บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ซีเรียม (Cerium ; Ce) เป็นธาตุหายากจำพวกโลหะ ตามตารางธาตุอยู่ในกลุ่ม IIIA ซึ่งถ้าหากเปรียบเทียบกับธาตุหายากตัวอื่นๆ แล้ว นับว่าซีเรียมมีความอุดมจัดอยู่ในอันดับที่ 28 ของจำนวนธาตุทุกชนิดที่มีอยู่บนเปลือกโลก สารประกอบซีเรียมนั้นมีหลายชนิด อาจอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ฟลูออไรด์ โบรไมด์ ไอโอไดด์ ไฮไดรด์ ซัลไฟล์ ซึ่งมีประโยชน์ในอุตสาหกรรมเคมี คะตะลิสต์ เช่น ซีเรียมออกไซด์ใช้ผสมในแก้วที่ดูดแสง ในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเลต เพื่อทำภาชนะบรรจุเบียร์ อาหาร และยาที่ไวต่อแสงในช่วงคลื่นนี้ ใช้ผสมในเครื่องสำอางเพื่อป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลต หรือแม้กระทั่งใช้ประโยชน์ในด้านการเป็นคะตะลิสต์เพื่อลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาเคมี ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ด้วยเหตุนี้ซีเรียมออกไซด์จึงมีราคาค่อนข้างแพง

ซีเรียมออกไซด์นอกจากจะถูกใช้เป็นคะตะลิสต์โดยตรงแล้ว ยังใช้เป็นตัว Support ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยข้อดีของซีเรียมออกไซด์คือ มีคุณสมบัติในการเป็นตัวเก็บ และปล่อยออกซิเจนที่ดี (Good Oxygen Storage Capacity) ด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นในข้อนี้เป็นส่วนช่วยในการลดการเกิดการก่อตัวของคาร์บอนบนโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือที่เรียกว่า Carbon Formation ซึ่งเป็นผลพวงในการผลิตไฮโดรเจนจากการแปรรูปสารไฮโดรคาร์บอน เนื่องด้วยคาร์บอนเป็นอะตอมในโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่แตกตัว จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวน้อยลง ส่งผลต่อเนื่องให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลงตามไปด้วย ดังนั้นหากเราใช้ซีเรียมออกไซด์ เป็นตัว Supporter ในปฏิกิริยา คาร์บอนจะเข้าจับกับออกซิเจนแทนทำให้ลดการเกิด Carbon Formation ได้

การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ นั้นสามารถทำได้ด้วยกันหลายวิธี เช่น วิธี Flux method ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของวิธีนี้ แต่อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ก็จะมีความบริสุทธิ์น้อยด้วย วิธี Mechanochemical reaction สามารถสังเคราะห์อนุภาคได้หลายขนาด แต่มีข้อเสียคือความเสถียรของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้น้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับวิธี Micro emulsion อันเนื่องมาจากผลของความเค้นและความเครียดของอนุภาค วิธีการตกตะกอนหรือ Crystallization เองก็ให้สารสังเคราะห์ที่เป็นอนุภาคจับตัวกันเป็นก้อน อนุภาคจึงมีขนาดใหญ่ ไม่เหมาะกับการเอาไปใช้งาน โดยเฉพาะการนำไปใช้เป็นคะตะลิสต์ สำหรับการเตรียมตัว Support ซีเรียมออกไซด์ สามารถกระทำได้หลายกระบวนการ อาทิเช่นวิธีการตกตะกอน (Precipitation) ฯลฯ ทั้งนี้ซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการทั่วไปกลับมีปัญหาใหญ่คือ ความว่องไวต่อกระบวนการปฏิรูปน้ำ (Steam

Reforming) ต่ำเกินไป สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะซีเรียม ออกไซด์เป็นสารที่มีพื้นที่ผิวต่ำ (Low Specific Surface Area) เมื่อเทียบกับสารตัวอื่น ๆ นอกจากนี้ซีเรียมออกไซด์ยังง่ายในการเสื่อมสภาพจากความร้อน (Thermal sintering) ทางหนึ่งที่สามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้คือ การเตรียมซีเรียมออกไซด์ให้อยู่ในรูปอนุพันธ์ขนาดเล็ก หรือ nano particle ซึ่งการเตรียมซีเรียมออกไซด์โดยวิธี Colloidal Emulsion Aphron มีข้อดีคือได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมแบบอื่น สำหรับการเติมโลหะว่องไวลงไปบนตัวรองรับนั้นสามารถเตรียมได้หลายวิธีอาทิเช่น Co-precipitation, Impregnation Method เป็นต้นซึ่งมีข้อดีทำให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เช่น อลูมินาซึ่งนิยมใช้งานมากในท้องตลาดขณะนี้ซึ่งมีข้อเสียคือมีความต้านทานการเกิดคาร์บอนที่พื้นผิวต่ำกว่า Ni/CeO_2 [12]

จุดประสงค์ในงานวิจัยชิ้นนี้ก็เพื่อสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่มีการเติมโลหะว่องไว แล้วนำไปทดสอบกับกระบวนการ Steam reforming ต้องการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคขนาดระดับนาโนเพื่อให้เกิดพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารเคมีในการใช้งานสูง ซึ่งจะส่งผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ Steam Reforming ในการวิจัยครั้งนี้ได้เลือกอิมัลชั่นซึ่งเตรียมมาจากวิธี Colloidal Emulsion Aphron และเลือก Ni เป็นโลหะว่องไว

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์โดยวิธีไมโครอิมัลชัน: Colloidal Emulsion Aphron ที่มีการเติมโลหะว่องไว เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อขนาด พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และคุณสมบัติอื่นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

3. ศึกษาประสิทธิภาพของซีเรียมออกไซด์ที่เติมโลหะว่องไวที่เตรียมได้ในกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์โดยวิธีไมโครอิมัลชัน: Colloidal Emulsion Aphron โดยมีการเติมโลหะว่องไว

2. ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อขนาด พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และคุณสมบัติอื่นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

   2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิของการแคลไซด์ โดยใช้ PE4LE เป็นสารลดแรงตึงผิว ภายใต้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 500°C, 900°C โดยที่สภาวะการสังเคราะห์ต่างๆ มีแหล่งซีเรียมคือ $(NH_4)_3Ce(NO_3)_6$ แหล่งโลหะว่องไวคือ $Ni(NO_3)_2.6H_2O$

   2.2 อิทธิพลของการเติมเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับออกไซด์ร่วม

   2.3 อิทธิพลของการแคลไซด์ภายใต้ไนโตรเจน

3. ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ในกระบวน Steam Reforming มีเทน โดยอัตราส่วนมีเทนต่อน้ำ กำหนดที่ 1.0 ต่อ 3.0 ด้วยอัตราการไหล 100 ml/min อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ 900 °C

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยชิ้นนี้จะให้ข้อมูลที่สำคัญในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Colloidal Emulsion Aphron ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ โดยมีการเติมโลหะว่องไว เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดเหมาะสมกับกระบวนการ Steam reforming ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการผลิตไฮโดรเจนต่อไป