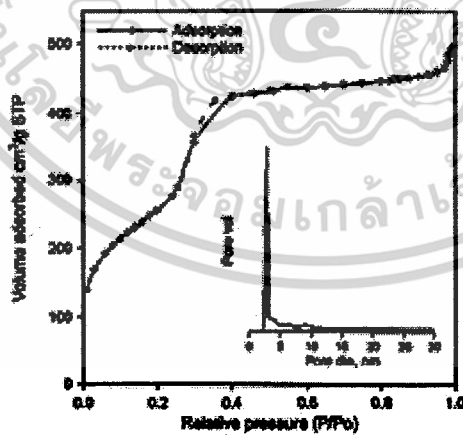
- เมื่อ
- σ คือ ค่าความตึงผิว (Surface tension) ของไนโตรเจนเหลว
 - θ คือ มุมสัมผัส (Contact angle)
 - V คือ ปริมาตรเชิงโมลของไนโตรเจนเหลว
 - r คือ รัศมีของรูพรุน
 - R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ
 - T คือ อุณหภูมิ
 - P คือ ค่าความดันที่วัดได้
 - P_0 คือ ค่าความดันที่เกิดการอิ่มตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 78 °C [19]

รูปที่ 2.15 แสดงตัวอย่างไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 K บนซิลิกาชนิด MCM-41 ที่เตรียมโดยใช้ซิลิกาจากแกลบข้าว ซึ่งมีพื้นที่ผิว ในช่วง 775-1100 m²/g และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.95 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่า ช่วงของขนาดแคบ กล่าวคือมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนต่ำ



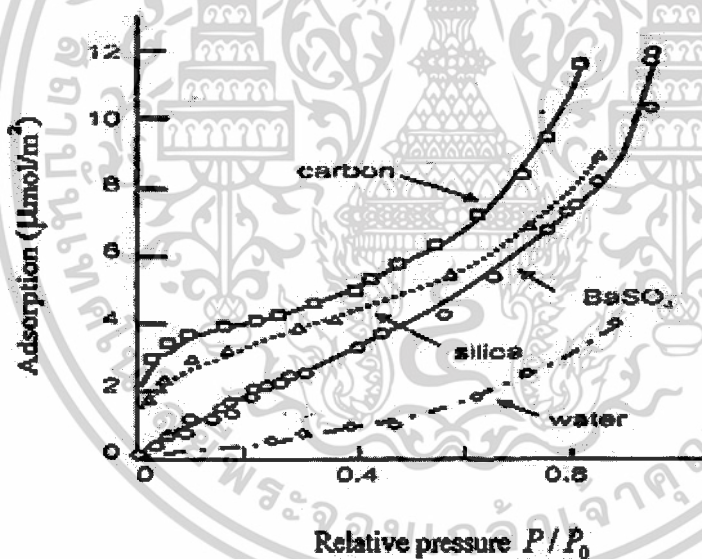
รูปที่ 2.15 ไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 °C บน MCM-41 ที่เตรียมจากซิลิกาจากแกลบ[19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.9.2 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) [19]

ไอโซเทอร์มของการดูดซับคือความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยของตัวถูกดูดซับ โดยมักใช้ค่าความดันสัมพัทธ์ P/P_0 กับปริมาณที่ถูกดูดซับที่สมดุลเมื่ออุณหภูมิคงที่ ไอโซเทอร์มของการดูดซับมีค่าเริ่มจากศูนย์เมื่อ $P/P_0 = 0$ จนถึงอนันต์ เมื่อ $P/P_0 = 1$ ซึ่งเป็นจุดที่ผิวหน้าเปียกอย่างสมบูรณ์ นั่นคือการเกิดการควบแน่นของไอของโมเลกุลที่มาดูดซับ

รูปร่างของไอโซเทอร์มจะขึ้นกับธรรมชาติของสารดูดซับและสารถูกดูดซับดังตัวอย่างในรูปที่ 2.16 ซึ่งเป็นไอโซเทอร์มของการดูดซับของนอร์มัลเพนเทน (n-Pentane) บนของแข็ง 3 ชนิด และบนน้ำจะเห็นว่าความสามารถในการดูดซับขึ้นกับชนิดของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ เช่น ที่ $P/P_0 = 0.4$ ปริมาณการดูดซับนอร์มัลเพนเทนบนแท่งคาร์บอนมีค่ามากที่สุดเมื่อเทียบกับซิลิกาและแบเรียมซัลเฟต



รูปที่ 2.16 ลักษณะไอโซเทอร์มของการดูดซับนอร์มัลเพนเทนบนของแข็งชนิดต่างๆ และบนน้ำ

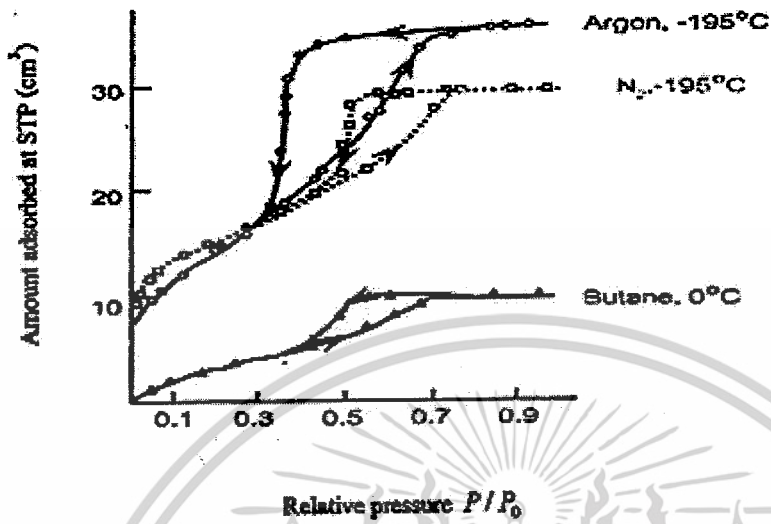
[20]

รูปที่ 2.17 แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซอาร์กอน และไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียสและบิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส บนแก้วที่มีความพรุนจะเห็นว่าเมื่อสารถูกดูดซับต่างกันส่งผลให้ไอโซเทอร์มที่ได้มีลักษณะต่างกันเนื่องจากสารถูกดูดซับที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ไม่สามารถถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็ก เช่น การดูดซับของบิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส

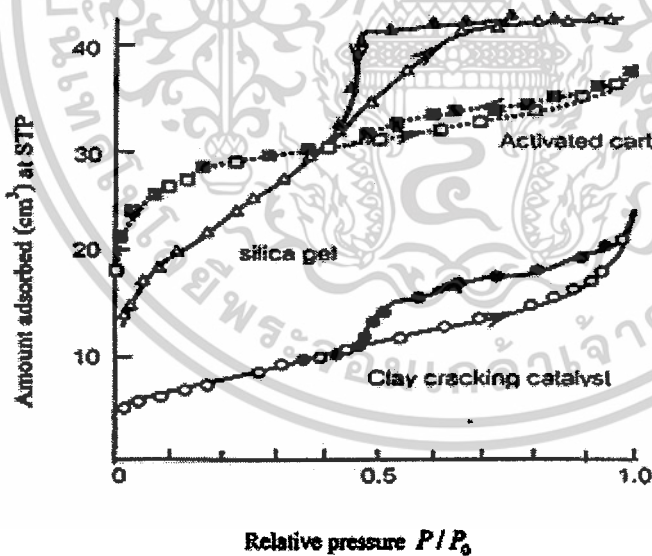
วัสดุที่มีความพรุนซึ่งมีขนาดรูพรุน 5-50 นาโนเมตร เช่น แก้วที่มีความพรุนนั้นจะให้กราฟการดูดซับและการคายซับของอาร์กอนและไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียส และบิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) คือ เส้นกราฟสองเส้นไม่ทับกันในช่วง ดังแสดงในรูปที่ 2.17 และ 2.18 เส้นล่าง คือ เส้นของการดูดซับ และเส้นบนคือเส้นของการคายซับจากรูปที่ 2.18 จะเห็นว่าเมื่อสารดูดซับต่างกันส่งผลให้ไอโซเทอร์มที่ได้มีลักษณะต่างกันเนื่องจากมีความพรุนต่างกัน ปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ -190 องศาเซลเซียส ของคาร์บอนกัมมันต์ในช่วง P/P_0 ต่ำๆ จะถูกดูดซับในรูพรุนแบบ ไมโครพอร์ก่อนและมีค่าการดูดซับสูงสุดเมื่อเทียบกับสารดูดซับซิลิกาเจล และเคลย์ แครกกิง คะตาลีสต์ (Clay cracking catalyst)

เส้นกราฟของการคายซับจะขึ้นกับชนิดของโมเลกุลสารถูกดูดซับและไม่ขึ้นกับธรรมชาติของสารดูดซับ จากรูปที่ 2.17 เช่น เส้นการคายซับของไนโตรเจนมีลักษณะคล้ายกัน คือ ตำแหน่งที่มีความชันสูงที่สุดจะอยู่ประมาณที่ค่า P/P_0 เท่ากับ 0.4 สำหรับการดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เช่น แก้วเส้นกราฟจะถึงตำแหน่งที่การดูดซับมีค่าคงที่เมื่อ P/P_0 มีค่าน้อยกว่า 1.0 เนื่องจากเกิดการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบคาปิลลารี (Capillary condensation) ดังนั้นในรูพรุนจึงถูกบรรจุเต็มด้วยไอของสารที่ควบแน่น และเมื่อเพิ่มค่า P/P_0 ปริมาณที่ดูดซับจะเพิ่มขึ้นน้อยมากเมื่อขึ้นน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณที่อยู่ในรูพรุนนี้

จากรูปที่ 2.16 และ 2.17 ไอโซเทอร์มการดูดซับเป็นชนิดที่ 2 และ 4 ตามลำดับ ส่วนรูปที่ 2.18 ไอโซเทอร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนซิลิกาเจล คาร์บอนกัมมันต์ และเคลย์ แครกกิง คะตาลีสต์เป็นไอโซเทอร์มชนิดที่ 4,1 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดของไอโซเทอร์มแต่ละชนิดต่อไป



รูปที่ 2.17 ไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซอาร์กอนและไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียส และ บิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส บนแก้วที่มีความพรุน[20]



รูปที่ 2.18 ไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียสบนวัสดุที่มีความพรุน ชนิดต่างๆ[19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ. 1945 Bruanauer ได้จำแนกชนิดของไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพ เป็น 5 ชนิด ส่วนไอโซเทอร์มแบบที่ 6 เป็นแบบที่ค้นพบภายหลัง รูปที่ 2.19 แสดงไอโซเทอร์มแต่ละชนิด ซึ่งมีชื่อเรียกตาม IUPAC ดังนี้

ชนิดที่ 1 (Type I) เรียกว่า ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir) สำหรับการดูดซับที่ถือว่าเป็นชั้นเดียวตามสมการของแลงเมียร์ ไอโซเทอร์มแบบนี้มักจะพบในวัสดุที่มีพื้นที่ผิวภายนอกต่ำ เช่น ซีโอไลต์ หรือ คาร์บอนกัมมันต์บางชนิด ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นเร็วในตอนต้น และเกิดการอิ่มตัวอย่างรวดเร็วและคงที่ กรณีเช่นนี้ปริมาณของรูพรุนจะมีค่ามากกว่าปริมาณที่ให้ค่าการดูดซับชั้นเดียวมาก ไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบนี้จะมีเส้นกราฟของการดูดซับและการคายซับซ้อนกัน

ชนิดที่ 2 (Type II) เรียกว่า ไอโซเทอร์มแบบ S-Shaped มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนแบบมาโครพอร์ ตำแหน่ง B ซึ่งมีลักษณะคล้ายหัวเข้าเป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าสารดูดซับถูกคลุมแบบชั้นเดียว แล้วหลังจากนั้นจึงเริ่มการดูดซับแบบหลายชั้น ดังนั้นปริมาณการดูดซับที่จุด B จะสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ การดูดซับแบบนี้ย้อนกลับได้ ไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบนี้จะมีเส้นกราฟของการดูดซับและการคายซับซ้อนกัน

