

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ การเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว การดูดซับและการคายซับ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารมัธยันตร์ แต่ก็จะกลับคืนรูปเดิมได้ในปฏิกิริยาต่อๆ ไป

การเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ และการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

2.1.1 การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous Reaction) คือ ปฏิกิริยาที่ทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาค (Phase) เดียวกัน

การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์มีข้อดีหลายประการ เช่น

1. การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์มักเกิดขึ้นได้ภายใต้สภาวะปกติ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ
2. ลดปัญหาเกี่ยวกับการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์ (สารบางตัวอาจสลายตัวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก)
3. สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการได้
4. ตัวเร่งมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น แพลตตินัม (Platinum) และทองคำ (Gold)

2.1.2 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalysis) คือ การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีวัฏภาคต่างกัน ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคก๊าซหรือของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากันที่ผิวของตัว ปฏิกิริยาที่สำคัญ ๆ ในอุตสาหกรรมผลิต

สารเคมีจะใช้การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตกรดไนตริก และการผลิตตัวเร่งกำจัดไอเสีย (Catalytic Converter) เป็นต้น

2.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือองค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active Component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการถ่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โพร-โมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 สารว่องไว สามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลตทินัม ทองแดง แพลเลเดียม และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative Adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ทันทีบนแพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้น ทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับก๊าซออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลตทินัมเท่านั้น ที่มีความสามารถต้านทานการเกิดออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลตทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้า เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

2. โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน (Nonstoichiometric Ionic) ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน ออก (Dehydrogenation) ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรดเตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุแอมโฟเทอริกเข้าไปในโครงสร้างของอะลูมินาชนิดของกรดอาจจะเป็นแบบลิวอิส (Lewis) หรือแบบบรอนสเตด (Bronsted) หรือทั้งสองรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Cation Exchange Resin) เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต MTBE ในอดีตหรือ H_3PO_4 บนตัวพาซึ่งเร่งปฏิกิริยาของพอลิเมอไรเซชัน หรือ $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ และซีโอไลต์ในรูปของกรด เร่งปฏิกิริยาแครกกิง

4. โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลตทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin Isomerization) และแพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zeolite) เร่งปฏิกิริยา ไฮโดรจิโนไลซิส

2.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพาคือการมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาดูดยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยารววิธที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic Catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)

3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง
5. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

2.3 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ขั้นตอนต่างๆมีรายละเอียดดังนี้

1 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External Diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจากกระแสของสารตั้งต้นไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

2 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal Pore Diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่ง

3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับในเชิงเคมี เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น

4 ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface Reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

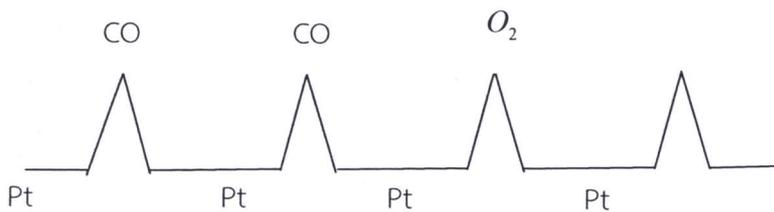
5 การคายซับ (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ

6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

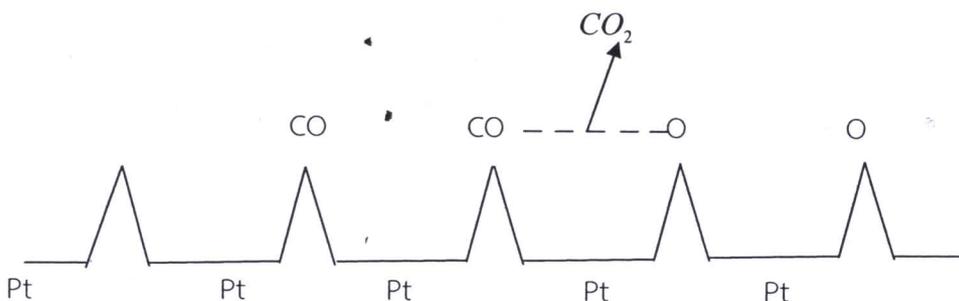
7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ก็เป็นเสมือนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 1 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์

2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏภาคก๊าซ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนพื้นที่ผิวของของแข็งนั้นๆ เช่น การเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Oxidation) บนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินา จะเกิดขึ้นบริเวณพื้นที่ผิวของแพลทินัมโดยที่ตำแหน่งของโลหะที่ฝังตัวอยู่ ณ รูพรุนของตัวรองรับ จะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกระตุ้น ซึ่งก่อให้เกิดการดูดซับของสารตั้งต้น (ในที่นี้คือก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, CO และก๊าซออกซิเจน, O_2) บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นจะแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้น (Active Sites) ซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะแพลทินัมมีความรุนแรง ส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมที่อยู่บริเวณข้างเคียงเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีแรงกระทำกับแพลทินัมต่ำกว่า ดังนั้นสามารถคายซับออกไปจากพื้นผิว ทั้งตำแหน่งว่างของแพลทินัมให้โมเลกุลอื่นๆต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ในการเกิดปฏิกิริยานี้เมื่อโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนมาดูดซับบนแพลทินัม ก๊าซออกซิเจนจะเกิดการแตกตัว (Dissociate) เป็นออกซิเจน 2 อะตอมเกาะอยู่บนแพลทินัม ดังรูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้เรียกว่า Langmuir Hinshelwood Model



รูปที่ 2.1 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.2 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่พื้นผิวนี้ พบว่าถ้าพื้นที่ผิวของตัวรองรับมีค่ามาก ซึ่งก็คือพื้นที่ผิวมีความพรุนสูง จะทำให้โลหะสามารถกระจายตัวเข้าสู่รูพรุนได้มากขึ้น เป็นการเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ (Active Sites) ให้กับสารตั้งต้น (O_2, CO) ทำให้โอกาสในการที่ก๊าซออกซิเจน (O_2) กับ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) จะดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ที่ติดกัน จากนั้นเกิดปฏิกิริยาได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) มีโอกาสมากขึ้นด้วย นอกเหนือจากนี้ยังอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวยังขึ้นอยู่กับ ค่าเอนทัลปี (Enthalpy) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการดูดซับ (Activation Energy of Absorption) และความรุนแรงในการดูดซับด้วย ปัจจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องได้แก่ รูปร่าง และคุณสมบัติทางไฟฟ้าของโลหะแต่ละตัว เป็นต้น

จากแนวความคิดนี้ พบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ก็มีผลกระทบต่อความว่องไวของปฏิกิริยาด้วย โดยวิธีการที่ให้พื้นที่มากในการเตรียมตัวรองรับ หรือ วิธีการที่โลหะมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ ก็น่าจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงต่อปฏิกิริยา

2.5 การดูดซับและการคายซับ (Adsorption and Desorption)

การดูดซับ (Adsorption) และการคายซับ (Desorption) เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การดูดซับของโมเลกุลต่างๆบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (Active Site) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือการแตกออกของพันธะเคมีระหว่าง ตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมาซึ่งจะเหมือนกับการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (Dissociation) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

