

บทที่ 2 งานวิจัยที่ผ่านมาและทฤษฎี

2.1 งานวิจัยที่ผ่านมา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมซีเรียมออกไซด์ที่เติมโลหะวงไวโดยวิธีคอลลอยคอลลอิมัลชันแอฟรอน (CEA) แล้วทดสอบการในกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน ได้ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องแบ่งเป็น 3 กลุ่มคือ กลุ่มแรกเป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) กลุ่มที่สองเป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเติมโลหะวงไวบนซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และกลุ่มที่สามเป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องการใช้ Ni/CeO_2 ในกระบวนการ Steam reforming รายละเอียดและผลรายงานที่เกี่ยวข้องโดยย่อมีดังต่อไปนี้

2.1.1 การศึกษาการเตรียมซีเรียมออกไซด์

สุณิสสา [1] ได้ทำการศึกษาศรีมซีเรียมออกไซด์ให้ได้ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยทำการศึกษาผลของชนิดสารตั้งต้น ผลของสารลดแรงตึงผิว และผลของวิธีในการเตรียมที่มีต่อขนาดอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่ได้พบว่าขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 4-12 นาโนเมตร โดยเมื่อใช้สารละลายแอมโมเนียมซีเรียมไนเตรดเป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว และใช้เทคนิคในการผสมไมโครอิมัลชันจะให้อนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดเล็กที่สุด

จารุวรรณ แก้วทิพย์ และคณะ [3] งานวิจัยศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ให้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ความบริสุทธิ์สูง และปริมาณมากโดยวิธีที่แตกต่างกัน ได้แก่ วิธี Emulsion Liquid Membrane (ELM), วิธี Colloidal Emulsion Aphrons ภายใต้อltrasonic generator (CEAs1) และวิธี Colloidal Emulsion Aphrons โดยใช้เครื่อง Homogenizer (CEAs2) จากการทดลองพบว่าวิธี CEAs2 เป็นวิธีที่ดีที่สุดเนื่องจากได้อนุภาคซีเรียมออกไซด์ขนาดเล็กที่สุดเท่ากับ 4.7 นาโนเมตร และเปอร์เซ็นต์ผลได้ของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 78.93 จากนั้นทำการศึกษาอิทธิพลที่มีต่อโครงสร้างของ CEAs2 โดยทำการศึกษา 3 ปัจจัยดังนี้ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว TWEEN 80 ผลของ Phase Volume Ratio (PVR) และการกระจายตัวของอิมัลชัน จากผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวจะมีผลต่อความคงตัวของ CEAs โดยความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสมคือ 10% v/v ในตอนสุดท้าย ทำการศึกษอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ผลของชนิดของสารลดแรงตึงผิวในขั้นตอนการเตรียมอิมัลชัน โดยใช้สารลดแรงตึงผิว 3 ชนิดคือ PE4LE, Brij 96 และ Brij 52 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซด์ 4 ค่าคือ 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส และผลของ Mobile carrier (D2EHPA) โดยเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มี Mobile carrier จากการทดลองได้สภาวะที่

เหมาะสม คือ สารลดแรงตึงผิว PE4LE อุณหภูมิในการแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส แต่จากการเติม Mobile carrier พบว่าจะให้ปริมาณของซีเรียมออกไซด์ที่ได้น้อยลงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Mobile carrier

Ali Bumajdad และคณะ [5] ได้ศึกษาคุณลักษณะของนาโน-ซีเรีย ที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยใช้สารลดแรงตึงผิวแตกต่างกันคือ สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ, สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก และสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ จากการทดลองพบว่าโดยสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด และมีความเสถียรต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

พฤกษา คุณาการกุล และคณะ [7] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์โดยวิธี Colloidal Emulsion Aphrons โดยได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ภายใต้อิทธิพลของแหล่งซีเรียมคือ $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $(\text{CeCl}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ อิทธิพลของปริมาณ mobile carrier และอิทธิพลของการเผาภายใต้ในโตรเจนที่อุณหภูมิ 300°C , 400°C , 500°C และ 600°C ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ผลได้และความบริสุทธิ์ของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองพบว่า $(\text{CeCl}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{PE4LE}$ จะให้ค่า Surface area สูงที่สุดเมื่อเทียบกับแหล่งซีเรียมและสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่น อุณหภูมิในการเผาภายใต้สภาวะไนโตรเจนมีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลได้ โดยการเผาที่อุณหภูมิ 400°C

Nagy และ Dekany [14] ทำการศึกษาการเตรียมซีเรียมออกไซด์โดยวิธี W/O ไมโครอิมัลชัน ในการเตรียมนั้น คุณลักษณะของอนุภาคควบคุมด้วยตัวแปรที่ประกอบด้วย สัดส่วนโมลาร์ระหว่างน้ำกับสารลดแรงตึงผิวซึ่งใช้สารลดแรงตึงผิวประจุบวก และควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นในหยดไมโครอิมัลชัน ในการทดลองนี้ใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยผสมสารละลายของสารตั้งต้นกับสารลดแรงตึงผิว แล้วหยดไทลูลีนตามด้วยเพนทานอลจนก่อตัวเป็นไมโครอิมัลชัน ในการทดลองนี้ สัดส่วนโมลาร์ของน้ำกับสารลดแรงตึงผิวอยู่ในช่วง 4-20 ได้ผลการทดลองคือพื้นที่ผิวของซีเรียมออกไซด์ $53.53 - 128.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดอนุภาค $3.8 - 5.8 \text{ nm}$ โดยสัดส่วนระหว่างน้ำกับสารลดแรงตึงผิวเท่ากับ 18 ได้ค่าพื้นที่ผิวของซีเรียมออกไซด์สูงที่สุด

ธนพล ปาลิกานนท์ และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 และ Ce-ZrO_2 ที่เตรียมโดยวิธี Precipitation และ Surfactant assisted Method ในการทดลองได้เปรียบเทียบถึงคุณสมบัติในด้านต่างๆของตัวรองรับทั้ง 2 ชนิดนี้คือ CeO_2 และ Ce-ZrO_2 โดยทั้งสองนี้ถูกเตรียมด้วยกระบวนการ 2 แบบคือวิธี Precipitation และ Surfactant assisted Method ซึ่งตัวรองรับที่

เตรียมได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบปริมาณพื้นที่ผิวและทดสอบคุณสมบัติทางด้าน Redox property นอกจากนี้ทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคับกระบวนการ Methane steam reforming และตรวจสอบการเสื่อมสภาพเนื่องจาก Carbon formation ได้ผลการทดลองโดยตัวรองรับที่ถูกเตรียมด้วยวิธี Surfactant assisted Method จะมีพื้นที่ผิวมากกว่าอีกหนึ่งมากและยังคุณสมบัติที่ดีทางด้าน Redox property เมื่อเปรียบคุณสมบัติในแง่ความคงทนต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจาก Carbon formation นั้น CeO_2 ดีกว่าตัวรองรับ Al_2O_3 ที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย หากต้องการเพิ่มประสิทธิภาพในด้าน Redox property ควรเตรียมตัวรองรับอยู่ในรูป Ce-ZrO_2 โดยใช้อัตราส่วน $\text{Ce/Zr} = 3/1$ จะช่วยให้ตัวรองรับชนิดนี้เพิ่มประสิทธิภาพในปลดปล่อย O_2 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของสารอีกด้วย

2.1.2 การศึกษาการเติมโลหะว่องไวบนซีเรียมออกไซด์

อัญชนา วังริยา [4] ได้ศึกษาการเตรียมแพลตตินัมขนาดนาโนเมตรที่ใช้สำหรับทำอิเล็กโทรดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีไมโครอิมัลชันชนิดน้ำในน้ำมันซึ่งใช้สารประกอบ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ เป็นเกลือของแพลตตินัม โดยเติมตัวรองรับลงในอิมัลชันที่มีแพลตตินัม และเปรียบเทียบผลที่ได้กับผลที่เตรียมได้จากเกลือ H_2PtCl_6 ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยในการเตรียมที่มีผลต่อขนาดเฉลี่ย การกระจายตัวของขนาด และการกระจายตัวของอนุภาคแพลตตินัมบนตัวรองรับคาร์บอน จากผลการทดลองพบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศไฮโดรเจน/ไนโตรเจน (1:1) จะให้ขนาดของแพลตตินัมเล็กกว่า และการกระจายตัวของแพลตตินัมดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ การเผาในบรรยากาศฮีเลียม การใช้เกลือ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ สามารถผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเล็กถึง 2.1 นาโนเมตรด้วยขนาดที่ค่อนข้างสม่ำเสมอได้เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่ำ แต่การกระจายตัวของแพลตตินัมบนตัวรองรับคาร์บอนยังไม่ดีพอเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้เกลือ H_2PtCl_6