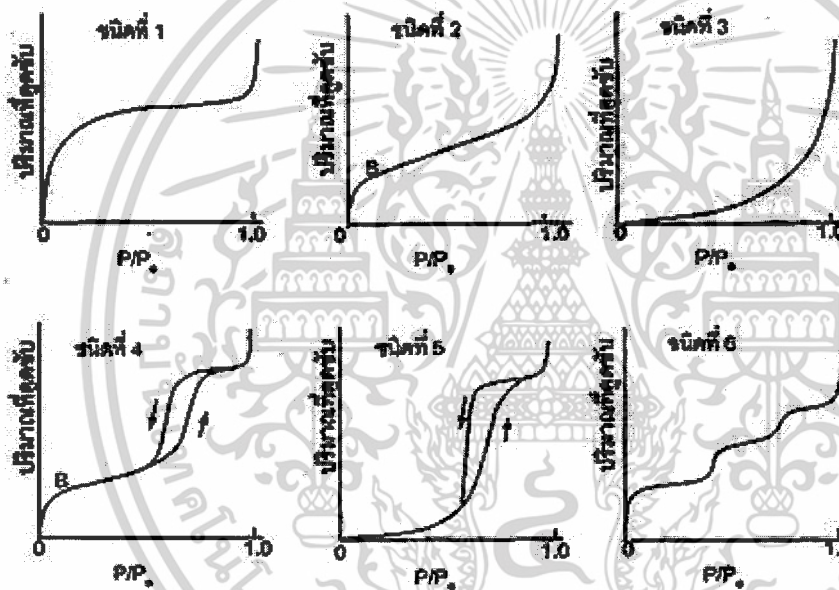
ชนิดที่ 3 (Type III) มีรูปร่างเหมือนกระจกแก้วและไม่มีตำแหน่งที่เหมือนหัวเข้า ไอโซเทอร์มแบบนี้ไม่ค่อยพบบ่อย จะเกิดกับการดูดซับที่อันตรกิริยาระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับมีค่าต่ำ เช่น การดูดซับสารที่มีขั้วบนวัสดุที่ไม่มีขั้ว หลังจากผิวหน้าของสารดูดซับถูกคลุมหมดแล้ว การดูดซับจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว แสดงถึงแรงดูดซับระหว่างกันของสารถูกดูดซับมีสูง ตัวอย่างการดูดซับแบบนี้ได้แก่การดูดซับไอน้ำบนแกรไฟต์

ชนิดที่ 4 (Type IV) มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ คือ มีขนาดของรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร การดูดซับในช่วงแรกซึ่งมีค่า P/P_0 ต่ำจะเหมือนกับไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อค่า P/P_0 มาก เนื่องจากเกิดจากการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบคาปิลลารี และทำให้เกิดฮิสเทอรีซิส เส้นกราฟของการดูดซับและการคายซับไม่ทับกันเพราะการคายซับเกิดได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรงคาปิลลารี ขนาดของการเกิดการควบแน่นในรูขนาดเล็กสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายของขนาดของรูพรุน (Pore size distribution : PSD) ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชนิดที่ 5 (Type V) เหมือนกับชนิดที่ 4 ต่างกันเพียงการควมแน่นในรูพรุนในกรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อค่า P/P_0 สูงกว่า เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสารดูดซับและสารดูดซับมีค่าต่ำ ส่วนฮิสเทอรีซิสจากการดูดซับและการคาย ก็เกิดจากการเอาชนะแรงคาปิลลารีในการดึงสารดูดซับออก ไอโซเทอร์มชนิดนี้พบไม่บ่อยนัก

ชนิดที่ 6 (Type VI) เรียกว่าเป็นไอโซเทอร์มแบบขั้นบันได ซึ่งพบได้ไม่บ่อยนัก เกิดจากการดูดซับที่ละชั้นบนผิวหน้าที่มีหลายชั้นและมีความเป็นระเบียบสูง ความชันของเส้นกราฟจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ



รูปที่ 2.19 ไอโซเทอร์มของการดูดซับตามการจำแนกของ IUPAC [20]

ค่าต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ในไอโซเทอร์มของการดูดซับ คือ

1. V คือ ปริมาตรการดูดซับ(ส่วนใหญ่เป็นลูกบาศก์เซนติเมตร ณ ภาวะมาตรฐาน)
2. V_m คือ ปริมาณของสารดูดซับที่น้อยที่สุดที่คลุมผิวหน้าสารดูดซับแบบชั้นเดียว

พอดี

3. θ คือ สัดส่วนของผิวหน้าสารดูดซับที่ถูกคลุมด้วยสารดูดซับ ที่ความดันเมื่อ

เกิดสมดุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. P และ P_0 คือ ความดันย่อยของสารถูกดูดซับและความดันไอ ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบการดูดซับ ตามลำดับ

ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าสารดูดซับหาได้จากไอโซเทอร์มซึ่งเป็นการพล็อตระหว่าง θ กับความดันย่อย เมื่ออุณหภูมิคงที่

กล่าวได้ว่าสัดส่วนของการคลุม (θ) คือ ปริมาตรที่ดูดซับต่อปริมาตรที่ต้องการในการทำให้เกิดการคลุมแบบชั้นเดียว (V/V_m) โดยทั่วไปค่า θ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและความดัน นั่นคือ θ เป็นฟังก์ชันกับความดันเมื่ออุณหภูมิคงที่ การขึ้นกับอุณหภูมิจะเกี่ยวข้องกับค่าเอนทัลปีของการดูดซับ

• ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์

ใช้สำหรับการดูดซับทางเคมีบนผิวหน้าอุดมคติเป็น ไอโซเทอร์มแบบที่ง่ายที่สุดซึ่งใช้กันมากสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว หลักการเกิดการดูดซับมาจากสมมติฐานต่อไปนี้

1. การดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมีซึ่งแข็งแรงและเป็นแบบชั้นเดียว
2. สารหนึ่งตัวจะดูดซับบนหนึ่งตำแหน่งเท่านั้น
3. เอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH_d) ไม่ขึ้นกับ θ ซึ่งหมายความว่าแต่ละตำแหน่งมีพลังงานเท่าๆกันและ ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างตำแหน่ง และ/หรือ ระหว่างสารถูกดูดซับด้วยกันไม่ว่าจะเป็นแรงผลักหรือแรงดึงดูด
4. มีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคายซับ คือ อัตราเร็วของการดูดซับเท่ากับอัตราเร็วของการคายซับจากผิวหน้า

เมื่อมีก๊าซ A ที่ความดัน P_A มาดูดซับบนผิวหน้าสารดูดซับโดยไม่มีการแตกของพันธะเคมี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ θ_A คือสัดส่วนของผิวหน้าสารดูดซับที่ถูกคลุมด้วยด้วยอะตอมหรือโมเลกุลของสารดูดซับที่มาดูดซับที่ผิวหน้า อัตราเร็วของการดูดซับ (dn_A / dt) จะแปรตามอัตราของการชนกันของโมเลกุลซึ่งแปรตามค่าความดันของไอของสารดูดซับนั้นกับตำแหน่งที่ว่างอยู่ $(1 - \theta)$ ดังสมการที่ 2.6 และอัตราของการคายซับจะแปรตามจำนวนของโมเลกุลของสารดูดซับที่อยู่บนผิวหน้าการดูดซับดังสมการที่ 2.7

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads} = k(1 - \theta_A)P_A \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des} = k'\theta_A \quad (2.7)$$

ที่ภาวะสมดุลอัตราของการดูดซับเท่ากับอัตราของการคายซับ นั่นคืออัตราเร็วของสมการที่ 2.6 เท่ากับอัตราเร็วของสมการที่ 2.7

$$k(1 - \theta_A)P_A = k'\theta_A$$

ดังนั้น สามารถหาค่าสัดส่วนของผิวหน้าที่ถูกดูดซับได้ ดังนี้

$$\theta_A = \frac{kP_A}{k' + kP_A} \quad (2.8)$$

$$\text{กำหนด } K_A = \frac{k}{k'} = Ae^{+\lambda/RT}$$

$\lambda = -\Delta H$ คือ ค่าความร้อนของการดูดซับ (Heat of adsorption)

เมื่อแทนค่า K_A ในความสัมพันธ์ θ_A จะได้

$$\theta_A = \frac{V}{V_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.9)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ 2.9 หากด้วย $K_A V V_m$ จะได้ $V + K_A P_A V = K_A P_A V_m$

หรือเขียนกระจายได้เป็น
$$\frac{1}{K_A V_m} + \frac{P_A}{V_m} = \frac{P_A}{V} \quad (2.10)$$

เมื่อพล็อตค่า $\frac{P_A}{V}$ กับค่า P_A จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{V_m}$ และตัดกับแกน Y ที่

$$\frac{1}{K_A V_m}$$

ซึ่งค่า K_A จะบอกถึงความแข็งแรงของการดูดซับ ถ้าค่า K_A มากแสดงว่าพันธะระหว่างสารดูดซับกับสารดูดซับแข็งแรง และสัดส่วนของผิวหน้าที่ถูกคลุมมีค่ามากที่อุณหภูมิและความดันคงที่เมื่อค่า P_A ต่ำ ค่าสัดส่วนของ dn_A/dt จะแปรผัน โดยตรงกับ P_A แต่เมื่อค่า P_A สูง (กล่าวคือ $1 \ll K_A P_A$) สมการที่ 2.6 จะกลายเป็น $\theta = 1$ คือ ค่าสัดส่วนของ dn_A/dt จะมีค่าเข้าใกล้ 1 และไม่ขึ้นกับความดันอีกต่อไป

ความเป็นจริงที่ขัดกับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ คือ ความร้อนของการดูดซับจะลดลงเมื่อผิวหน้าของสารดูดซับถูกคลุมมากขึ้น ซึ่งขัดกับอยู่สมมติฐานที่ตั้งไว้เนื่องจากมีแรงผลักระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับที่อยู่ใกล้กัน ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของผิวหน้าเนื่องจากการเกิดพันธะระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับซึ่งเป็นของแข็งกับ โมเลกุลของสารดูดซับที่ผิวหน้าของของแข็ง

สำหรับการดูดซับที่มีการแตกตัวเกิดขึ้น อัตราเร็วของการดูดซับจะแปรตามความดันและความน่าจะเป็นที่อะตอมของทั้งสารดูดซับและสารดูดซับจะพบตำแหน่งที่ว่างบนผิวหน้า กล่าวคือ อัตราเร็วของการดูดซับจะแปรตามค่ายกกำลังสองของตำแหน่งที่ว่างอยู่ ดังสมการที่ 2.11

$$\frac{d\theta}{dt} = k_A P_A \{N(1-\theta)\}^2 \quad (2.11)$$

อัตราการคายซับจะแปรตามความถี่ที่อะตอมของสารดูดซับบนผิวหน้ามาพบกัน ซึ่งมีค่ายกกำลังสองของจำนวนอะตอมที่อยู่บนผิวหน้า

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{des} (N\theta)^2 \quad (2.12)$$

ที่สมดุลอัตราเร็วของการดูดซับสุทธิมีค่าเป็นศูนย์ ทำให้ได้ไอโซเทอร์ม ดังสมการที่

2.13

$$\theta = \frac{(K_A P)^{1/2}}{1 + (K_A P)^{1/2}} \quad (2.13)$$

• **ไอโซเทอร์มแบบฟรุนดลิช (Freundlich)**

ไอโซเทอร์มแบบนี้ใช้กับทั้งการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ มักอธิบายการดูดซับของสารอินทรีย์และอนินทรีย์บนสารดูดซับหลายประเภท เช่น คาร์บอนกัมมันต์ และเรซินสังเคราะห์เป็นไอโซเทอร์มที่พัฒนามาจากไอโซเทอร์มแลงเมียร์ที่เกิดบนผิวหน้าวិวิพันธุ์ซึ่งไม่เป็นเนื้อเดียว โดยกำหนดให้การกระจายตัวของพลังงานมีลักษณะเป็นเลขชี้กำลัง (Exponent)

$$F_{(E)} = A \exp(-\Delta H / RT) \quad (2.14)$$

ΔH เป็นค่าความร้อนของการดูดซับ ส่วน A เป็นค่าคงที่จากฟังก์ชันการกระจายตัวของพลังงานความร้อน

แม้ว่าสมการที่กล่าวมาจะใช้สถานะก๊าซ แต่สามารถกระจายต่อให้ใช้งานได้กับสถานะของเหลวได้เช่นกัน กล่าวคือ ความดันในสถานะก๊าซจะถูกแทนที่ด้วยอัตราส่วนความเข้มข้นที่สมดุลของตัวถูกดูดซับในน้ำกับค่าการละลายของสารถูกดูดซับในน้ำ C_e/C_s

ทำสมการการดูดซับแบบฟรอยดลิช เขียนได้เป็น

$$\frac{q_e}{q_s} = \frac{A_a k_a}{A_d k_d} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)^{-\Delta H/RT}$$

เมื่อ k_a และ k_d เป็นค่าคงที่การดูดซับและการคายออก q_e และ q_s คือปริมาณการดูดซับ ณ สถานะสมดุลและที่สถานะอิ่มตัว ตามลำดับ สมการข้างบนจึงสามารถลดรูปได้เป็น

$$\frac{q_e}{q_s} = K \left(\frac{C_e}{C_s} \right)^{1/n}$$

เมื่อ $1/n = \alpha RT$ และ $\theta = q_e/q_s$

$$\theta = K \left(\frac{C_e}{C_s} \right)^{1/n} \quad \text{กรณีของสารละลาย} \quad (2.15)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\theta = K(P_A)^{1/n} \quad \text{กรณีของก๊าซ} \quad (2.16)$$

ค่า K และค่า C ส่วนใหญ่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า n ที่มากกว่า 1 หมายถึงการที่โมเลกุลที่มาดูดซับบนผิวหน้ามีแรงผลักดันต่อกัน

- ไอโซเทอร์มแบบเทมคิน (สไลกิน-ฟรัมคิน) (Temkin (Slygin-Frumkin) Isotherm)

ใช้กับการดูดซับทางเคมี ซึ่งถูกพัฒนาจากกระบวนการที่การเปลี่ยนแปลงของความร้อนในการดูดซับมีลักษณะเป็นเส้นตรงซึ่งสามารถเขียนสัดส่วนการดูดซับได้เป็น

$$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{1}{a} \ln KP \quad (2.17)$$

จากไอโซเทอร์มทั้ง 3 แบบ มีข้อที่พึงพิจารณาเกี่ยวกับข้อดีและข้อเสียของแต่ละแบบดังเปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบไอโซเทอร์มชนิดต่างๆ[19]

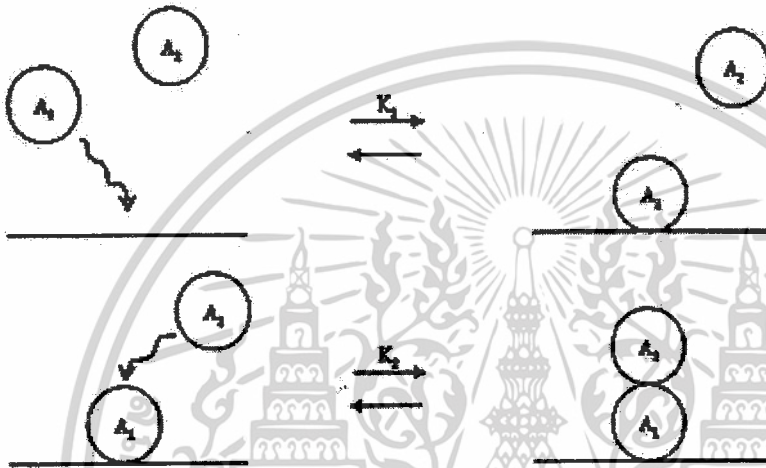
ชนิดไอโซเทอร์ม	ข้อดี	ข้อเสีย
ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์	เป็น ไอโซเทอร์มที่ดีที่สุดเหมาะกับตัวแปรเดียว	ไม่สนใจแรงกระทำระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวถูกดูดซับข้างๆ
ไอโซเทอร์มแบบฟรอยดลิช	เหมาะกับ low coverage	ไม่สนใจสภาวะกายภาพที่พื้นผิว
ไอโซเทอร์มแบบเทมคิน	มีการพิจารณาแรงกระทำระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวถูกดูดซับ	ไม่พิจารณาว่าชั้นของตัวถูกดูดซับจะมีการจัดเรียงตัวอย่างไร

- ไอโซเทอร์มแบบบรุนเนอร์-อเมมเมตต์-เทลเลอร์ หรือ บีอีที (Brunauer-Emmett-Teller (BET) Isotherm)

ใช้สำหรับการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer) และการดูดซับทางกายภาพ สมมุติฐานของไอโซเทอร์มนี้เหมือนกับของแลงเมียร์และมีข้อพิจารณาเพิ่มเติมคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ตัวถูกดูดซับอยู่ในผิวหน้าชั้นแรกจะเป็นตำแหน่งสำหรับตัวถูกดูดซับในชั้นถัดไป
2. อัตราเร็วของการดูดซับ (r_d) ในชั้นที่ i จะเท่ากับอัตราของการคาย (r_c) ของชั้นที่ $i+1$
3. เอนทัลปีของการดูดซับ ΔH_{ads} มีค่าเท่ากันสำหรับชั้นที่สองและชั้นต่อมาและจะเท่ากับความร้อนของการควบแน่น (Heat of condensation) ของก๊าซ



รูปที่ 2.20 การดูดซับแบบบีอีที[19]

ลักษณะการดูดซับแบบหลายชั้นนี้แสดงไว้ในรูปที่ 2.20

เมื่อ A_0 เป็น โมเลกุลของก๊าซ A ตัวที่ 1 ณ ก่อนที่จะทำการดูดซับ

A_1 เป็น โมเลกุล A ตัวที่ 1 ที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับเรียบร้อยแล้ว

ซึ่งการดูดซับจะขึ้นกับความดันของก๊าซ A ทำให้ค่าคงที่การดูดซับ ณ สมดุลมีค่าเป็น

$$K_1 = \frac{A_1}{P_A A_0}$$

และเมื่อ A_1 เกาะลงบนตัวดูดซับแล้ว อาจเกิดการดูดซับของสารชนิดเดิม (A ตัวที่ 2) บน

A_1 ได้ในชั้นต่อไป ทำนองเดียวกัน ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับสามารถเขียนได้เป็น

$$\text{ชั้นที่ 2} \quad K_2 = \frac{A_2}{P_A A_1}$$

$$\text{ชั้นที่ 3} \quad K_3 = \frac{A_3}{P_A A_2}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากเป็นแรงกระทำของสารประเภทเดียวกัน สำหรับการดูดซับในชั้นที่ 2, 3, ... ทำให้ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับควรมีค่าเท่ากัน $K_A = K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_m$ แต่สำหรับชั้นที่ 1 เป็นแรงกระทำระหว่างตัวถูกดูดซับกับผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ $K_1 \neq K_m$

เนื่องจากพื้นผิวกัมมันต์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา S_0 มีการปกคลุมด้วย A หลายตัวทำให้สามารถเขียนสมการดุลการเกาะอยู่บนพื้นผิว ดังนั้นจำนวนพื้นผิวกัมมันต์รวมสามารถเขียนเป็น

$$S_0 = A_0 + A_1 + \dots \quad (2.18)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} A_1 &= K_1 P_A A_0 \\ A_2 &= K_2 P_A A_1 = K_2 K_1 P_A^2 A_0 = K_m K_1 P_A^2 A_0 \\ A_3 &= K_3 P_A A_2 = K_1 K_m^2 P_A^3 A_0 \end{aligned}$$

หรือสรุปเป็น

$$A_i = K_1 K_m^{i-1} P_A^i A_0 \quad (2.19)$$

แทนค่าในสมการ 2.18

$$S_0 = A_0 + \sum_{i=1}^{\alpha} K_1 K_m^{i-1} P_A^i A_0 \quad (2.20)$$

สมการ 2.19 มีลักษณะเดียวกับสมการอนุกรมเรขาคณิต ที่มีตัวร่วม อัตราส่วนคือ $(K_m P_A)^{i-1}$ ทำให้สามารถรวมเทอมในสมการได้เป็น

$$\begin{aligned} S_0 &= A_0 + \sum K_1 P_A A_0 (K_m P_A)^{i-1} \\ S_0 &= A_0 + \frac{K_1 P_A A_0}{1 - K_m P_A} \quad (2.21) \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับจำนวน โมเลกุล A ที่สะสมอยู่บนพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของการดูดซับและสามารถพิจารณาทำนองเดียวกัน

$$\begin{aligned}
 A_T &= \sum_{i=1}^{\alpha} A_i && i = \text{จำนวนชั้นที่มีการดูดซับ} \\
 &= \sum_{i=1}^{\alpha} i K_1 K_m^{i-1} P_A^i A_0 && \text{อาศัยผลรวมอนุกรมเรขาคณิต} \\
 &= \frac{K_1 P_A A_0}{(1 - K_m P_A)^2} && (2.22)
 \end{aligned}$$

เมื่อจัดรูปให้เป็นสัดส่วนการดูดซับ (θ)

$$\begin{aligned}
 \theta &= \frac{A_T}{S_0} = \frac{K_1 P_A A_0}{(1 - K_m P_A)^2} \bigg/ \left[A_0 + \frac{K_1 P_A A_0}{1 - K_m P_A} \right] \\
 &= \frac{K_1 P_A A_0}{(1 - K_m P_A)} \left[\frac{1}{(1 - K_m P_A) A_0 + K_1 P_A A_0} \right] && (2.23)
 \end{aligned}$$

กำหนดให้

$$X = P_A K_M$$

$$C = \frac{K_1}{K_M} \quad \text{ค่าคงที่}$$

$$XC = P_A K_1 \quad \text{แทนค่าลงในสมการ}$$

$$\begin{aligned}
 \theta &= \frac{XCA_0}{(1 - X)[A_0(1 - X) + A_0XC]} \\
 &= \frac{XC}{(1 - X)(1 - X + XC)}
 \end{aligned}$$

$$\theta = \frac{A_T}{S_0} = \frac{XC}{(1 - X)(1 + (C - 1)X)} \quad (2.24)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และหากเขียนให้อยู่ในรูป ความดันสัมพันธ์ P/P_0 เพื่อแทนค่าความดันย่อย (X) และจาก สัดส่วนการดูดซับ (θ)

ถ้าเขียนอยู่ในรูปสัดส่วนปริมาตรที่ครอบคลุม (V/V_m) สมการสามารถเขียนเป็น

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C(P/P_0)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)\left(1 - (1-C)\frac{P}{P_0}\right)}$$

ในการใช้งานสมการไม่เชิงเส้นจะต้องปรับให้อยู่ในรูปเชิงเส้นคือ

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)\frac{P}{P_0}}{CV_m} \quad (2.25)$$

ดังนั้นการเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ $\frac{P}{P_0}$ กับ $\frac{P}{P_0\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)V}$ จะทำให้ได้ V_m และ C

หรือแทนด้วย

$$\frac{X}{(1-X)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)X}{CV_m}$$

การเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ X กับ $\frac{X}{(1-X)V}$ จะทำให้ได้ V_m และ C ในที่สุด

2.9.2 สมการที่ใช้ในการตรวจสอบคุณสมบัติ

• สมการบีอีที[21]

สมการบีอีที(สมการที่2.26)เป็นสมการที่พัฒนามาจากทฤษฎีแลงเมียร์(Langmiur theory)ซึ่งเป็นทฤษฎีของการดูดซับแบบชั้นเดียวแต่สมการบีอีที จะเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น โดยมีสมมติฐานคือ

1. โมเลกุลของก๊าซถูกดูดซับแบบกายภาพบนของแข็งได้ไม่จำกัดจำนวนชั้น
2. ชั้นของการดูดซับแต่ละชั้นไม่เกิดการทำปฏิกิริยากันเอง
3. สามารถใช้ทฤษฎีแลงเมียร์ได้กับทุกชั้นของการดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{X}{(1-X)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)X}{CV_m} \quad (2.26)$$

สมการบีอีที่ใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ของวัสดุที่ไม่มีรูพรุนและวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ได้ แต่ไม่เหมาะกับการนำมาใช้กับวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์

- สมการ Barrett-Joyner-Halenda (BJH)[22]

สมการ Barrett-Joyner-Halenda ถูกพัฒนาขึ้นโดย Barrett, Joyner และ Halenda ในปี ค.ศ. 1951 เพื่อใช้หาการกระจายตัวของขนาดของรูพรุน โดยสมมติให้รูพรุนมีรูปทรงกระบอกและดูดซับก๊าซในโตรเจน ซึ่งวิธีการนี้เป็นที่นิยมมากและได้มีการนำมาเป็นพื้นฐานอ้างอิงในการพัฒนาสมการ การหาการกระจายตัวของรูพรุน โดยมีสมการ

$$v_{ads}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i(r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i(r_i > r_c(x_k)) \quad (2.27)$$

$v_{ads}(x_k)$ คือ ปริมาตร(ของเหลว)ของสารถูกดูดซับ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ที่ความดันสัมพัทธ์

V คือ ปริมาตรของรูพรุน(ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)

S คือ พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)

t คือ ความหนาของชั้นที่ดูดซับ (ในหน่วยที่เหมาะสม)

- สมการ Dubinin-Radushkevich (DR)[23]

สมการ Dubinin-Radushkevich ถูกพัฒนาขึ้นโดย Dubinin และ Radushkevich เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณปริมาตรของรูพรุนแบบไมโครพอร์ โดยใช้หลักการตามทฤษฎี Potential adsorption theory ของ Eucken และ Polanyi ที่พื้นที่รอบวัสดุใดๆ จะสามารถทำการดูดซับได้จำกัดที่ค่าหนึ่งเท่านั้นสมการ DR คือ

$$\theta_i = \frac{a}{a_m} = \exp[-B_2(RT)^2 \ln^2(c_0/c)] \quad (2.28)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

θ	คือ ความจุของการดูดซับ
a	คือ ปริมาณของสารถูกดูดซับจริง (โมลต่อกรัม)
a_n	คือ ปริมาณของสารดูดซับในหนึ่งชั้น(โมลต่อกรัม)
B_2	คือ ตัวแปรของสมการ Dubinin-Radushkeviche
R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซ(8.314 จูลต่อ โมล เคลวิน)
T	คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)
C	คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
C_0	คือ ความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัว (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

ในกรณีที่สารถูกดูดซับเป็นก๊าซจะใช้ P_0/P แทน C_0/C โดย P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซและ P คือ ความดันไอของก๊าซ

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ L.P. Oleksenko[2] ได้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ 1.2% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับต่างๆกัน เช่น ZSM-5 อะลูมินา(Al_2O_3) ซิลิกา(SiO_2) และ ERI จากนั้นจึงใช้เครื่องมือวิเคราะห์ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflection electronic spectroscopy และ thermal programmed reduction บอกความแตกต่างของความสามารถของโลหะโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับตำแหน่งของไอออนโคบอลต์ ธรรมชาติของการกระจายบนชั้นพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณไอออนโคบอลต์ที่มีอยู่ภายใน โครงข่ายออกซิเจนที่ซึ่งมีความสามารถในการรีดิวซ์สูง

เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการ impregnation ตัวรองรับด้วยสารละลาย $Co(NO_3)_2$ ที่ความเข้มข้นที่เหมาะสม ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิเดชันด้วย CO ซึ่งได้ศึกษาภายหลังการนำตัวอย่างมารีดิวซ์ภายใต้ H_2 ที่ $300-350^\circ C$ แล้วเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นการเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาขึ้นภายใต้ความดันบรรยากาศในปฏิกิริยาที่มีแก๊สผสมกับออกซิเจน ($1\%Co+20\%O_2+79\%He$) และมีอัตราการไหลของแก๊สเป็น $0.1L/min$

จากงานวิจัยของ F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla *,A.F. Perez-Cadenas[10] ได้นำ organic aerogels ที่เตรียมโดยกระบวนการโซลเจลจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของริซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์และน้ำ จากนั้นจึงนำ organic aerogels ไปเผาที่บรรยากาศเฉื่อยที่อุณหภูมิ

500 °C หรือ 1,000 °C จะได้ คาร์บอนแอโรเจล จากนั้นนำไปทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใส่โลหะลงบนคาร์บอนแอโรเจลซึ่งใช้วิธี impregnation และวิธีละลายสารละลาย $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ในการเตรียมแอโรเจลตั้งแต่เริ่มต้น

แอโรเจลซึ่งเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมากระตุ้นด้วย He ที่อุณหภูมิ 400 °C หรือกระตุ้นด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 °C หลังจากนั้นนำมาวิเคราะห์ลักษณะโดยใช้ H_2 Chemisorption, TEM และใช้เทคนิค XPS ก่อนนำไปทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเผาไหม้โทลูอีนดูได้จากกราฟระหว่าง conversion กับอุณหภูมิ และ conversion กับเวลาของการเร่งปฏิกิริยาในการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง กราฟของกระบวนการเผาไหม้ของโทลูอีนแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิลดลงขนาดของแพลตฟอร์มบนตัวรองรับจะเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยานี้การกระจายตัวของแพลตฟอร์มบนตัวรองรับนั้นเปลี่ยนแปลงได้ง่าย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยละลาย $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ตั้งแต่เริ่มเตรียม organic aerogels ให้ผลว่ามีการกระจายตัวของแพลตฟอร์มบนพื้นผิวของตัวรองรับต่างจากวิธีแรก โดยขนาดของแพลตฟอร์มบนพื้นผิวมีขนาดใหญ่ แต่มีการกระจายตัวได้น้อย นั้นหมายความว่าความว่องไวของปฏิกิริยาการเผาไหม้ของโทลูอีน ลดลงเมื่อขนาดของแพลตฟอร์มใหญ่ขึ้นเนื่องจากการลดลงของพื้นผิวว่องไว (

จากงานวิจัย[20]ของ Krisztina Laszlo , Etelka Tombacz , Katalin Josepovits ได้ทำการเตรียมถ่านชาร์จาก polyethyleneterephthalate polyethyleneterephthalate และเซลลูลอส ซึ่งถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำโดยใช้ในโตรเจนเป็นแก๊สพาไปสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีมวลหายไป 50 % และพื้นผิวทางเคมีของคาร์บอนเหล่านี้จะถูกวิเคราะห์ลักษณะด้วยเครื่อง XPS วัดการดูดซับจากของเหลวผสม benzene-methanol และการไทเทรตหาความเป็นกรด-เบส

การกระตุ้นถ่านพอลิเมอร์ต่างๆเป็นการรบกวนทั้งอุณหภูมิและมวลที่หายไป ทำให้ผลของสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของพื้นผิวแตกต่างกันไป ซึ่งแสดงได้จากการวิเคราะห์ XPS เมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นสูงขึ้นไปไม่เพียงแต่ไปกระตุ้นทำให้บริเวณแกรไฟต์ให้ขยายออกด้วยการกำจัดอะตอมที่ไม่ใช่คาร์บอนและกำจัดส่วนของคาร์บอนอสัณฐานเท่านั้น แต่ยังช่วยปรับปรุงบริเวณแกรไฟต์อีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

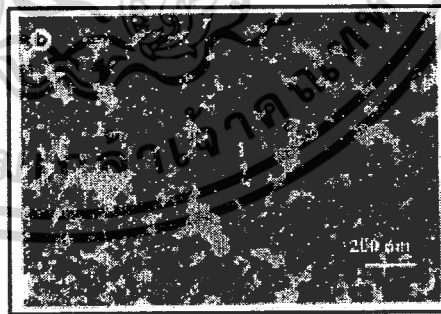
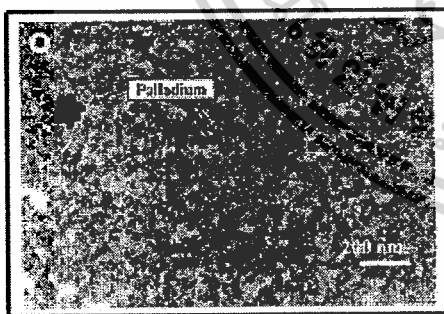
พื้นผิวของคาร์บอนที่เผาแล้วมีทั้งบริเวณที่มีขี้แล้วไม่มีขี้ แต่ตัวอย่างที่ถูกกระตุ้นแล้ว แสดงความไม่มีขี้เพิ่มขึ้นและแสดงค่า pH ที่เป็นเบส ซึ่งผลดังกล่าวนี้มีผลมาจากบริเวณแกรไฟต์ โดยอะตอมของ O_2 สามารถสร้างเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เป็นเบสได้ดี

จากงานวิจัย[21]ของ Nathalie Job ^{a,*}, Rene Pirard ^a, Jose Marien ^b, Jean-Paul Pirard ^a ได้ทำการบรรจุโลหะ(Ni, Pd, Fe) หลังจากการการทำแห้งและ บรรจุโลหะ(Ni, Pd, Fe)หลังการนำ เจลไปผ่านการไพโรไลซิสซึ่งจะได้ผลดังรูปที่ 2.21 ซึ่งมีการตรวจสอบการกระจายตัวของโลหะ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และตารางที่ 2.7 จะแสดงปริมาณของรูพรุนและพื้นที่ผิวบีอีที

ตารางที่ 2.7 Texture parameters of series C and M samples after drying and pyrolysis treatment[21]

Sample	Metal	RL (-)	LM (-)	S_{ext} (m ² /g)	V_{OVb} (cm ³ /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
				25	±0.01	±0.05	±0.05
Reference	-	no	-	610	0.27	0.66	0.30
C-125	-	125	-	605	0.26	0.73	0.50
C-63	-	63	-	555	0.24	0.70	0.45
C-41	-	41	-	470	0.21	0.65	0.45
C-31	-	31	-	290	0.13	0.60	0.45
M-Ni	Ni	61	1	315	0.22	0.33	0.33
M-Cu	Cu	61	1	440	0.19	0.33	0.15
M-Fe	Fe	61	1	420	0.18	0.40	0.20
M-Mn	Mn	61	1	310	0.22	0.65	0.25

Synthesis variables kept constant: $B/F = 0.5$, $D = 5.7$, $pH = 6.90$ (±0.05).



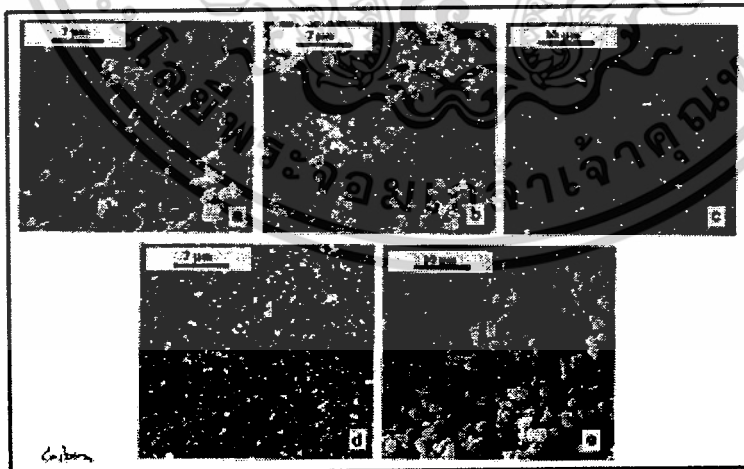
รูปที่ 2.21 (a) Pd loaded sample (Pd-6.05) after drying. (b) Pd loaded sample (Pd-6.05) after pyrolysis.[21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากงานวิจัย[22] ของ F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla *,A.F. Perez-Cadenas ได้ทำการใส่โลหะ Fe,Co,Ni และ Cu ในขณะการเตรียม Monolithic Organic Aerogel (MOA) จากนั้นนำไปผ่านก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ในเตาเผาที่อุณหภูมิ $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมงและนำไปกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 25 นาที จากนั้นนำเจลไปตรวจสอบด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าการกระจายตัวของโลหะดังรูปที่ 2.22 และมีปริมาณโลหะอยู่บนตัวรองรับดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 Metal Content of the monolithic carbon aerogels[22]

Sample	Metal content (%)
AFe-1000	4.1
ACo-1000	4.5
ANi-1000	3.6
ACu-1000	5.3



รูปที่ 2.22 SEM microphotographs of A-1000 (a), AFe-1000 (b), ACo-1000 (c), ANi-1000 (d), ACu-1000 (e)[22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากงานวิจัยของ Elena Bekyarova and Katsumi Kaneko[23] นำสารละลาย $Ce(NO_3)_3$ และ $ZrO(NO_3)_2$ ใส่ลงในสารละลายผสมระหว่างริซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ และมี pH เริ่มต้นของสารละลายเป็น 3 และ 7 บ่มเจลเป็นเวลา 1 วันที่อุณหภูมิห้อง และทิ้งไว้อีก 2 วันที่อุณหภูมิ 353 องศาเซลวิน แล้วนำมาแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยอะซีโตน ทำแห้งด้วยวิธีซูเปอร์คริติคอลโดยเติมคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 304 องศาเซลวิน ความดัน 7.4 MPa และนำไปเผาโดยผ่านก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 1323 องศาเซลวินเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปดูโครงสร้างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ซึ่งจะได้รูปร่างของการกระจายตัวของโลหะ Ce และ Zr ที่แตกต่างกัน

ความเข้มข้นของสารละลายโลหะและค่า pH เริ่มต้นของสารผสมตอนเริ่มต้นสังเคราะห์มีผลต่อโครงสร้าง ลักษณะของรูพรุน คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้

จากงานวิจัยของ C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hodar[24] คาร์บอนแอโรเจลเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างระดับนาโนซึ่งได้จากการเผา organic aerogels ที่เตรียมโดยกระบวนการโซลเจลซึ่งวัสดุนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายแบบทั้งรูพรุนระดับนาโนและระดับไมโคร คุณสมบัติของพื้นผิวเช่น พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดของรูพรุน คุณสมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับสังเคราะห์เจลและสถานะของกระบวนการ คาร์บอนแอโรเจลมักอยู่ในรูปผง ฟิล์มบางๆซึ่งเป็นวัสดุที่ดีสามารถนำไปใช้ในการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยา การบรรจุโลหะลงบน organic aerogels สามารถทำได้ง่ายซึ่งมี 3 วิธีหลักๆ ดังนี้ วิธีแรกคือบรรจุโลหะในขั้นตอนการเตรียมเจล วิธีที่ 2 โดยการแลกเปลี่ยนไอออน และวิธีที่ 3 โดยสะสม (deposition) โลหะลงบน organic aerogels หรือคาร์บอนแอโรเจล คาร์บอนแอโรเจลที่ได้ผ่านการบรรจุโลหะแล้วสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

สารเคมี

1. รีซอร์ซินอล
2. โซเดียมคาร์บอเนต
3. ฟอรั่มลดีไฮด์
4. น้ำกลั่น
5. เทอร์เชียรีบิวทานอล
6. สารโอบอลดีไฮดรอกไซด์ 95 %

อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ปิเปต ขนาด 1 มิลลิลิตร
3. ซ้อนตักสาร
4. ขวดแก้วทรงกระบอก
5. ตะแกรง mesh 12-60
6. ตู้อบ
7. เครื่องทำให้แห้งแบบสูญญากาศ
8. เครื่องไฟโรไลซิส
9. เครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน
10. เครื่องดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำต่อพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและปริมาณพื้นที่วงผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเตรียมรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่อัตราส่วนโดยโมล รีซอร์ซินอล: ฟอร์มัลดีไฮด์ (R/F) = 0.500 รีซอร์ซินอล:โซเดียมคาร์บอเนต (R/C) = 500 โซเดียมคาร์บอเนต:น้ำ กลั่น (C/W) = 0.0005 และรีซอร์ซินอล:น้ำกลั่น (R/W) = 0.2500

1.1 ทำการเตรียมรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลตามอัตราส่วนโดยโมลข้างต้น โดยชั่งรีซอร์ซินอล 10 กรัม และโซเดียมคาร์บอเนต 0.0192 กรัม ผสมให้เข้ากันในลักษณะเป็นผงในบีกเกอร์ จากนั้นเติมน้ำ 30.7125 กรัม ลงในบีกเกอร์ คนให้ละลายเข้ากัน แล้วเติมฟอร์มัลดีไฮด์ 14.7420 กรัม ละลายให้เข้ากัน

1.2 นำสารละลายที่เตรียมได้จาก 1.1 เทใส่ลงในขวดแก้วทรงกระบอกจำนวน 10 ขวด ปิดฝาให้แน่น วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และอบต่อที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

1.3 ตัดเจลทั้งหมดที่ได้จาก 1.2 ออกจากขวดแก้วทรงกระบอก นำมาบรรจุลงในขวดแก้วทรงกระบอกอีกขวดหนึ่ง เติมหัดทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอลลงในขวดแก้วที่มีเจลที่ตัดแล้ว บรรจุอยู่ให้ท่วมเจล ปิดฝาขวดให้สนิท แล้วนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.4 แลกเปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอล โดยเทเทอร์เชียรีบิวทานอลเดิมออก แล้วเติมหัดทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอลใหม่ลงไปแทน จากนั้นนำเข้าที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.5 ทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอลซ้ำเช่นเดียวกับข้อ 1.4 ทุกๆ 24 ชั่วโมง อีก 3 ครั้ง

2. นำเจลทั้งหมดที่ผ่านการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอลมาทำให้แห้งด้วยเครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ จะได้เจลอินทรีย์ บันทึกน้ำหนักของเจลอินทรีย์ไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. นำเจลอินทรีย์จากข้อ 2 มาทำการไพโรไลซิสภายในเครื่องไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสคงที่ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 1000 องศาเซลเซียสคงที่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ คาร์บอนเจล บันทึกน้ำหนักของคาร์บอนเจล

4. นำเจลมาทำการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส

4.1 นำคาร์บอนเจลมาทำการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ซึ่งมีอัตราของน้ำที่หายไปเป็น 49.76 กรัม/ชม. ลงบนพื้นผิวคาร์บอนเจล โดยทำการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที บันทึกน้ำหนักของคาร์บอนเจลที่เหลืออยู่

4.2 นำเจลอินทรีย์มาทำการกระตุ้นด้วยไอน้ำเช่นเดียวกัน โดยผ่านไอน้ำลงบนพื้นผิวของเจลอินทรีย์ และทำการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที เช่นเดียวกัน บันทึกน้ำหนักของเจลอินทรีย์ที่เหลืออยู่

ตอนที่ 2 การทำ Metal Loading ด้วยวิธี impregnation

1. นำคาร์บอนเจลและเจลอินทรีย์มาบด จากนั้นนำไปร่อนด้วยตะแกรง mesh 12 – 60 จะได้ตัวรองรับ

2. ชั่งสารโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ 95 % จำนวน 0.0249 กรัม เติมน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร คนสารละลายจนอิมตัว

3. หยดสารละลายโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ในปริมาตร 1 มิลลิลิตรลงบนคาร์บอนเจลและเจลอินทรีย์

4. ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา

หมายเหตุ ปริมาตรของสารละลายโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ที่ใช้ ทราบได้จากการทดลองหยดน้ำลงบนตัวรองรับ

ตอนที่ 3 การตรวจสอบคุณสมบัติของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวรองรับ (เจลอินทรีย์และคาร์บอนเจล) และตัวเร่งปฏิกิริยามาวัดพื้นที่ผิวด้านหน้า ปริมาตรของรูพรุนต่อหน้าผากและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนด้วยเครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน (N_2 physisorption BET BELSORL II) และวัดปริมาณพื้นที่ผิววงไวด้วยเครื่องดูดซับก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ (Micromeritics รุ่น Chemisorb 2750)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการสังเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่เผา (°C)	กระตุ้นด้วยไอน้ำ	เวลาที่ใช้ในการกระตุ้น (นาที)	อุณหภูมิที่กระตุ้น (°C)	บรรจุ Co(OH) ₂
O	-	-	-	-	-
AO_800	-	/	60	800	-
Co/O	-	-	-	-	/
Co/AO_700	-	/	60	700	/
Co/AO_800	-	/	60	800	/
C	1,000	-	-	-	-
AC_800	1,000	/	60	800	-
Co/C	1,000	-	-	-	/
Co/AC_700	1,000	/	60	700	/
Co/AC_800	1,000	/	60	800	/

หมายเหตุ O คือ เจลอินทรีย์ (Organic gel)

C คือ คาร์บอนเจล (Carbon gel)

AO คือ เจลอินทรีย์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมินั้น

AC คือ คาร์บอนเจลที่ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมินั้น

Co/AO และ Co/AC คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเจลอินทรีย์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นคาร์บอนเจลซึ่งถูกกระตุ้นด้วยอุณหภูมินั้น ตามลำดับ

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 ผลการทดลอง

4.1.1 พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักและปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก

คุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับ คือ การมีพื้นที่ผิวสูงสำหรับการกระจายตัวของสารกัมมันต์ พื้นที่ผิวบีอีที (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ (V_p) สามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องดูดซับของก๊าซไนโตรเจน จากงานวิจัยนี้จะทราบคุณสมบัติของพื้นที่ผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.1 และการกระจายตัวของรูพรุนจะแสดงดังรูปที่ 4.1-4.3

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	% Burn-off	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	ปริมาณพื้นที่ว่าง (active site x $10^{18}/g$ catalyst)	รัศมีรูพรุน (nm)
O	-	432.45	2.1424	0.22	22.240
AO_800	65.8	930.93	2.6324	21.10	19.006
Co/O	-	251.13	0.5122	43.80	6.939
Co/AO_700	58.7	657.46	2.0098	50.90	19.006
Co/AO_800	65.8	840.04	2.5082	23.30	19.006
C	59.9	646.05	2.0785	1.45	19.006
AC_800	82.7	884.90	2.2184	35.10	19.006
Co/C	59.9	724.45	2.0542	31.70	19.006
Co/AC_700	62.7	651.06	1.6873	55.80	10.644
Co/AC_800	82.7	915.82	2.2718	48.60	19.006

หมายเหตุ % Burn off คือ เปอร์เซ็นต์ของมวลที่หายไปเทียบจากน้ำหนักเจลอินทรีย์

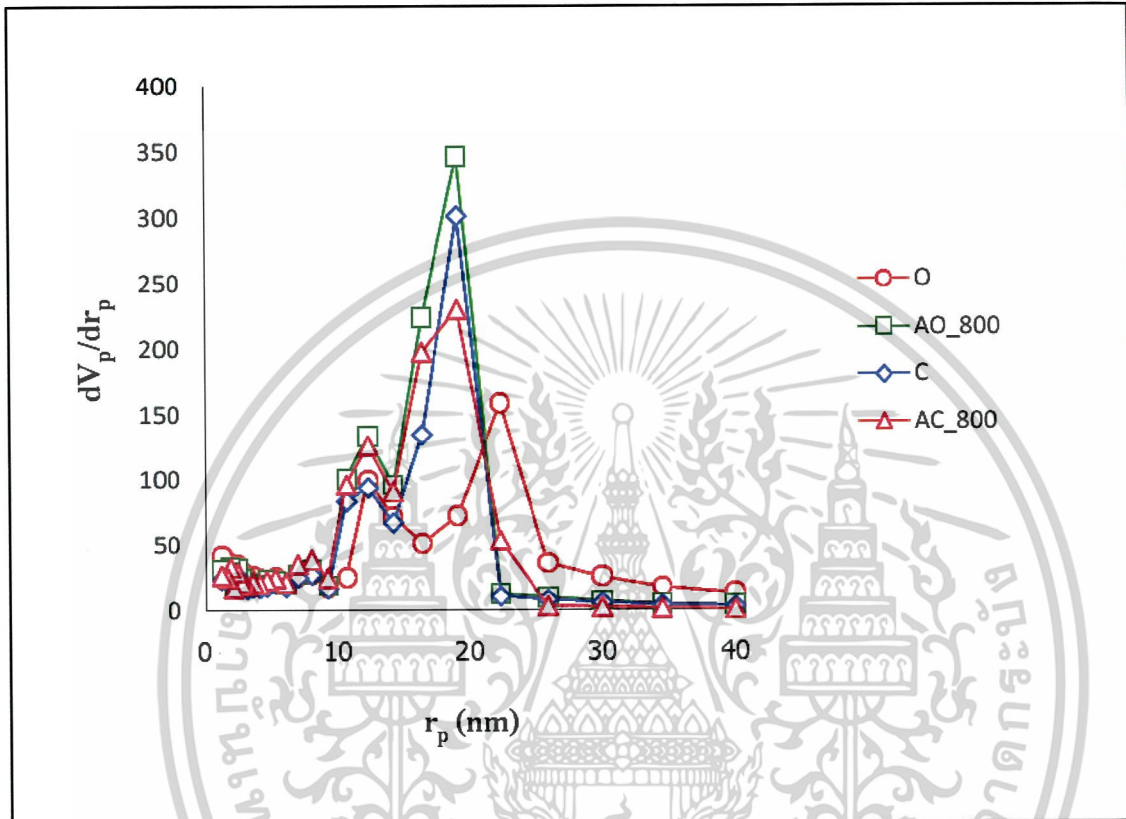
จากตารางที่ 4.1 พิจารณาเฉพาะตัวรองรับ ได้แก่ O , AO_800 ,C และ AC_800 พบว่าพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ของตัวรองรับจะเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีการปรับสภาพพื้นผิว ได้แก่ เจลอินทรีย์ (O) และคาร์บอนเจล (C) เมื่อนำไปผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 °C จะได้เจลอินทรีย์ (AO_800) และคาร์บอนเจล (AC_800) ซึ่งมีพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์เพิ่มมากขึ้น โดยที่ตัวรองรับเจลอินทรีย์มีพื้นที่ผิวบีอีทีเพิ่มขึ้นเป็นเท่าตัว ส่วนพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวรองรับคาร์บอนเจลมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเมื่อเทียบกับเจลอินทรีย์ อาจมีสาเหตุมาจากตัวรองรับคาร์บอนเจลมีพื้นที่ผิวบีอีทีสูงอยู่แล้ว

พิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ได้แก่ Co/O , Co/AO_700 , Co/AO_800 , Co/C , Co/AC_700 และ Co/AC_800 พบว่าภาวะที่ใช้ในการกระตุ้นด้วยไอน้ำก็ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์เช่นกัน ดังเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เจลอินทรีย์ Co/O , Co/AO_700 และ Co/AO_800 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co/AO_700 และ Co/AO_800 ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำแล้วพบว่า จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์เพิ่มมากขึ้นจาก Co/O ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คาร์บอนเจล Co/C , Co/AC_700 และ Co/AC_800 พบว่า Co/AC_700 มีพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ต่ำลงจาก Co/C อาจมีสาเหตุมาจากความคลาดเคลื่อนในขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะนี้

พิจารณาระหว่างตัวรองรับกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เจลอินทรีย์ที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ คือ O กับ Co/O พบว่าภายหลังการบรรจุโลหะCo เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Co/O แล้วมีพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์ลดลงจากตัวรองรับ O อาจมีสาเหตุมาจาก ในการบรรจุโลหะCo นั้นมีการหยดสารละลาย $Co(OH)_2$ ลงบนตัวรองรับ ซึ่งตัวทำละลายน้ำมีแรงดึงผิวที่จะทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหดตัวอย่างมากจึงพังได้

พิจารณาระหว่างตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ AO_800 กับ Co/AO_800 , C กับ Co/C และ AC_800 กับ Co/AC_800 พบว่า พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้นในบางสภาวะและลดลงในบางสภาวะจากตัวรองรับ ซึ่งขึ้นอยู่กับขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับที่สภาวะนั้นๆ อาจมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นเล็กน้อย แต่ปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์มีค่าใกล้เคียงเดิม

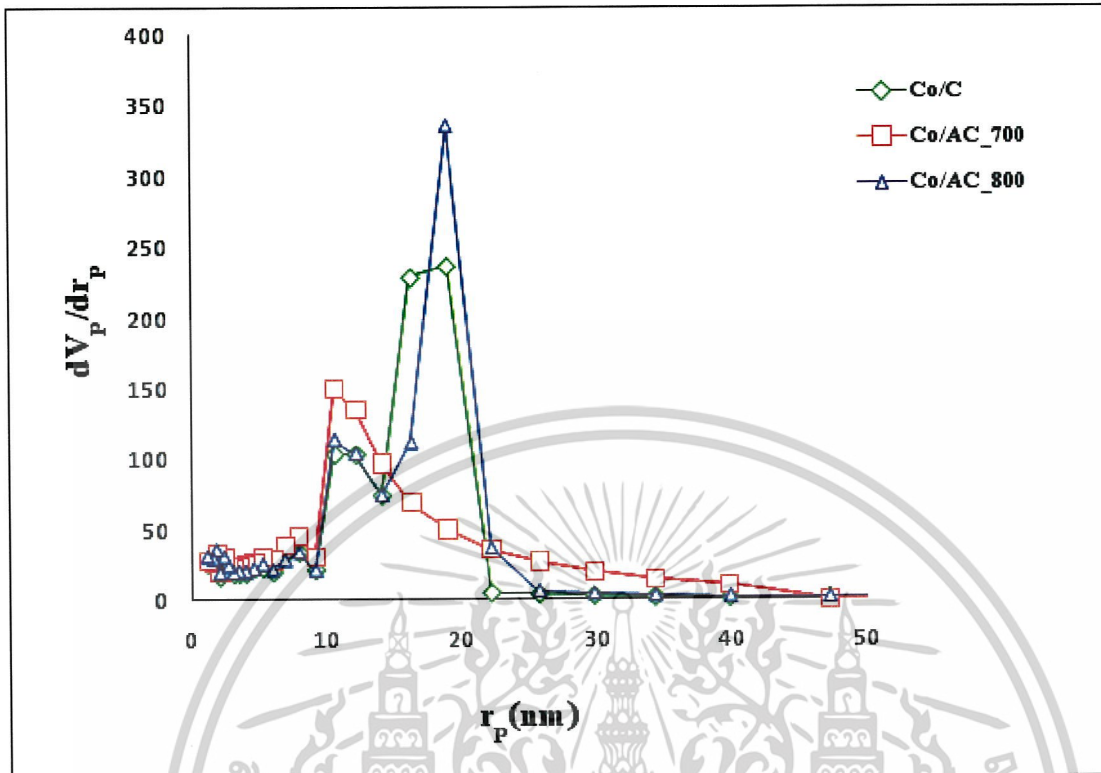
4.1.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.1 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ

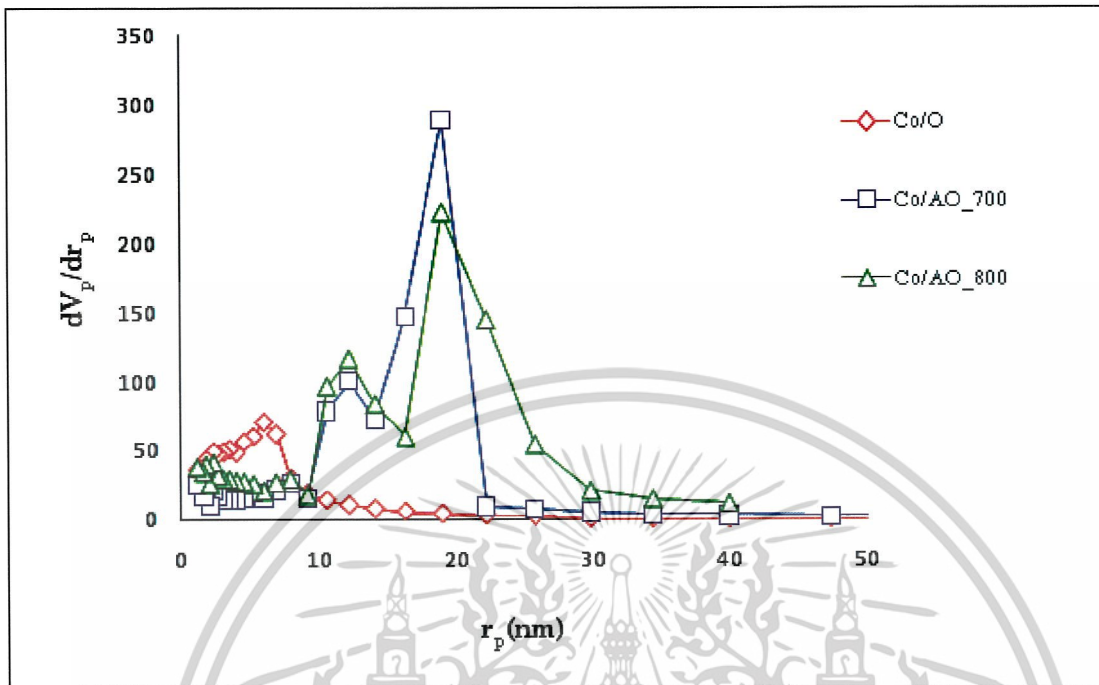
จากรูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ของตัวรองรับทั้งหมดที่มีวิธีการเตรียมที่ต่างกัน ได้แก่ O , AO_800 , C และ AC_800 โดยเปรียบเทียบกันระหว่างตัวรองรับที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นกับตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยไอน้ำ 800 °C พบว่ารัศมีรูพรุนของ O มีค่า 22.240 นาโนเมตร ส่วน AO_800 , C และ AC_800 มีรัศมีรูพรุนต่ำกว่าคือ 19.006 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่า การกระตุ้นด้วยไอน้ำและการไพโรไลซิส มีผลทำให้ขนาดของรูพรุนเล็กลงเล็กน้อย อาจมีสาเหตุมาจากการกระตุ้นด้วยไอน้ำและการไพโรไลซิส บีบขนาดของรูพรุน ทำให้โครงสร้างหดตัวลง และการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนค่อนข้างแคบและมีรูปร่างใกล้เคียงกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเจลเป็นตัวรองรับ

จากรูปที่ 4.2 แสดงลักษณะของการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเจลเป็นตัวรองรับ โดยเปรียบเทียบกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นกระตุ้นด้วยไอน้ำ 700 °C และกระตุ้นด้วยไอน้ำ 800 °C พบว่ารัศมีรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/C และ Co/AC_800 มีค่าเท่ากับตัวรองรับ C และ AC_800 ในรูปที่ 4.1 คือประมาณ 19.006 นาโนเมตร น่าจะมีสาเหตุมาจากตัวรองรับ C และ AC_800 โครงสร้างของเจลได้หดตัวลงแล้วเพราะผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำและไพโรไลซิส เมื่อนำมาบรรจุโลหะ Co เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีขนาดรูพรุนใกล้เคียงกับตัวรองรับเดิม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/AC_700 มีรัศมีรูพรุนต่ำกว่า คือ 10.644 นาโนเมตร ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะนี้มีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้น



รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเจดอินทรีย์เป็นตัวรองรับ

จากรูปที่ 4.3 แสดงลักษณะของการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเจดอินทรีย์เป็นตัวรองรับ โดยเปรียบเทียบกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นด้วยไอน้ำ 700 และ 800 °C ตามลำดับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co/O มีรัศมีรูพรุนต่ำกว่าตัวรองรับ O ในรูปที่ 4.1 อย่างมาก น่าจะมีสาเหตุมาจากการบรรจุโลหะ Co ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหยดสารละลาย $\text{Co}(\text{OH})_2$ ตัวทำละลายน้ำมีแรงตึงผิวที่จะทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาพังลงได้ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/AO_700 และ Co/AO_800 มีขนาดรูพรุนเท่ากันและเท่ากับ AO_800 ในรูปที่ 4.1 อาจเป็นเพราะโครงสร้างของตัวรองรับ AO_800 ได้หดตัวลงแล้วจากการกระตุ้นด้วยไอน้ำ เมื่อนำมาบรรจุโลหะ Co ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Co/AO_800 จึงมีขนาดรูพรุนใกล้เคียงกับตัวรองรับ AO_800 เดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 ปริมาณพื้นที่ว่องไว (active site)

ปริมาณพื้นที่ว่องไว (active site) คือ ตำแหน่งกัมมันต์ซึ่งมีความสำคัญต่อปฏิกิริยาเคมี โดยอะตอมหรือ โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนปริมาณพื้นที่ว่องไว สามารถวัดโดยวิธีการดูดซับทางเคมีของสารดูดซับ จากการทดลองนี้ใช้สารดูดซับเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ วัดปริมาณพื้นที่ว่องไวซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.1

จากตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณพื้นที่ว่องไว (active site) ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบระหว่างตัวรองรับกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สถานะเดียวกัน ได้แก่ O กับ Co/O , AO_800 กับ Co/ AO_800 , C กับ Co/C และ AC_800 กับ Co/ AC_800 พบว่าภายหลังการบรรจุโลหะCo เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วทำให้มีปริมาณพื้นที่ว่องไวสูงขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งถือว่าวิธีการบรรจุโลหะแบบ Impregnation เป็นวิธีที่เหมาะสม

เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเจลอินทรีย์ที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้น (Co/O) กระตุ้นด้วยไอน้ำ 700°C (Co/AO_700) และ 800°C (Co/AO_800) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเจลอินทรีย์ กระตุ้นที่ 700°C (Co/AO_700) มีปริมาณพื้นที่ผิวว่องไวมากที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นคาร์บอนเจลที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้น (Co/C) กระตุ้นด้วยไอน้ำ 700°C (Co/AC_700) และ 800°C (Co/AC_800) พบว่าอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ 700°C เช่นเดียวกันที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นคาร์บอนเจลมีปริมาณพื้นที่ผิวว่องไวมากที่สุด

ดังนั้นสถานะที่เหมาะสมเพื่อที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดีนั้น น่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นคาร์บอนเจลที่ผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ 700°C เพราะมีปริมาณพื้นที่ว่องไวสูงที่สุด นับว่าเป็นคุณสมบัติที่บอกถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุป

จากการสังเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการไพโรไลซิสมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวบีอีที ปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์และปริมาณพื้นที่ว่างไว โดยตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไพโรไลซิสเป็นคาร์บอนเจลแล้วมีแนวโน้มที่จะให้พื้นที่ผิวบีอีที ปริมาตรรูพรุนเมโซพอร์และปริมาณพื้นที่ว่างไวสูงกว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาเจลอินทรีย์ สำหรับอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวบีอีที ปริมาตรของรูพรุนเมโซพอร์ และปริมาณพื้นที่ว่างไว โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ 700 °C ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ว่างไวสูงกว่า แต่ที่อุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ 800 °C จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวบีอีทีและปริมาตรของรูพรุนเมโซพอร์สูงกว่า ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมเพื่อที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด โดยมีปริมาณพื้นที่ว่างไวสูงที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คาร์บอนเจล โดยผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ 700°C จะมีปริมาณพื้นที่ว่างไวสูงที่สุดถึง 55.80×10^{18} active site /กรัม

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรมีการวิเคราะห์ซ้ำในขั้นตอนการทำพื้นที่ผิวบีอีที ปริมาตรของรูพรุนเมโซพอร์ และปริมาณพื้นที่ว่างไวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในทุกๆสภาวะ เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่แม่นยำมากยิ่งขึ้น

ควรทำการทดลองที่อุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยไอน้ำให้ละเอียดยิ่งขึ้น เพื่อจะได้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการกระตุ้นด้วยไอน้ำอย่างแท้จริง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณพื้นที่ว่างไวสูงที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- [1] Shaheen A. Al-Muhtaseb and James A . Ritter. Journal of Advance Material. “Preparation and Properties of resorsinol –formaldehyde organic and carbon gel ” vol. 15, no.2, 2003. pp.101-114
- [2]. L.P. Oleksenko.“Characteristics of active site formation Co-containing catalysts for CO oxidation on chemically different support.”Theoretical and experimental chemistry, vol.40 No.5,2004
- [3] S.J. Gregg and K.S.W.Sing, Adsorption Surface Area and Porosity. 2nd ed. New York:Academic Press, A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich Publishers,1982.
- [4] C.Jeffrey Brinker and George W. Scherer. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. Acedemic Press,1990
- [5] R.W. Pekala. “Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde” Journal of Material Science.vol.24,1989. pp. 3221-3227.
- [6] G. Biesmans, A. Merten, L. Duffours, T. Woignier and J. Phalippou. “Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels. ” Journal of Non-Crystalline Solid. Vol.225,1998. pp. 64-68
- [7] C. Lin and J. A. Ritter. “Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels.” Carbon.vol.35,1997. pp. 1271-1278
- [8] C.W. Robert. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 57th ed. Cleveland, OH: CRC Press,1976.
- [9] Shaheen A. Al-Muhtaseb and James A. Ritter. Journal of Advanced Material. “Preparation and properties of resorsinol-formaldehyde organic and carbon gels.” Vol.15, no.2, 2003. pp101-114.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

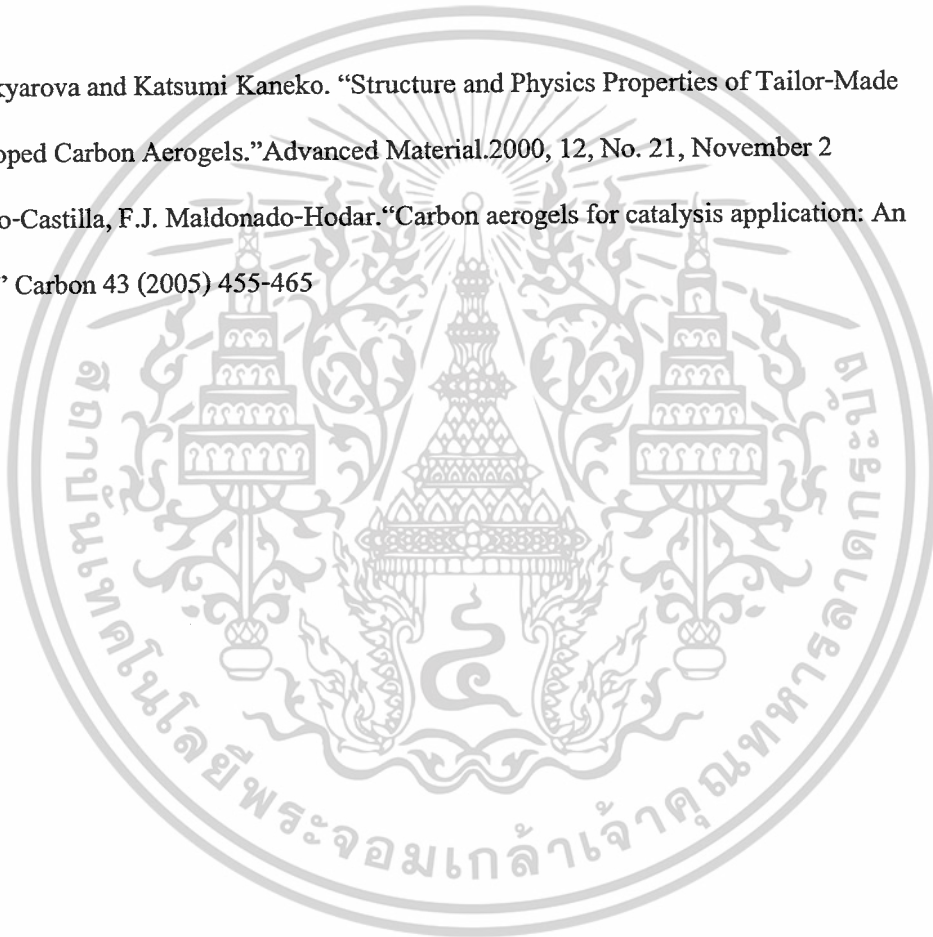
เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [10] F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla *,A.F. Perez-Cadenas.“Catalytic combustion of Toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels.”Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 217-224.
- [11] C. Lin, J.A. Ritter, “Effect of synthesis pH on the structure of carbonxerogels.” Carbon, Vol35, pp.1271-1278,1997
- [12] C. Lin, J.A. Ritter, “Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels.” Carbon,Vol38, pp.849-861,2000.
- [13] กัญญา บุญเกียรติ. “การคำนวณขั้นต้นในวิชาวิศวกรรมเคมี.” สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.2547
- [14] ไพศาล นาคพิพัฒน์. “พื้นฐานการคำนวณทางวิศวกรรมเคมี.”2549
- [15] สมสร สิงขรัตน์. “กลิ้งไว้ก่อน ธรรมชาติสอนไว้.”สมาคมฟิสิกส์ไทย.2006.
- [16] http://evilaum.blogspot.com/2006_12_01_archive.html
- [17] <http://www.firsttenangstroms.com/pdfdocs/CAPaper.pdf>
- [18] <http://en.wikipedia.org/wiki/Goniometer> 17
- [19] จตุพร วิทยาคุณและนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์.“การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์.”— กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์,2547
- [20] Krisztina Laszlo, Etelka Tombacz, Katalin Josepovits.“Effect of activation on the surface of carbons from polymer precursors. ”Carbon 39 (2001) 1271-1228
- [21] Nathalie Job ^{a*}, Rene Pirard ^a, Jose Marien ^b, Jean-Paul Pirard ^a . “Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution.” Carbon 42 (2004) 3217-3227

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [22] F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla *,A.F. Perez-Cadenas. “Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated derivatives.”*Microporous and Mesoporous Material* 69(2004) 119-125.
- [23] Elena Bekyarova and Katsumi Kaneko. “Structure and Physics Properties of Tailor-Made Ce,Zr- Doped Carbon Aerogels.”*Advanced Material*.2000, 12, No. 21, November 2
- [24] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hodar. “Carbon aerogels for catalysis application: An overview” *Carbon* 43 (2005) 455-465



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณของสาร $\text{Co}(\text{OH})_2$ ที่ต้องใช้ในขั้นตอน Metal Loading

ต้องการให้มีโลหะโคบอลต์ 0.05% บนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทำการลดยอดน้ำลงบนตัวรองรับ 0.3 g. ปริมาตรของน้ำที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี

คือ 1 ml.

$$\% \text{ โดยน้ำหนัก} = \frac{\text{น้ำหนักของโลหะโคบอลต์}}{\text{น้ำหนักของตัวรองรับ}}$$

$$0.05 \% = \frac{\text{ปริมาณโลหะโคบอลต์ (g)}}{0.3 \text{ g}}$$

จะได้ ปริมาณโลหะ Co = 0.00015 g. ซึ่งละลายในน้ำ 1 ml.

แต่ถ้าละลายน้ำ 100 ml. ต้องใช้ปริมาณโลหะ Co 0.015 g.

สาร $\text{Co}(\text{OH})_2$ 95% 100 g. จะมีปริมาณโลหะ Co = $\frac{58.95}{92.95} \times 95 = 60.25 \text{ g.}$

ถ้าต้องการปริมาณ Co 0.015 g. ต้องชั่งสาร $\text{Co}(\text{OH})_2$ มา $\frac{0.015}{60.25} \times 100 = 0.0249 \text{ g.}$

ดังนั้น ต้องชั่งสาร $\text{Co}(\text{OH})_2$ 0.0249 g. มาละลายน้ำ 100 ml. เพื่อเตรียมเป็นสารละลายในการ Metal Loading

ภาคผนวก ข

ข้อมูลผลการทดลอง

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาด

รูพรุนของ O , AO_800 , C และ AC_800

O		AO_800		C		AC_800	
r_p [nm]	$\Delta Vp/\Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta Vp/\Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta Vp/\Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta Vp/\Delta r_p$ [cm ³ /g]
98.668	0.3201	98.668	0.6816	98.668	0.5621	98.668	0.2437
86.283	0.4036	86.283	0.8593	86.283	0.7087	86.283	0.3072
73.467	1.608	73.467	1.1937	73.467	0.9845	73.467	0.4268
62.562	6.2721	62.562	1.7551	62.562	1.4475	62.562	0.6274
54.273	8.7031	54.273	2.4588	54.273	2.0279	54.273	0.8791
47.318	10.951	47.318	5.5063	47.318	2.5381	47.318	1.1002
39.923	13.971	39.923	13.459	39.923	3.2255	39.923	1.3982
34.385	18.448	34.385	17.619	34.385	4.2775	34.385	1.8542
29.86	26.432	29.86	24.888	29.86	6.1698	29.86	2.6745
25.812	36.786	25.812	34.478	25.812	8.6055	25.812	3.7303
22.24	159.04	22.24	44.638	22.24	11.13	22.24	54.1
19.006	72.731	19.006	273.25	19.006	301.91	19.006	230.44
16.308	51.889	16.308	126.69	16.308	134.82	16.308	197.58
14.126	72.114	14.126	92.256	14.126	67.638	14.126	91.352
12.237	99.892	12.237	128.02	12.237	94.428	12.237	126.35
10.644	25.698	10.644	102.5	10.644	83.837	10.644	96.501
9.221	17.92	9.221	19.778	9.221	16.91	9.221	25.227
7.9781	28.118	7.9781	32.345	7.9781	27.56	7.9781	39.228
6.9397	26.497	6.9397	30.186	6.9397	25.554	6.9397	35.689
6.0559	21.51	6.0559	19.302	6.0559	18.208	6.0559	21.819
5.2915	26.41	5.2915	24.897	5.2915	21.112	5.2915	25.051

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.1 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของ

ขนาดรูพรุนของ O , AO_800 , C และ AC_800

O		AO_800		C		AC_800	
r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]
4.6263	24.009	4.6263	25.972	4.6263	18.466	4.6263	23.551
4.0494	24.629	4.0494	22.102	4.0494	17.527	4.0494	20.792
3.5516	26.608	3.5516	24.734	3.5516	17.883	3.5516	21.683
3.1159	26.362	3.1159	24.941	3.1159	16.653	3.1159	19.407
2.7364	30.835	2.7364	28.87	2.7364	20.208	2.7364	21.321
2.4099	35.376	2.4099	36.131	2.4099	26.542	2.4099	29.741
2.1252	26.898	2.1252	22.512	2.1252	17.547	2.1252	17.419
1.8761	36.205	1.8761	37.935	1.8761	29.859	1.8761	33.272
1.6584	32.072	1.6584	32.121	1.6584	23.657	1.6584	25.421
1.2154	42.164	1.2154	36.349	1.2154	24.001	1.2154	27.076

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ Co/C , Co/AC_700 และ Co/AC_800

Co/C		Co/AC_700		Co/AC_800	
r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]
98.668	0.2406	98.668	3.34E-02	98.668	0.3983
86.283	0.3033	86.283	4.21E-02	86.283	0.5021
73.467	0.4213	73.467	5.85E-02	73.467	0.6975
62.562	0.6195	62.562	8.60E-02	62.562	1.0255
54.273	0.8679	54.273	0.1204	54.273	1.4368
47.318	1.0862	47.318	0.1507	47.318	1.7983
39.923	1.3804	39.923	10.486	39.923	2.2853
34.385	1.8306	34.385	14.232	34.385	3.0306
29.86	2.6405	29.86	19.846	29.86	4.3713
25.812	3.6828	25.812	27.375	25.812	6.097
22.24	4.7633	22.24	35.465	22.24	36.608
19.006	236.76	19.006	49.624	19.006	335.24
16.308	228.75	16.308	68.754	16.308	111.11
14.126	74.226	14.126	96.642	14.126	74.321
12.237	103.22	12.237	134.84	12.237	103.63
10.644	103.21	10.644	148.83	10.644	113.35
9.221	21.326	9.221	30.54	9.221	21.047
7.9781	33.661	7.9781	44.955	7.9781	33.616
6.9397	32.584	6.9397	38.507	6.9397	28.025
6.0559	19.754	6.0559	28.636	6.0559	21.382
5.2915	22.681	5.2915	30.392	5.2915	25.05
4.6263	22.438	4.6263	26.602	4.6263	21.919
4.0494	18.919	4.0494	24.449	4.0494	20.138
3.5516	18.804	3.5516	23.323	3.5516	20.128

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.2 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของ
ขนาดรูพรุนของ Co/C , Co/AC_700 และ Co/AC_800

Co/C		Co/AC_700		Co/AC_800	
r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]
3.1159	18.562	3.1159	22.564	3.1159	19.46
2.7364	21.255	2.7364	23.892	2.7364	24.015
2.4099	28.345	2.4099	29.882	2.4099	30.354
2.1252	16.673	2.1252	19.78	2.1252	18.913
1.8761	30.828	1.8761	32.406	1.8761	35.41
1.6584	23.86	1.6584	26.638	1.6584	28.95
1.2154	25.614	1.2154	27.551	1.2154	30.693

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ Co/O , Co/AO_700 และ Co/AO_800

Co/O		Co/AO_700		Co/AO_800	
r_p [nm]	$\Delta V_p/\Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p/\Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p/\Delta r_p$ [cm ³ /g]
98.668	8.17E-03	98.668	0.46	39.923	11.334
86.283	1.03E-02	86.283	0.5798	34.385	14.723
73.467	1.43E-02	73.467	0.8055	29.86	20.53
62.562	2.10E-02	62.562	1.1843	25.812	54.103
54.273	2.95E-02	54.273	1.6593	22.24	144.44
47.318	3.34E-02	47.318	2.0767	19.006	222.24
39.923	4.21E-02	39.923	2.6392	16.308	59.754
34.385	5.59E-02	34.385	3.4999	14.126	83.503
29.86	0.5566	29.86	5.0483	12.237	116.12
25.812	2.2635	25.812	7.0411	10.644	96.329
22.24	2.9392	22.24	9.1069	9.221	17.55
19.006	4.079	19.006	288.31	7.9781	29.052
16.308	5.6259	16.308	146.63	6.9397	26.495
14.126	7.6122	14.126	72.02	6.0559	20.539
12.237	10.345	12.237	100.24	5.2915	25.354
10.644	13.936	10.644	78.034	4.6263	27.184
9.221	18.935	9.221	15.614	4.0494	27.808
7.9781	30.236	7.9781	25.762	3.5516	28.999
6.9397	62.373	6.9397	21.314	3.1159	29.052
6.0559	71.125	6.0559	15.729	2.7364	31.343
5.2915	60.508	5.2915	19.079	2.4099	41.216
4.6263	56.492	4.6263	15.923	2.1252	25.58
4.0494	48.912	4.0494	14.347	1.8761	39.52
3.5516	51.243	3.5516	14.225	1.6584	34.307
3.1159	49.138	3.1159	13.858	1.2154	38.089

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.3 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของ
ขนาดรูพรุนของ Co/O , Co/AO_700 และ Co/AO_800

Co/O		Co/AO_700		Co/AO_800	
r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_p / \Delta r_p$ [cm ³ /g]
2.7364	47.931	2.7364	16.322		
2.4099	49.451	2.4099	21.604		
2.1252	40.073	2.1252	10.31		
1.8761	44.048	1.8761	21.872		
1.6584	37.598	1.6584	17.378		
1.2154	36.271	1.2154	24.478		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลที่ได้จากการดูดัชนีคาร์บอนออกไซด์เพื่อนำไปหาปริมาณพื้นที่ว่าง

ตัวอย่าง	Peak number	Temperature at Maximum (°C)	Area	Peak Height
O	1	28.1	0.00071	0.00160
	2	28.7	0.01542	0.04332
	3	29.6	0.01487	0.04223
	4	29.7	0.00067	0.00427
	5	29.8	0.01520	0.04248
	6	29.9	0.00064	0.00378
	7	30.0	0.01513	0.04233
AO_800	1	29.6	0.00012	0.00147
	2	29.4	0.00252	0.00586
	3	29.5	0.00073	0.00184
	4	29.3	0.00207	0.00465
	5	29.5	0.00044	0.00176
	6	29.6	0.00026	0.00127
	7	29.6	0.00222	0.00499
	8	29.4	0.00040	0.00145
	9	29.3	0.00024	0.00120
	10	29.2	0.00239	0.00548
	11	29.6	0.00064	0.00145
	12	29.5	0.00256	0.00591
	13	29.4	0.00037	0.00174
	14	29.5	0.00023	0.00114
	15	29.5	0.00256	0.00610
	16	29.5	0.00059	0.00134
	17	29.7	0.00261	0.00624
	18	29.6	0.00023	0.00067
	19	29.5	0.00281	0.00661
	20	29.3	0.00032	0.00148
	21	29.5	0.00296	0.00661

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.4 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการดูสเปกตรัมคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อนำไปหาปริมาณพื้นที่วงไว้

ตัวอย่าง	Peak number	Temperature at Maximum (°C)	Area	Peak Height
AO_800	22	29.5	0.00034	0.00161
	23	29.5	0.00020	0.00100
	24	29.6	0.00277	0.00656
	25	29.4	0.00034	0.00122
	26	29.3	0.00020	0.00100
	27	29.5	0.00273	0.00655
	Co/O	1	30.5	0.00071
2		30.5	0.00106	0.00302
3		30.7	0.00151	0.00424
4		30.7	0.00190	0.00532
5		30.7	0.00206	0.00580
6		30.5	0.00221	0.00614
7		30.4	0.00231	0.00636
8		30.4	0.00235	0.00653
9		30.3	0.00242	0.00661
10		30.3	0.00244	0.00664
Co/AO_700	1	32.8	0.00035	0.00083
	2	32.1	0.00063	0.00159
	3	31.3	0.00138	0.00349
	4	31.7	0.00182	0.00457
	5	31.6	0.00192	0.00484
	6	31.1	0.00198	0.00496
	7	31.3	0.00218	0.00549
	8	30.8	0.00207	0.00518
	9	31.4	0.00237	0.00589

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.4 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อนำไปหาปริมาณพื้นที่ว่างไว้

ตัวอย่าง	Peak number	Temperature at Maximum (°C)	Area	Peak Height
Co/AO_800	1	31.9	0.00013	0.00125
	2	31.6	0.00037	0.00081
	3	30.5	0.00012	0.00030
	4	30.4	0.00010	0.00111
	5	30.3	0.00010	0.00132
	6	30.2	0.00072	0.00163
	7	30.3	0.00115	0.00283
	8	30.3	0.00139	0.00368
	9	30.2	0.00139	0.00416
	10	30.3	0.00154	0.00458
	11	30.3	0.00164	0.00486
	12	30.1	0.00173	0.00505
	13	30.1	0.00176	0.00519
	14	30.4	0.00176	0.00527
	15	30.3	0.00183	0.00537
	16	30.2	0.00182	0.00537
C	1	30.8	0.00244	0.00618
	2	31.0	0.00010	0.00030
	3	30.6	0.00234	0.00591
	4	30.1	0.00010	0.00030
	5	30.3	0.00240	0.00614
	6	31.0	0.00011	0.00030
	7	30.8	0.00263	0.00641
	8	31.0	0.00246	0.00636
	9	31.1	0.00191	0.00569

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.4 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการดูคหับคาร์บอนนอกไซด์เพื่อนำไปหาปริมาณพื้นที่วงไว้

ตัวอย่าง	Peak number	Temperature at Maximum (°C)	Area	Peak Height
AC_800	1	30.2	0.00028	0.00044
	2	29.3	0.00051	0.00126
	3	29.6	0.00097	0.00248
	4	29.8	0.00129	0.00339
	5	30.3	0.00152	0.00404
	6	30.5	0.00167	0.00442
	7	30.5	0.00177	0.00470
	8	30.5	0.00183	0.00488
	9	30.1	0.00169	0.00448
	10	29.7	0.00173	0.00459
	11	29.6	0.00183	0.00473
Co/C	1	30.5	0.00128	0.00333
	2	30.5	0.00173	0.00444
	3	30.5	0.00223	0.00567
	4	30.5	0.00253	0.00646
	5	30.7	0.00269	0.00690
	6	30.5	0.00291	0.00732
	7	30.3	0.00294	0.00746
	8	30.5	0.00297	0.00756
	9	30.4	0.00305	0.00772
	10	30.4	0.00303	0.00764
Co/AC_700	1	33.1	0.00033	0.00085
	2	31.5	0.00058	0.00153
	3	31.5	0.00109	0.00282
	4	30.8	0.00133	0.00339
	5	31.2	0.00176	0.00447

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.4 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการดูสัปดาห์บนมอนอกไซด์เพื่อนำไปหาปริมาณพื้นที่วงไว้

ตัวอย่าง	Peak number	Temperature at Maximum (°C)	Area	Peak Height
Co/AC_700	6	31.4	0.00176	0.00447
	7	31.0	0.00204	0.00519
	8	31.0	0.00199	0.00502
	9	31.1	0.00209	0.00526
	10	31.0	0.00209	0.00524
Co/AC_800	1	35.6	0.00058	0.00119
	2	33.2	0.00092	0.00215
	3	32.5	0.00123	0.00318
	4	32.8	0.00148	0.00398
	5	33.1	0.00168	0.00452
	6	32.8	0.00177	0.00488
	7	31.2	0.00189	0.00512
	8	30.7	0.00195	0.00529
	9	30.9	0.00202	0.00544
	10	30.8	0.00204	0.00548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้