

การศึกษาการทรีทเมนต์พื้นผิวของเจลอินทรีย์และเจลคาร์บอนด้วยไอน้ำ สำหรับการบรรจุโคบอลต์

Study of Surface Treatment of Organic Gels and Carbon Gels by Steam for Cobolt Loading

ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ (Dr.Kriangsak Kraiwattanawong)^{1*}

ปฐมภัทร ธรรมกร่าง (Pathompat Thammakrang)** จีรติ อบอาย (Jeerati Ob-eye)**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการทรีทเมนต์พื้นผิวด้วยไอน้ำสำหรับการบรรจุโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โคบอลต์เป็นสารว่องไว และใช้เจลอินทรีย์และเจลคาร์บอนที่ได้รับและไม่ได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นตัวรองรับ ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องดูดซับไนโตรเจนสำหรับหาค่าพื้นที่ผิวบีเอที ปริมาตรของรูพรุนเมโซพอร์ การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และปริมาตรไมโครพอร์ และเครื่องดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับระบุปริมาณตำแหน่งว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวรองรับที่เป็นเจลคาร์บอนมีคุณสมบัติความพรุนสูงกว่าเจลอินทรีย์ และเมื่อใช้การทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำจะเป็นการปรับปรุงได้ทั้งเจลอินทรีย์และเจลคาร์บอน เมื่อพิจารณาผลของการบรรจุโคบอลต์ พบว่า การใช้เจลอินทรีย์เป็นตัวรองรับจะทำให้สมบัติความพรุนลดลงอย่างมาก แต่ตัวรองรับเจลคาร์บอนที่มีคุณสมบัติความพรุนสูง โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งใช้เจลคาร์บอนที่ผ่านการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำให้ปริมาณตำแหน่งว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาสูงถึง 4.86×10^{19} active site /g catalyst

ABSTRACT

This research aims to study a surface treatment by steam for metal loading over a catalyst by using cobolt as an active substance, and using organic gels and carbon gels with and without steam treatment at 800 °C as a catalyst support. The catalyst supports and catalysts were characterized by a nitrogen adsorption apparatus for BET surface area, mesopore volume, pore size distribution and micropore volume and a carbon monoxide chemisorption apparatus for its active sites. The results show that a carbon gel support has porous properties more than an organic gel support. Considered by the cobolt loading, the results show that the organic gel support has very low porous properties, but the carbon gel supports possess the high porous properties, especially the carbon gel support treated by steam containing the active site about 4.86×10^{19} active site /g catalyst.

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยา เจลอินทรีย์ เจลคาร์บอน

Keywords: Catalysts, Organic gels, Carbon gels

¹ Correspondent author: kriangsak.kr@kmitl.ac.th

* รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

** นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว (Active substance) เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อส่งเสริมการกระจายตัวของสารว่องไวมากขึ้น เจลคาร์บอน (Carbon gel) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างที่มีรูพรุนตั้งแต่ระดับไมโครพอร์ (Micropore) จนถึงระดับเมโซพอร์ (Mesopore) และมีพื้นที่ผิวบีเอที (BET surface area, S_{BET}) มากและมีความพรุน (Porosity) สูง [1-8] เจลคาร์บอนถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับ (Adsorbent) ทั้งในเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography) และเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) ใช้เป็นฉนวนกันความร้อน (Insulator) และตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) เป็นต้น ดังนั้น เจลคาร์บอนจึงมีความเป็นไปได้ในการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) อย่างไรก็ตาม เจลคาร์บอนเป็นวัสดุที่ไม่มีขั้ว จึงอาจเป็นข้อจำกัดในการบรรจุโลหะ (Metal loading) ลงบนเจลคาร์บอน ถ้าสามารถปรับสภาพพื้นผิว (Surface treatment) ของเจลคาร์บอนให้มีความขั้วเพิ่มมากขึ้น น่าจะสามารถเพิ่มการยึดเกาะของสารว่องไวและกระจายสารว่องไวได้ดีขึ้น

การกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงเพื่อเตรียมถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นวิธีที่ใช้เพิ่มพื้นที่ผิวของถ่านชาร์ (Char) และยังเป็นวิธีการเพิ่มสภาพขั้ว (Polarity) ให้กับถ่านกัมมันต์ได้อีกทางหนึ่ง หากใช้อุณหภูมิปานกลางในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่ยังส่งผลต่อการเพิ่มสภาพขั้วได้ ถ้านำการกระตุ้นด้วยไอน้ำมาใช้ในการทรีตเมนต์ (Treatment) ด้วยไอน้ำให้แก่เจลคาร์บอนซึ่งเป็นวัสดุที่ไม่มีขั้วแล้ว จึงมีความเป็นไปได้ในการเพิ่มสภาพขั้วให้กับเมโซพอร์สเจลคาร์บอน (Mesoporous carbon gel) ที่ผ่านการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ และสามารถเพิ่มการกระจายตัวของโลหะว่องไวบนเจลคาร์บอน นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะโคบอลต์เป็นสารว่องไวเหมาะที่จะใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น CO oxidation และ Methane oxidation เป็นต้น จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา [9] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ (Cobalt) ซึ่งบรรจุบนตัวรองรับสามารถเร่งปฏิกิริยา methane oxidation ได้ งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาตัวรองรับที่สังเคราะห์ขึ้นในสถานะต่างกัน ได้แก่ เจลอินทรีย์ (Organic gels) เจลคาร์บอน และเจลอินทรีย์หรือเจลคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ โดยพิจารณาผลของพื้นที่ผิวบีเอที ปริมาตรของเมโซพอร์ (Mesopore volume, V_p) ขนาดของรูพรุนระดับเมโซพอร์ (Mesopore radius, r_p) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และปริมาณตำแหน่งว่องไว (Active sites) ต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์เป็นสารว่องไว

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำสำหรับการบรรจุโลหะโดยใช้โคบอลต์และตัวรองรับชนิดเจลอินทรีย์ เจลคาร์บอน และเจลอินทรีย์หรือเจลคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ โดยจะพิจารณาถึงคุณสมบัติความพรุนและปริมาณตำแหน่งว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการวิจัย

1. การเตรียมเจลอินทรีย์และเจลคาร์บอน

นารีซอร์ซินอล (Resorcinol) และฟอर्मัลดีไฮด์ (Formaldehyde) ผสมกับสารละลายเบสโดยใช้สัดส่วน ริซอร์ซินอล:ฟอर्मัลดีไฮด์ (R/F) = 0.500 โมล/โมล ริซอร์ซินอล:โซเดียมคาร์บอเนต (R/C) = 500 โมล/โมล โซเดียม

คาร์บอน:น้ำกลั่น (C/W) = 0.0005 โมล/ลิตร และรีซอร์ซินอล:น้ำกลั่น (R/W) = 0.2500 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วจึงต้มที่ 90 °C จากนั้น นำมาแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยอีทานอลแล้วจึงอบแห้งในสุญญากาศที่อุณหภูมิห้องจะได้เจลอินทรีย์ เมื่อนำเจลอินทรีย์ไปเผาในเตาเผาแบบนอนด้วยบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่ 1,000 °C เป็นเวลา 240 นาที จนได้เจลคาร์บอน

2. การทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ

นำเจลอินทรีย์หรือเจลคาร์บอนมาทำการผ่านด้วยไอน้ำในเตาเผาแบบนอนที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 60 นาที แล้วบันทึกน้ำหนักของเจลคาร์บอนที่เหลืออยู่ จะได้เจลอินทรีย์และเจลคาร์บอนที่ผ่านการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ

3. การบรรจุโลหะด้วยวิธี impregnation

นำเจลคาร์บอนและเจลอินทรีย์มาบด จากนั้นนำไปร่อนด้วยตะแกรงขนาด 12–60 เมช แล้วเตรียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ 95 % จำนวน 0.0249 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร คนสารละลายจนอิ่มตัว หยดสารละลายโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ในปริมาตร 1 มิลลิลิตรลงบนเจลคาร์บอนและเจลอินทรีย์น้ำหนัก 1 กรัม ตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ชื่อตัวอย่างแสดงไว้ดังตารางที่ 1)

4. การตรวจสอบคุณสมบัติของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวรองรับชนิดเจลอินทรีย์หรือเจลคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยามาวัดพื้นที่ผิวบีบีที ปริมาตรเมโซพอร์ ปริมาตรไมโครพอร์ (Micropore volume, V_{mic}) และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนด้วยเครื่องดูดซับไนโตรเจน (N_2 physisorption; Micromeritics รุ่น asap 2020) และวัดปริมาณตำแหน่งว่างไว (active site) ต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Micromeritics รุ่น Chemisorb 2750) คุณสมบัติความพรุนและปริมาณตำแหน่งว่างไวต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในตารางที่ 2

ผลการวิจัย

ภาพที่ 1 แสดงถึงไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนบนตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์เป็นสารว่างไว ผลการทดลองแสดงว่าไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนบนตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาเกือบทั้งหมดเป็นแบบที่ IV ยกเว้น OT800 และ CT800 ทั้งนี้เพราะ OT800 และ CT800 มีไอโซเทอร์มของการคายซับไนโตรเจนไม่เป็นลูป (Loop) อย่างไรก็ตาม ฮันซะวะ (Hanzawa) และคณะ [10] ได้เตรียมแอโรเจลคาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbon aerogel) ด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ไอโซเทอร์มของแอโรเจลคาร์บอนกัมมันต์และแอโรเจลคาร์บอนทั้งหมดเป็นแบบที่ IV ถึงแม้ว่ารูปร่างของไอโซเทอร์มมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากความพรุนที่เปลี่ยนไป ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าประเภทของไอโซเทอร์มไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับการกระตุ้น นอกจากนี้ Co/OT800 และ Co/CT800 ยังเป็นไอโซเทอร์มแบบที่ IV ด้วย ดังนั้น จึงมีความเป็นไปได้ว่า OT800 และ CT800 น่าจะเป็นแบบที่ IV ด้วยเช่นกัน จากไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนบนตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด จึงมีรูพรุนขนาดไมโครพอร์และเมโซพอร์ นอกจากนี้ จะสังเกตได้ว่าไอโซเทอร์มของการคายซับไนโตรเจนนั้นไม่เสร็จสิ้น เนื่องจากตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวสูงมาก จึงใช้เวลานานในการวิเคราะห์ ทำให้ปริมาณไนโตรเจนเหลือระเหยหมดก่อนที่จะทำการวิเคราะห์จนแล้วเสร็จ อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์คุณสมบัติความพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้เส้นไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจน จึงไม่มีผลกระทบจากการวิเคราะห์คุณสมบัติความพรุนด้วยการดูดซับไนโตรเจน



ภาพที่ 1(a) แสดงถึงไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนบนตัวรองรับ แสดงให้เห็นว่า เมื่อเจลอีนทรี (O) ถูกเปลี่ยนให้เป็นเจลการ์บอนด้วยการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนเจลการ์บอน (C) มีค่ามากกว่าปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนเจลอีนทรี ดังนั้น C มีความพรุนมากกว่า O การทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวดังเช่นการกระตุ้นด้วยไอน้ำสำหรับการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ เมื่อใช้อุณหภูมิ 800 °C และระยะเวลา 60 นาที O ที่ได้รับการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำจึงเป็นการเปลี่ยนเจลอีนทรีให้เป็นเจลการ์บอนไปพร้อมกับการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ ในขณะที่ C ซึ่งผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแล้วเป็นการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำเพียงอย่างเดียว ภาพที่ 1(a) แสดงให้เห็นว่า เมื่อ O และ C ผ่านกระบวนการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ ไนโตรเจนที่ดูดซับบน OT800 และ CT800 มีค่ามากกว่าไนโตรเจนที่ดูดซับบน O และ C ตามลำดับ ดังนั้น ความพรุนของ OT800 และ CT800 จึงมากกว่าความพรุนของ O และ C ตามลำดับ เมื่อพิจารณาไนโตรเจนที่ดูดซับบน OT800 และ CT800 และไนโตรเจนที่ดูดซับที่ความดันน้อยกว่า 0.35 พบว่าทั้งสองมีค่าสูงใกล้เคียงกัน ดังนั้น ความพรุนของ OT800 และ CT800 และไมโครพอร์ของ OT800 และ CT800 จึงมีค่าใกล้เคียงกัน ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาที่ความดันน้อยกว่า 0.95 ซึ่งแสดงถึงรูพรุนขนาดใหญ่ของวัสดุ พบว่า ปริมาณไนโตรเจนที่ดูดซับบน OT800 มีค่ามากกว่าปริมาณไนโตรเจนที่ดูดซับบน CT800 ซึ่งอาจจะมาสาเหตุมาจาก CT800 ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่ 1,000 °C และระยะเวลา 240 นาที ทำให้โครงสร้างของ C มีความเสถียร แต่ OT800 ได้รับความร้อนที่ 800 °C และระยะเวลา 60 นาที จึงมีความเป็นไปได้ที่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ OT800 ยังไม่สมบูรณ์ ดังจะอธิบายต่อไปในภาพที่ 2(a)

ภาพที่ 1(b) แสดงถึงไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์เป็นสารรองรับกระจายตัวบนตัวรองรับชนิดเจลอีนทรีและเจลการ์บอน พบว่า ไอโซเทอร์มของ Co/C และ C มีลักษณะคล้ายคลึงกัน แต่ไอโซเทอร์มของ Co/O มีความแตกต่างจากไอโซเทอร์มของ O อย่างชัดเจน ไอโซเทอร์มของ Co/O แสดงถึงการลดลงของปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เพราะเจลอีนทรีเป็นสารมีขั้ว เมื่อบรรจุสารละลายโคบอลต์ จึงทำให้โคบอลต์ถูกยึดติดเป็นคลัสเตอร์ขนาดใหญ่ และอาจจะปิดรูพรุน นอกจากนี้ แรงคาปิลารีในรูพรุนขนาดเล็กยังเป็นอีกสาเหตุสำคัญและสามารถเกิดขึ้นได้ในรูพรุนของเจลอีนทรี จึงทำให้ปริมาณของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับลดลงอย่างชัดเจน [11-13] เมื่อพิจารณาการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ พบว่า ไอโซเทอร์มของ Co/C, Co/CT800 และ Co/OT800 มีลักษณะคล้ายคลึงกัน ดังนั้น การบรรจุโคบอลต์บนตัวรองรับเจลอีนทรีที่ผ่านการทรีตเมนต์และเจลการ์บอนที่ทั้งที่ได้รับความร้อนและไม่ได้รับความร้อนจึงทำได้ ในขณะที่เจลอีนทรีที่มีขั้วสูงเกิดการพังทลายของโครงสร้างหรือรูพรุนถูกปิดรูพรุนและทำให้พื้นที่ผิวลดลงอย่างมาก

ภาพที่ 2(a) แสดงถึงการกระจายตัวของเมโซพอร์ของตัวรองรับชนิดเจลอีนทรีและเจลการ์บอนที่ไม่ได้รับความร้อนและได้รับการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำที่ 800 °C ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของตัวรองรับทุกตัวมีรูพรุนเมโซพอร์ขนาดใหญ่และมีขนาดรูพรุนในช่วงกว้าง 9.2-22.2 นาโนเมตร โดยมีขนาดรูพรุนที่เป็นพีค (Peak) ที่ 19.0 นาโนเมตร เมื่อเจลอีนทรี (O) ได้รับความร้อนและเปลี่ยนไปเป็นเจลการ์บอน เจลอีนทรีจะมีการสูญเสียอะตอมของออกซิเจนและไฮโดรเจนจึงทำให้โครงสร้างเกิดการหดตัวลงแต่ยังคงลักษณะของเมโซพอร์ได้ นอกจากนี้ เมื่อเจลอีนทรีหรือเจลการ์บอนได้รับการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำ โครงสร้างเมโซพอร์ของ OT800 และ CT800 จึงมีความเสถียรและมีลักษณะคล้ายคลึงกันเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างเมโซพอร์ของ C

ภาพที่ 2(b) แสดงถึงการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดเจลอีนทรีและเจลการ์บอนที่ไม่ได้รับความร้อนและได้รับการทรีตเมนต์ด้วยไอน้ำที่ 800 °C ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ของ Co/C, Co/CT800 และ Co/OT800 มีลักษณะคล้ายคลึงกัน และคล้ายกับการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ของ C, OT800 และ CT800 ดังนั้น การบรรจุโคบอลต์ลงบนตัวรองรับ C, OT800

และ CT800 ไม่มีผลกระทบต่อการใช้ประโยชน์ของตัวรองรับเหล่านี้ เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ของ Co/O พบว่า รูพรุนขนาดเมโซพอร์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนและมีขนาดรูพรุนที่เป็นพิคที่ 6.1 นาโนเมตร และสอดคล้องกับคำอธิบายก่อนหน้านี้

ตารางที่ 2 แสดงถึงคุณสมบัติความพรุนและปริมาณตำแหน่งว่างไว้ต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา จากตารางที่ 2 เจลอินทรีย์มีพื้นที่ผิวที่ 432 m^2/g มีปริมาตรเมโซพอร์สูงถึง 2.14 cm^3/g แต่รูพรุนเมโซพอร์มีขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของรูพรุนที่กว้าง และมีปริมาตรไมโครพอร์เพียง 0.051 cm^3/g เท่านั้น เมื่อเจลอินทรีย์ได้ผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีความพรุนสูงขึ้นโดยมีพื้นที่ผิวที่ 646 m^2/g มีปริมาตรเมโซพอร์ที่ 2.04 cm^3/g และมีปริมาตรไมโครพอร์ 0.087 cm^3/g โดยมวลของตัวรองรับลดลงไปประมาณ 66% ดังนั้นกระบวนการไพโรไลซิสสามารถเพิ่มความพรุนให้กับเจลคาร์บอนได้ เมื่อเจลอินทรีย์หรือเจลคาร์บอนได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำ พบว่า พื้นที่ผิวที่ ปริมาตรเมโซพอร์ และปริมาตรไมโครพอร์สูงขึ้น โดยขนาดของรูพรุนจะหดตัวเล็กน้อยจาก 22.2 นาโนเมตร เป็น 19.0 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม การทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำมีสถานะที่รุนแรงน้อยกว่าการกระตุ้นด้วยไอน้ำซึ่ง CT800 มีพื้นที่ผิวมากกว่า C ที่ 239 m^2/g เมื่อพิจารณาการกระตุ้นด้วยไอน้ำสำหรับแอโรเจลคาร์บอน (Carbon aerogel) ที่ 900 °C เป็นเวลา 25 นาที พบว่า การกระตุ้นด้วยไอน้ำจะเพิ่มพื้นที่ผิวจาก 470 m^2/g เป็น 1,085 m^2/g [14] เมื่อบรรจุโคบอลต์บนตัวรองรับทั้งเจลอินทรีย์และเจลคาร์บอนที่ได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำ พบว่า Co/O มีพื้นที่ผิวที่ลดลงเหลือเพียง 251 m^2/g โดยปริมาตรเมโซพอร์และปริมาตรไมโครพอร์ลดลงมาก ในขณะที่ Co/C, Co/OT800 และ Co/CT800 มีพื้นที่ผิวที่ ปริมาตรเมโซพอร์และปริมาตรไมโครพอร์สูง เมื่อพิจารณาปริมาณตำแหน่งว่างไว้ต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วพบว่า Co/CT800 มีค่าสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ถึงแม้ว่า Co/O จะมีปริมาณพื้นที่ว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับ Co/CT800 ที่ 4.86×10^{19} site/g catalyst แต่ความพรุนของ Co/O ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ งานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/O ถูกเตรียมสำหรับ 2.5% โดยน้ำหนักเนื่องจากเจลอินทรีย์มีน้ำหนักเบา และมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้น แม้ว่า Co/O มีพื้นที่ผิวทั้งหมดน้อยกว่า O แต่ตำแหน่งว่างไว้ต่อการเร่งปฏิกิริยามีค่ามาก ผลการทดลองนี้อาจอธิบายได้ว่าปริมาณโคบอลต์ที่บรรจุลงบนเจลอินทรีย์มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวทั้งหมด ถึงแม้ว่า Co/O จะมีพื้นที่ผิวลดลง แต่ Co/O ก็ยังมีพื้นที่ผิวมากเพียงพอที่จะรองรับการกระจายตัวของอนุภาคโคบอลต์บนเจลอินทรีย์ ดังนั้น โลหะโคบอลต์สามารถกระจายได้บนตัวรองรับเจลคาร์บอนที่ได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่ 800 °C และมีปริมาณตำแหน่งว่างไว้ต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการทรีทเมนต์พื้นผิวด้วยไอน้ำสำหรับการบรรจุโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดเจลอินทรีย์ที่ทำแห้งด้วยสุญญากาศและเจลคาร์บอนโดยที่ได้รับการและไม่ได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นระยะเวลา 60 นาที สรุปได้ว่า เมื่อคุณสมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างมากเมื่อใช้เจลอินทรีย์เป็นตัวรองรับในการบรรจุโคบอลต์ แต่ถ้านำเจลอินทรีย์มาผ่านกระบวนการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำแล้ว คุณสมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่ามาก และใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เจลคาร์บอนเป็นตัวรองรับทั้งที่ได้รับการและไม่ได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 °C อย่างไรก็ตาม เจลคาร์บอนทั้งที่ได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นระยะเวลา 60 นาที จะมีคุณสมบัติความพรุนสูงและยังมีปริมาณตำแหน่งว่างไว้ต่อการเร่งปฏิกิริยาสูงถึง 4.86×10^{19} active site /g catalyst



กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์เชี่ยวชาญทางเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ช่วยเร่งปฏิกิริยา
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องดูดซับแก๊ส
คาร์บอนมอนอกไซด์และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์
ใช้เครื่องดูดซับไนโตรเจน

เอกสารอ้างอิง

1. Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci.* 1989; 24(9): 3221-3227.
2. Pekala RW, Alviso CT, Kong FM, Hulsey SS. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J Non-Cryst Solids.* 1992; 145: 90-98.
3. Pekala RW, Alviso CT. Carbon aerogels and xerogels. *Mater Res Soc Symp Proc.* 1992; 270 :3-14.
4. Pekala RW, Schaefer DW. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules.* 1993; 26(20): 5487-5493.
5. Tamon H, Ishizaka H, Mikami M, Okazaki M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon.* 1997; 35(6): 791-796.
6. Tamon H, Ishizaka H, Araki T, Okazaki M. Control of mesopore structure of organic and carbon aerogels. *Carbon.* 1998; 36(9): 1257-1262.
7. Pierre AC, Pajonk GM. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem Rev.* 2002; 102(11): 4243-4265.
8. Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater.* 2003; 15(2): 101-114.
9. Fan YF, Wang CL, Ma D, Bao XH. Selective oxidation of methane to methanol over palladium-metallophthalocyanine composite catalysts at room temperature. *Chinese J. Catal.* 2010; 31(3): 302-306.
10. Hanzawa Y, Kaneko K, Pekala RW, Dresselhaus MS. Activated Carbon Aerogels. *Langmuir.* 1996; 12(26): 6167-6169.
11. Job N, Pirard R, Marien J, Pirard J-P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon.* 2004; 42(3): 619-628.
12. Job N, Thery A, Pirard R, Marien J, Kocon L, Rouzaud J-N, et al. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon. *Carbon.* 2005; 43(12): 2481-2492.
13. Job N, Sabatier F, Pirard J-P, Crine M, Leonard A. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon.* 2006; 44(12): 2534-2542.
14. F.J. Maldonado-Hodar, Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Moreno-Castilla C. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon.* 1999; 37(8): 1199-1205.

ตารางที่ 1 ชื่อตัวอย่างและสภาวะในการสังเคราะห์

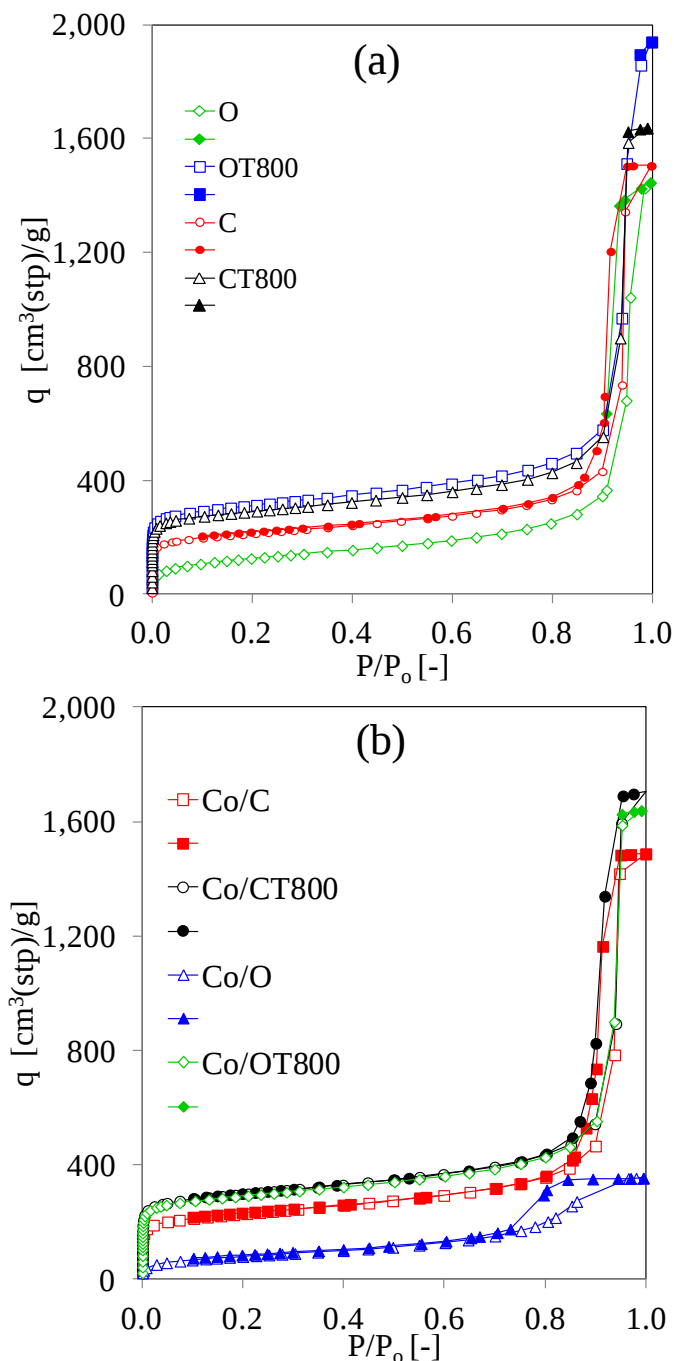
ชื่อตัวอย่าง	Co loading	ชนิดของตัวรองรับ	อุณหภูมิของการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำ (°C)
O	×	เจลอินทรีซ์	-
OT800	×	เจลอินทรีซ์	800
C	×	เจลดาร์บอน	-
CT800	×	เจลดาร์บอน	800
Co/O	✓	เจลอินทรีซ์	-
Co/OT800	✓	เจลอินทรีซ์	800
Co/C	✓	เจลดาร์บอน	-
Co/CT800	✓	เจลดาร์บอน	800

ตารางที่ 2 คุณสมบัติความพรุนและปริมาณตำแหน่งว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

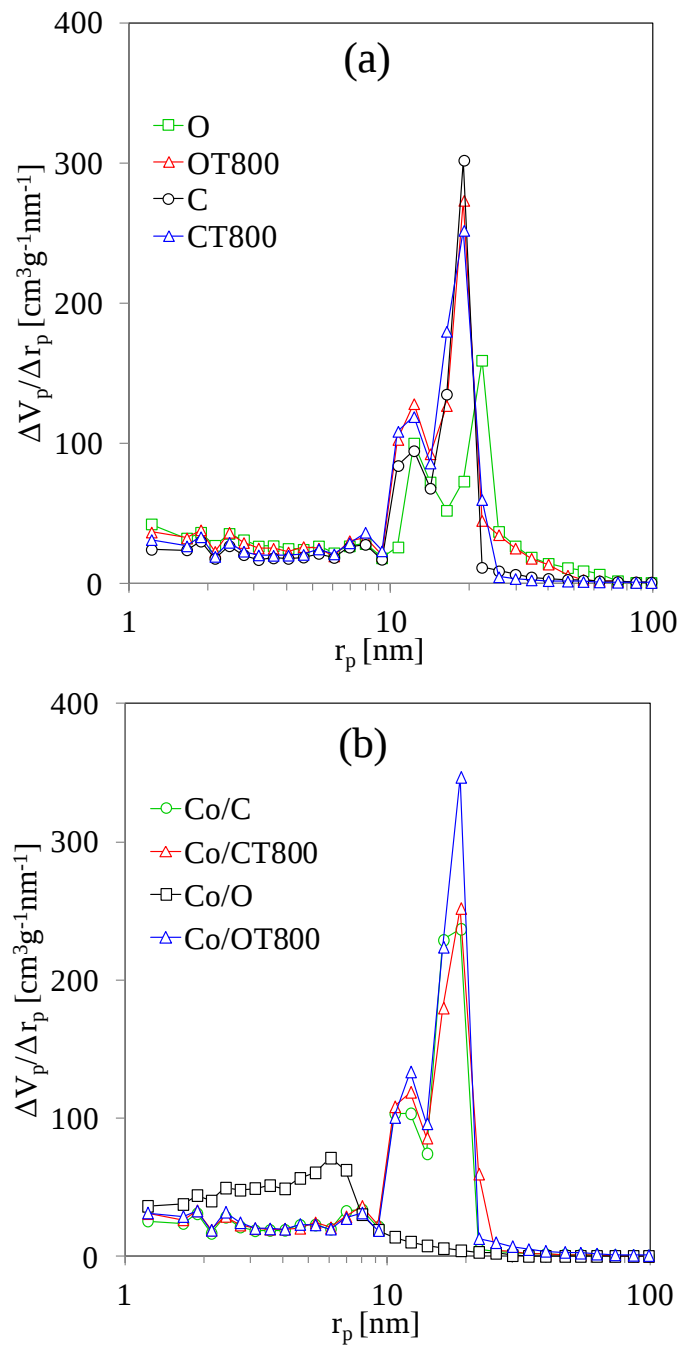
ชื่อตัวอย่าง	Burn-off (%)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	r_p (nm)	ปริมาณตำแหน่งว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา (x 10 ¹⁹ site/g catalyst)
O	-	432	2.14	0.051	22.2	0.022
OT800	65.8	931	2.63	0.237	19.0	2.110
C	59.9	646	2.08	0.087	19.0	0.145
CT800	82.7	885	2.22	0.192	19.0	3.510
Co/O	-	251	0.51	n/a	6.1	4.380
Co/OT800	65.8	840	2.50	0.183	19.0	2.330
Co/C	59.9	724	2.05	0.095	19.0	3.170
Co/CT800	82.7	916	2.27	0.191	19.0	4.860

หมายเหตุ Burn off (%) เทียบจากน้ำหนักเจลอินทรีซ์

n/a ไม่สามารถคำนวณได้



ภาพที่ 1 ไอโซเทอร์มของการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนที่ -196°C บน (a) ตัวรองรับชนิดเจลอินทรีย์และเจลคาร์บอนที่ไม่ได้รับและได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่ 800°C โดยสัญลักษณ์โปร่งแทนเส้นการดูดซับไนโตรเจน ($\diamond, \square, \circ, \triangle$) และสัญลักษณ์ทึบแทนเส้นของการคายซับไนโตรเจน ($\blacklozenge, \blacksquare, \bullet, \blacktriangle$) และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดเจลอินทรีย์และเจลคาร์บอนที่ไม่ได้รับและได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่ 800°C โดยสัญลักษณ์โปร่งแทนเส้นการดูดซับไนโตรเจน ($\square, \circ, \triangle, \diamond$) และสัญลักษณ์ทึบแทนเส้นของการคายซับไนโตรเจน ($\blacksquare, \bullet, \blacktriangle, \blacklozenge$)



ภาพที่ 2 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ของ (a) ตัวรองรับชนิดเจโลอินทรีย์และเจลคาร์บอนที่ไม่ได้รับและได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่ 800 °C และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเจลคาร์บอนที่ไม่ได้รับและได้รับการทรีทเมนต์ด้วยไอน้ำที่ 800 °C