Yong Li และคณะ [6] ได้ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการสลายมีเทนด้วย Ni/CeO_2 ซึ่งได้เติมโลหะว่องไว Ni ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนักลงบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ในวิธีที่แตกต่างกัน 3 แบบคือ Impregnation, Deposition-precipitation และ Co-precipitation จากผลการทดลองพบว่า Ni/CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธี Impregnation, Deposition-precipitation วัชขนาดผลึก Ni ได้ขนาดสูงสุด แต่เมื่อวัชขนาดผลึก CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธี Impregnation ได้ขนาดผลึกเล็กที่สุด และการกระจายตัวของ Ni บนตัวรองรับดีกว่าการเตรียมโดยวิธี Co-precipitation เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทดสอบในกระบวนการแปรรูปมีเทนพบว่า Ni/CeO_2 ที่ได้จากการเตรียมแบบ Impregnation, Deposition-precipitation ได้ผลดีที่สุด ซึ่งการเตรียมแบบ Co-precipitation นั้น Ni ถูกปกคลุมด้วยตัวรองรับทำให้ความว่องไวลดลงประกอบแรงอันตรกิริยาระหว่าง Ni กับ CeO_2 สูง

S. Nassos และคณะ [8] ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติม Ni และตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนียในการผลิตก๊าซชีวมวล ซึ่งในการศึกษานี้ได้เลือก Ni เป็นโลหะว่องไวและเลือก CeLaO_2 , CeZrO_2 , Al_2O_3 เป็นตัวรองรับโดยเติมโลหะว่องไวปริมาณ 0%, 5%, 10% โดยน้ำหนัก สำหรับการเตรียมตัวรองรับ CeLaO_2 , CeZrO_2 เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชันแล้วเติมโลหะว่องไวลงไปบนตัวรองรับ โดยวิธี Impregnation ซึ่งผลการทดลองที่ได้จาก BET ปรากฏว่า CeLaO_2 ที่ 0% Ni มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดตามด้วย 5% และ 10% ตามลำดับ สำหรับตัวรองรับ CeZrO_2 , Al_2O_3 ก็เช่นกันคือเมื่อเปอร์เซ็นต์ Ni เพิ่มขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วย XRD ได้ผลการวิเคราะห์ในทิศทางเดียวกันคือเมื่อปริมาณของโลหะว่องไวเพิ่มขึ้นทำให้ขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาใหญ่ขึ้น แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดทดสอบ ซึ่งได้ผลคือ 10% Ni / CeLaO_2 ให้ค่า %Yield ของผลิตภัณฑ์ได้ดีที่สุด

Chen และคณะ [20] ได้ศึกษาผลจากวิธีการเตรียมต่อโครงสร้างและการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ในการทดลองได้ทำการเตรียมตัวรองรับโดยวิธี co-precipitation แบ่งเป็น ใช้ Surfactant กับไม่ใช้ Surfactant ส่วนการเติมโลหะว่องไวนั้นในวิธี impregnation และ co-precipitation แบบใช้ Surfactant กับไม่ใช้ Surfactant ได้ผลการทดลองคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ Surfactant ได้พื้นที่ผิวสูงกว่าแบบที่ไม่ใช้ Surfactant สำหรับการเติมโลหะว่องไวแบบ co-precipitation โดยใช้ Surfactant ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นโลหะว่องไวมีการกระจายตัวดีกว่า และการอันตรกิริยาระหว่างโลหะว่องไวกับตัวรองรับแข็งแกร่งกว่าการเตรียมแบบวิธี impregnation เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทดสอบการทำปฏิกิริยาปรากฏว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่เตรียมโดยวิธี co-precipitation แบบใช้ Surfactant ได้ค่า CH_4 และ CO_2 คอนเวอร์ชันดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีอื่น

2.1.3 การศึกษาการใช้ Ni/CeO_2 ในกระบวนการ Steam reforming

Prakash Biswas และคณะ [9] ได้ศึกษากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการปฏิรูป เอทานอลด้วยไอน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($x=0, 0.26, 0.59$, และ 0.84) ศึกษากรณีผลของตัวรองรับและโลหะว่องไวที่เติมไป ในการศึกษานี้ได้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ โดยมีจุดประสงค์หลักคือผลของส่วนผสมของตัวรองรับและโลหะว่องไวที่เติมไป ซึ่งในการทดลองได้เตรียมตัวรองรับ 3 ชนิด คือ CeO_2 , ZrO_2 และ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}$ โดยวิธี Co-precipitation กับแอมโมเนียแล้วเติมโลหะ Ni ด้วยวิธี Incipient wetness impregnation ในปริมาณ 30%wt. ได้ผลคือพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเติม Ni ส่วนขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใหญ่ขึ้นเมื่อเติมโลหะ Ni แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับชนิดเดียวกันแต่ปริมาณโลหะว่องไวแตกต่างกัน

กัน ได้ผลคือเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะว่องไวทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่วนขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใหญ่ขึ้น

Sushil Adhikari และคณะ [10] ได้ศึกษากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการปฏิรูปกลีเซอรอลด้วยไอน้ำโดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาหาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตไฮโดรเจน แล้วเปรียบเทียบตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ซีเรียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์และไททานเนียมออกไซด์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธี Wet Impregnation จากการศึกษาพบว่าการใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ผลการทดสอบดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แมกนีเซียมออกไซด์และไททานเนียมออกไซด์ โดยเกิดค่าการเลือกไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 74.7% และเกิดค่าการใช้ไปของกลีเซอรอลมากกว่า 99% ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 600°C นอกจากนี้ค่าพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวโลหะว่องไวและการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับสูงสุดอยู่ที่ $67.0 \text{ m}^2/\text{g}$, $4.74 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 6.14% ลำดับ

นวล เหล่าศิริพจน์ และคณะ [12] ได้ศึกษาผลของตัวรองรับ CeO_2 และ Ce-ZrO_2 ที่มีพื้นที่ผิวสูง โดยมี Ni เป็นโลหะว่องไวในปฏิกิริยาปฏิรูปมีเทนด้วยไอน้ำ ในการศึกษาครั้งนี้ได้เตรียมตัวรองรับ 2 วิธีที่แตกต่างกันคือ Co-precipitation (LSA) และวิธี Surfactant assistant (HSA) เปรียบเทียบเพิ่มเติมกับตัวรองรับ Al_2O_3 ที่มีการใช้งานในอุตสาหกรรม แล้วเติมโลหะว่องไว 5 wt.%Ni ด้วยวิธี Impregnation ได้เป็น Ni/CeO_2 , Ni/Ce-ZrO_2 และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ พบว่าเมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธี Surfactant assistant มีพื้นที่ผิวสูงกว่า และเมื่อเปรียบเทียบการกระจายตัวของ Ni ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/CeO}_2(\text{HSA})$, $\text{Ni/CeO}_2(\text{LSA})$ และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ พบว่า $\text{Ni/CeO}_2(\text{HSA})$ การกระจายตัวของ Ni สูงที่สุดตามด้วย $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni/CeO}_2(\text{LSA})$ ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ทดสอบในกระบวนการปฏิรูปมีเทนด้วยไอน้ำพบว่าเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/CeO}_2(\text{HSA})$, $\text{Ni/CeO}_2(\text{LSA})$ และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ พบว่า $\text{Ni/CeO}_2(\text{HSA})$ มีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวมีเทนดีที่สุดตามด้วย $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni/CeO}_2(\text{LSA})$ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาความต้านทานในการเกิดคาร์บอนที่พื้นผิวก็ได้ผลการทดลองในทิศทางเดียวกัน

วัชนะ สิงค์โต, นวล เหล่าศิริพจน์ และคณะ [14] ได้ศึกษาเปรียบเทียบการผลิตไฮโดรเจนโดยวิธีรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำจากเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Ce-ZrO_2 และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไฮโดรเจนจากเอทานอลโดยวิธีรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ ทั้งทางกายภาพ, เสถียรภาพ และการเสื่อมสภาพจากการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Ce-Zr เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าสามารถต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิวได้สูงเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$

Aupreter และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของโลหะชนิดวงวาได้แก่ Rh Pt Cu Zn Fe และตัวรองรับคือ Al_2O_3 , $12\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ ที่มีต่อกระบวนการเปลี่ยนเอทานอลเป็นก๊าซไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ โดยมีวัตถุประสงค์ที่จะเพิ่มผลได้ของเอทานอลให้มากที่สุด และพยายามให้ CO เปลี่ยนเป็น CO_2 ทั้งจากปฏิกิริยาปฏิกิริยาดังต่อไปนี้เองและจากปฏิกิริยา water gas shift ด้วย อ้างอิงจากผลการทดลองของ Duprez ที่กล่าวถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของอะโรมาติกจำพวกอัลคิลว่าเกิดขึ้นในสองลักษณะคือ ส่วนที่เป็นอะโรมาติกนั้นจะถูกกระตุ้นโดยอนุภาคโลหะวงวา และน้ำจะถูกกระตุ้นบนตัวรองรับที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล เช่น ตัวรองรับที่เป็นออกไซด์จะมีหมู่ดังกล่าวอยู่มาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกตัวรองรับในลักษณะดังกล่าวนี้ นอกจากนี้การใช้ออกไซด์ผสมช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของออกซิเจนอีกด้วย ผลการทดลองพบว่า Rh และ Ni มีประสิทธิภาพมากกว่าตัวอื่นๆ อย่างชัดเจน แต่โลหะทั้งสองโดยเฉพาะ Rh ไม่ได้ส่งเสริมปฏิกิริยา water gas shift ส่วนโลหะอื่นได้แก่ Pt Cu Fe Zn ถึงแม้จะเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวได้ดีแต่ก็ให้ขีดจำกัดในการกระตุ้นปฏิกิริยาปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ด้วยไอน้ำน้อย ซึ่ง Ru ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน และยังส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอีกด้วย ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนเพิ่มขึ้น 38% มากกว่านั้นยังพบว่า Pd Cu Zn ไม่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยน CO เป็น CO_2 จะส่งเสริมให้เกิด CH_4 มากกว่า ในส่วนของอิทธิพลของตัวรองรับที่อยู่ในรูปออกไซด์โดยใช้โลหะเป็น Rh ซึ่งใช้ CeO_2 เป็นหลักร่วมกับออกไซด์ตัวอื่นๆ เพื่อเพิ่มหมู่ OH ซึ่งให้แอคทิวิตีดังนี้ $1\%\text{Rh}/\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2 > 1\%\text{Rh}/12\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 1\%\text{Rh}/\text{CeO}_2 > 1\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ แต่สำหรับการเปลี่ยน CO เป็น CO_2 ให้ผลดังนี้ $1\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1\%\text{Rh}/12\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 1\%\text{Rh}/\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ และสำหรับ Ni บนตัวรองรับต่างๆ นั้นพบว่าแอคทิวิตีมีแนวโน้มคือ $9.7\%\text{Ni}/\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2 > 9.7\%\text{Ni}/\text{CeO}_2 > 9.7\%\text{Ni}/12\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.2 สารประกอบซีเรียมออกไซด์

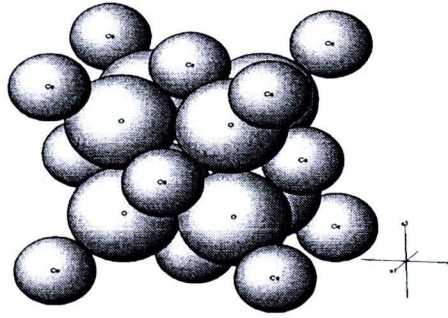
ซีเรียม (Ce) เป็นธาตุหายาก (rare earths) ธาตุหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ตั้งแต่การใช้ผสมในเหล็กหล่อชนิดพิเศษ การผลิตผงขัดเลนส์ การเติมให้เกิดสีในแก้ว การเติมในสีทนแสงยูวี การผลิตสารเร่งปฏิกิริยาในการกลั่นน้ำมัน และการลดมลพิษจากท่อไอเสียรถยนต์ ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวาง ในการใช้สารประกอบซีเรียมเป็นอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell) การผลิตสารเร่งปฏิกิริยา และเป็นตัว Support ในการแยกไฮโดรเจนจากสารไฮโดรคาร์บอนเพื่อใช้ป้อนเซลล์เชื้อเพลิง โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะใช้เทคโนโลยีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน (nano-sized particle) ของสารประกอบของซีเรียมออกไซด์ โดยมีธาตุอื่นๆ เจือปน (dope) เข้ามาด้วยในปริมาณที่เหมาะสม ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี ลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งลงมา และเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาในการแยกไฮโดรเจนได้ เนื่องจากการพบว่าสารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรนี้ ช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูป ทำให้เนื้อวัสดุมีความสม่ำเสมอสูง มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานทางด้านสารเร่งปฏิกิริยาและเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของซีเรียมออกไซด์

ซีเรียมออกไซด์ มีสูตรเคมี คือ CeO_2 และน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 172.12 g/mol มีลักษณะทางกายภาพดังนี้คือ

สี	:	ขาวหรือสีเหลืองอ่อน
ลักษณะ	:	ผลึกของแข็ง
จุดหลอมเหลว	:	2500°C
ความหนาแน่น	:	7.3 g/cm ³
การละลาย	:	ละลายในกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริก แต่ไม่ละลายน้ำ
ความเสถียร	:	จะดูดซับความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์ได้น้อย
โครงสร้างผลึก	:	Cubic Faced Centered

สารประกอบของซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตรนี้สามารถสังเคราะห์ได้จากสารประกอบของซีเรียมหลายประเภทโดยใช้วิธีการที่หลากหลายเช่นวิธีไมโครอิมัลชัน (Micro-emulsion) วิธีการพ่นให้แยกสลายด้วยความร้อน (Spray pyrolysis) วิธีโซลเจล (sol-gel) และวิธีการเผาไหม้โดยตรง (direct combustion) แต่ละวิธีก็จะมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันออกไป ซึ่งการที่จะเลือกวิธีใดนั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นที่มีอยู่ รวมทั้งความต้องการของขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่ผลิตได้



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของซีเรียมออกไซด์

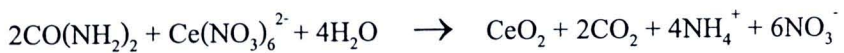
2.2.1 วิธีสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

ซีเรียมออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ดังนี้

1. วิธีไมโครอิมัลชันเป็นวิธีการผลิตที่ดีมากวิธีหนึ่ง เพราะสามารถควบคุมพื้นผิว และขนาดของอนุภาคได้

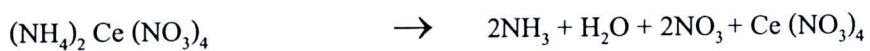
2. Homogeneous precipitation

ในการผลิตสามารถแสดงได้ดังสมการนี้



3. Flux method

ในการผลิตสามารถแสดงได้ดังนี้



4. High temperature precipitation เป็นการตกตะกอนที่อุณหภูมิสูง

5. Mechanochemical reaction ในการผลิตสามารถแสดงได้ดังนี้



2.2.2 การนำไปใช้ประโยชน์

ซีเรียมออกไซด์สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมหลายด้าน เช่น เป็นสารเคมี ค่ะตะลิสต์ แก้ว เซรามิก โดยมีประโยชน์ เช่น

- ใช้ซีเรียมออกไซด์ ผสมในเลนส์ที่มีสีเข้ม เมื่อถูกแสงแดด และใสเมื่ออยู่ในที่ร่ม (Phototropic lens)
- ใช้ซีเรียมออกไซด์ ผสมในแก้วที่ดูดแสง ในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเลต เพื่อทำภาชนะบรรจุเบียร์ อาหาร และ ยาที่ไวต่อแสงในช่วงคลื่นนี้
- ใช้ซีเรียมออกไซด์ ผสมในแก้ว สำหรับผลิตจอโทรทัศน์สี เพื่อป้องกันมิให้จอเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเนื่องจากถูกอิเล็กตรอน
- ผงซีเรียมออกไซด์ ใช้สำหรับ ชัดเลนส์ โดยไม่เกิดรอยขีดข่วน
- ใช้ซีเรียมออกไซด์ผสมในเครื่องสำอางเพื่อป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลต
- ใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นคะตะลิสต์เพื่อลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาเคมี
- ใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัว Support ของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นขั้วอิเล็กโทรด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประเภท Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) ซึ่งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีคือสารที่ช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสมดุลปฏิกิริยาที่สนใจโดยลดพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ของปฏิกิริยาให้น้อยลง ส่วนประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดใช้ในรูปผงหรือเม็ดถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วนตามหน้าที่ได้แก่ ตัวรองรับ (Support) สารว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active Agent) และตัวส่งเสริม (Promoter)

2.3.1 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Supporter)

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา คือออกไซด์หรือคาร์บอนของโลหะที่มีปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง โดยมีพื้นที่ในช่วง 1.5 – 1500 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรของรูพรุนประมาณ 0.4-1 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 0.4-200 นาโนเมตร มีหน้าที่คือเพิ่มการกระจายตัวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้ความแข็งแรงเชิงกลมากขึ้น และยังสามารถจับสารมลทินไม่ให้เข้าไปจับกับด้านว่องไวได้ด้วย ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นที่ผิว ความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ฯลฯ โดยตัวรองรับนั้นต้องมีความเสถียรภาพที่ดีภายในสถานะที่ใช้ทำการทดลองและที่สำคัญต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น



ปัจจัยที่ใช้เลือกตัวรองรับเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

- ทางเศรษฐศาสตร์ ราคาถูกแต่มีคุณภาพสูง
- ทางกลศาสตร์ มีความแข็งแรง ทนทาน ให้ความหนาแน่นสูง
- ทางเรขาคณิต เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก ให้ค่าความพรุนสูง ให้รูปร่าง ขนาดของผลึกที่เหมาะสม
- อื่นๆ เช่น มีสารปนเปื้อนที่เป็นพิษน้อยที่สุด

สำหรับการวิจัยครั้งนี้ตัวรองรับได้เลือกซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน:

Colloidal Emulsion Aphron

2.3.2 สารว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active Agent)

สารว่องไวต่อปฏิกิริยา คือ สารที่ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาลง โดยเฉพาะโลหะทรานซิชัน และ/หรือ ออกไซด์ ซัลไฟด์ คาร์ไบด์ ไนไตรด์ของมันเป็นลักษณะที่ให้ความแตกต่างในความสามารถต่อการเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยสารว่องไวต่อปฏิกิริยาจะกระจายตัวกัน อยู่ภายในตัวรองรับในรูปของผลึกขนาดเล็กที่เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1-5 นาโนเมตร ซึ่งพื้นที่ผิวของผลึกจะประกอบไปด้วยส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาส่วนมากจะนิยมใช้ธาตุหมู่ 8 เช่น Ni Ru Rh Pd Pt เป็นต้น สำหรับสารว่องไวต่อปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ โลหะนิกเกิล (Ni) เพราะมีความว่องไวค่อนข้างดี และมีความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์

2.3.3 ตัวส่งเสริม (Promotor)

ตัวส่งเสริมคือสารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยปริมาณเล็กน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณตัวรองรับ แต่ช่วยเพิ่มความว่องไวปฏิกิริยา (Activity) ค่าการเลือก (Selectivity) ความเสถียร (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเตรียมได้โดยผ่านกระบวนการต่างๆหลากหลาย กระบวนการดังเช่น

2.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบการชุบ (Impregnation Method)

เป็นวิธีการที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) ซีเรียมลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต เกลือโลหะจะแพร่กระจายและถูก



ดูดซับที่ผิวตัวรองรับ จากนั้นให้ความร้อนแก่ของผสม เพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัว ให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบการซับนี้แบ่งได้อีกเป็น 2 ชนิดคือ

1. การซับแบบเปียก (Wet Impregnation) วิธีการนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นจะทราบปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้ เมื่อทราบปริมาณของเกลือโลหะที่คงเหลือ ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียมก็คือ ปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ข้อเสียคือวิธีนี้จะทำให้สูญเสียเกลือที่เหลือจากการดูดซับ

2. การซับแห้ง (Dry Impregnation) ทำได้โดยการฉีดพ่นสารละลายโลหะลงบนผิวตัวรองรับตามปริมาณที่ต้องการพอดี ซึ่งจะไม่มีการสูญเสียเกลือจากการดูดซับเหมือนวิธีซับแบบเปียก

2.4.2 กระบวนการไมโครอิมัลชัน

อิมัลชัน หมายถึงผลิตภัณฑ์รูปแบบหนึ่งซึ่งประกอบไปด้วยของเหลวที่ไม่สามารถละลายเข้ากันได้อย่างน้อย 2 ชนิดขึ้นไปมารวมกัน และสามารถทำให้ของเหลวทั้งสองชนิดนี้อยู่รวมกันได้โดยไม่แยกชั้นกัน ซึ่งจะต้องใช้สารที่เรียกว่า Emulsifier เข้าช่วยทำให้อิมัลชันที่เห็นมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ถ้าส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์จะเห็นเป็น 2 ภูมิภาคคือ ภูมิภาคภายในกับภูมิภาคภายนอก ชนิดของอิมัลชันอาจแบ่งได้ตามขนาดภูมิภาคภายในได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. แมคโครอิมัลชัน (Macroemulsion) คืออิมัลชันที่มีขนาดภูมิภาคภายในประมาณ 0.5-1000 ไมโครเมตรมีลักษณะภายนอกขุ่นขาวอย่างเห็นได้ชัด

2. มินิอิมัลชัน (Miniemulsion) คืออิมัลชันที่มีขนาดของภูมิภาคภายในประมาณ 0.1-0.5 ไมโครเมตรมีลักษณะกึ่งกลางระหว่างความใสและความขุ่น

3. ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) คืออิมัลชันที่มีขนาดของภูมิภาคภายในประมาณ 0.005-0.1 ไมโครเมตร มีลักษณะใสจนสามารถมองเห็นได้ ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) เป็นระบบที่มีความคงตัวเชิงอุณหพลศาสตร์ ซึ่งประกอบไปด้วยของเหลวสองชนิดที่ไม่ผสมกันคือน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์โดยมีสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นตัวช่วยให้เกิดการผสมกันได้โดยที่น้ำหรือตัวทำละลายอินทรีย์นั้นจะเกิดการกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆขนาดนาโนเมตร และคงตัวโดยมองเห็นเป็นเนื้อเดียวกันได้เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่เหมาะสมเข้าช่วยซึ่งการกระจายตัวที่เกิดขึ้นนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ

1. Oil-in-water microemulsion หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า micells
2. water-in-oil microemulsion หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า reversed micells
3. bicontinuous microemulsion

ระบบอิมัลชันทั้ง 3 แบบที่กล่าวมานี้จะมีของเหลวอยู่ 2 เฟสที่กระจายตัวอยู่ด้วยกัน โดยไม่ละลายเข้าหากันซึ่งในความหมายของชื่อ Water-in-oil microemulsion (w/o) หรือ oil-in-water microemulsion นั้นทำให้เราทราบว่าเฟสแรกจะเป็นเฟสที่กระจายตัว (Dispersed phase) เข้าไปเป็นหยดเล็กๆ ที่ถูกล้อมรอบด้วยเฟสที่สองซึ่งจะเป็นเฟสที่ต่อเนื่องไม่ขาดตอน (continuous phase)

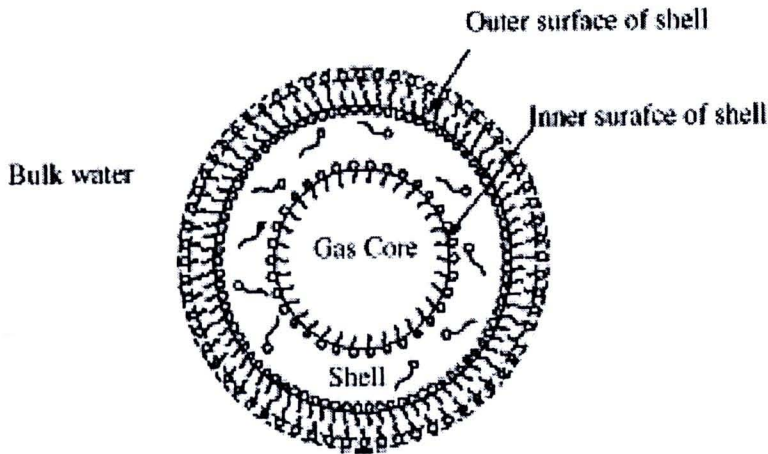
2.4.3 แอฟรอน (Aphrons)

แอฟรอน (Aphrons) เป็นเทคนิคสำหรับกระบวนการแยกสาร เกิดขึ้นได้จากการพัฒนาใช้ระบบคอลลอยด์ (Colloidal system) เมื่อประมาณปี 1972 แอฟรอนที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กมาก ซึ่งถูกห่อหุ้มด้วยฟิล์มสบู่ 2 ชั้น ฟิล์มสบู่บางๆ นี้ สามารถทนแรงกด และการกระแทกได้เนื่องจากมีความยืดหยุ่นสูง ฟองของแอฟรอนแตกต่างจากฟองสบู่ทั่วไป ที่ลักษณะโครงสร้างของฟอง และคุณสมบัติการเป็นของไหล โดยที่ฟองของสบู่มีฟิล์มของสารลดแรงตึงผิวหุ้มอยู่ชั้นเดียว ฟองเกาะกันและรวมตัวกันเป็นฟองที่มีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างรวดเร็ว มีผนังลามেলা (Lamella) โดยที่ผนังของลามেলাแต่ละฟองจะเชื่อมติดกันทำให้มีโครงสร้างเป็นโพลีฮีดรอล (Polyhedral) ส่วนแอฟรอนมีฟิล์มของสารลดแรงตึงผิวหุ้มอยู่ 2 ชั้น ฟองของแอฟรอนแต่ละฟองมีความกลมมากและไม่เกาะติดกัน มีความเสถียรสูง แตกยาก ซึ่งเป็นลักษณะของฟองอย่างแท้จริง (True bubble)

แอฟรอนมีคุณสมบัติที่สำคัญ 3 ประการในการใช้งานในกระบวนการแยก

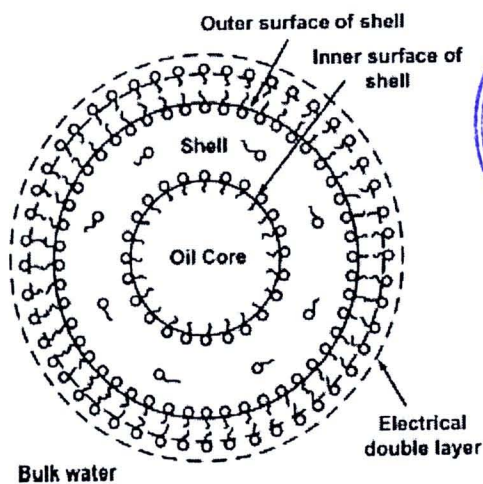
1. แอฟรอนมีพื้นที่ผิว (Surface Area) ที่ใช้ในการจับตัวมาก
2. ฟองของแอฟรอนเคลื่อนที่ผ่านสารละลายได้อย่างรวดเร็ว
3. การนำฟองไปใช้สามารถดูจากแหล่งผลิตไปยังกระบวนการแยกได้โดยที่ฟองของแอฟรอนยังคงมีความเสถียร และคงรูปร่างเดิมอยู่ แอฟรอนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิดคือ

1. แก๊สแอฟรอน (Colloidal Gas Aphrons, CGAs) เรียกอีกชื่อหนึ่งว่าไมโครโฟม (Microfoam) เป็นฟองที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100-25 ไมโครเมตร และมีการกระจายตัวในน้ำซึ่งมีลักษณะคล้ายโฟมที่มีเนื้อละเอียด ฟองของแก๊สแอฟรอนเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นคอลลอยด์ และมีความกลมมาก โดยที่ฟองมาเกาะกันและรวมตัวกัน ซึ่งฟองจะลอยตัวอย่างอิสระและแขวนลอยอยู่ในสารละลาย แก๊สแอฟรอนประกอบไปด้วย 65 เปอร์เซ็นต์เป็นแก๊ส และอีก 35 เปอร์เซ็นต์เป็นสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ที่ใช้ในการผลิตแก๊สแอฟรอนใช้ได้ทั้งชนิดแอนไอออนิก, แคทไอออนิก และนอนไอออนิก ความเสถียรของฟองแก๊สจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ และความเร็วยรอบที่ใช้ในการปั่นฟอง โดยทั่วไปความเสถียรนี้มักถูกวัดเป็น Half life การจับเวลาที่ทำให้ฟองแตกเป็นชั้นน้ำจนมีปริมาณของชั้นน้ำเป็นครึ่งหนึ่งของสารละลายเริ่มต้น โดยสภาวะที่ทำให้ฟองมีความเสถียรมากที่สุด คือ สภาวะที่ทำให้ Half life ซึ่งก็หมายถึงสภาวะที่ทำให้ฟองแตกช้านั่นเอง



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ Colloidal Gas Aphrons

2. ลิควิดแอฟรอน (Colloidal Liquid Aphrons, CLAs) มีขนาดอยู่ในหน่วยที่เล็กกว่า 10 ไมโครเมตร สามารถเรียกได้อีกชื่อหนึ่งว่า โพลีแอฟรอนจะมีลักษณะและคุณสมบัติคล้ายฟองแก๊ส แอฟรอนแต่มีเฟสของน้ำมันซึ่งเป็นของเหลวที่ไม่ละลายน้ำอยู่บริเวณใจกลางฟองแทนที่จะเป็นเฟสของแก๊ส CLAs จะมีความเสถียรมากกว่า CGAs เนื่องจากภายในฟองมีน้ำมันอยู่ซึ่งน้ำมันนี้เองทำให้ CLAs มีความยืดหยุ่นมากกว่า CGAs ที่ภายในเป็นแก๊ส



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ Colloidal Liquid Aphrons

3. อิมัลชันแอฟรอน (Colloidal Emulsion Aphrons, CEAs) เกิดจากการปรับปรุงคุณสมบัติของ CLAs โดยใช้ ELM หรือ Emulsion Liquid Membrane เป็น Inner phase ของ CLAs แทน Oil phase เดิม โดย CEAs จะประกอบไปด้วย 3 เฟส คือ Internal water phase, Membrane phase และ

Outer phase ซึ่งจะส่งผลให้ CEAs มีคุณสมบัติในการกระจายตัวในอีกเฟสได้ดี และเป็นพวกที่มี High interface area เหมือนกับ CLAs แล้วยังสามารถสกัดสารได้ดีอีกด้วย ซึ่งเป็นผลมาจาก ELM ที่เติมเข้ามานั่นเอง สำหรับในการทดลองนี้เราจะทำการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยเทคนิค CEAs

2.4.4 Colloidal Emulsion Aphrons (CEAs)

Colloidal Emulsion Aphrons (CEAs) เป็นฟองแอฟรอนชนิดใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นมาจาก Colloidal Liquid Aphrons (CLAs) กับ Emulsion Liquid Membrane (ELM) โดย CEAs มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีความกลมมากมีขนาดเล็ก สามารถทนแรงกดและการกระแทกได้ดี มีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มาก และสามารถกระจายตัวในอีกวัฏภาคได้ดี ทำให้สามารถสกัดสารออกจากสารละลายได้อย่างมีประสิทธิภาพ และจากลักษณะดังกล่าวที่กล่าวมาของ CEAs

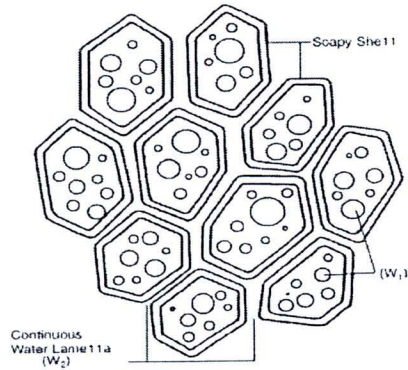
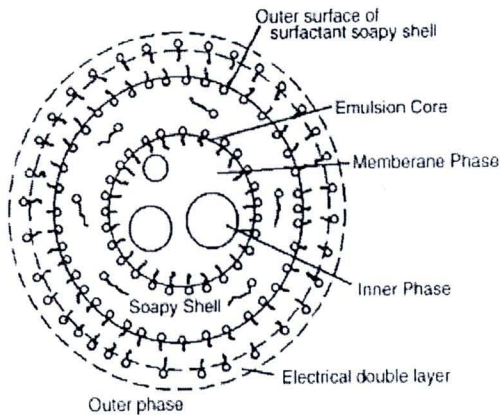
ในงานวิจัยนี้จึงได้นำเอา CEAs ใช้เป็น micro reactor ในการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่มีความบริสุทธิ์และลดการเกาะตัวกันของอนุภาค ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์อื่นๆ กับวิธี CEAs พบว่าวิธี CEAs นั้นมีข้อดีหลายอย่าง ได้แก่ ผลผลิตที่ได้มีปริมาณมาก ง่ายในการเตรียม อุปกรณ์และเครื่องมือมีราคาไม่แพง สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้ดี และให้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นจึงเป็นที่มาของโครงการงานวิจัยนี้ คือ การเตรียมซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรโดยวิธี Colloidal Emulsion Aphrons (CEAs)

2.4.4.1 โครงสร้างของ CEAs

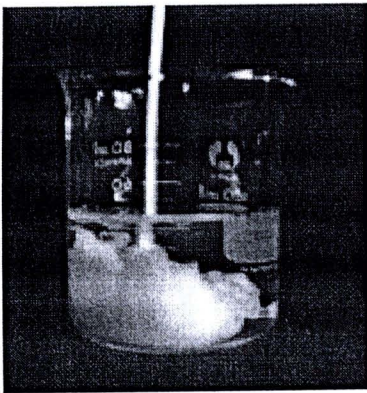
CEAs เป็นฟองแอฟรอนชนิดใหม่ที่เพิ่งถูกพัฒนาขึ้นมาประกอบไปด้วย 3 เฟส คือ Inner phase, Membrane phase และ Outer phase ดังแสดงตามรูปที่ 2.4 โดย Inner phase จะกระจายตัวอยู่ใน Membrane phase ในลักษณะที่เป็น W/O Emulsion อยู่ตรงบริเวณแกนกลางของฟองซึ่งจะรวมเรียกว่า Emulsion Core โดยจะถูกห่อหุ้มด้วย Outer phase ซึ่งเป็นเฟสที่ต่อเนื่อง ถือเป็นลักษณะโดยทั่วไปของ CEAs

2.4.4.2 การกระจายตัวของ CEAs

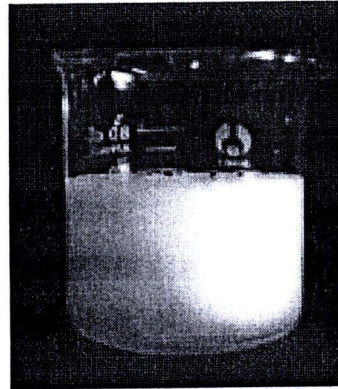
Soapy Shell ที่หุ้มอยู่รอบๆ CEAs จะมีลักษณะที่ชอบน้ำเนื่องจาก Soapy Shell ที่ชั้นนอกสุดจะหันส่วนหัวซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำออกสู่ด้านนอก ด้วยลักษณะดังนี้ CEAs จึงสามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ Colloidal Emulsion Aphron (CEAs)



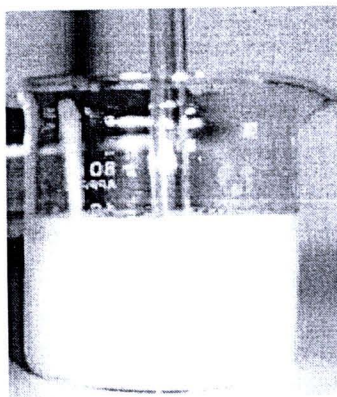
ก. ขณะที่เทลงน้ำ



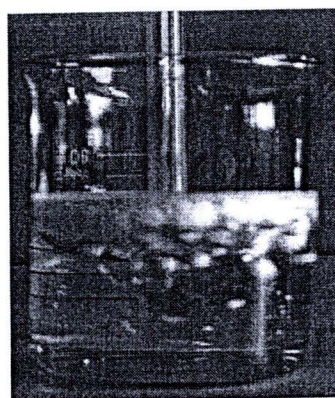
ข. หลังจากเทลงน้ำแล้ว 3 วินาที

รูปที่ 2.5 (ก) และ (ข) ลักษณะของ CEAs ขณะที่เทลงน้ำและหลังจากเทลงน้ำแล้วสามวินาทีตามลำดับ

พบว่าทันทีที่ลง CEAs ลงน้ำ CEAs จะเคลื่อนที่ในลักษณะที่เป็นการไหลแบบปั่นป่วน และเกิดการชนกันของฟอง CEAs ทำให้ CEAs สามารถกระจายได้ดีในน้ำโดยไม่จำเป็นต้องมีการกวน ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.5 ด้วยลักษณะดังกล่าวนี้เองทำให้ CEAs สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการสกัดสารต่างๆ ได้ดีกว่า W/O Emulsion เช่นวิธี ELM ซึ่งจำเป็นต้องมีการกวนเพื่อให้เกิดการกระจาย เพราะหากไม่มีการกวน Emulsion ก็จจะรวมตัวกันและเกิดการแยกชั้นออกจากชั้นของน้ำอย่างรวดเร็ว ภายใต้สภาวะที่มีการกวนเบาๆ CEAs จะสามารถกระจายตัวได้ดีในขณะที่ W/O Emulsion แทบจะไม่มีการกระจายตัวเลย ลักษณะของ CEAs ที่ถือว่ามีความคงตัว จะต้องสามารถตั้งทิ้งไว้โดยไม่เปลี่ยนแปลงเป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นปัจจัยที่มีผลต่อความคงตัวของ CEAs มีด้วยกันหลายปัจจัย เช่นความเร็วรอบที่ใช้ขณะเตรียม CEAs ความเข้มข้นของสารละลาย hydrophobic surfactant เป็นต้น



ก .CEAs



ข .W/O Emulsion

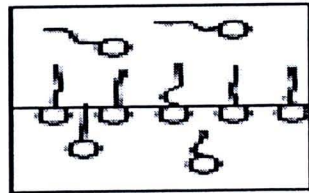
รูปที่ 2.6 ลักษณะการกระจายตัวของ CEAs และ W/O Emulsion ในน้ำขณะที่มีการกวนเบาๆ

2.4.4.3. ตัวทำอิมัลชัน

ตัวทำอิมัลชัน เป็นสารที่ทำหน้าที่ในการผสมผสานวัตถุน้ำกับวัตถุน้ำมันให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้จนเกิดผลิตภัณฑ์อิมัลชันขึ้นมา โดยต้องเป็นสารที่ถูกดูดซับได้ที่ผิวของวัตถุน้ำทั้งสองและเกิดฟิล์มแข็งแรงหุ้มรอบหยดอนุภาควัตถุน้ำภายใน จึงทำให้อิมัลชันมีความคงตัวดี โดยกลไกในการเกิดฟิล์มนี้มีหลายแบบแล้วแต่วิธีการของตัวทำอิมัลชันที่เลือกใช้ ตัวทำอิมัลชันที่นิยมใช้มากที่สุดคือ สารลดแรงตึงผิวซึ่งอาจเป็นทั้งชนิดประจุบวก ชนิดประจุลบ ชนิดแอมโฟเทอริก หรือชนิดไม่มีประจุ โดยทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำอิมัลชันแท้ (True Emulsifier) หรือตัวช่วยทำอิมัลชัน (Auxiliary Emulsifier)

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant)

สารลดแรงตึงผิว หรือ surface active agent มีชื่อเรียกโดยทั่วไปทางวิทยาศาสตร์ว่า “Surfactant” สารลดแรงตึงผิวเดิมทีเคยมาจากภาษาเยอรมันว่า Tensid ซึ่งตั้งโดยนักเคมีชาวเยอรมัน ในปี ค.ศ. 1960 สารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic group) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic group) ดังแสดงในรูปที่ 13 ส่วนที่ไม่ชอบน้ำมักจะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน คือมีธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนใหญ่จะมาจากไขมันและน้ำมันตามธรรมชาติ รวมทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม และโพลีเมอร์สังเคราะห์ ลักษณะที่สำคัญของสารลดแรงตึงผิวคือเมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเพียงเล็กน้อยลงในน้ำ สารลดแรงตึงผิวจะไปลดแรงตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดกระบวนการต่างๆ อย่างขึ้น เช่น การเกิดฟอง การทำให้เปียก และกระบวนการทำความสะอาด เป็นต้น ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะพยายามหนีน้ำโดยไปเกาะกับพื้นผิวที่ว่าง เช่น อากาศ ส่วนที่ชอบน้ำจะยังคงอยู่ในน้ำซึ่งแสดงดังรูป



จาก

หน้า



รูปที่ 2.8 การเรียงตัวของสารลดแรงตึงผิวในน้ำ

สารลดแรงตึงผิวสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทซึ่งแบ่งตามลักษณะหรือประจุของส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic group) ได้แก่

1. สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ (Anionic surfactant)
2. สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (Cationic surfactant)
3. สารลดแรงตึงผิวที่มีทั้งประจุบวกและประจุลบ (Zwitterionic surfactant)
4. สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ (Nonionic surfactant)

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (Anionic surfactant)

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบนี้ เมื่อแตกตัวในน้ำ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำในโมเลกุลของสาร (Hydrophobic portion) จะแสดงประจุลบ และมักละลายน้ำได้ สารกลุ่มนี้อาจใช้เป็นตัวทำอิมัลชันและใช้เป็นตัวเสริมในการเกิดอิมัลชัน แบ่งได้เป็น 9 กลุ่มย่อย ดังนี้

1. Soaps เป็นเกลือของกรดไขมันสายยาว
2. Alkyl sulfates เป็น Sulfuric acid esters

3. Phosphates esters เกิดจากการนำ Fatty alcohol มาทำปฏิกิริยา Ethoxylation จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยากับ Phosphoric acid สารกลุ่มนี้เตรียมได้อย่างกว้างขวางโดยได้สารผสมที่อาจเป็นทั้ง Monoester, Diester และ/หรือ Triester แล้วแต่ปฏิกิริยาที่เกิด

4. Sarcosinates (Medialans) เป็น Condensation product ของกรดไขมันกับ Sarcosine สารกลุ่มนี้ต้องใช้ต่างในระหว่างการเตรียมอิมัลชัน เช่นเดียวกับกลุ่มสบู่ใช้เป็นตัวเสริมในการเกิดอิมัลชันชนิด O/W

5. Lactylates เป็น Ester ที่เกิดจากกรดไขมันกับ Lactic acid

6. Fatty acid – Polypeptide condensates เตรียมจากปฏิกิริยาของ Fatty acid chloride และ Amino group ของ Polypeptides ที่ได้จากกากของหนังฟอก

7. Alkyl sulfoesters จัดเป็น Ester-linked sulfonates แบ่งเป็น 3 กลุ่มย่อย คือ

ก. Taurate สารกลุ่มนี้อาจเป็น Taurates, N-methyltaurates, N-cyclohexyltaurates ซึ่งเป็น Condensation products ของกรดไขมันกับ Taurine (2-aminoethane sulfonic acid) N-methyltaurine หรือ N-cyclohexyltarine ตามลำดับ

ข. Sulfosuccinates

ค. Isethionates เป็น Condensation products ของกรดไขมันกับ Sodium isethionate

8. Ethoxylats alkyl sulfates

9. Sulfated fatty acid monoglycerides เกิดจาก Fatty acid monoglycerides ทำปฏิกิริยากับ Sulfonyl chloride จากนั้นสะเทินด้วยด่าง

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (Cationic surfactant)

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกนี้ แยกตัวในน้ำให้ประจุบวก โดยส่วนที่มีประจุของโมเลกุลส่วนใหญ่เป็นเอมีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเกลือ Quaternary ammonium การใช้ประโยชน์ในแง่ตัวทำอิมัลชัน โดยทำให้เกิดอิมัลชันชนิด W/O มีข้อจำกัดเพราะเข้าไม่ได้กับสารประจุลบทั้งหลาย สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก แบ่งได้ 9 กลุ่ม

1. Quaternary ammonium halides สารกลุ่มนี้ได้แก่ Cetyltrimethylammonium bromide, Cetyl dimethyl benzyl ammonium chloride, Cetyl pyridium bromide, Cetyl pyridium chloride เป็นต้น การใช้เป็นตัวทำอิมัลชันมีข้อจำกัดเพราะเข้าไม่ได้กับสารประจุลบ และสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบมีการดัดแปลงโครงสร้าง โดยเกิดอนุพันธ์สองตัวคือ (N-lauroylcolamino formylmethyl) Pyridinium chloride (Emcol E 607 R) และ (N-stearoyl colamino formylmethyl) Pyridinium chloride (Emcol E607sR) โดยสารสองตัวนี้นิยมใช้กันมากในแง่ของการทำอิมัลชัน

2. Amidoamines มีสูตรโครงสร้างคือ $RCONH(CH_2)_nNR_1R_2$ เป็น Condensation product ของกรดไขมัน เช่น Stearic หรือ Oleic acid กับ Olyfunctional amine โดยที่ RCO เป็น Fatty acyl R_1, R_2 เป็น Methyl หรือ Ethyl, $n = 2-3$

3. Morpholinium derivatives

4. Polypropoxy quaternary ammonium chloride สารกลุ่มนี้ดัดแปลงโครงสร้างของ Quats โดยทำปฏิกิริยา Propoxylation ทำให้เข้ากับประจุลบได้ดีขึ้น และประโยชน์การใช้งานกว้างขวางขึ้นมีสูตรโครงสร้างเป็น $R_1R_2R_3N^+R_4Cl^-$ โดยที่ R_1, R_2, R_3 เป็น methyl หรือ Ethyl และ R_4 เป็น Polyoxypropylene radical โดยมีปฏิกิริยาต่างกัน

5. Ethoxylated amines เตรียมโดยนำ Primary aliphatic amines มาทำปฏิกิริยากับ Ethylene oxide
6. Ethoxilated quarternary compounds เตรียมโดยนำ Ethoxilated amines มาทำปฏิกิริยากับ Quarternary compound
7. Aminimides เป็น Tertiary amides ซึ่งเชื่อมอยู่กับ Quarternary ammonium nitrogen
8. Fatty quaternary compounds มีการใช้สาร Alkyl และ Dialkyl quaternary compound ที่มี C_{16-18} ในแง่ของตัวเสริมการเกิดอิมัลชัน
9. Imidazolines

สารลดแรงตึงผิวชนิดแอมโฟเทอริก (Amphoteric emulsifying agents)

สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ ในสูตรโครงสร้างมีทั้ง Acidic และ Basic functional group การแตกตัวให้ประจุบวกหรือลบขึ้นกับสถานะ pH ของสารละลาย กล่าวคือ ถ้า pH สูงจะให้ประจุลบ ที่ pH จะให้ประจุบวก แต่ที่ pH ที่มีค่าเท่ากับหรือใกล้เคียงกับ Isoelectric point ของมันจะแสดงตัวเป็น Switter-ionic ซึ่งมีการละลายน้ำต่ำ และมีอำนาจการทำความสะอาด การเกิดฟองและการทำให้เปียกต่ำด้วย

สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้แบ่งได้เป็น 4 กลุ่ม คือ

1. N-substitued alkyl amides สารกลุ่มนี้นิยมใช้มาก
2. N-alkyl betains มีโครงสร้างเป็น $[RCONH (CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-]$ สารกลุ่มนี้จากการศึกษาโครงสร้างภายในพบว่า เป็นสารพวก Quarternary ammonium salts ซึ่งมีประจุบวกจึงถูกเรียกว่า Intronium มีค่า Isoelectric zone ที่กว้าง คือ pH 4-8 มีความพิเศษต่างจากสารแอมโฟเทอริกทั่วไป คือ ละลายน้ำได้ดีไม่ว่าที่ pH ใด (ปกติสารแอมโฟเทอริกจะละลายน้ำได้น้อยที่ Isoelectric point)
3. N-alkyl β -aminopropionates ได้แก่ Acyl amino acid ซึ่งเป็น Monoropionate พบว่า สารพวก Dipropionates ละลายน้ำได้ดีกว่า Monoropionate
4. Phosphatides ประกอบด้วย Phosphated diglyceride ต่อเชื่อมกับ Organic base ซึ่งใช้อย่างกว้างขวางในการเป็นตัวอิมัลชันและตัวกระจายสีในอาหาร (Pigment suspender)

สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Nonionic emulsifying agents)

ตัวทำอิมัลชันไม่มีประจุนี้กรณิใช้ทำเป็นตัวทำอิมัลชันแท้มักใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุซึ่งเป็นกลุ่มใหญ่ที่สุด กรณิที่เป็นตัวช่วยทำอิมัลชันอาจเป็นสารเพิ่มความหนืดทั้งที่ได้จากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุนี้เมื่อละลายน้ำจะไม่แสดงประจุ โมเลกุลของสารประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และส่วนที่ชอบน้ำมัน (Lipophilic) ใน

อัตราส่วนต่างๆกัน ทำให้มีอำนาจการละลายได้ต่างกัน สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุนี้เป็นกลุ่มใหญ่ที่สุด และนิยมใช้มากที่สุดเพราะมีข้อดีหลายประการคือ

- คงสภาพในสภาวะต่าง กรดอ่อน
- เข้าได้ดีกับประจุบวก สารประจุลบ หรือสารแอมโฟเทอริก
- เมื่อเกิดการสูญเสียน้ำจะไม่เกิดการรวมตัวเป็นก้อน
- ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากสารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ เมื่อผ่านการทดสอบความคงตัว โดย

Freeze thaw cycle จะคงสภาพกว่าที่เตรียมได้จากสารลดแรงตึงผิวประเภทสบู่ (Soap)

สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุอาจแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ คือ

1. กลุ่มอนุพันธ์ของ Polyalkoxylates เช่น สารประกอบพวก Olyethoxylates และ Olyropoxylates เป็นต้น
2. กลุ่ม Polyglycol esters หรือ Fatty esters of polyhydric alcohols เช่น Glyceryl stearate เป็นต้น
3. กลุ่มผสมของ Ethoxylates/propoxylates, Alkanolamides, Amineoxides เป็นต้น

สารลดแรงตึงผิวยังมีคุณสมบัติที่ทำให้เฟสสองเฟสที่ต่างกันมารวมตัวกันได้ คำว่าอู๋คนละเฟส คือ การไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน น้ำและน้ำมันไม่ละลายซึ่งกันและกันเพราะมีคุณสมบัติที่ต่างกัน โดยที่น้ำเป็นสารประกอบที่มีขั้ว ส่วนน้ำมันเป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้ว เมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเข้าไปเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้สองเฟสรวมเป็นเฟสเดียวกันได้ ตัวอย่างเช่น การใส่ไข่แดงซึ่งมี lecithin เป็นสารลดแรงตึงผิวประกอบอยู่ประมาณ 10% ลงไปในน้ำที่ผสมน้ำมันเพื่อทำน้ำสลัด ทำให้น้ำและน้ำมันรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสารลดแรงตึงผิวทั้ง 4 ชนิด ในการทำให้เกิดฟอง ความสามารถในการซักล้าง และการทำให้พื้นผิวอ่อนนุ่ม จะเห็นว่าสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุจะมีคุณสมบัติทำให้เกิดฟองดีที่สุด ส่วนสารลดแรงตึงผิวที่มีทั้งประจุบวกและลบ จะมีคุณสมบัติในการทำให้พื้นผิวอ่อนนุ่มดีที่สุด สารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ในปัจจุบันได้มีการนำสารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิดมาผสมกันในอัตราส่วนที่เหมาะสม เพื่อให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบความสามารถของสารลดแรงตึงผิวทั้ง 4 ชนิด ในการทำให้เกิดฟอง การซักล้าง และการทำให้พื้นผิวเกิดความอ่อนนุ่ม (Tiger Chemical Company, 1997)

ประเภท / คุณสมบัติ สารลดแรงตึงผิว	การเกิดฟอง	ความสามารถในการ ซักล้าง	ความสามารถในการ ทำให้อ่อนนุ่ม
ประจุลบ	ดีที่สุด	ค่อนข้างดี	ไม่แน่นอน
ไม่มีประจุ	ดี	ดี	ดี
ประจุบวก	ไม่ดี	ปานกลาง	ไม่ดี
ประจุบวกและลบ	ค่อนข้างดี	ดี	ดีที่สุด

2.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.1 X-ray diffraction (XRD)

XRD เป็นวิธีการทดสอบเพื่อหาโครงสร้าง (structure) และองค์ประกอบของผลึกในตัวอย่าง หลักการของ XRD คือเมื่อรังสี X-ray เข้าไปชนกับอะตอม จะเกิดการแพร่กระจายไปทั่วทั้งอะตอม การรบกวนการแพร่กระจายจากอะตอมที่แตกต่างจะทำให้เกิดความหนาแน่นของการแพร่กระจาย สูงสุดและต่ำสุดในแต่ละตำแหน่ง หลักการดังกล่าวของ XRD อาศัยพื้นฐานที่ว่า การแตกกระจายรังสี จะเกิดเมื่อคลื่นไปตัดกับชุดของการแพร่กระจายตรงศูนย์กลาง (centers) จาก Bragg’s law แสดง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของรังสีกับฟังก์ชันของ θ

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

- โดย
- n = order of diffraction

d = ช่องว่างภายในผลึก

θ = angle of incidence (Bragg’ angle)

λ = ความยาวคลื่น

ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึกสามารถคำนวณได้จากการขยายจุดสูงสุด (Peak) ของ XRD ให้กว้างออกไป สมการที่ใช้ในการหาค่าขนาดเฉลี่ยของผลึก (number average size) แสดงได้ดังนี้

$$\delta = \frac{0.94\lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos \theta}$$

โดย B = ความกว้างของจุดสูงสุดของ peak สำหรับ diffraction line ที่มุม θ
b = ค่าสำหรับตัวอย่างผลึกที่ดีที่สุด
 λ = ความยาวคลื่น

2.5.2 BET Analysis (BET surface area)

เป็นวิธีการวัดค่าพื้นที่ผิวที่นิยมใช้กันมากที่สุด และมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ซึ่งพัฒนาโดย Brunauer Emmett และ Teller เป็นการนำทฤษฎีการดูดซับแบบแลงเมียร์ไอโซเทอม (Langmuir adsorption isotherm) ไปประยุกต์ใช้ในการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) ซึ่งเป็นไปตามสมการ

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

โดย P = ความดันที่ใช้ในขณะทดลอง
 P^0 = ความดันอิ่มตัว
V = ปริมาตรของแก๊สที่ดูดซับ ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)
 V_m = ปริมาตรของแก๊สที่ต้องการที่จะครอบคลุมพื้นที่ผิวทั้งหมดแบบชั้นเดียว ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)

จากสมการข้างต้นเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างค่า $P/[V(P-P)]$ จะได้กราฟเป็นเส้นตรงจากค่าความดัน (Slope) จุดตัดแกน (intercept) สามารถนำมาใช้ในการคำนวณค่า V_m และ C ได้

2.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบลำแสงส่องผ่าน (Transmission electron microscope)

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบลำแสงส่องผ่านนี้จะคล้ายกับกล้องจุลทรรศน์ทั่วไปแต่จะแตกต่างกันตรงที่กล้องจุลทรรศน์ทั่วไปจะใช้แสงขาวในการส่องสว่าง แต่ TEM นี้จะใช้ลำแสงของอิเล็กตรอนส่องผ่านแทน เนื่องจากช่วงความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าช่วงความยาวคลื่นของแสงขาวมาก เมื่อใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง จึงทำให้ TEM มี

กำลังขยายมากกว่ากล้องจุลทรรศน์ทั่วๆ ไปหลายพันเท่า ทำให้สามารถมองเห็นวัตถุที่มีขนาดเล็กในระดับอังสตรอม (10^{-10} m) ได้

2.5.4 เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิโปรแกรม (Temperature Programmed Reduction)

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะและเป็นขั้นตอนสำคัญ เพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมตัว หรือไม่เกิดสถานะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ

สำหรับกลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนั้น ขั้นแรกเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งเกิดได้ยากบนโลหะออกไซด์เมื่อเทียบกับโลหะ จากนั้นอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าทำหน้าที่เป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยารีดักชันขึ้นกับความเร็วของการดูดซับของไฮโดรเจน สำหรับความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้น

2.6 กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (Steam Reforming)

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิง หรือกระบวนการปฏิรูปไอน้ำเป็นกระบวนการดูดความร้อนที่ให้ประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงเสียค่าใช้จ่ายน้อยกว่าวิธีอื่น และเป็นวิธีที่แพร่หลายและนำมาใช้ทางการค้าแล้ว โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การดึงธาตุไฮโดรเจนจากไฮโดรคาร์บอนและไอน้ำที่เป็นวัตถุดิบ (Feedstock) ของกระบวนการออกมาให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนให้ได้มากที่สุด ซึ่งกระบวนการผลิตประกอบด้วย 4 ขั้นตอน คือ

- 1.การทำให้วัตถุดิบมีความบริสุทธิ์ โดยเน้นที่การกำจัดซัลเฟอร์
- 2.การเกิดปฏิกิริยาปฏิรูปกับไอน้ำของไฮโดรคาร์บอนซึ่งจะทำให้เกิดก๊าซ H_2 , CO และ CO_2
- 3.การเกิด Shift reaction ของ CO ให้กลายเป็น CO_2

4.การทำให้ก๊าซ H_2 บริสุทธิ์โดยกำจัดเอาก๊าซ CO_2 , CO และก๊าซไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ออก ขั้นตอนสำคัญอยู่ที่ขั้นตอนที่ 2 และ 3 ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยปฏิกิริยาเคมีดังนี้