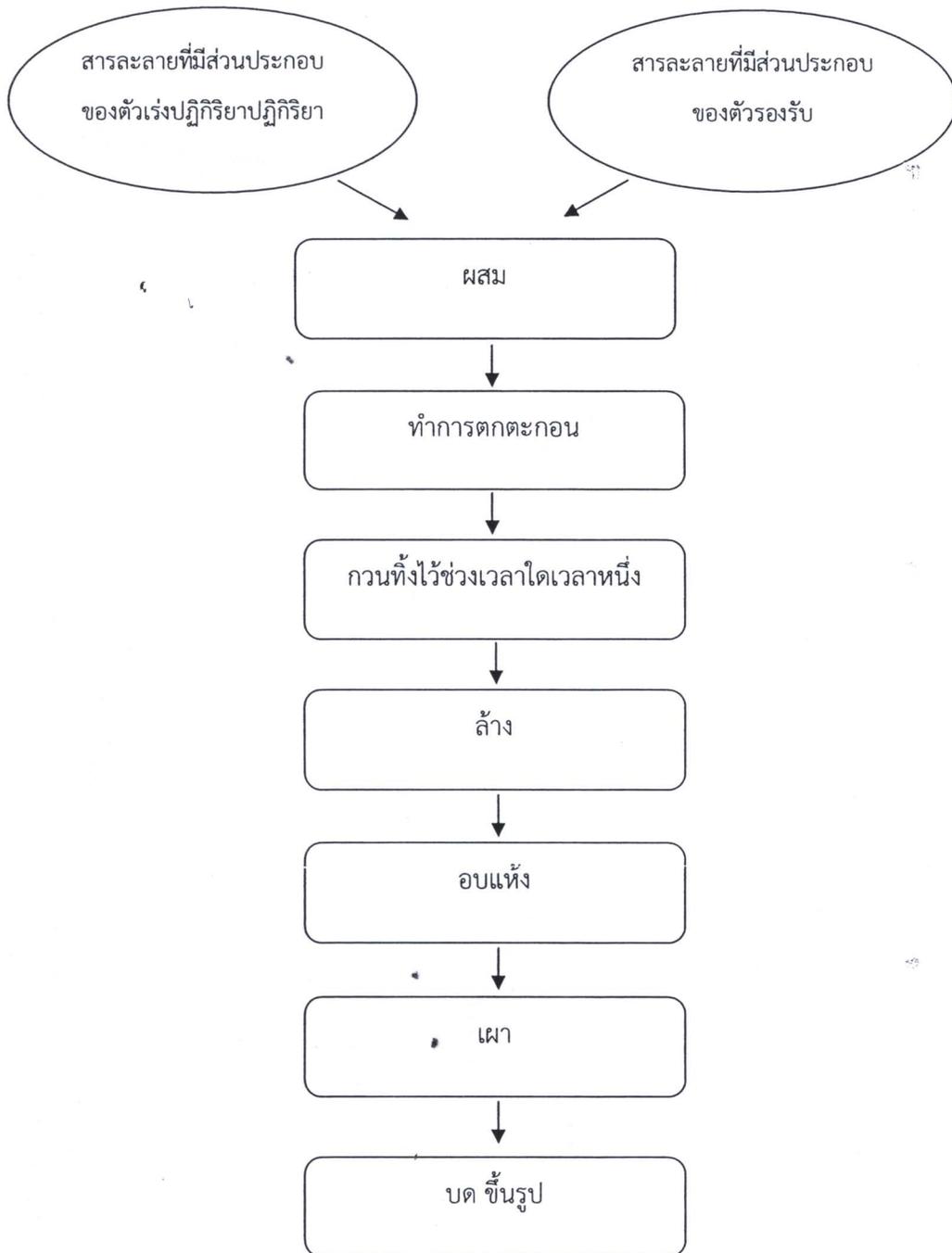
การก่อกัมมันต์ (Activation) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีความหมายหลายอย่าง อาจหมายถึงการทำให้โมเลกุลต่างๆที่จับอยู่บนผิวหน้าหลุดออกไป

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ วิธีการตกตะกอนร่วม สามารถทำได้ตามรูปที่ 2.3 คือการนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (Precipitant) ลงไป ในบางครั้งการ



ตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป



รูปที่ 2.3 แผนภาพวิธีตกตะกอนร่วม (ผศ.ดร.สมชัย อัครทิวา, 2546)

2.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งทางกายภาพและเคมี เป็นสิ่งสำคัญสำหรับอธิบายการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้จะแสดงรายละเอียดของการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน ขนาดของผลึก องค์ประกอบของก๊าซผสม และคุณสมบัติของสาร

2.7.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)

ปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวของแข็งกับก๊าซหรือของเหลว โดยทั่วไปจะเกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะคือการดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมี ทั้งนี้การดูดซับเชิงกายภาพเป็นการดูดซับแบบอ่อนที่ไม่เกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับเหมือนการดูดซับเชิงเคมีทำให้การดูดซับเชิงกายภาพง่ายต่อการดูดซับ ดังนั้นการหาพื้นที่ผิวและการกระจายตัวปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมักใช้วิธีการดูดซับเชิงกายภาพมากกว่า โดยปกติแล้วก๊าซไนโตรเจนมักถูกใช้เป็นตัวถูกดูดซับ เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นก๊าซเฉื่อย ไม่ทำปฏิกิริยากับพื้นที่ผิวที่ต้องการทดลอง สำหรับวิธีบีอีที เป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุด ซึ่งสมการสามารถแสดงได้ดังนี้

$$V = \frac{V_m Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (1)$$

เมื่อ

$$x = \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

กำหนด V คือ ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาณที่ตัวถูกดูดซับปกคลุมพื้นที่ผิวในลักษณะชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์

P คือ ค่าความดันย่อยของตัวถูกดูดซับ

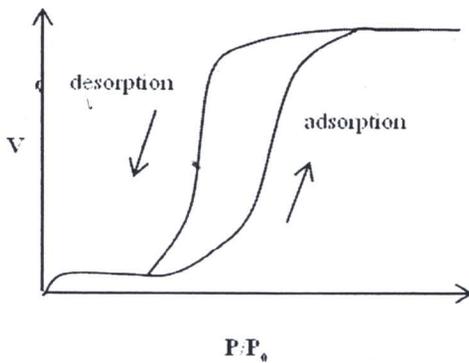
P_0 คือ ค่าความดันไออิ่มตัวของตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิใดๆ ที่มีการดูดซับ

C คือ ค่าคงที่ ซึ่งเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์ของการควบแน่น การสั่นสะเทือน และค่าความร้อนของการดูดซับในชั้นที่ 1 (E_1) รวมถึงค่าความร้อนของการดูดซับตั้งแต่ชั้นที่ 2 (E_2) ขึ้นไป ซึ่งถูกนิยามไว้ดังนี้

$$C = c_0 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (3)$$

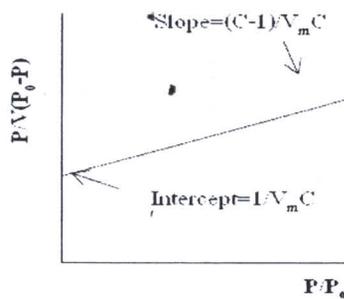
โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ดังแสดงในรูป 2.4 ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ จะจัดเทอมของสมการที่ (3) จะได้

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (4)$$



รูปที่ 2.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส

จากนั้นนำข้อมูลจากการทดลองที่ค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 มาพล็อตกราฟตามสมการที่ (4) โดยกำหนดให้ $\frac{P}{V(P_0-P)}$ อยู่ในแนวแกนตั้ง และ $\frac{P}{P_0}$ อยู่ในแนวราบ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (S) เท่ากับ $\frac{C-1}{V_m C}$ และจุดตัดแกนตั้งฉาก (I) ที่ $\frac{1}{V_m C}$ ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)

จากค่าความชันและจุดตัดแกนตั้งฉากจะทำให้ทราบค่า V_m ซึ่งมีค่าดังสมการที่ (5)

$$V_m = \frac{1}{1+s} \quad (5)$$

หลังจากนั้นคำนวณหาค่า V_m ที่สภาวะ STP และเปลี่ยนปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับไปเป็นจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับโดยการหาร V_m ด้วย $V=22,400$ ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล (cm^3/mol) และคูณด้วยค่า Avogadro's Number (N_0) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เราจำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project Area) ซึ่งเขียนแทนด้วย σ และมีหน่วยพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (S_g) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V} \right] \frac{\sigma}{W} \quad (6)$$

เมื่อ N_0 คือ Avogadro's Number ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุลต่อโมล (molecules/mole)

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

บรูโนออร์ เอ็มเมตต์และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า σ คือพื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นผิวในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Close Two-Dimensional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลม และพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นที่ผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า σ ดังสมการ (7)

$$\sigma = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{2/3} \quad \text{ตารางเซนติเมตรต่อโมเลกุล (cm}^2/\text{molecules)} \quad (7)$$

เมื่อ M คือน้ำหนักโมเลกุล (g/mol) และ ρ คือความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (g/cm^3) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ N_2 ที่อุณหภูมิ -198.5°C ค่า $\rho = 0.808$ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3) ดังนั้นค่าพื้นที่ต่อหนึ่งโมเลกุล (σ) สามารถคำนวณหาได้จากสมการ (7) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 16.2×10^{-16} ตารางเซนติเมตรต่อโมเลกุล ($\text{cm}^2/\text{molecule}$) หรือ 16.2 อังสตรอมต่อโมเลกุล ($\text{\AA}/\text{molecule}$) และเมื่อแทนค่า σ ของ N_2 พร้อมทั้งแทนค่า N_0 และ V นี้ลงในสมการ (6) จะได้

$$S_g = 4.35 \times 10^4 \left(\frac{V_m}{W} \right) \quad \text{ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (cm}^3/\text{g-solid)} \quad (8)$$

2.7.2 การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD)

เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชันเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูงมาก เพราะสามารถบอกเฟส ตำแหน่ง และขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ดังสมการ

$$\bar{d}_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos\theta} \quad (9)$$

กำหนดให้

$\bar{d}_{B(hkl)}$ = ขนาดผลึกเฉลี่ย มีหน่วยนาโนเมตร

K = Scherer constant (ถ้าความกว้างที่ใช้ ได้จากความกว้างที่ระยะครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด, $K=0.9$)

λ = ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์

- B_d = ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน
- θ = The Bragg angle หน่วยเป็นดีกรี

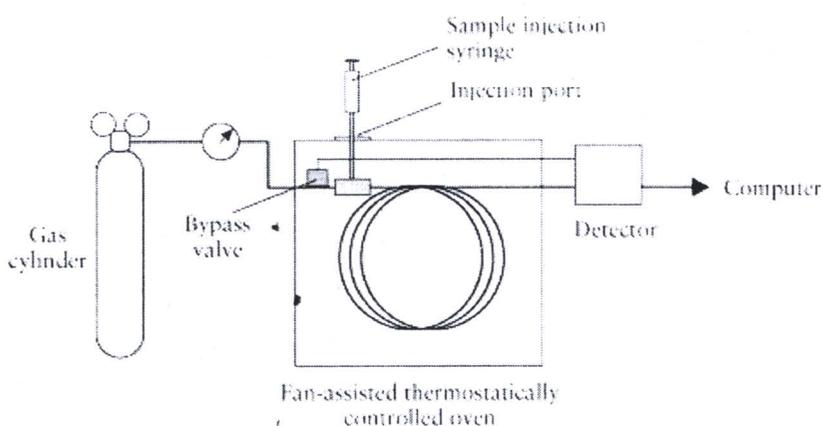
2.7.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)

เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีเป็นเครื่องมือที่ใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีสำหรับแยกสารผสมที่มีคุณสมบัติที่สามารถเป็นก๊าซได้ โดยใช้เฟสเคลื่อนที่ที่เป็นก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารผสม เช่น ฮีเลียม จะทำหน้าที่เป็นตัวพาสารผสม ส่วนเฟสอยู่กับที่อาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ เมื่อทั้งตัวพาและสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นี้ เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตตามขั้วของสารกับโมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน สารผสมจะแยกออกจากกัน เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบก๊าซใช้ในการวิเคราะห์ทั้งคุณภาพและปริมาณในหลายด้าน เช่น ทางด้านอาหาร ยา ยาฆ่าแมลง น้ำมันหอมระเหย ทางการแพทย์ พิโตรเลียม และทางสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่อง GC สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

1. อินเจคเตอร์ (Injector) คือส่วนที่สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องมือ และระเหยกลายเป็นไอก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ อุณหภูมิที่เหมาะสมของอินเจคเตอร์ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้ตัวอย่างระเหยได้ แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว เช่น Split Splitless injector On column injector เป็นต้น
2. โอเวน (Oven) คือส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์และส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับวิธีการที่ต้องการวิเคราะห์สารผสม การควบคุมอุณหภูมิของโอเวนนี้นี้มี 2 แบบ คือ ไอโซเทอร์มอล (Isothermal) จะใช้อุณหภูมิเดียวตลอดการทดลอง และแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program) จะสามารถเปลี่ยนอุณหภูมิระหว่างการวิเคราะห์ มักจะนิยมใช้กับสารผสมที่มีช่วงจุดเดือดกว้าง ทำให้โครมาโทแกรม (Chromatogram) ที่ได้มีพีคในลักษณะชัดเจน ไม่กว้าง และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์
3. ดีเทคเตอร์ (Detector) คือส่วนที่ใช้สำหรับวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และดูว่าสารตัวอย่างที่สนใจมีปริมาณอยู่เท่าใด มีหลายชนิดตามความเหมาะสมดังนี้

1. Flame Ionization Detector (FID) เหมาะสำหรับการตรวจวัดสารที่มีพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H bonds) ในโมเลกุลหรือที่เรียกว่าสารอินทรีย์ (Organic Compounds)
2. Thermal Conductivity Detector (TCD) มีฟิลาเมนต์ (Filament) ที่มีการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ และจะเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟของฟิลาเมนต์ในเซลล์อ้างอิงและเซลล์ตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงนี้ จะมีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อนของสารที่ต้องการวิเคราะห์กับค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อนของก๊าซพา (Carrier Gas) ทำให้ดีเทคเตอร์ ชนิดนี้ สามารถตรวจสอบสารได้ทุกชนิดยกเว้นตัวก๊าซที่ใช้เป็น ก๊าซตัวพา
3. Nitrogen Phosphorus Detector (NPD) เป็นเครื่องตรวจวัดที่ใช้ตรวจวัดเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจน หรือฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ โดยสารตัวอย่างจะถูกเผาในพลาสมา (Plasma) ที่เกิดจากรูบิเดียมเบด (Rubidium Bead) ที่ถูกกระตุ้นด้วยไฮโดรเจนและอากาศ ทำให้สารที่มีไนโตรเจนหรือฟอสฟอรัสกลายเป็น ไอออน
4. Flame Photometric Detector (FPD) สารที่มีซิลเฟอร์หรือฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ เมื่อถูกเผาในเปลว ไนโตรเจนและอากาศจะให้แสงในช่วงคลื่นเฉพาะ แสงนี้จะผ่านโมนโครมาติกฟิลเตอร์ (Monochromatic Filter) ไปยังท่อโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier Tube) เพื่อทำการตรวจวัด
5. Electron Capture Detector (ECD) เป็นดีเทคเตอร์เฉพาะที่ใช้วัดสารประกอบอิเล็กโตรฟิลิก (Electrophilic Compounds)



รูปที่ 2.6 ส่วนประกอบพื้นฐานของ GC

(<http://www.kmitl.ac.th/sisc/GC-MS/main.html>)

2.8 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป รวมทั้งอัตราการไหลของก๊าซผสมที่เปลี่ยนแปลงไปตามที่กำหนด ส่วนประกอบของเครื่องมือนี้จะมีก๊าซที่ต้องการศึกษา คือ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยก๊าซเหล่านี้จะเจือจางด้วยก๊าซเฉื่อย การไหลของก๊าซจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวตรวจวัดก๊าซจะเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (TCD) หรือเป็นแบบ FID ก็ได้ขึ้นอยู่กับประเภทของโมเลกุลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะวัดปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนหรือก๊าซออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือก๊าซที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณก๊าซกับอุณหภูมิหรือเวลา แต่ก่อนที่จะทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้ก๊าซไฮโดรเจนไหลผ่านเพื่อกำจัดน้ำออกเนื่องจากน้ำอาจทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันหรือซินเทอริง (เป็นการลดลงของพื้นที่ผิวที่ผิวสัมผัส โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการเคลื่อนที่มารวมกันของโลหะไปเป็นอะตอมที่ใหญ่ขึ้น) หลังจากนั้นก๊าซผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แล้ว จะถูกโดยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Butch และคณะ (1995) ศึกษาการเผาไหม้มีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตตินัมโดยศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อการเร่งปฏิกิริยา พบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไม่มีผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะทำงานปกติ แต่น้ำที่มีในสายป้อนจะลดอัตราการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส น้ำจะส่งผลกระทบต่อมาก

Gulari และคณะ (1999) ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันโดยสารประกอบซิลเวอร์และโคบอลต์ออกไซด์ พบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำจะเข้าไปดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน

Lin และคณะ (2003) ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันบนโคบอลต์ออกไซด์ โดยเตรียมโคบอลต์ออกไซด์ผสมจากสารละลายโคบอลต์ในเตรต ด้วยการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์



ไซด์ และทำการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าการเร่งการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลงเมื่อเลขออกซิเดชันของโคบอลต์เพิ่มขึ้น $\text{CoO}(+2) \geq \text{Co}_3\text{O}_4 \gg \text{CoO}(\text{OH})(+3) \geq \text{CoO}_x(>+3)$

Kang และคณะ (2003) ทำการทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์พบว่า โคบอลต์ออกไซด์มีการกระจายที่ดีบนซีเรียมออกไซด์ และยังพบอีกว่าการเติมโคบอลต์ออกไซด์ส่งผลให้ความจุก๊าซออกซิเจนของซีเรียมออกไซด์ดีขึ้น

Avgouropoulos และคณะ (2005) ศึกษาผลกระทบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 สำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีซีเตรต ไฮโดรเทอร์มอล (Citrate-hydrothermal) วิธียูเรีย ไนเตรตคอมบัสชัน (Urea-nitrate Combustion) และวิธีอิมเพรเกนชัน (Impregnation) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธียูเรียไนเตรตคอมบัสชัน (Urea-nitrate Combustion) ให้ประสิทธิภาพในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและต้านทานการเสื่อมสภาพสูงสุด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด

Park และคณะ (2005) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce ที่เติมโลหะทรานซิชัน โดยทำการเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าการเติมโคบอลต์เพียงเล็กน้อยทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงขึ้น และการป้อนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำจะทำให้เลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส

Zheng และคณะ (2005) ศึกษาการเตรียมและลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยเตรียมซีเรียมออกไซด์จากการสลายตัวของซีเรียมไนเตรต และนำมาเป็นตัวรองรับให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีอิมเพรเกนชัน (impregnation) พบว่าการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ โดยปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์มากที่สุด และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่มากกว่า 800 องศาเซลเซียสจะส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากจะได้ผลึกขนาดใหญ่และคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ไม่เกิดพันธะซึ่งกันและกัน

Zou และคณะ (2006) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจน มากเกินพอของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 ที่สัดส่วนต่างกันซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO}(10\%)/\text{CeO}_2$ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดสูงสุด ที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติมน้ำในสายป้อน ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

Chung และ Yeh (2008) ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 สำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ภายใต้สภาวะก๊าซผสมประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.5, ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 0.5, ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 48, ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 24, น้ำร้อยละ 12 โดยปริมาตร และก๊าซไนโตรเจน ที่ความเร็วสเปซเท่ากับ 10,000 ต่อชั่วโมง โดยทำการปรับค่าความเป็นกรดต่าง เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซไฮโดรเจน การตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรดต่างสูงจะทำให้ความเข้มข้นของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและอะตอมของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาได้มาก การวัดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อมีการเพิ่มค่าความเป็นกรดต่าง พบว่าที่ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 12 จะมีการเปลี่ยนแปลงของของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าร้อยละ 99 และการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเท่ากับร้อยละ 88 ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส

Liu และคณะ (2008) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่ในก๊าซไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและมีพื้นที่ผิวสูง โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ทำการศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 100-170 องศาเซลเซียส โดยที่ความเร็วสเปซเท่ากับ 120,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 100 ล้านส่วน และค่าการเลือกเกิดก๊าซออกซิเจนเป็นร้อยละ 100 ในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 8 และน้ำร้อยละ 20 นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างระดับนาโนทำให้ CuO สามารถกระจายตัวได้ดีใน CeO_2

Radwan และคณะ (2004) ศึกษาผลกระทบของปริมาณโคบอลต์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่มี Cordierite ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) เป็นตัวรองรับ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน โดยใช้ปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 5 ถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์ ให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย