

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยบูรพา  
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ปีที่ ๒  
ทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล)  
มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๕

แผนงานวิจัย การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มก๊าซเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกเพื่อใช้  
กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรน

CO removal from reformed gas as an alternative fuel for PEM Fuel  
cells

โครงการวิจัย การใช้ก๊าซออกซิเจนในการทำรีฟอร์มก๊าซให้บริสุทธิ์เพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง  
แบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preferential oxidation of reformed gas using with PEM Fuel cells

โดย

\*BK 0165045  
- 7 ก.ค. 2558

354978

เริ่มบริการ

- 8 ต.ค. 2558

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
มหาวิทยาลัยบูรพา

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์และซีเรียม ที่มีการเติมโคบอลต์ ออกไซด์เป็นสารโปรโมทร่วมที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักต่างกัน เพื่อใช้ในการกำจัดก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มก๊าซสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยทำการ วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จากการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม ที่มีการเติม โคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 132.9 ตารางเมตรต่อกรัม แสดง ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมอื่น และ เมื่อปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและความสามารถในการเร่ง ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลง เมื่อนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชันในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ (ร้อยละ 50 โดยปริมาตร) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ มีโคบอลต์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี และให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยของ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, น้ำ, ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน และความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ส่งผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำส่งผลให้ค่าคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่าลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการดูดซับบนพื้นผิวในช่วง อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส และการเกิดปฏิกิริยาแอดซอร์แกชันแบบย้อนกลับที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การลดค่าความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ส่งผลให้การ เร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการมีตำแหน่งกัมมันต์ว่างพอที่จะให้โมเลกุลของก๊าซ ทั้งสองสามารถดูดซับทางเคมีเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้นั่นเอง

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน, โคบอลต์ออกไซด์, ซีเรียมออกไซด์, คอปเปอร์ออกไซด์, สัดส่วนซีเรียมออกไซด์ต่อโคบอลต์ออกไซด์, การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

## Abstract

The objective of this work is to study the activities of mixed oxides containing cobalt oxide as a catalyst for CO removal in reformed gas. The mixed oxides with varying amount of cobalt oxide were characterized for their specific surface areas, average pore diameters, chemical structure and average crystallite sizes. All samples were prepared by coprecipitation method. The BET results showed that the samples containing 8% cobalt oxide gave the highest specific surface area of  $132.9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Moreover, this catalyst showed the best performance to CO oxidation. CO completely converted to  $\text{CO}_2$  at 170 degree Celsius. However, an increase in amount of cobalt oxide in the catalysts led to decreasing of specific surface area and decreasing in the activity of the catalyst to the reaction. For selective CO oxidation, the same catalyst has shown the highest activity and selectivity to CO oxidation in the presence of 50%  $\text{H}_2$  in the gas feed. The effect of the presence of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and concentration of CO and  $\text{O}_2$  to the catalytic activity of the catalyst was also investigated. The results showed that both  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  have negative effects to the activity. This could be due to the physical adsorption at reaction temperature below  $150^\circ\text{C}$  and the formation of CO from reverse water gas shift reaction at the reaction temperatures greater than  $150^\circ\text{C}$ . Furthermore, the lower of  $\text{O}_2$  and CO concentrations, the higher of the catalytic activity in the presence of excess hydrogen was. This may due to the availability of active sites.

Key words: CO oxidation reaction, Cobalt oxide, Cerium oxide, Copper oxide, Ratio of Cerium oxide to cobalt oxide, CO removal

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยบูรพา ประเภททุนอุดหนุน  
การวิจัย ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๕ ภายใต้แผนงานวิจัยเรื่องการจัดทำบัตรกำนัลคาร์บอนนอกไซด์ในรีฟอ  
ก๊าซเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกเพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรน ชุดโครงการวิจัย เรื่อง “การใช้ก  
ในการทำรีฟอร์มก๊าซให้บริสุทธิ์เพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน” เป็นโครง  
ระยะเวลาดำเนินงาน 2 ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยในปีที่ 2 ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ.  
นอกจากนี้อุปกรณ์และครุภัณฑ์บางชิ้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุน  
วิจัย จึงขอขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

นอกจากนี้คณะผู้วิจัยขอขอบคุณนิสิตระดับปริญญาตรี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาส  
มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความช่วยเหลือในการเก็บข้อมูลในงานวิจัย ดังนี้ นางสาวภรณ์ทิพย์ อุ่นบำรุง ปัจจุบัน  
เป็นนิสิตระดับปริญญาโท ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และนางสา  
วารุณี จันทร์เกิด ปัจจุบันเป็นนิสิตระดับปริญญาโท ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาส  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูปภาพ	ซ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 วัตถุประสงค์	5
1.2 ขอบเขตของการทำโครงการ	6
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>7</b>
2.1 การเร่งปฏิกิริยา	7
2.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์	8
2.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิธพันธ์	10
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว	11
2.5 การดูดซับและการคาย	12
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.7.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยวิธี BET	14
2.7.2 การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน	17
2.7.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ	18
2.8 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	20
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง</b>	
3.1 สารเคมี	23
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	23
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.5 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	25
3.6 แผนการทดลอง	25
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	
4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา	29
4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	34
4.3 การทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	38
4.3.1 การเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินไป	39
4.3.2 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา	48
4.3.3 ผลกระทบของน้ำในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา	54
4.3.4 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา	59
4.3.5 ผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา	64
<b>บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ</b>	
5.1 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	71
5.2 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์	71

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
5.3 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	72
5.4 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	72
บรรณานุกรม	74
ภาคผนวก บทความวิจัยเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ	78

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แผนการทดลอง	25
4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และ โคบอลต์ออกไซด์ต่างกัน	28
4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาณซีเรียมออกไซด์ ที่มีโคบอลต์ออกไซด์เป็นสารโปรโมทร่วมที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักต่างกัน	33



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน	2
1.2 แนวทางการผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งของไฮโดรเจนชนิดต่างๆ	3
2.1 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.2 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยาเกิดเป็นโมเลกุลใหม่	11
2.3 แผนภาพวิถีตกตะกอนร่วม	13
2.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับ และคายซับของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดมีโซพอร์	15
2.5 การพล็อตกราฟของสมการ BET	15
2.6 ส่วนประกอบพื้นฐานของ GC	19
4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วนเทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานคอปเปอร์ออกไซด์	30
4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วนเทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานซีเรียมออกไซด์	31
4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วนเทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานโคบอลต์ออกไซด์	32
4.4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ต่างๆ	35
4.5 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ผสม ที่มีโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ	36
4.6 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละต่างๆ	37
4.7 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	40

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ต่างๆ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	43
4.9 ผลกระทบของโคบอลต์ออกไซด์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะไฮโดรเจนมากเกินไป (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	46
4.10 ผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์—ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	49
4.11 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนต่างๆของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	52
4.12 ผลกระทบที่เกิดจากน้ำต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	55

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ต่างๆ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	57
4.14 ผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	60
4.15 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	62
4.16 ผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	65
4.17 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆ โดยที่ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ คงที่ที่ร้อยละ 95 ต่อ 5 (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	68

## บทที่ 1

### บทนำ

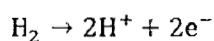
ในปัจจุบันพลังงานจัดเป็นปริมาณพื้นฐานอย่างหนึ่งที่มีความสำคัญ สำหรับกระบวนการต่างๆในการดำเนินชีวิตประจำวัน โดยช่วงทศวรรษที่ผ่านมาแหล่งพลังงานส่วนใหญ่ได้จาก เชื้อเพลิงฟอสซิล อาทิ น้ำมันปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย และประกอบกับแหล่งเชื้อเพลิงที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งเวลาในการเกิดเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นใช้เวลานับล้านปี นำไปสู่ปัญหาการขาดแคลนเชื้อเพลิง นับว่าเป็นปัญหาระดับโลก ดังนั้นการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือสูงกว่าแหล่งพลังงานเดิมจึงเป็นจุดสนใจของนักวิทยาศาสตร์ ปัจจุบันจากความก้าวหน้าทางด้านวิทยาศาสตร์ ทำให้เกิดเทคโนโลยีที่สามารถดึงเอาแหล่งพลังงานใหม่หลายแหล่งมาใช้ ไม่ว่าจะเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ พลังงานจากไฮโดรเจน พลังงานนิวเคลียร์ เชื้อเพลิงจากพืช เช่น เอทานอล ไบโอดีเซล ฯลฯ ในจำนวนนี้เทคโนโลยีไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen and Fuel Cell) เป็นทางเลือกหนึ่ง ที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้งาน และขณะนี้หน่วยงานต่างๆ ทั่วโลก ทั้งทางภาครัฐและเอกชนได้ให้ความสนใจ และร่วมลงทุนในการเตรียมพร้อมการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงเข้าสู่ตลาดพลังงานไฟฟ้า เนื่องจากเป็นพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่มีมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงนับได้ว่าเทคโนโลยีนี้อาจจะเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอนาคต ต่อการพัฒนาพลังงานรูปแบบใหม่ขึ้นใช้เองในประเทศ

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ถูกใช้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิง (กฤษฎาพร ทินกร, 2547) โดยเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีหลายชนิด เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เป็นต้น ซึ่งแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันไป เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) ต้องใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้นประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) นิยมใช้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เชื้อเพลิงทำงานที่สภาวะอุณหภูมิสูง และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อ

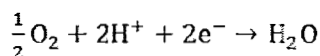
แลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคารบ้านเรือนและรถยนต์ แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงเท่านั้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงคือ ก๊าซไฮโดรเจน

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงได้ดังรูปที่ 1.1 คือ ผ่านก๊าซไฮโดรเจนเข้าที่ขั้วลบ (แอโนด) และผ่านก๊าซออกซิเจนเข้าไปที่ขั้วบวก (แคโทด) ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาโลหะบนขั้วไฟฟ้าและเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน ( $H^+$ ) และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปภายนอกเซลล์ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดเพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนจะกลายเป็นโมเลกุลน้ำ ( $H_2O$ ) สามารถอธิบายเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้

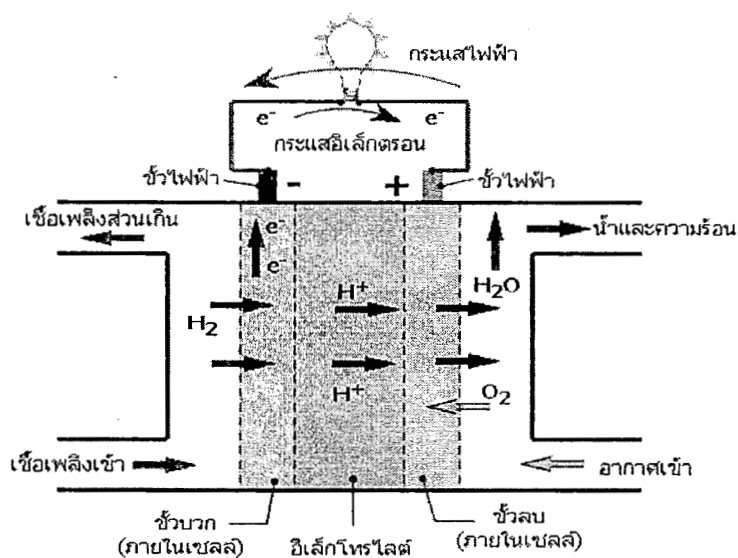
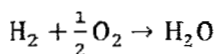
ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด

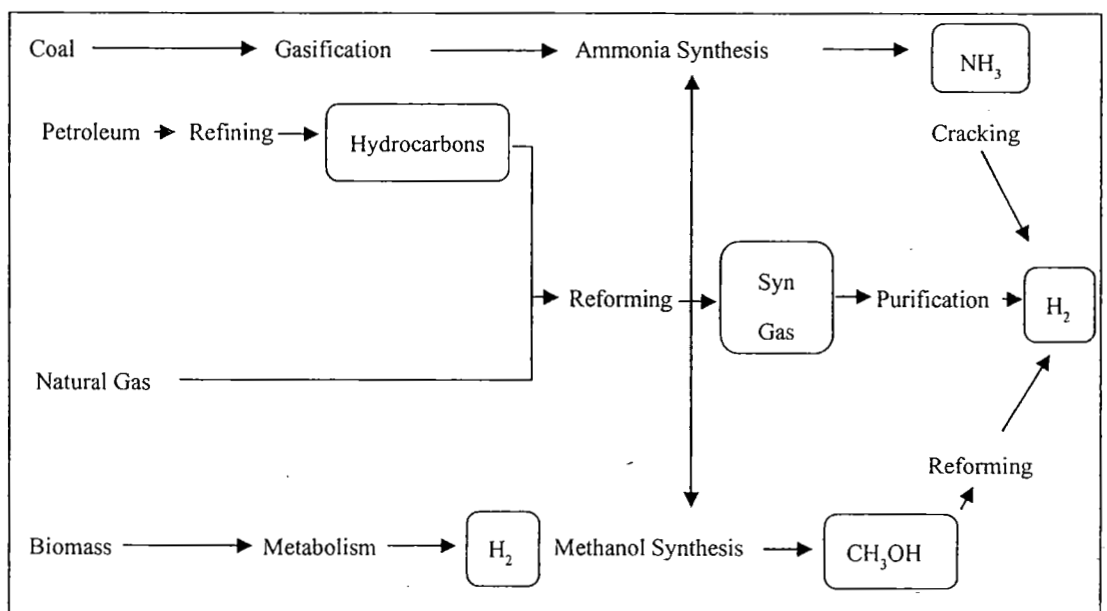


ปฏิกิริยารวม



รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

เนื่องจากเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน คือก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งไฮโดรเจนนั้นถูกมองว่ามีมากมายในโลกสามารถพบได้ทุกที่ แต่ในธรรมชาติมักพบอยู่ในรูปสารประกอบ เช่น น้ำ มีเทน เอทานอล หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ดังนั้นจึงต้องมีกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพื่อนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงโดยการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถทำได้หลายวิธี ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แนวทางการผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งของไฮโดรเจนชนิดต่างๆ (Schwank, 2005)

วิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพสูง ได้แก่การผลิตก๊าซไฮโดรเจนผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิง จะได้ก๊าซไฮโดรเจน น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงร้อยละในล้านส่วน ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ทำให้ประสิทธิภาพลดลงอย่างมาก (Qi และคณะ, 2002; Zamel และ Li, 2008) จึงมีความจำเป็นที่ต้องกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากก๊าซไฮโดรเจน โดยสามารถกำจัดได้หลายวิธี (Cetin และ คณะ, 2006) แต่วิธีที่สะดวกและต้นทุนต่ำคือการใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective CO oxidation or Preferential CO oxidation) เป็นการเติมก๊าซออกซิเจน

ลงไปเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ตามสมการ  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  ทั้งนี้เนื่องจากก๊าซผสมมีก๊าซไฮโดรเจน เป็นก๊าซหลักในปริมาณร้อยละ 50-55 โดยปริมาตร ดังนั้นก๊าซออกซิเจนที่เติมเข้าไปอาจเข้าทำปฏิกิริยากับ ก๊าซไฮโดรเจนได้ตามสมการ  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ที่ช่วย เร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่ไม่มีการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนที่เป็นเชื้อเพลิงหลักเลย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรจะต้องมีความว่องไวในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนมีส่วนของเยื่อแลกเปลี่ยนที่สามารถทนความร้อนได้ใน อุณหภูมิไม่สูง

ปัจจุบันมีผู้ค้นคว้าในเรื่องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัดก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ผสมระหว่างคอปเปอร์และซีเรียม ( $\text{CuO/CeO}_2$ ) มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชันและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดี (Avgouropoulos และคณะ, 2002) พันธะระหว่างคอปเปอร์ ซีเรียม ออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ทำให้เกิดกระบวนการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำลง (Zheng และคณะ, 2005) นอกจากนี้การ เกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce ที่เติมโลหะทรานซิชัน พบว่าการเติม โคบอลต์เพียงเล็กน้อยทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงขึ้นและเพิ่มความสามารถ ในการต้านทานการเสื่อมสภาพด้วย (Kang และคณะ, 2003 ; Park และคณะ, 2005) และเลขออกซิเดชันของ โคบอลต์ออกไซด์มีผลต่อการเร่งการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันโดยการเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลงเมื่อเลขออกซิเดชันของโคบอลต์เพิ่มขึ้น ดังตัวอย่างต่อไปนี้  $\text{CoO}(+2) \geq \text{Co}_3\text{O}_4 \gg \text{CoO}(\text{OH})(+3) \geq \text{CoO}_x(>+3)$  (Lin และคณะ, 2003)

คุณสมบัติอีกอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีคือการมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เนื่องจากการมีพื้นที่ผิว จำเพาะสูงจะเพิ่มปริมาณการกักเก็บออกซิเจนให้กับซีเรียมออกไซด์ (Zengzan และคณะ, 2006 ) จาก การศึกษายังพบอีกว่า การเติมโคบอลต์ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น (Radwan และคณะ, 2004) โดยที่พื้นที่ ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธี ด้วยกันได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม วิธีอิมเพกเนชัน วิธีซิเตรตไฮโดรเทอร์มอล วิธียูเรียไนเตรตคอมบัสชัน วิธีโซลเจล เป็นต้น จากการศึกษาการเตรียมโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และเซอร์โคเนียม ออกไซด์ ด้วยวิธีอิมเพกเนชัน พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีบนเซอร์โคเนียมออกไซด์ แม้ว่าจะมีพื้นที่ผิวต่ำ (Shimokawabe และคณะ, 1990) วิธียูเรียไนเตรตคอมบัสชัน ให้ประสิทธิภาพในการ เลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูง และต้านทานการเสื่อมสภาพสูง โดยศึกษาจากการเตรียมตัวเร่ง

ปฏิกิริยาออกซิเดชันและซีเรียมออกไซด์ (Avgouropoulos และคณะ, 2005) และสำหรับวิธีการตกตะกอนร่วม ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างออกไซด์และซีเรียมออกไซด์พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เนื่องจากออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีบนซีเรียมออกไซด์ (Tang และคณะ, 2004) และยังพบว่าวิธีการตกตะกอนร่วมจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูง (Roh และคณะ, 2004)

จากการศึกษาดังกล่าวข้างต้นพบว่า การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดี และมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของโลหะทรานซิชันว่าทำให้เกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงขึ้น เพื่อเป็นการเพิ่มความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และจากคุณสมบัติของโคบอลต์ออกไซด์เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงและเพิ่มความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพในสภาวะที่มีน้ำโดยโคบอลต์ออกไซด์ต้องอยู่ในรูปแบบที่เหมาะสมด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ผสมระหว่าง ออกไซด์ (CuO) ซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>) ด้วยการเติมโคบอลต์ออกไซด์ (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ในปริมาณต่างๆ เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม ทั้งสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม นอกจากนี้ยังศึกษาผลกระทบของก๊าซอื่นๆที่อยู่ในรีฟอร์มก๊าซต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นข้อมูลในการนำไปใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในการใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป

### 1.1 วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัย คือ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ โดยมีวัตถุประสงค์ย่อย ดังนี้

1. ศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาผลกระทบของปริมาณโลหะออกไซด์ต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา
3. ศึกษาผลกระทบของก๊าซชนิดต่างๆที่อยู่ในรีฟอร์มก๊าซต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาศึกษา เพื่อก๊าซที่ได้สามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนต่อไป



4.ศึกษาสภาวะในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาช่วงสภาวะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้หมด

### 1.2 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
2. ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน
3. ศึกษาผลกระทบของการเติมโคบอลต์ออกไซด์และปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ซีเรียมต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่ใช้ คือ ร้อยละ 4 ร้อยละ 8 ร้อยละ 12 และร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก โดยกำหนดให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่คือ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก
4. ศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับน้ำ ต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน
5. ศึกษาผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

### 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม
2. ทราบถึงผลกระทบและปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่เหมาะสมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน
3. ทราบถึงวิธีการใช้เครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับการทดลองและการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

## ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ การเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว การดูดซับและการคายซับ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 การเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารมัธยันตร์ แต่ก็จะกลับคืนรูปเดิมได้ในปฏิกิริยาต่อๆ ไป

การเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

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

การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อดีหลายประการ เช่น

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

2.1.2 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalysis) คือ การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีวัฏภาคต่างกัน ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวัฏภาคก๊าซหรือของเหลว 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-โมทเตอร์ (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 เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลทินัมเท่านั้น ที่มีความสามารถต้านทานการเกิดออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้า เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

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

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆนอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรดเตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุแอมโฟเทอริกเข้าไปในโครงสร้างของอะลูมินาชนิดของกรดอาจจะเป็นแบบลิวอิส (Lewis) หรือแบบบรอนสเตด (Bronsted) หรือทั้งสองรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Cation Exchange Resin) เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต MTBE ในอดีตหรือ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic Catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

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

3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก 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

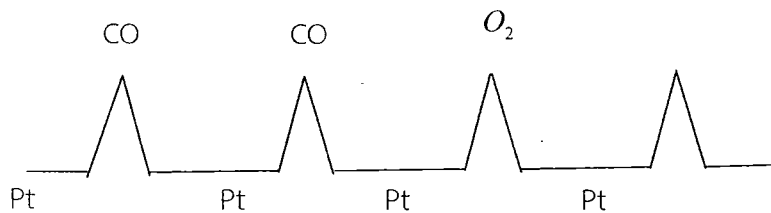
5 การคายซับ (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ

6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

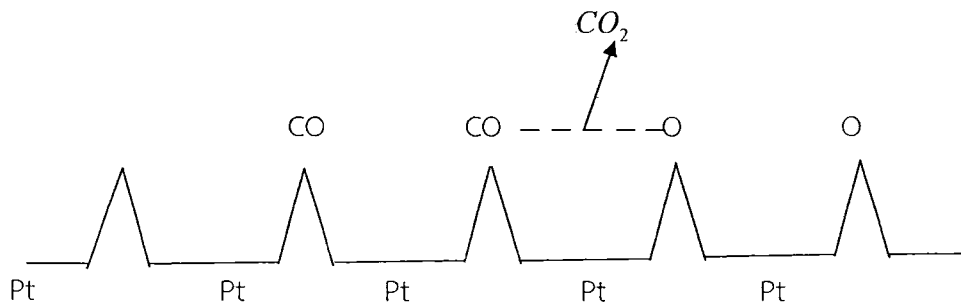
7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ก็เป็นเสมือนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 1 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์

## 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 ซึ่งก็คือพื้นที่ผิวที่มีความพรุนสูง 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 ปัจจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้องได้แก่ 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) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

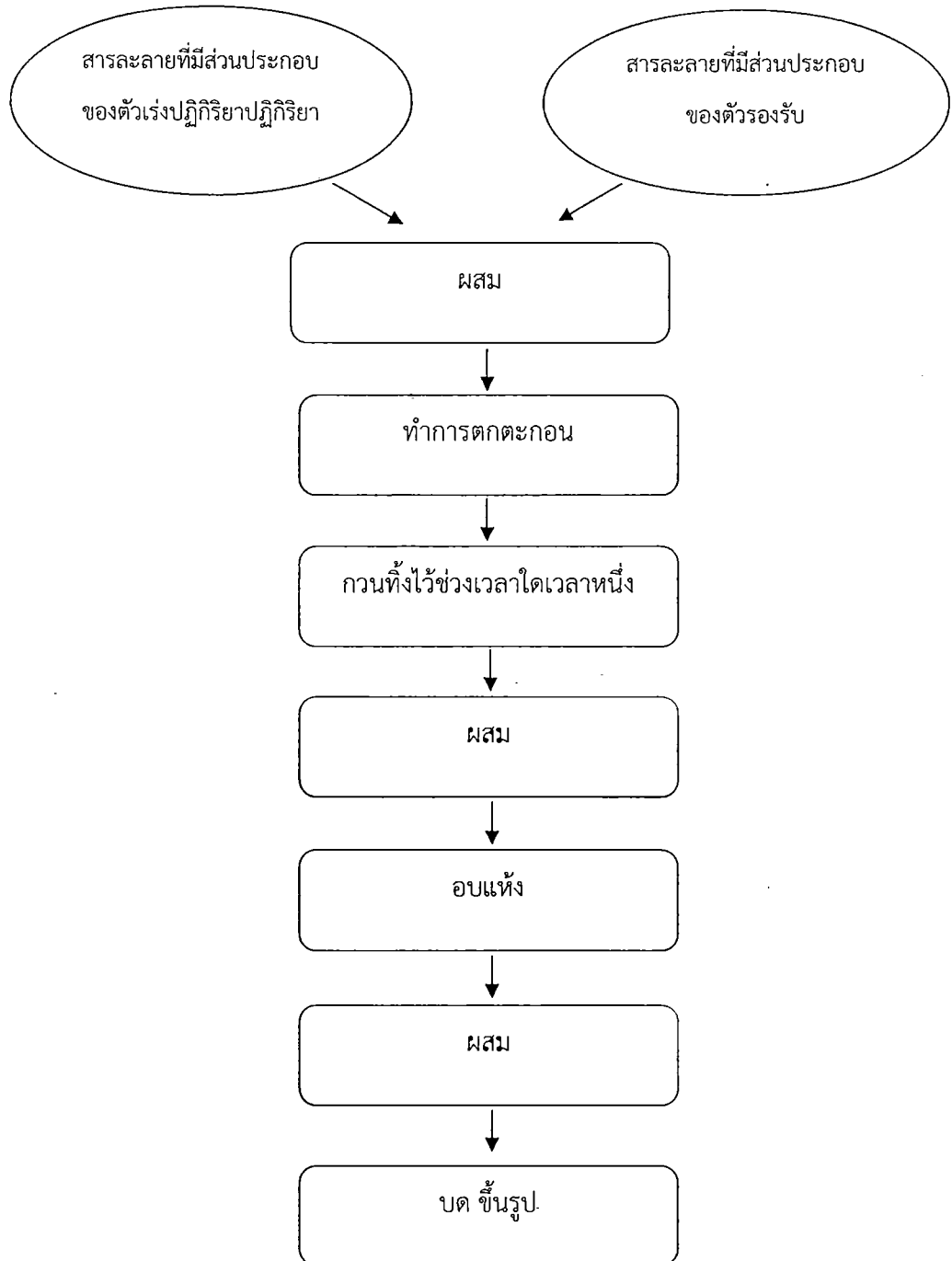
การคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือการแตกออกของพันธะเคมีระหว่าง ตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมาซึ่งจะเหมือนกับการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (Dissociation) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์

การก่อกัมมันต์ (Activation) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีความหมายหลายอย่าง อาจหมายถึงการทำให้โมเลกุลต่างๆที่จับอยู่บนผิวหน้าหลุดออกไป

## 2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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

ตักตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป



รูปที่ 2.3 แผนภาพวิธีตักตะกอนร่วม (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

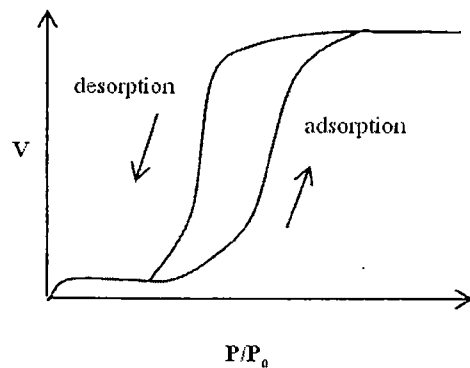
$P_0$  คือ ค่าความดันไออิ่มตัวของตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิใดๆ ที่มีการดูดซับ

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

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

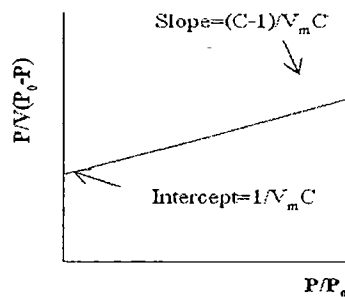
โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ดังแสดงในรูป 2.4 ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ จะจัดเทอมของสมการที่ (3) จะได้

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



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 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) และคูณด้วยค่า Avogadro's Number ( $N_0$ ) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เราจำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project Area) ซึ่งเขียนแทนด้วย  $\sigma$  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  $6.02 \times 10^{23}$  โมเลกุลต่อโมล (molecules/mole)

$W$  คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

บรูโนอเนอร์ เอมเมตต์และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า  $\sigma$  คือพื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นผิวในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Close Two-Dimensional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลม และพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นที่ผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า  $\sigma$  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 ( $\text{g/mol}$ ) และ  $\rho$  คือความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ ( $\text{g/cm}^3$ ) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ  $\text{N}_2$  ที่อุณหภูมิ  $-198.5^\circ\text{C}$  ค่า  $\rho = 0.808$  กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ( $\text{g/cm}^3$ ) ดังนั้นค่าพื้นที่ต่อหนึ่งโมเลกุล ( $\sigma$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการ (7) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $16.2 \times 10^{-16}$  ตารางเซนติเมตรต่อโมเลกุล ( $\text{cm}^2/\text{molecule}$ ) หรือ  $16.2$  อังสตรอมต่อโมเลกุล ( $\text{\AA}^2/\text{molecule}$ ) และเมื่อแทนค่า  $\sigma$  ของ  $\text{N}_2$  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

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

กำหนดให้

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

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

$\lambda$  = ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์

$B_d$  = ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน

$\theta$  = 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 การแพทย์ ปิโตรเลียม และทางสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

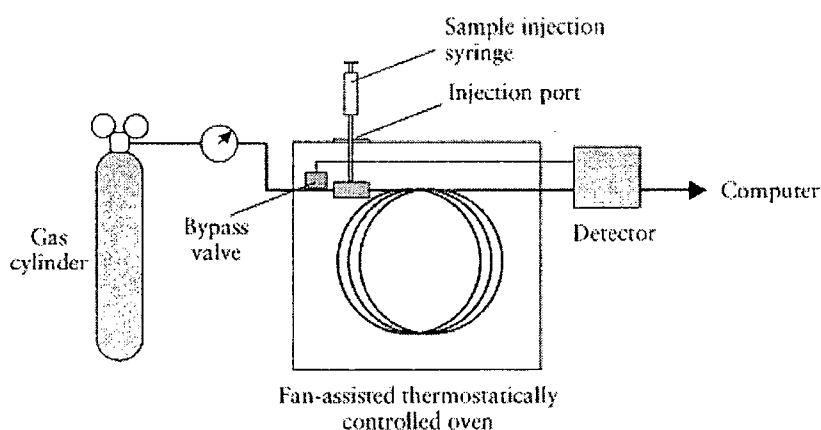
องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่อง GC สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

1. อินเจคเตอร์ (Injector) คือส่วนที่สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องมือ และระเหยกลายเป็นไอก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ อุณหภูมิที่เหมาะสมของอินเจคเตอร์ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้ตัวอย่างระเหยได้ แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว เช่น Split Splitless injector On column injector เป็นต้น

2. โฟเวน (Oven) คือส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์และส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับวิธีการที่ต้องการวิเคราะห์สารผสม การควบคุมอุณหภูมิของโฟเวนนั้นมี 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 และจะเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟของฟิลาเมนต์ที่ในเซลล์อ้างอิงและเซลล์ตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงนี้ จะมีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อนของสารที่ต้องการวิเคราะห์กับค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อนของก๊าซพา (Carrier Gas) ทำให้ดีเทคเตอร์ ชนิดนี้ สามารถตรวจสอบสารได้ทุกชนิดยกเว้นตัวก๊าซที่ใช้เป็นก๊าซตัวพา
3. Nitrogen Phosphorus Detector (NPD) เป็นเครื่องตรวจวัดที่ใช้ตรวจวัดเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจนหรือฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ โดยสารตัวอย่างจะถูกเผาในพลาสมา (Plasma) ที่เกิดจากรูบิเดียมเบด (Rubidium Bead) ที่ถูกกระตุ้นด้วยไฮโดรเจนและอากาศ ทำให้สารที่มีไนโตรเจนหรือฟอสฟอรัสกลายเป็นไอออน
4. Flame Photometric Detector (FPD) สารที่มีซิลเฟอร์หรือฟอสฟอรัสในองค์ประกอบ เมื่อถูกเผาในเปลวไนโตรเจนและอากาศจะให้แสงในช่วงคลื่นเฉพาะ 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 ส่วนประกอบของเครื่องมือนี้ จะมีก๊าซที่ต้องการศึกษา คือ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยก๊าซเหล่านี้จะเจือจางด้วยก๊าซเฉื่อย การไหลของก๊าซจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวตรวจวัดก๊าซจะเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (TCD) หรือเป็นแบบ FID ก็ได้ขึ้นอยู่กับประเภทของโมเลกุลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะวัดปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนหรือก๊าซออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือก๊าซที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณก๊าซกับอุณหภูมิหรือเวลา แต่ก่อนที่จะทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้ก๊าซไฮโดรเจนไหลผ่านเพื่อกำจัดน้ำออกเนื่องจากน้ำอาจทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันหรือซินเทอริง (เป็นการลดลงของพื้นที่ผิวที่ใช้งานได้ โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการเคลื่อนที่มารวมกันของโลหะไปเป็นอะตอมที่ใหญ่ขึ้น) หลังจากนั้นก๊าซผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แล้ว จะถูกโดยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Butch และคณะ (1995) ศึกษาการเผาไหม้มีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาพลาสมาเดี่ยวโดยศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อการเร่งปฏิกิริยา พบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไม่มีผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะทำงานปกติ แต่น้ำที่มีในสายป้อนจะลดอัตราการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส น้ำจะส่งผลกระทบต่อผลกระทบน้อยมาก

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  $\text{CuO-CeO}_2$  สำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีซิเตรต ไฮโดรเทอร์มอล (Citrate-hydrothermal) วิธียูเรีย ไนเตรตคอมบัสชัน (Urea-nitrate Combustion) และวิธีอิมเพรกเนชัน (Impregnation) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธียูเรียไนเตรตคอมบัสชัน (Urea-nitrate Combustion) ให้ประสิทธิภาพในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและด้านทานการเสื่อมสภาพสูงสุด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด

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

Zheng และคณะ (2005) ศึกษาการเตรียมและลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-CeO}_2$  ในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยเตรียมซีเรียมออกไซด์จากการสลายตัวของซีเรียมไนเตรตและนำมาเป็นตัวรองรับให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation) พบว่าการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ โดยปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะมีการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์มากที่สุด และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่มากกว่า 800 องศาเซลเซียสจะส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากจะได้ผลึกขนาดใหญ่และคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ไม่เกิดพันธะซึ่งกันและกัน



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

Chung และ Yeh (2008) ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-CeO}_2$  สำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-CeO}_2$  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  $\text{CuO-CeO}_2$  ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและมีพื้นที่ผิวสูง โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-CeO}_2$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ทำการศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 100-170 องศาเซลเซียส โดยที่ความเร็วสเปซเท่ากับ 120,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 100 ล้านส่วน และค่าการเลือกเกิดก๊าซออกซิเจนเป็นร้อยละ 100 ในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 8 และน้ำร้อยละ 20 นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างระดับนาโนทำให้  $\text{CuO}$  สามารถกระจายตัวได้ดีใน  $\text{CeO}_2$

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 เมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยบูรพา  
ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงสารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และ ส่วนสุดท้ายจะอธิบายวิธีการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสถานะต่างๆที่ใช้ในการศึกษา ทดลองสำหรับการดำเนินงานในปีที่ 1 โดยรายละเอียดของแต่ละหัวข้อถูกแสดงตามลำดับดังนี้

3.1 สารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรต (Copper(II)Nitrate 3-hydrate)  
สูตรเคมี :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต : BDH Laboratory Supplies, England
2. ซีเรียมไนเตรต (Cerium(III)Nitrate 6-hydrate)  
สูตรเคมี :  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต : Sigma-Aldrich
3. โคบอลต์ไนเตรต (Cobalt(III)Nitrate 6-hydrate)  
สูตรเคมี :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต : Asia Pacific Specialty Chemicals Limited
4. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate)  
สูตรเคมี :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
บริษัทผู้ผลิต : scharlua chemie S.A.

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์ 5A1. 995
2. ขวดรูปชมพู่ 881 7
3. ข้อนตักสาร 355
4. บิวเรต 4-7
5. ขาดั่งและที่จับยึดบิวเรต
6. กระดาษวัดค่าความเป็นกรด - ด่าง
7. แผ่นพาราฟิล์ม

354978

8. ที่บดสาร
9. ถ้วยเซรามิกสทนไฟ
10. ตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช
11. เตาทอบ และเตาเผา
12. เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200
  - ใช้วัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
13. เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วย X-Ray
  - ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของปฏิกิริยา
14. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี
  - ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสม
15. เครื่องปฏิกรณ์แก้ว
  - ใช้ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

### 3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยกล่าวเป็นขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต ซีเรียมไนเตรต และโคบอลต์ไนเตรต ให้ได้ปริมาณที่ต้องการ
2. ปรับความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรต ซีเรียมไนเตรต โคบอลต์ไนเตรต ที่ชั่งในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้ น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized Water) ให้ได้ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร
3. เติมโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ลงในสารละลายผสมของคอปเปอร์ไนเตรต ซีเรียมไนเตรต และโคบอลต์ไนเตรต กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยวัดค่าความเป็นกรด – ด่างของสารละลายให้มีค่าประมาณ 9 และกวนตะกอนที่ได้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. นำตะกอนที่ได้มาทำความสะอาดและแยกตะกอนออก
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
6. นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
7. นำสารที่ได้มาบดและร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้สารประกอบโลหะผสม คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์

### 3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวัดได้ด้วยการใช้เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200 ในการวัดจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 มิลลิกรัม โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารให้ความเย็น นอกจากนี้

แล้วยังได้มีการวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบชนิดธาตุ โครงสร้างทางเคมีและปริมาณธาตุที่อยู่ในผงโลหะ ออกไซด์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) Bruker AXS, Germany Model D8 Advance

### 3.5 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีดังกล่าวข้างต้นจะถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular Micro Reactor) สำหรับการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสามารถวัดได้จากเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K-Type Thermocouple) ที่สัมผัสด้านบนตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของก๊าซผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้วจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีใช้ดีเทคเตอร์แบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) และคอลัมน์ที่ใช้ในการแยกก๊าซ คือ Molecular Sieve คอลัมน์นี้ใช้ในการตรวจสอบก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสถานะดังนี้ ในการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 มิลลิกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ภายใต้สภาวะก๊าซผสมที่ประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที คิดเป็นความเร็วสเปซเท่ากับ 75000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง

### 3.6 แผนการทดลอง

แผนการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง

ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	ตัวแปรควบคุม
อัตราส่วนร้อยละของ $\text{CuO}:\text{CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$ ที่ทำการศึกษาเป็นดังนี้	1. ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต
- 20 : 76 : 4	2. ความเป็นกรดต่างของสารละลาย
- 20 : 72 : 8	3. อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบสาร
- 20 : 68 : 12	4. อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา
- 20 : 64 : 16	5. ขนาดของตะแกรงร่อน
	6. การเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์

	<p>ออกซิเดชัน ก๊าซผสมประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 และก๊าซ ฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร</p>
<p>ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อผลการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสถานะที่มีก๊าซ ออกซิเจนมากเกินไป</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์</li> <li>➤ ผลกระทบของน้ำ</li> <li>➤ ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และ น้ำ</li> <li>➤ ผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอ- นอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อ การเร่งปฏิกิริยา</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. สภาพในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา</li> <li>2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา</li> <li>3. อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม</li> <li>4. ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อน ร้อยละ 50 โดยปริมาตร</li> </ol>

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ โดยทำการศึกษาแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนของคุณสมบัติของโลหะออกไซด์ และส่วนของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ต้องการศึกษา ได้แก่ ปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ และปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ผลกระทบของน้ำ และผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200 Ver.3.70 และขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) รายละเอียดแสดงดังนี้

##### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่มีการใช้โคบอลต์ออกไซด์เป็นสารโปรโมทร่วม ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ต่างกัน เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม และหลังจากล้างตะกอนสะอาด ตะกอนถูกรอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นนำมาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200 ผลการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ต่างกัน

สารตัวอย่าง	สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตร /กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
	CuO	CeO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
1	20	80	0	97.1	13.7
1	20	76	0	160.4	35.6
3	20	72	0	132.9	14.1
4	20	68	12	95.4	9.4
5	20	64	16	82.5	14.1
6	20	0	80	32.9	46.2
1	0	0	100	29.9	40.9

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง โดยศึกษาปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อซีเรียมออกไซด์ที่มีโคบอลต์ออกไซด์เป็นสารโปรโมทร่วมในเทอมสัดส่วนโดยน้ำหนัก โดยให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และสารตัวอย่างทั้งหมดถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ต่างกัน จะได้พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน เมื่อปริมาณของสารโปรโมทโคบอลต์ออกไซด์ในสารประกอบออกไซด์ผสมมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลกระทบให้พื้นที่ผิวจำเพาะของออกไซด์โลหะผสมลดลง ดังนี้ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 20:80:0 ร้อยละ 20:76:4 ร้อยละ 20:72:8 ร้อยละ 20:68:12 ร้อยละ 20:64:16 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 97.1 ตารางเมตรต่อกรัม 160.4 ตารางเมตรต่อกรัม 132.9 ตารางเมตรต่อกรัม 95.4 ตารางเมตรต่อกรัม และ 82.5 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ส่วนสารตัวอย่างที่ 6 ประกอบด้วยคอปเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:80 มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือเพียง 32.9 ตารางเมตรต่อกรัม และสารตัวอย่างที่ 7 อัตราส่วนโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 100 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพียง 29.9 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด สาเหตุของการมีพื้นที่ผิวน้อย อาจเป็นเพราะไม่มีซีเรียมออกไซด์ผสมอยู่ จึงทำให้ผนังของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แข็งแรงเกิดการพังทลายของผนังในขณะที่ทำการเผา หรือกล่าวได้ว่า ซีเรียมออกไซด์ช่วยให้

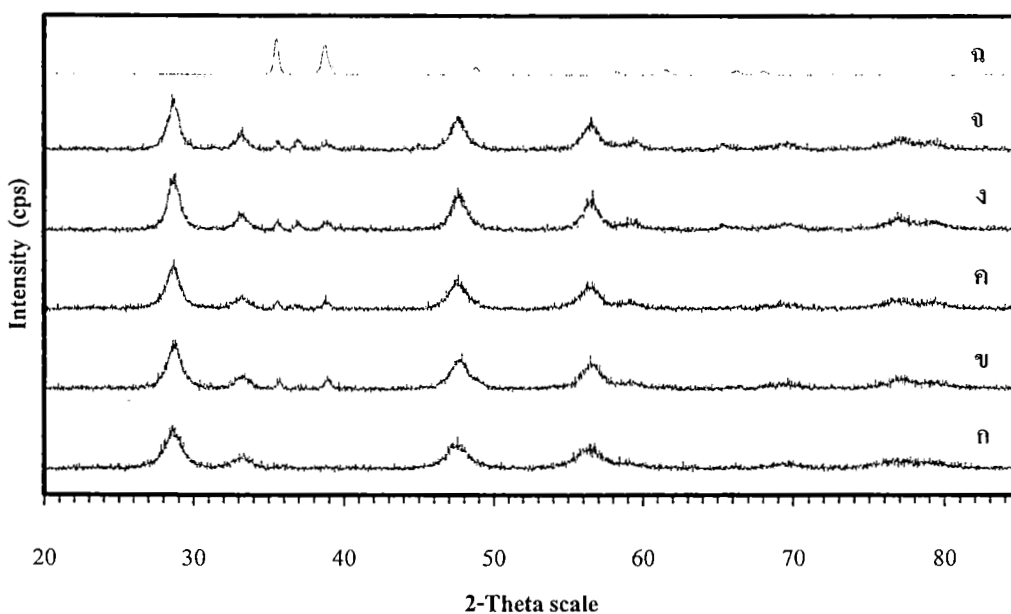
ผนังโครงสร้างของโลหะผสมออกไซด์มีความเสถียรในระหว่างการเผาตัวเอง (Varma และคณะ, 1991) จากผลการทดลองพบว่า ที่ปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 4 และร้อยละ 8 แสดงการทนทานต่ออุณหภูมิได้มากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามาก โดยทั้ง 2 อัตราส่วนให้พื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน นอกจากนี้วิเคราะห์ผลจากพื้นที่ผิวจำเพาะแล้ว การทดลองนี้ยังให้ค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วย ซึ่งจากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่า ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ สารตัวอย่างที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในทางตรงกันข้ามถ้าสารตัวอย่างมีรูพรุนขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย และจากการทดลองยังพบว่า เมื่อปริมาณของสารโปรมโทโคบอลต์ออกไซด์ในสารประกอบออกไซด์ผสมมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลกระทบให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ดังนี้ ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 20:80:0 ร้อยละ 20:72:8 ร้อยละ 20:68:12 ร้อยละ 20:64:16 ร้อยละ 20:0:80 และร้อยละ 0:0:100 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 13.7 นาโนเมตร 14.1 นาโนเมตร 9.4 นาโนเมตร 14.2 นาโนเมตร 46.2 นาโนเมตร และ 40.9 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 20:72:4 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ที่สุดคือ 356.2 นาโนเมตร จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อปริมาณของสารโปรมโทโคบอลต์ออกไซด์ในออกไซด์ผสมมีปริมาณเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของออกไซด์โลหะผสมลดลง ยกเว้นในกรณีของสารตัวอย่างที่ 2 ที่มีปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 20:72:4 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ที่สุด แต่กลับมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของออกไซด์โลหะผสมมากที่สุด สาเหตุอาจเกิดจากขนาดอนุภาคของโลหะออกไซด์แต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ซึ่งต้องมีการวิเคราะห์เพิ่มเติมจากเครื่องมือวิเคราะห์อื่น และจากการศึกษาของ Radwan และคณะ(2004) เรื่องผลกระทบของปริมาณโคบอลต์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามี Cordierite ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ) เป็นตัวรองรับ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน โดยใช้ปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 5 ถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย

#### 4.1.2 ผลของการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เหมือนกันทั้ง 7 สัดส่วน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟ



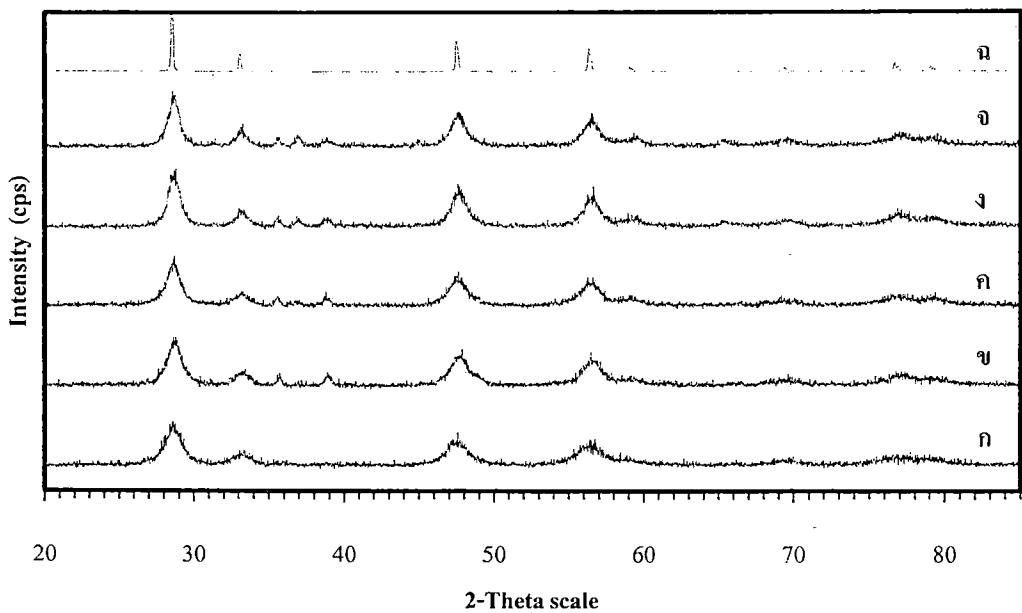
แฟรคชั่น (X-ray Diffraction, XRD) Bruker AXS, Germany Model D8 Advance แสดงผลการวิเคราะห์ ขนาดผลึกแสดงดังรูป 4.1-4.3 และตาราง 4.2



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) (ก) CuO/CeO<sub>2</sub> (20:80) (ข) CuO:CeO<sub>2</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (20:76:4) (ค) CuO:CeO<sub>2</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (20:72:8) (ง) CuO:CeO<sub>2</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (20:68:12) (จ) CuO:CeO<sub>2</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (20:64:16) (ฉ) CuO 100%

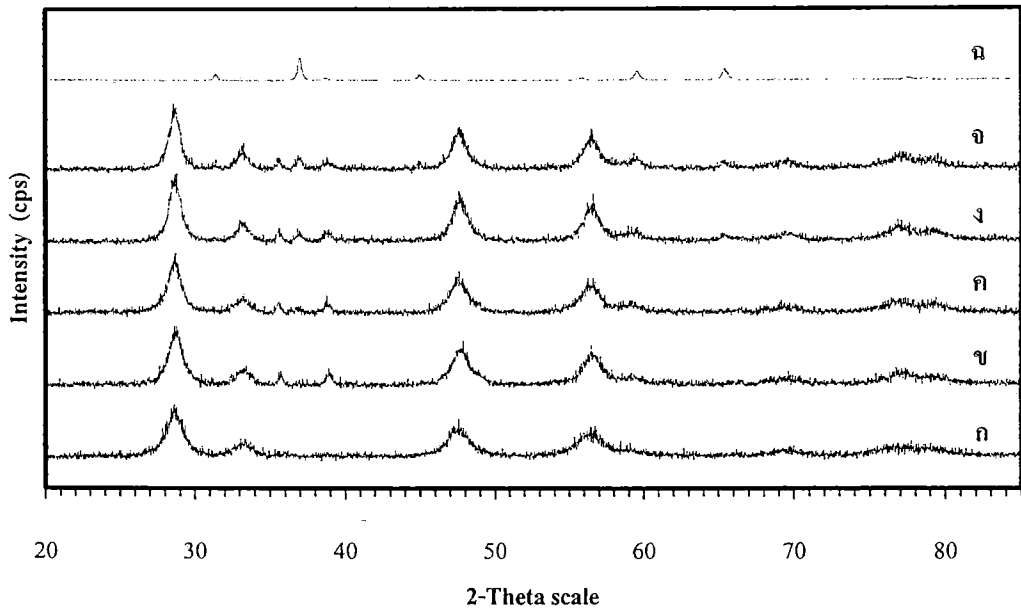
จากรูป 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วน โดยแกนแนวนอน แสดงมุม 2-Theta และแกนแนวตั้ง แสดงค่าความเข้มของสัญญาณจาก XRD (Intensity) ที่ตำแหน่งยอดพิกที่มุม 2-Theta เท่ากับ 32.5, 35.6, 38.9, 58.3, 65.8, 68.1, 72.4 และ 82.4 ซึ่งเป็นพิกมาตรฐานของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Monoclinic ดังรูปที่ 4.1 ฉ. ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 อัตราส่วน มีการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่เท่ากันคือ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าตำแหน่งของยอดพิกที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Monoclinic ดังรูป 4.1 ก-จ.

ในตัวเร่งปฏิกิริยายังมีออกไซด์อื่นเจือปน ได้แก่ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อหาโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) (ฉ)  $\text{CuO/CeO}_2$  (20:80) (ข)  $\text{CuO:CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:76:4) (ค)  $\text{CuO:CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:72:8) (ง)  $\text{CuO:CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:68:12) (จ)  $\text{CuO:CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:64:16) (ฉ)  $\text{CeO}_2$  100%

รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วน ที่ตำแหน่งยอดพิกที่มุม 2-Theta เท่ากับ 28.6, 33.1, 47.5, 56.4, 59.1, 69.4 และ 76.7 เป็นพิกมาตรฐานของสารประกอบซีเรียมออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic แสดงดังรูปที่ 4.1 ฉ. ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 อัตราส่วน มีการเติมซีเรียมออกไซด์ในสัดส่วนที่ต่างกัน พบว่าตำแหน่งของยอดพิกที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Cubic และพิกจะเห็นได้เด่นชัดเมื่อปริมาณของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) (ก)  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (20:80) (ข)  $\text{CuO}:\text{CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:76:4) (ค)  $\text{CuO}:\text{CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:72:8) (ง)  $\text{CuO}:\text{CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:68:12) (จ)  $\text{CuO}:\text{CeO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4$  (20:64:16) (ฉ)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  100%

รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 5 สัดส่วน ที่ตำแหน่งยอดพิกที่มุม 2-Theta เท่ากับ 31.4, 36.9, 44.9, 55.8, 59.5, 65.4, 68.8, 69.9, 74.3, 77.6, 78.6, และ 82.9 เป็นพิกมาตรฐานของสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) และมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic แสดงดังรูปที่ 4.1 ฉ. ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 อัตราส่วน มีการเติมโคบอลต์ออกไซด์ในสัดส่วนที่ต่างกัน พบว่า มีตำแหน่งของยอดพิกที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Cubic และพิกจะเห็นได้เด่นชัดเมื่อปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์เพิ่มขึ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จะได้คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Monoclinic ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Porta และคณะ (1988) ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Gidinho และคณะ (2007) และโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Mirzaei และคณะ (2006) จากการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นว่า ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วน ไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ แต่

อัตราส่วนของปริมาณโลหะออกไซด์ส่งผลต่อขนาดของผลึก และนอกจากนี้ โลหะทั้ง 3 ชนิดไม่มีการสร้างพันธะระหว่างกันขึ้น

รูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าเมื่อลดปริมาณซีเรียมออกไซด์และเพิ่มปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ความกว้างของพีคจะแคบลง จึงสรุปได้ว่า ปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากสมการของ Scherrer คือ  $d_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos\theta}$  ซึ่งใช้ในการคำนวณขนาดของผลึก มีตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อขนาดผลึกคือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณ ( $B_d$ ) เมื่อขนาดความกว้างของพีคแคบลงจะส่งผลให้ค่าความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณมีค่าน้อยลงไปด้วย และค่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจากกราฟ พบว่าค่าความกว้างของพีคแคบลงตามปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์และปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่เปลี่ยนไป เมื่อปริมาณอัตราส่วนของซีเรียมออกไซด์ลดลงปริมาณอัตราส่วนของโคบอลต์ออกไซด์สูงขึ้น ส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงดังตาราง 4.2

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาณซีเรียมออกไซด์ ที่มีโคบอลต์ออกไซด์เป็นสารโปรโมทรวมทั้งอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักต่างกัน

สารประกอบ (ร้อยละโดยปริมาตร)			ขนาดผลึก (นาโนเมตร)		
CuO	CeO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO	CeO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
20	80	0	13.4	3.8	-
20	76	4	13.9	4.5	< 3
20	72	8	15.1	5.0	11.9
20	68	12	11.5	5.3	10.8
20	64	16	14.9	5.3	12.4
20	0	80	12.4	-	13.8
0	0	100	-	-	16.6

ตารางที่ 4.2 พบว่า ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่มีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 20:80 คือ 3.8 นาโนเมตร เมื่อลดปริมาณของซีเรียมออกไซด์ลง เพิ่มปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ โดยปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงเดิม ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:76:4 ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 13.9 นาโนเมตร ซีเรียมออกไซด์ 4.5 นาโนเมตร และโคบอลต์ออกไซด์ น้อยกว่า 3 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละ 20:72:8

ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 15.1 นาโนเมตร ขนาดผลึกซีเรียมเพิ่มขึ้นเป็น 5.0 นาโนเมตร และขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 11.9 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ เป็นร้อยละ 20:68:12 ร้อยละ 20:64:16 มีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 11.5, 14.9 นาโนเมตร ตามลำดับ ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ 5.3 นาโนเมตรและ 5.5 นาโนเมตร ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่เติมลงไปคือ 10.8, 12.4 นาโนเมตร ตามลำดับ ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์เป็น 20:80 ทำให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 12.8 นาโนเมตร และขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์เป็น 13.8 นาโนเมตร เมื่อปริมาณโคบอลต์ออกไซด์เป็นหนึ่งร้อยเปอร์เซ็นต์ ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ใหญ่ที่สุดคือ 16.6 นาโนเมตร จากการศึกษาพบว่าปริมาณของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อขนาดผลึก และพบว่าขนาดผลึกมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 เมื่อผลึกมีขนาดเล็กจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด เช่น ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:76:4 มีขนาดผลึกที่เล็กที่สุดในจำนวนอัตราส่วนทั้งหมด และพบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดด้วย

#### 4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

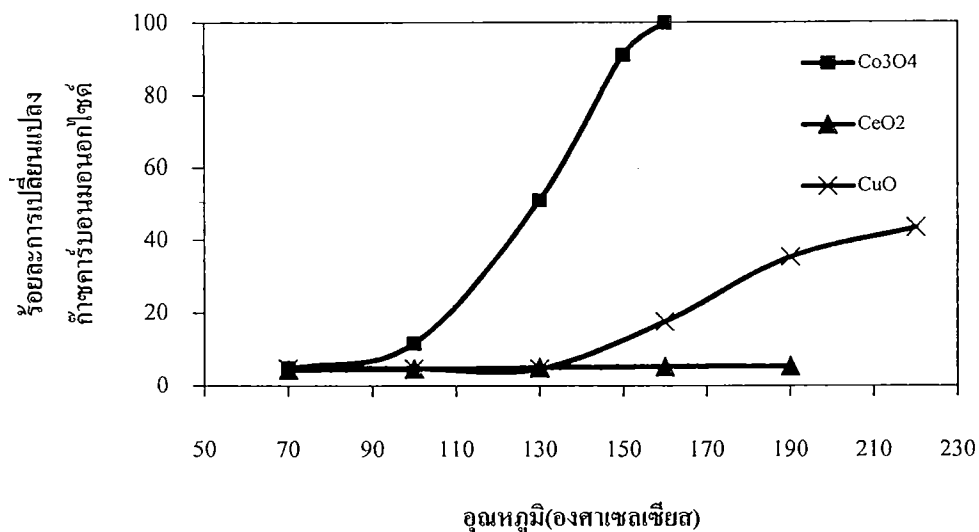
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของสารประกอบโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ โดยการทดสอบที่สภาวะก๊าซผสมในสายป้อน ประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร ความเร็วสเปซไทม์ที่ใช้คือ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่

- ชนิดของโลหะออกไซด์
- ผลของโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสม
- ปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสม

ผลการทดลองของแต่ละกรณีแสดงดังต่อไปนี้

- ชนิดของโลหะออกไซด์

ในการทดลองนี้สารประกอบโลหะออกไซด์ 3 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ถูกนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4

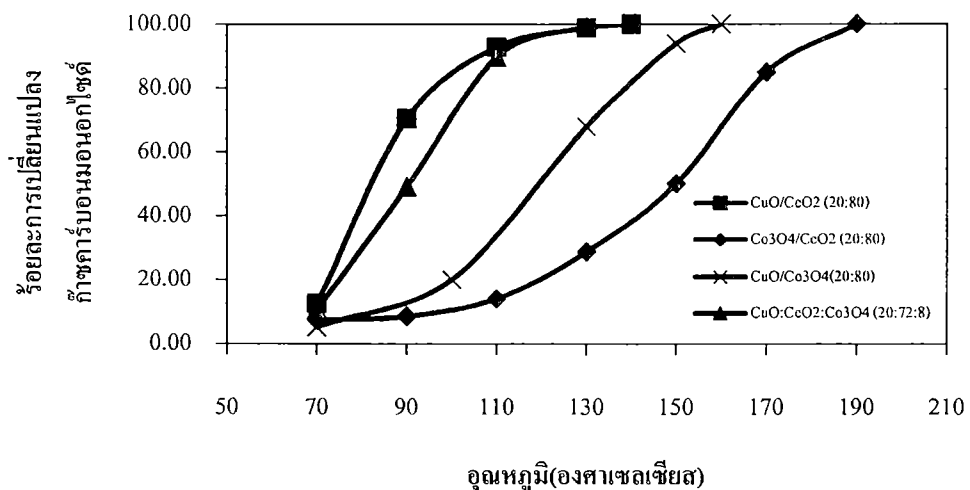


รูปที่ 4.4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ต่างๆ

รูปที่ 4.4 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยแกนนอนแสดงค่าอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และแกนตั้งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น กล่าวคือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามซีเรียมออกไซด์ไม่แสดงการเร่งปฏิกิริยานี้เลย ขณะที่โคบอลต์ออกไซด์เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นร้อยละ 20 และน้อยกว่าร้อยละ 5 สำหรับคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ตามลำดับ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า โคบอลต์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ ส่วนซีเรียมออกไซด์ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้เลย ในช่วงอุณหภูมิ 70-190 องศาเซลเซียส

- ผลของโคบอลต์ในโลหะออกไซด์ผสม

ในการทดลองนี้สารประกอบโลหะออกไซด์ผสม 4 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์โคบอลต์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์ที่เติมโคบอลต์ออกไซด์เป็นสารโปรโมทร่วม ถูกนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5



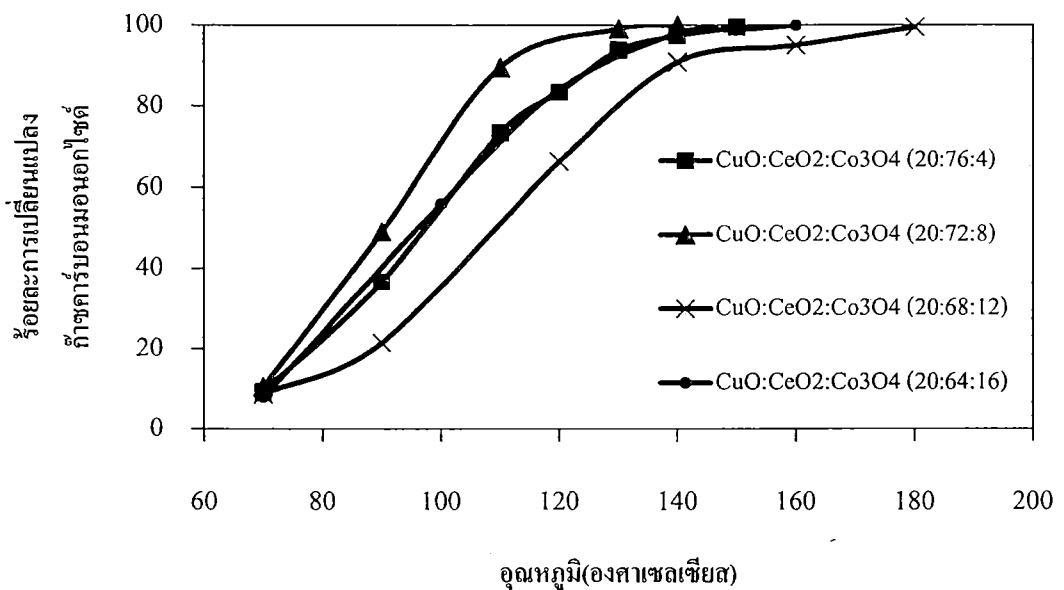
รูปที่ 4.5 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ผสมที่มีโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ

รูปที่ 4.5 โลหะออกไซด์ผสมต่างๆ 4 ตัวอย่าง เมื่อนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่า การนำโลหะออกไซด์มาใช้ร่วมกันส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นโดยพิจารณา คอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์โคบอลต์ออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์ สารประกอบโลหะออกไซด์ผสมทั้ง 3 ตัวอย่างต่างให้ผลการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่ากรณีที่ใช้แบบตัวเดียว (รูปที่ 4.4) โดยสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส, 150 องศาเซลเซียส และ 190 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยที่คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ แสดงการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เพราะกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุดคือ 140 องศาเซลเซียส ทั้งนี้การที่คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า โคบอลต์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ อาจสืบเนื่องมาจากคุณสมบัติการกักเก็บออกซิเจนของซีเรียมออกไซด์และขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ โดยผลึกขนาดเล็กของโลหะออกไซด์ นำไปสู่การเพิ่มการกักเก็บก๊าซออกซิเจนของซีเรียมออกไซด์ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น (Zengzan และคณะ, 2006 )

นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่มี 3 องค์ประกอบ ซึ่งพบว่าการเติมโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ โดยสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เป็นไปตามงานวิจัยของ Bielun และคณะ (2010) พบว่า  $Co_3O_4/CeO_2$  เป็นการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของคอปเปอร์ออกไซด์และยังส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูง และขนาดของโลหะออกไซด์ผสมมีขนาดเล็ก ซึ่งผลการทดลองนี้ตรงกับใจความสำคัญของงานวิจัยดังกล่าว

- ปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสม

เนื่องจากการเติมโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ซีเรียมออกไซด์ ทำให้ขนาดผลึกของโลหะเล็กลง ดังนั้นในการทดลองนี้จะศึกษาปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมต่อการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละต่างๆ

รูปที่ 4.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 20:76:4 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 20:68:12 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 20:64:16 โดยน้ำหนัก เมื่อนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส, 140 องศาเซลเซียส, 180 องศาเซลเซียส และ 160 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์เป็น ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก แสดงการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เพราะกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุด ทั้งนี้เหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์เป็นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดอาจจะสืบเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง และ



ขนาดของรูพรุนที่เล็ก (พิจารณาตารางที่ 4.1) สำหรับอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:76:4 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่จำเพาะสูงแต่มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงใกล้เคียงกับตัวเร่งอัตราส่วนร้อยละ 20:76:4 โดยน้ำหนัก แต่มีขนาดของรูพรุนที่เล็กกว่ามาก จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า โดยสังเกตได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิเดียวกัน ซึ่ง Park และคณะ (2003) ได้กล่าวไว้ในงานวิจัยของเขาว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งมีความสัมพันธ์กับ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และขนาดของโลหะออกไซด์

#### 4.3 การทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆที่เตรียมทั้งหมด ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา การเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 32 มิลลิกรัม อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที คิดเป็นความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง โดยการทดสอบในส่วนนี้จะพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ( $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) สามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ( $S_{\text{CO}}$ ) จากการทำสมดุลมวลของออกซิเจนได้สมการต่อไปนี้

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{0.5([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{([\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}})} \times 100\%$$

โดยที่

$[\text{CO}]_{\text{in}}$  คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเริ่มต้น

$[\text{CO}]_{\text{out}}$  คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางออกเครื่องปฏิกรณ์

$[\text{O}_2]_{\text{in}}$  คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในสายป้อนเริ่มต้น

$[\text{O}_2]_{\text{out}}$  คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนที่ทางออกเครื่องปฏิกรณ์

สภาวะที่สนใจศึกษาแบ่งได้เป็น 5 สภาวะดังนี้

4.3.1 การเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ

4.3.2 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

4.3.3 ผลกระทบของน้ำในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

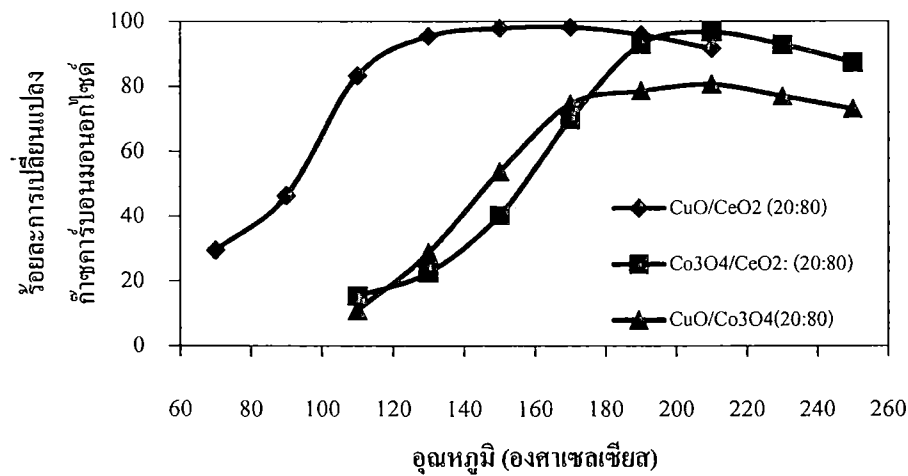
4.3.4 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

4.3.5 ผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน ในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

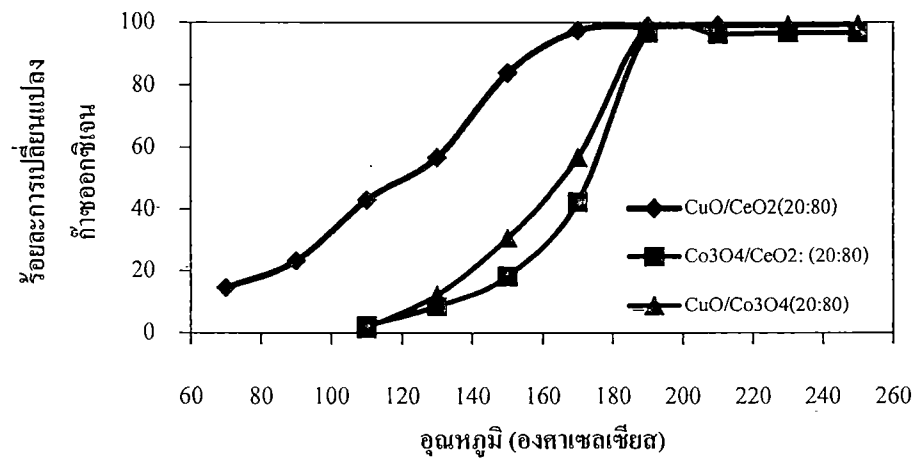
รายละเอียดของการทดลองและผลการทดลองในแต่ละสภาวะเป็นดังนี้

4.3.1 การเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ

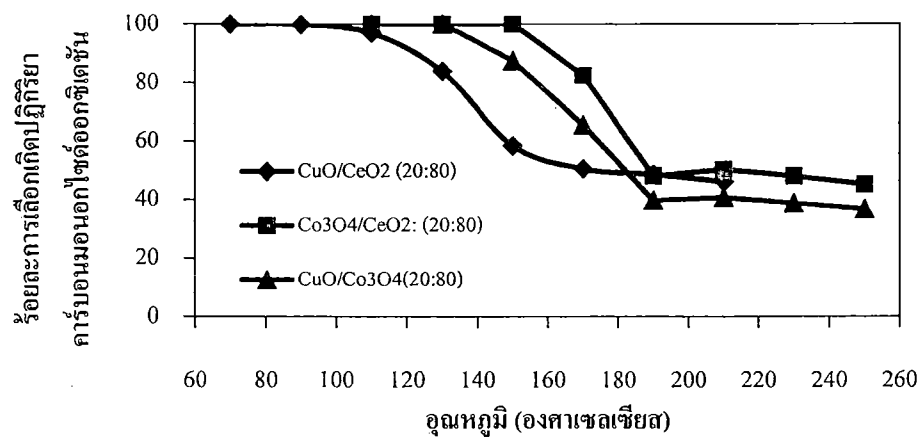
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทั้งหมด ถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในสภาวะที่มีไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอก๊าซผสมในสายป้อนประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 48 โดยปริมาตร ในการทดลองนี้สามารถแบ่งหัวข้อในการศึกษาได้เป็น 2 หัวข้อใหญ่ๆได้แก่ การเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะออกไซด์ผสม และผลของโคบอลต์ออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา ในส่วนแรกเป็นการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสม 3 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์โคบอลต์ออกไซด์ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7



ก



ข

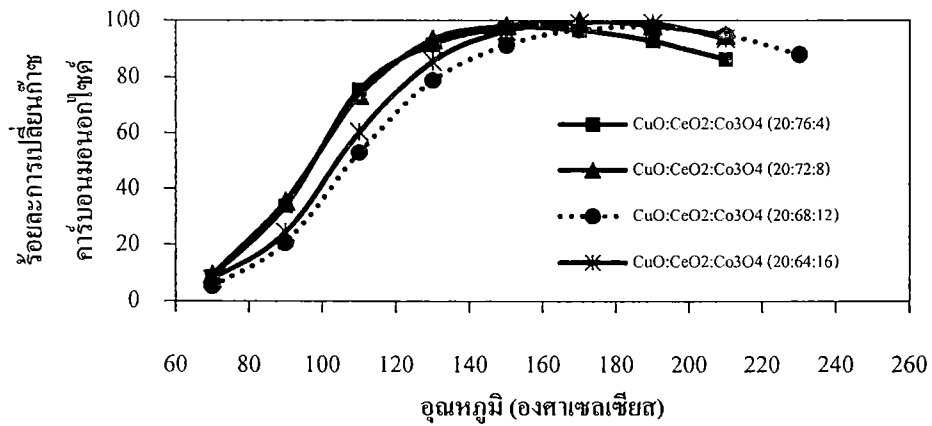


ค

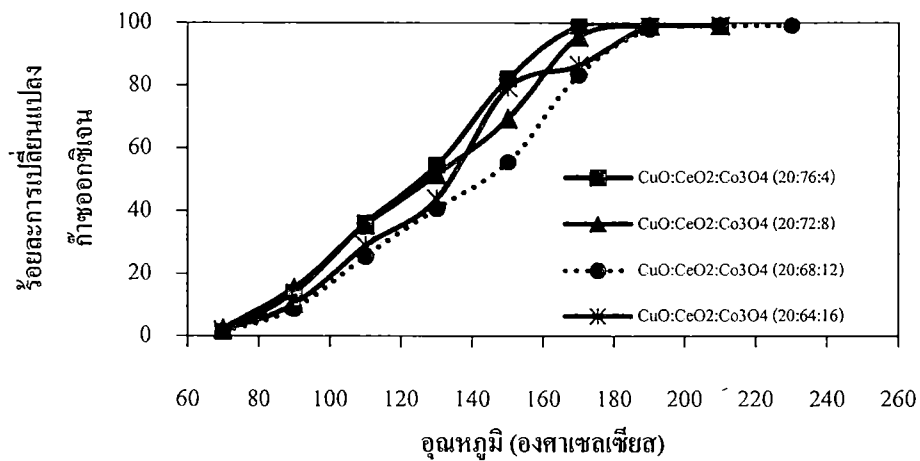
รูปที่ 4.7 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูปที่ 4.7 เป็นผลการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสม 3 ชนิด โดยรูป 4.7 ก. แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ รูป 4.7 ข. แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและรูป 4.7 ค. แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งคำนวณค่ามาจากการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น และจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิหนึ่ง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง โดยที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์โคบอลต์ออกไซด์ เป็นร้อยละ 98.1 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส, ร้อยละ 96.5 ที่ 210 องศาเซลเซียส และร้อยละ 80.6 ที่ 210 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์อื่นที่อุณหภูมิเดียวกัน สาเหตุที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงถึงค่าหนึ่ง อาจเกิดจากการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันกับปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน โดยก๊าซออกซิเจนสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส ในรูป 4.7 ข. แสดงการใช้ก๊าซออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา จะเห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนมีค่าสูงขึ้นและในที่สุดค่าเข้าสู่ร้อยละ 100 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์โคบอลต์ออกไซด์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนสูงสุด ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส, 250 องศาเซลเซียสและ 250 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นอกจากนั้นแล้ว จากรูป 4.7 ข. แสดงให้เห็นว่าการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วสำหรับโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียม ส่วนโลหะออกไซด์ผสมอีก 2 ชนิด ได้ค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนในสัดส่วนใกล้เคียงกัน สาเหตุที่โลหะออกไซด์ผสม คอปเปอร์ ซีเรียม แสดงผลการใช้ก๊าซออกซิเจนอย่างรวดเร็ว อาจเนื่องมาจาก ซีเรียมมีคุณสมบัติในการกักเก็บก๊าซออกซิเจน ในสภาวะที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า 160 องศาเซลเซียส พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปกคลุมไปด้วยโมเลกุลของสารตั้งต้นคือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซออกซิเจน การเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน เกิดผ่านอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในซีเรียมออกไซด์ และออกซิเจนที่อยู่ในสายป้อนจะถูกเติมลงในที่ว่างภายในซีเรียม จากเหตุการณ์นี้ทำให้โอกาสการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดได้ดี และการใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นไปอย่างรวดเร็ว (Heck และคณะ, 2009) ในขณะที่โลหะออกไซด์ผสมอีก 2 ชนิด กลไกการเกิดปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยอัตราการดูดซับเชิงเคมีของแต่ละโมเลกุล จึงส่งผลให้การใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นไปอย่างช้าๆ

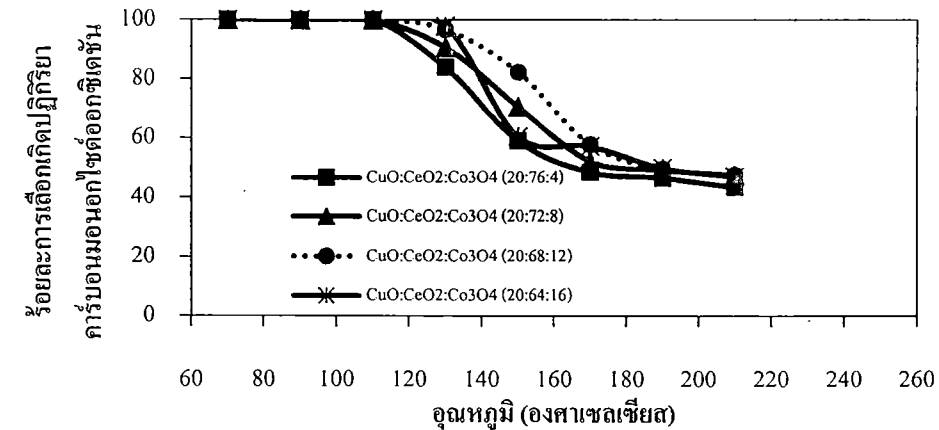
จากนั้นนำคาร์บอนออกไซด์มาคำนวณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.7 ค. คาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะสูงที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะลดลง แสดงว่าปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกไซด์เกิดขึ้นได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น (Park และคณะ, 2005) ขณะที่ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้ดีขึ้นว่า การทดลองในส่วนที่สองเพื่อศึกษาผลของการเติมโคบอลต์ในโลหะออกไซด์ผสม และปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมต่อการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8



ก



ข



ค

รูปที่ 4.8 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊ซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

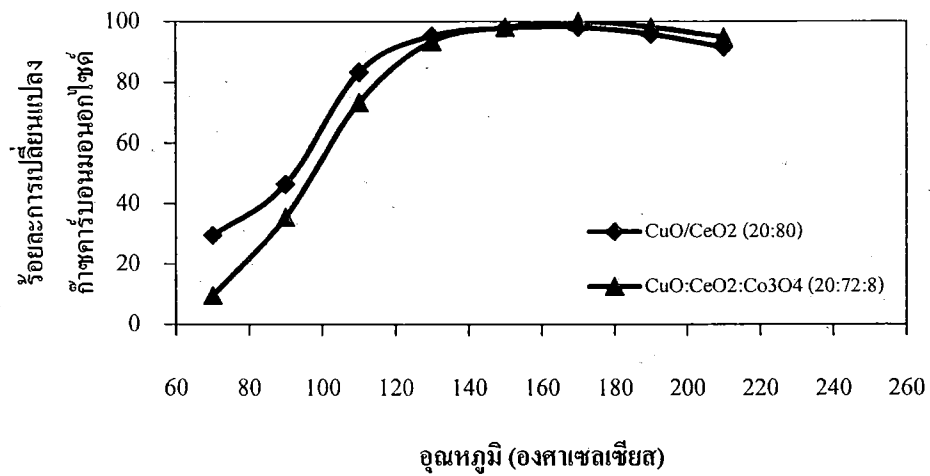
ลักษณะของรูปที่ 4.8 จะคล้ายคลึงกับรูปที่ 4.7 คือเป็นการแสดงผลการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ การเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ โดยรูป 4.8 ก. แสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อยังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง โดยที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดเป็นร้อยละ 97.1 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่สัดส่วนร้อยละ 20:76:4 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่สัดส่วนร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 97.4 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่สัดส่วนร้อยละ 20:68:12 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 99.1 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่สัดส่วนร้อยละ 20:64:16 โดยน้ำหนัก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่สัดส่วนร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือร้อยละ 100 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ รูป 4.7 ข. แสดงการใช้ก๊าซออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา จะเห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนมีค่าสูงขึ้นและในที่สุดเข้าสู่ร้อยละ 100 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่สัดส่วนร้อยละ 20:76:4 , 20:72:8 และ 20:64:16 โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนสูงสุด ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนโลหะออกไซด์เป็น 20:68:12 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนเป็น 100 ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส จากนั้นนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มาคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 4.8 ค. ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่ามากอุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลง ซึ่งการเติมโคบอลต์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์และซีเรียม เพื่อใช้กับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันพบว่าปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่เติมลงไปส่งผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้ก๊าซออกซิเจนดำเนินไปอย่างช้าๆเมื่อปริมาณโคบอลต์ออกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งก๊าซออกซิเจนจะถูกใช้จนหมดที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น สาเหตุอาจเกิดขึ้นจากปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ลดลงทำให้ปริมาณการกักเก็บออกซิเจนลดลง (Zengzan และคณะ, 2006) ดังนั้น การเติมโคบอลต์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยา

คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ และสามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ร้อยละ 100 และการลดลงของร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น อาจเกิดจากการแข่งขันกันของระหว่างปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน ซึ่งที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันสามารถเกิดได้ดีกว่า (Park และคณะ, 2005)

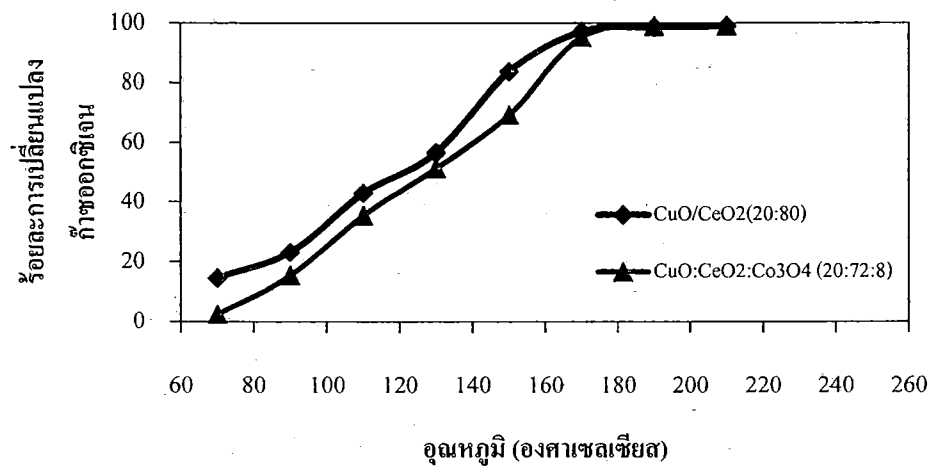
เมื่อเปรียบเทียบผลการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ซีเรียม และโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ซีเรียมที่มีโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงดังรูปที่

4.9

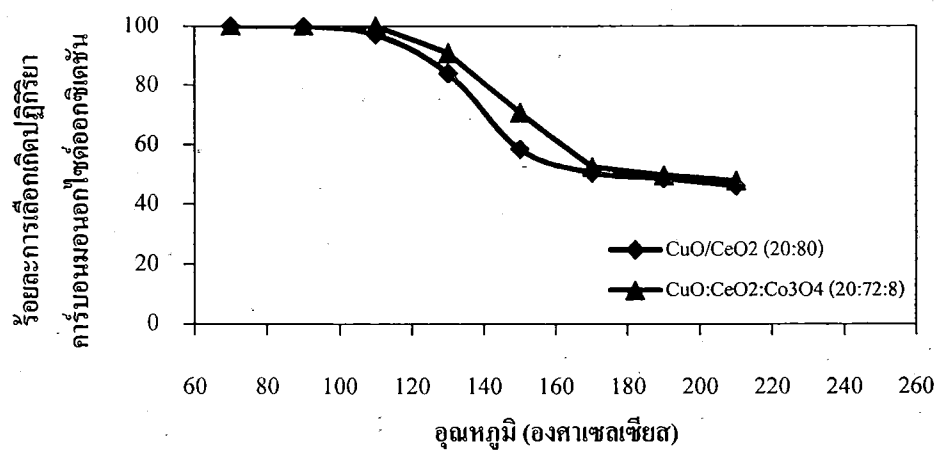




ก



ข



ค

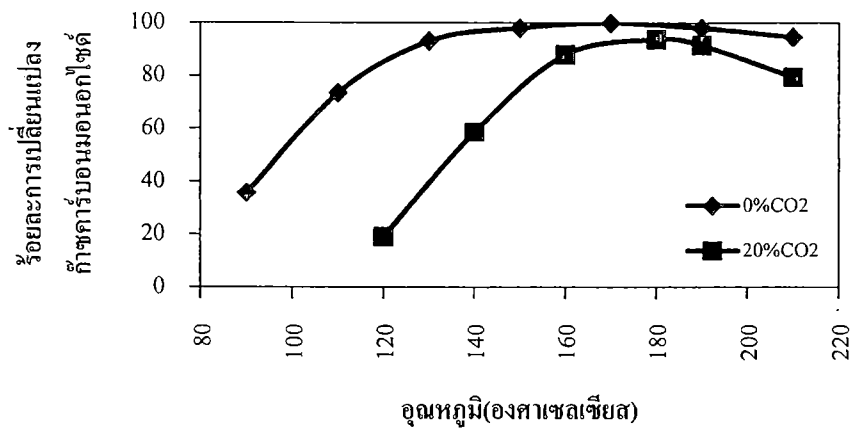
รูปที่ 4.9 ผลกระทบของโคบอลต์ออกไซด์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะไฮโดรเจนมากเกินพอ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูปที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบผลการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียม กับโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ซีเรียมที่มีโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก โดยรูป 4.9 ก. แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ รูป 4.9 ข. แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและรูป 4.9 ค. แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์ให้ค่าสูงกว่าประมาณร้อยละ 10 เมื่ออุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาเป็น 150 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากัน และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นร้อยละ 100.0 แสดงว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกกำจัดไปหมด ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์ยังคงมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในสายป้อนประมาณ 190 ล้านส่วน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ขณะเดียวกันเมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 ข. พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส ก๊าซออกซิเจนถูกใช้หมดเช่นกัน ดังนั้นการลดลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันนั่นเอง

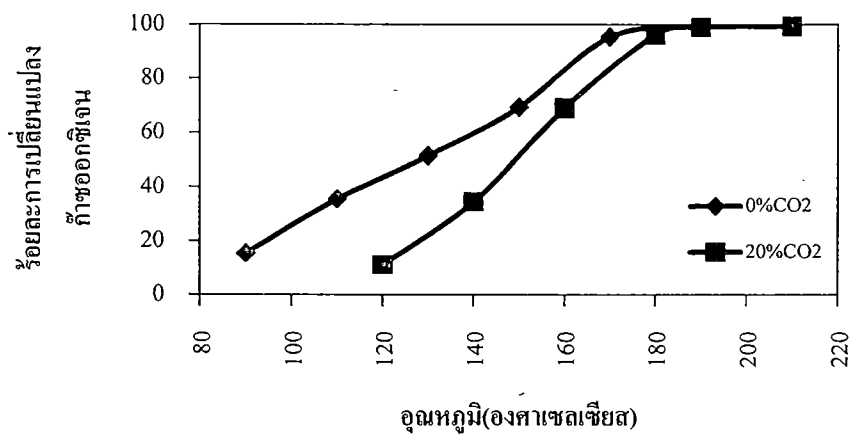
นอกจากนั้นแล้ว รูปที่ 4.9 ข. ยังแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 170 องศาเซลเซียส จะมีการใช้ก๊าซออกซิเจนได้รวดเร็วกว่าตัวเร่งที่มีโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นถึงการกักเก็บออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ว่ามีการกักเก็บออกซิเจนได้ดีกว่า การใช้ ออกซิเจนจึงเกิดได้ดีกว่า (Zou และคณะ, 2006) เมื่อนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนไปคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ( $S_{CO}$ ) จึงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ให้ค่า  $S_{CO}$  สูงกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์กักเก็บออกซิเจนได้ดีกว่า ดังนั้นปริมาณออกซิเจนบนพื้นผิวก็มันต์สูง โอกาสที่ทั้งโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์และโมเลกุลไฮโดรเจนจะเข้าทำปฏิกิริยาเป็นไปได้มาก ดังนั้นค่า  $S_{CO}$  จึงมีค่าต่ำกว่า ดังที่สังเกตจากรูป 4.9 ค. นั่นเอง

#### 4.3.2 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

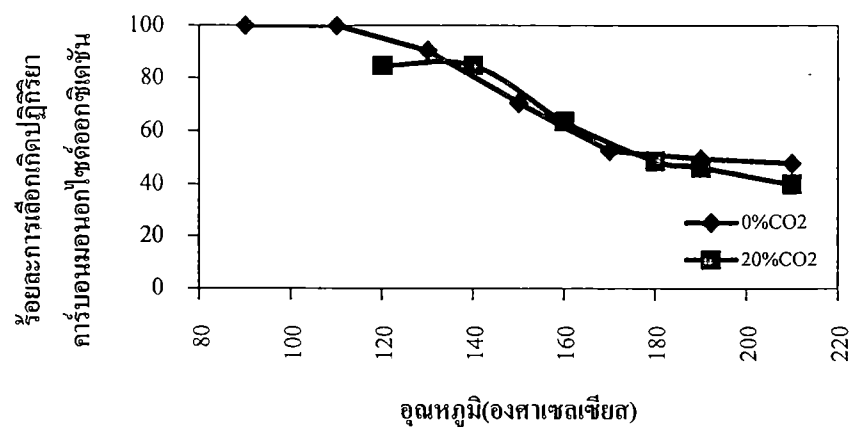
ในส่วนนี้เป็นการทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆ นำมาทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ตั้งนั้นก๊าซผสมในสายป้อนประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตรและก๊าซฮีเลียมร้อยละ 28 โดยปริมาตร โดยปกติแล้วสายป้อนที่ออกจากหน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟ จะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณร้อยละ 15-20 โดยปริมาตร ดังนั้นการศึกษาผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นข้อมูลสำคัญที่จะนำไปสู่การตัดสินใจในสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบจริง โดยการทดลองนี้สามารถแบ่งหัวข้อในการศึกษาได้เป็น 2 หัวข้อใหญ่ๆได้แก่ผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และผลของโคบอลต์ออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน โดยผลการทดลองผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.10



ก



ข



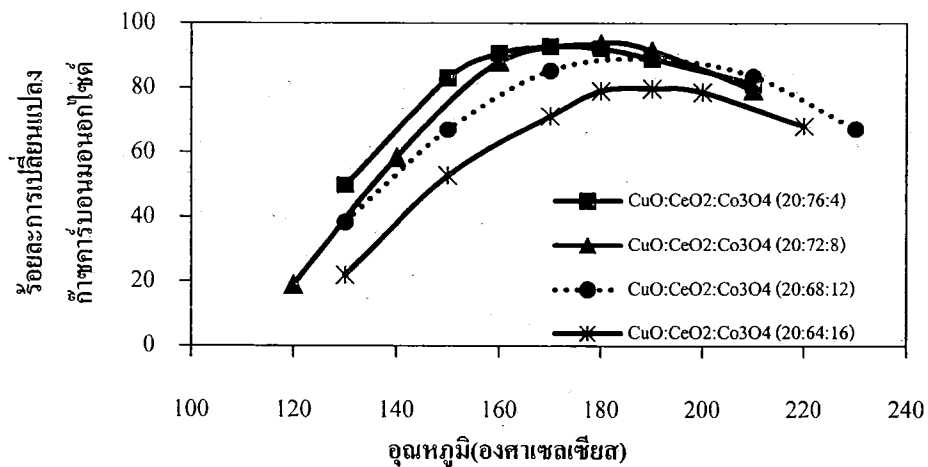
ค

รูปที่ 4.10 ผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์ ออกไซด์ ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

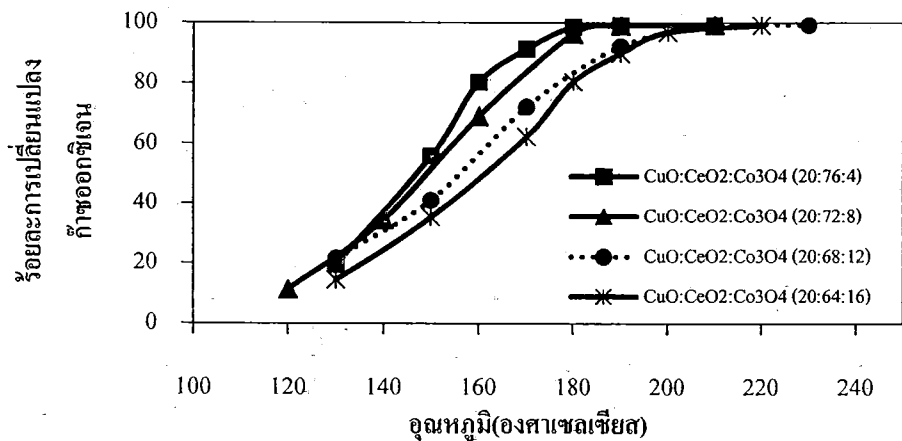
รูปที่ 4.10 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันโดยรูปที่ 4.10 ก. พบว่าทั้งสองกรณีคือกรณีที่ในสายป้อนมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และในสายป้อนไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ มีแนวโน้มในทิศทางเดียวกัน คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น ถ้ายังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดเป็นร้อยละ 100.0 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสในสภาวะที่ไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน และมีค่าเป็นร้อยละ 93.8 ที่ 180 องศาเซลเซียสในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน ทั้งนี้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน จะมีค่าต่ำกว่ากรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่ไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนเสมอ เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงออกซิเจน ดังรูป 4.9 ข. พบว่า การมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนทำให้การใช้ก๊าซออกซิเจนช้าลงในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 180 องศาเซลเซียส ทั้งสองกรณีมีอัตราการหายไปของก๊าซออกซิเจนเท่ากันโดยสาเหตุที่ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลง อาจเกิดจากการดูดซับของโมเลกุลก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนจุดกัมมันต์ทำให้สูญเสียพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Park และคณะ, 2004) และเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการคายซับ จึงส่งผลให้การใช้ก๊าซออกซิเจนสูงและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้โดยไม่อยู่ในช่วงการควบคุมด้วยการดูดซับ(Adsorption Control) นอกจากนี้การลดลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ยังอาจเกิดจากอีกสาเหตุหนึ่งคือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มเข้าไปในสายป้อนเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับ ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ) ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ (Park และคณะ, 2004) ซึ่งเราได้ทำการทดสอบปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์อัตราส่วนร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับได้ โดยเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น 19.9 ล้านส่วน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 190 องศาเซลเซียส มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น 45.2 ล้านส่วน โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีขึ้น ขณะที่อุณหภูมิต่ำกว่า 170 องศาเซลเซียสไม่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น และจากสาเหตุดังกล่าวข้างต้นยังส่งผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ (พิจารณารูปที่ 4.10 ค.) คือค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ที่อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียสจะมีค่าต่ำกว่าร้อยละ 50 และกรณีที่ในสายป้อนมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

จะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่ากรณีที่มีในสายป้อนไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

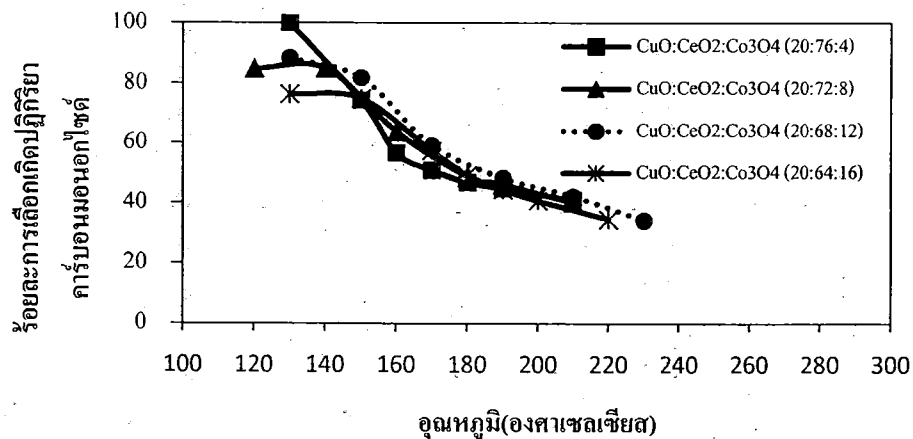
ดังนั้นจะเห็นว่ากรณีที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเกิดช้าลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำกว่า 170 องศาเซลเซียส สาเหตุเนื่องมาจากการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (Bowker และคณะ, 1980) ขณะที่เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส การลดของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ อาจเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกไซด์รีดิวซ์แบบย้อนกลับนั่นเอง (Luengnaruemitchai และคณะ, 2003) จากนั้นได้ทำการทดลองศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆกับสถานะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน ผลการทดลองแสดงดัง รูปที่ 4.11



ก



ข



ค

รูปที่ 4.11 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสถานะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนต่างๆของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูป 4.11 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันโดยรูป 4.11 ก. พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อยังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์จะลดลง โดยที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์มีค่าสูงสุดคือ ร้อยละ 92.9 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 93.8 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 89.0 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 79.8 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์สูงที่สุด แต่เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในทุกสัดส่วนมีค่าลดลงที่ทุกอุณหภูมิในการศึกษา เนื่องมาจากสาเหตุหลักสองสาเหตุดังกล่าวข้างต้นคือ การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา(Park และคณะ, 2004) และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับ(Park และคณะ, 2004) โดยจากการทดสอบปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์ต่างกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์มากจะเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์ คือที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 170 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์ คือที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 170 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโคบอลต์ออกไซด์ จะไม่มีก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น 19.9 ล้านส่วน และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น 114.2 ล้านส่วน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก็จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงสรุปได้ว่าปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับ คือเมื่อปริมาณโคบอลต์ออกไซด์เพิ่มขึ้นสามารถเร่งปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟแบบย้อนกลับได้ดีขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จึงต่ำลง

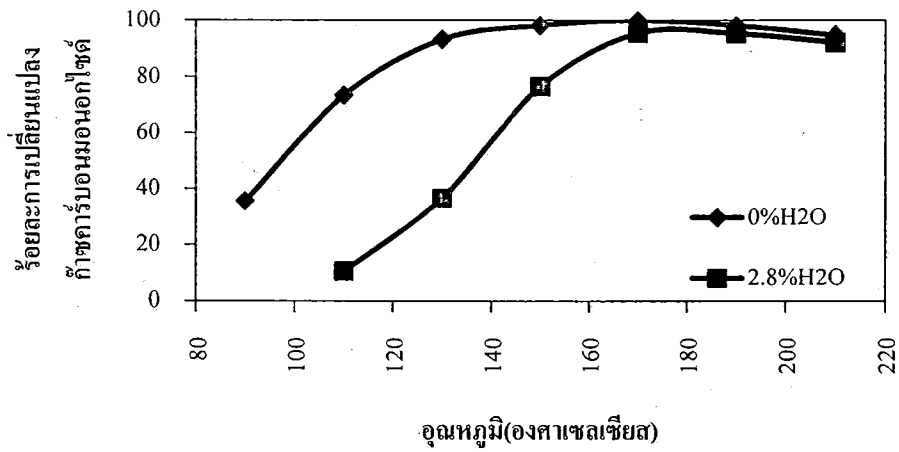
เมื่อพิจารณาค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนพบว่า ปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนของทุกสัดส่วนเกิดขึ้นอย่างช้าๆที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส แล้วเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 180 องศาเซลเซียส แสดงดังรูป 4.11 ข. จากนั้นนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มาคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 4.11 ค. ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกันทุกสัดส่วนคือจะมีค่าสูงที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละ



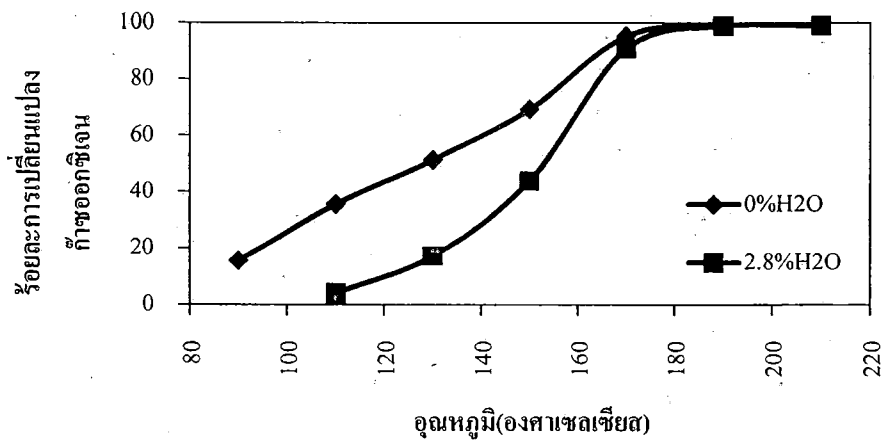
การเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลง และตัวเร่งปฏิกิริยาทุกอัตราส่วนมีคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันน้อยกว่ากรณีที่ไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน สามารถกล่าวได้ว่าการมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนให้คาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง และให้คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงด้วย โดยสาเหตุเกิดขึ้นจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า 170 องศาเซลเซียส และการเกิดปฏิกิริยาแวนเดอร์แวกส์แบบย้อนกลับที่อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส

#### 4.3.3 ผลกระทบของน้ำในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

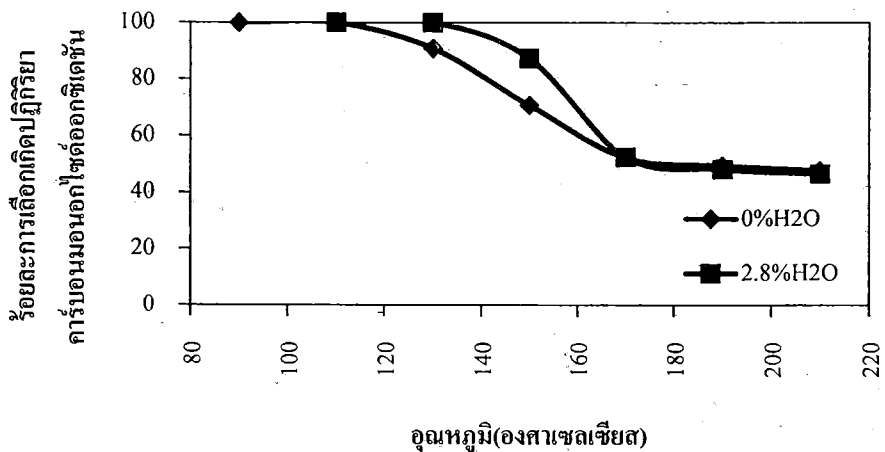
ในส่วนนี้เป็นการทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ที่มีอัตราส่วนต่างๆ นำมาทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ภายใต้สภาวะที่มีน้ำผสมในสายป้อน ดังนั้นก๊าซผสมประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 2.8 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 45.2 โดยปริมาตร ซึ่งโดยปกติแล้วสายป้อนที่ออกจากหน่วยแวนเดอร์แวกส์จะมีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณร้อยละ 10-20 โดยปริมาตร ดังนั้นการศึกษาผลกระทบของน้ำจึงถือว่าเป็นข้อมูลสำคัญที่จะนำไปสู่การตัดสินใจในสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบจริง โดยการทดลองนี้สามารถแบ่งหัวข้อในการศึกษาได้เป็น 2 หัวข้อใหญ่ ได้แก่ ผลกระทบที่เกิดจากน้ำต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และผลของโคบอลต์ในการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน โดยผลกระทบของน้ำต่อการเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.12



ก



ข

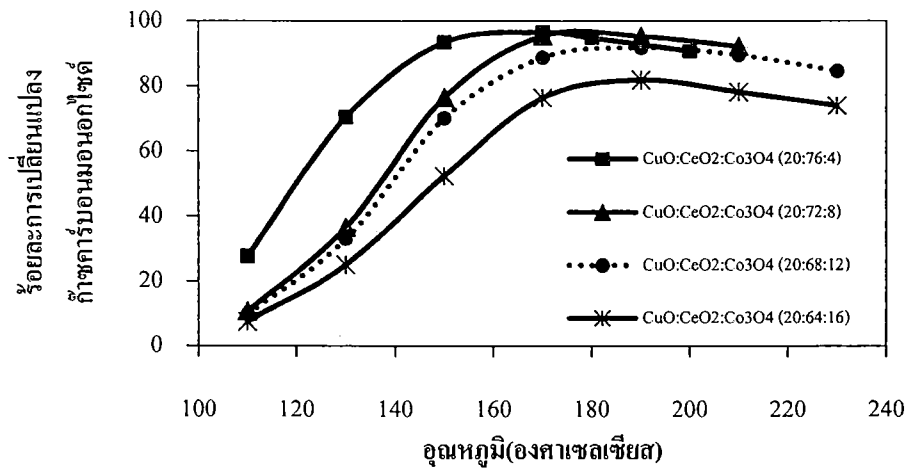


ค

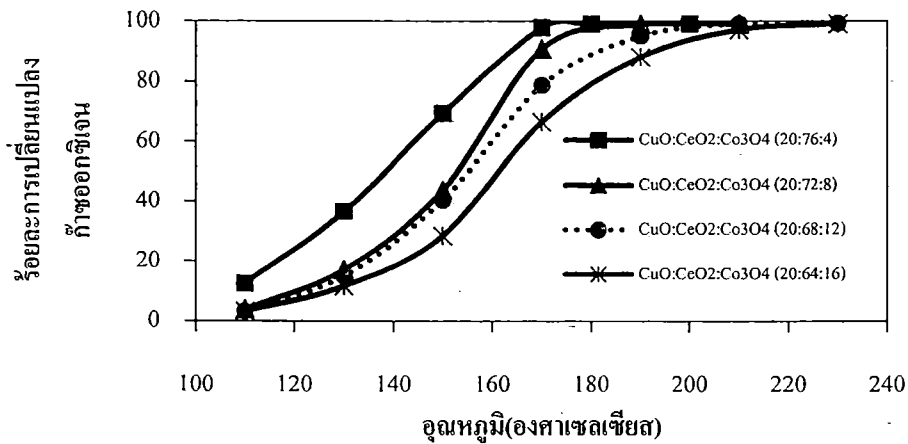
รูปที่ 4.12 ผลกระทบที่เกิดจากน้ำต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:72:8 โดย

น้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชัน

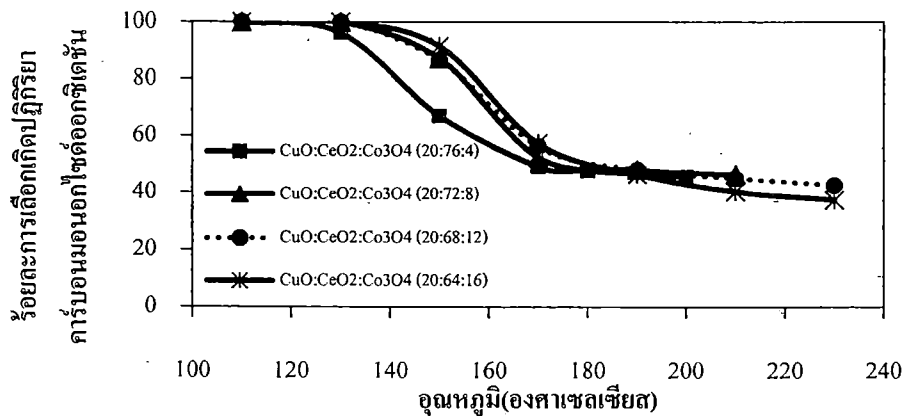
รูปที่ 4.12 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยรูป 4.12 ก. พบว่าทั้งสองกรณีคือกรณีที่ในสายป้อนมีน้ำและในสายป้อนไม่มีน้ำ มีแนวโน้มในทิศทางเดียวกันกล่าวคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น ถ้ายังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์จะลดลง โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ในสภาวะที่สายป้อนไม่มีน้ำเป็นร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และในสภาวะที่สายป้อนมีน้ำเป็นร้อยละ 95.5 ที่ 170 องศาเซลเซียส ทั้งนี้จะเห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในกรณีที่มีน้ำในสายป้อนมีค่าต่ำกว่ากรณีที่ไม่มีน้ำในสายป้อนเสมอ และปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนของทั้งสองกรณีจะเข้าในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 170 องศาเซลเซียสโดยที่กรณีที่ไม่มีน้ำในสายป้อนใช้ออกซิเจนมากกว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 170 องศาเซลเซียสปริมาณการใช้ออกซิเจนของทั้งสองกรณีมีค่าใกล้เคียงกันแสดงดังรูป 4.12 ข. สาเหตุของการลดลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อาจเกิดจากโมเลกุลของน้ำไปขัดขวางการดูดซับของโมเลกุลก๊าซอื่น จึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงและนำไปสู่การลดลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Zou และคณะ, 2006) ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันดังรูป 4.12 ค. พบว่าค่าร้อยละของทั้งสองกรณีจะมีค่าต่างกันประมาณร้อยละ 20 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นเป็น 170 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเลือกเกิดทั้งสองกรณีมีค่าเท่ากัน ทั้งนี้อาจมีสาเหตุจากน้ำเกิดการคายซับออกไปจากรูพรุนที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ได้ศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆกับสภาวะที่มีน้ำในสายป้อน ผลการทดลองแสดงดังรูป รูปที่ 4.13



ก



ข



ค

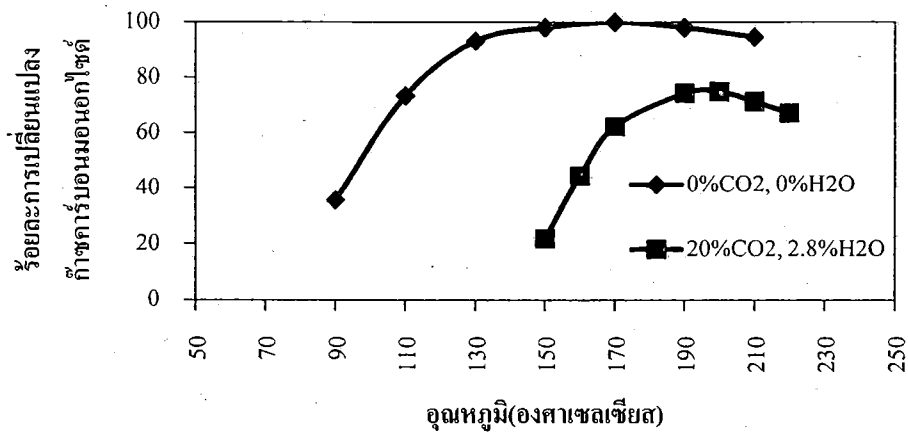
รูปที่ 4.13 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ต่างๆ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูป 4.13 มีลักษณะคล้ายรูป 4.12 คือแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนและร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยรูป 4.13 ก. พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อยังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง โดยที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 96.5 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 95.5 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 91.7 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 12 โดยน้ำหนักและร้อยละ 81.9 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสม มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ อาจเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งแต่ละอัตราส่วน คือเมื่อปริมาณโคบอลต์ออกไซด์มากขึ้นพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยลง(ตารางที่ 4.1) ทำให้พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาหลังจากน้ำเกิดการคายซบออกไปลดลง

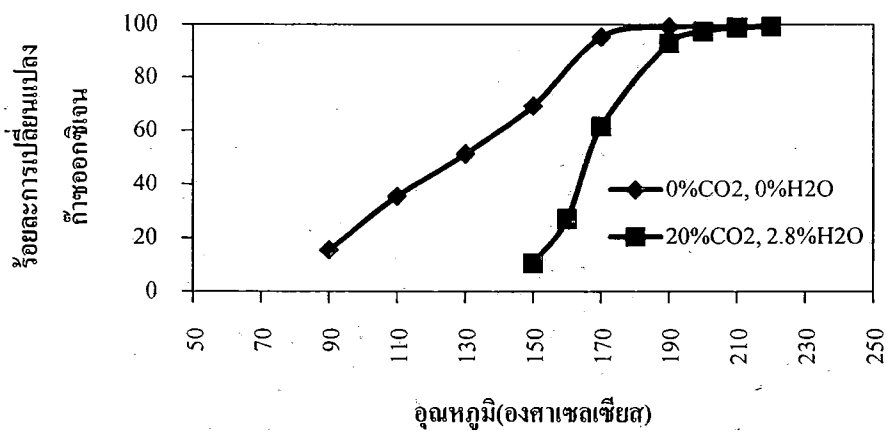
เมื่อพิจารณาค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนพบว่า ปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา แสดงดังรูป 4.13 ข. ปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม มีผลต่อการใช้ก๊าซออกซิเจน คือที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยน้ำหนักมีการใช้ก๊าซออกซิเจนสูงสุด ตามด้วย ร้อยละ 8, ร้อยละ 12 และร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากนั้นนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มาคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 4.13 ค. ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะสูงที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลง ต่ำกว่าร้อยละ 50.0 จากผลการทดลองจะพบว่า การเติมน้ำในสายป้อน ส่งผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาให้ความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันต่ำลง โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนน้อยกว่ากรณีที่ไม่เติมน้ำในสายป้อน เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิเดียวกัน

#### 4.3.4 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

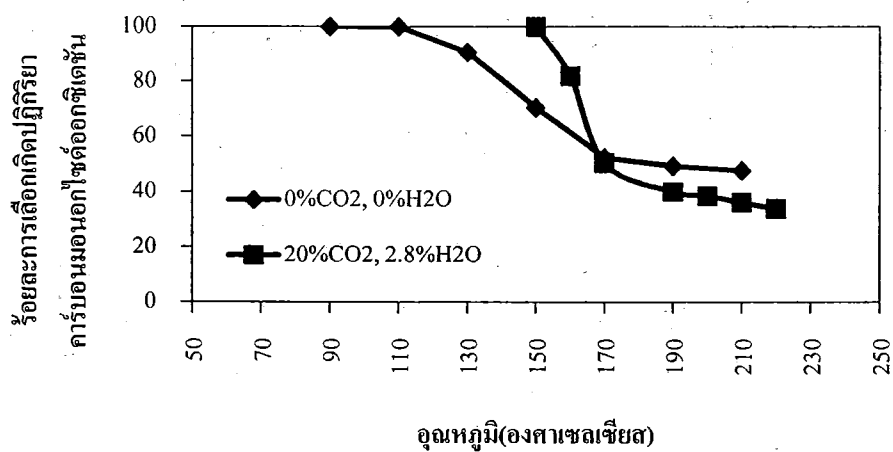
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่อัตราส่วนต่างๆ ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อน ดังนั้นประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 2.8 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 25.2 โดยปริมาตร ซึ่งโดยปกติแล้วสายป้อนที่ออกจากหน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟ จะมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณร้อยละ 15-20 โดยปริมาตร และน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณร้อยละ 10-20 โดยปริมาตร ดังนั้นการศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำจึงถือว่าเป็นข้อมูลสำคัญที่จะนำไปสู่การตัดสินใจในสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบจริง โดยแบ่งหัวข้อในการศึกษาเป็น 2 หัวข้อใหญ่ๆ ได้แก่ ผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และผลของโคบอลต์ออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.14



ก



ข

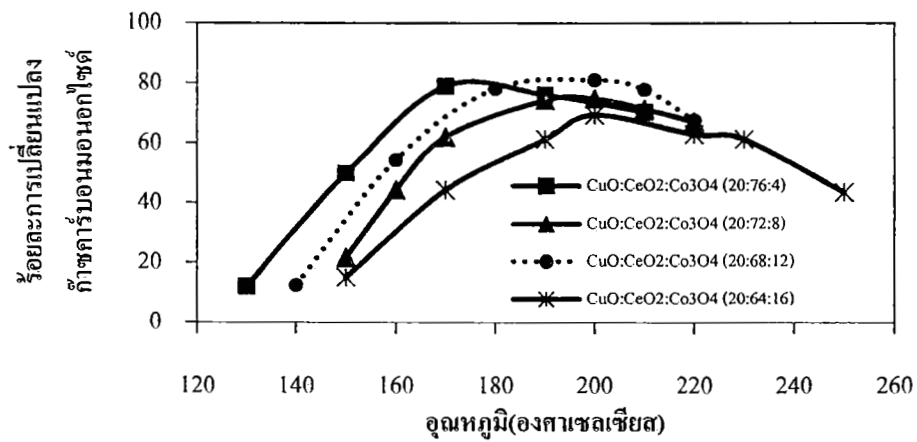


ค

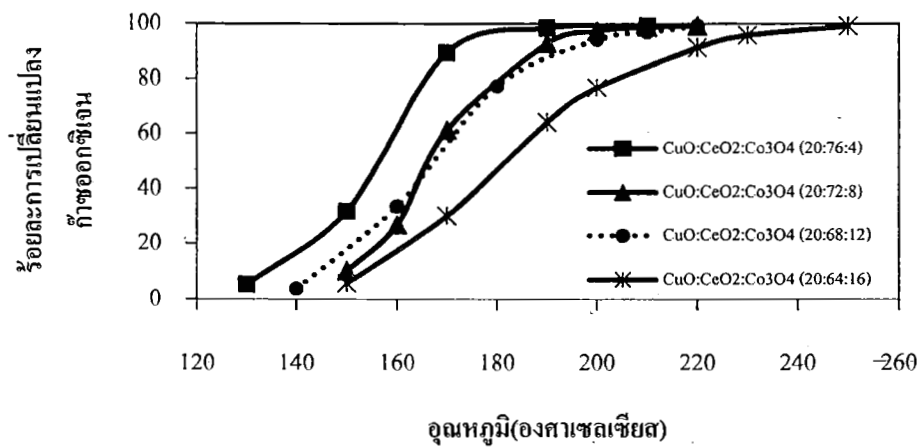
รูปที่ 4.14 ผลกระทบที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยา  
คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ โคบอลต์  
ออกไซด์ ร้อยละ 20:72:8 โดยน้ำหนัก (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการ  
เปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูปที่ 4.14 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ โดยรูป 4.14 ก. แสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของทั้งกรณีที่มีและไม่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำในสายป้อน มีแนวโน้มในทิศทางเดียวกันคือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น และถ้ายังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของทั้งสองกรณีมีค่าแตกต่างกันมากกว่าร้อยละ 30 โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดคือร้อยละ 75.0 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อน ส่วนกรณีที่ไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดคือร้อยละ 100.0 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนของทั้งกรณีที่มีและไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อนเข้าและต่างกันมากในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 190 องศาเซลเซียส แสดงดังรูป 4.9 ข. แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 190 องศาเซลเซียสทั้งสองกรณีมีค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนเท่ากัน โดยสาเหตุเกิดจากโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเข้าปกคลุมพื้นที่ในการเร่งปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเกิดการคายซับ ทำให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าทำปฏิกิริยาได้ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จึงสูงขึ้น กล่าวคือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่มีในสายป้อนจะส่งผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ (Butch และคณะ, 1994 ; Gulari และคณะ, 1999) นอกจากนี้มีอีกหนึ่งสาเหตุคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟแบบย้อนกลับ ซึ่งส่งผลกระทบต่อค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะเร่งปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟแบบย้อนกลับที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ได้ศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆกับสถานะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อน ผลการทดลองแสดงดังรูป รูปที่ 4.15

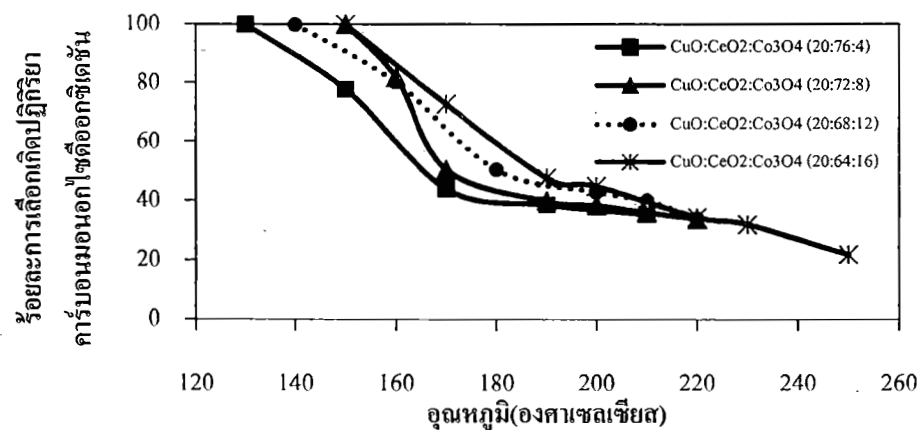




ก



ข



ค

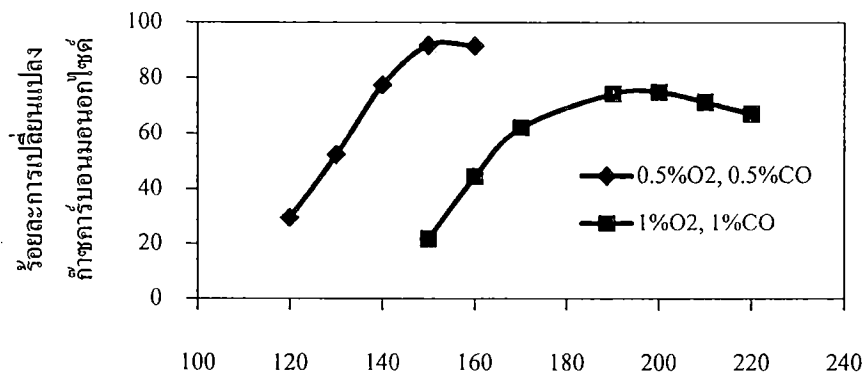
รูปที่ 4.15 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูปที่ 4.15 มีความคล้ายคลึงกับรูปที่ 4.14 คือ แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยที่รูปที่ 4.15 ก. พบว่า แนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และจะลดลงเมื่อถึงอุณหภูมิจุดๆหนึ่ง ซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดคือร้อยละ 79.1 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 75.0 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 81.3 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก และ ร้อยละ 69.4 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละของโคบอลต์ออกไซด์เป็นร้อยละ 16.0 โดยน้ำหนัก เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนพบว่าปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จะเห็นว่าปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีความสัมพันธ์กับปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสม คือ ปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมมีปริมาณมาก ส่งผลกระทบให้ปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนเข้า และร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อย จากนั้นนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มาคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 4.15 ค. ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะสูงที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลง

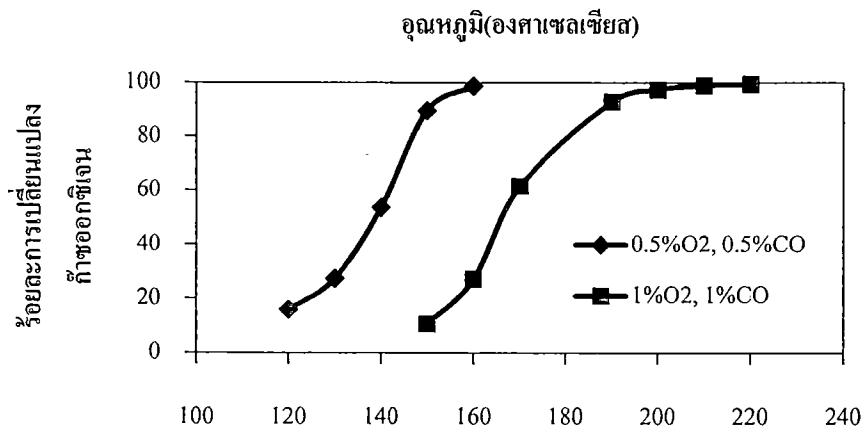
จะเห็นว่า การเติมโคบอลต์ออกไซด์ลงในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียม ส่งผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ โดยปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่ไม่มีน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสน้ำที่ดี อย่างไรก็ตามการเติมโคบอลต์ออกไซด์ในปริมาณมากส่งผลลบในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสมคอปเปอร์ซีเรียมในปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันคือ ลดการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นั่นเอง

#### 4.3.5 ผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา

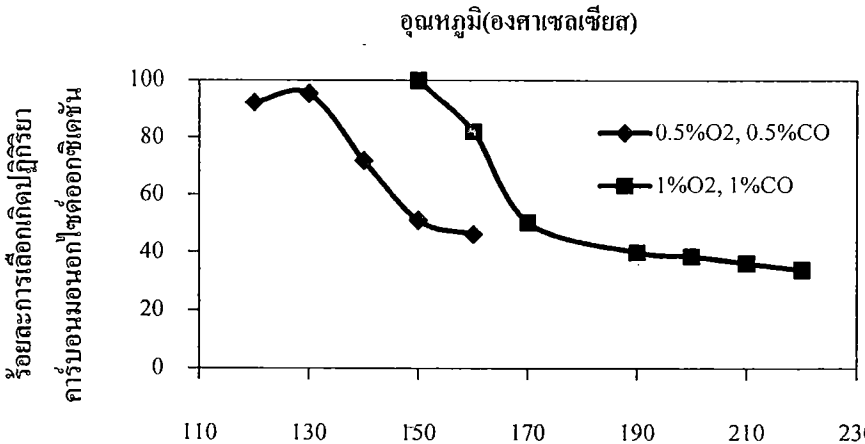
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่มีโคบอลต์ออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักเป็นองค์ประกอบถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ภายใต้สภาวะการลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อน ดังนั้นก๊าซผสมที่ใช้ในการทดสอบประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 2.8 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 26.2 โดยปริมาตร และเปรียบเทียบผลการทดลองกับก๊าซผสมที่ประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 2.8 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 25.2 โดยปริมาตร ศึกษาผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.16



ก



ข



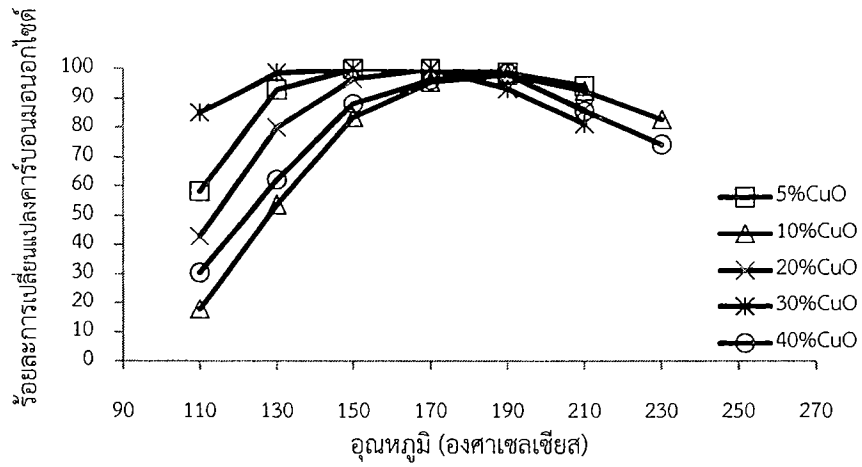
ค

รูปที่ 4.16 ผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนต่อการเร่งปฏิกิริยา (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชั่น

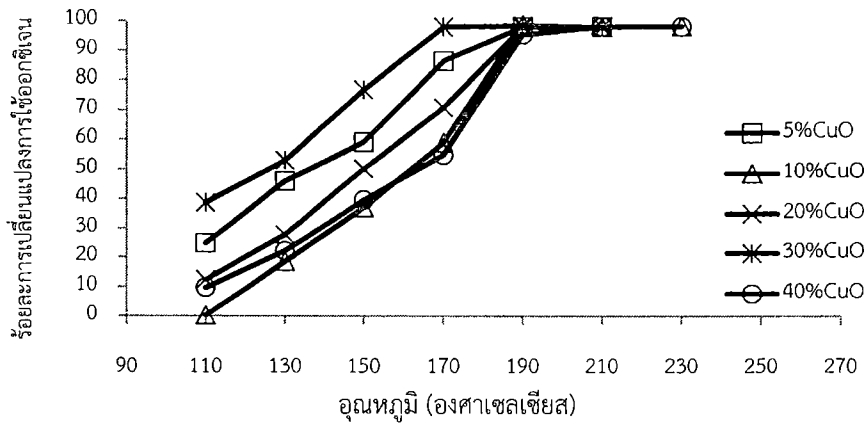
รูปที่ 4.16 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยรูปที่ 4.16 ก. พบว่า ทั้งสองกรณีคือ กรณีแรกภายใต้สภาวะก๊าซผสมประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจน ร้อยละ 0.5 โดยปริมาตรและกรณีที่สองภายใต้ก๊าซผสมประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดย ปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร มีแนวโน้มเหมือนกันคือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และถ้ายังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดเป็นร้อยละ 91.9 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสของกรณีแรก และเป็นร้อย ละ 75.0 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสของกรณีที่สอง ซึ่งเมื่อพิจารณาการใช้ก๊าซออกซิเจนทั้งสองกรณีจาก รูป 4.16 ข. จะเห็นว่าค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยกรณีแรกค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ก๊าซออกซิเจนสูงสุดที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ส่วนกรณีที่สองค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน สูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เมื่อนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซ ออกซิเจนมาคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันดังแสดงในรูปที่ 4.16 ค. พบว่าในทั้งสองกรณีสามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีกว่าช่วงอุณหภูมิต่ำ และ ความสามารถจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ซึ่งสาเหตุที่กรณีแรกสามารถเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่ากรณีที่สอง เนื่องจากปริมาณของก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนที่ลดลงเป็นอัตราส่วน 1:1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่สามารถเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุด (Luengnarumitchai และคณะ, 2004) และปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเข้าทำ ปฏิกิริยากับออกซิเจนได้อย่างรวดเร็วเป็นไปตามรูปที่ 4.16 ค. นั่นเอง

จากการทดลองนี้ทำให้ทราบว่าความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน ทำให้ได้ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดมีค่ามากขึ้นคือ จากร้อยละ 75.0 เป็นร้อยละ 91.9 แสดงให้เห็นว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียสขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน แต่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจน (ถึงแม้ก๊าซไฮโดรเจนจะ มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น) แสดงว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส พื้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกดูดซับด้วยโมเลกุล คาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเจน โดยอาจจะมีการปกคลุมด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และก๊าซไฮโดรเจน บ้าง (Liang และคณะ, 2009) และนำไปสู่การเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี

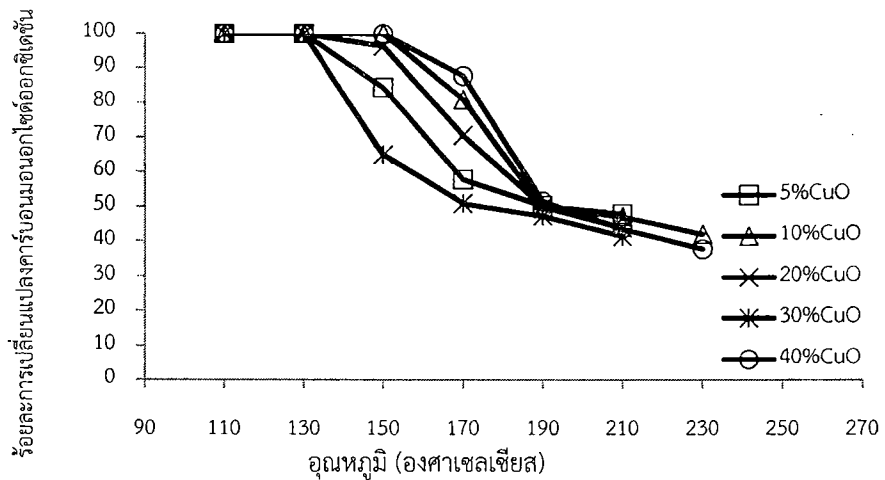
ทั้งนี้จากงานวิจัยของ Cortés และคณะ (2008) ศึกษาปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียม และการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่า ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์มีผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะมีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก ดังนั้นถึงแม้ว่าจะได้ปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ที่เหมาะสมแล้ว การศึกษาปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์จึงเป็นเรื่องสำคัญที่ควรดำเนินการศึกษา ทั้งนี้กำหนดให้สัดส่วนระหว่างซีเรียม และโคบอลต์คงที่ที่ร้อยละ 95 ต่อ 5 ปริมาณคอปเปอร์ที่ศึกษาได้แก่ ร้อยละ 5, ร้อยละ 10, ร้อยละ 20, ร้อยละ 30 และร้อยละ 40 โดยนำหน้าผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.17 โดยสภาวะในการทดสอบจะเป็นเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.3.1



ก



ข



ค

รูปที่ 4.17 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆ โดยที่ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ คงที่ที่

ร้อยละ 95 ต่อ 5 (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชัน

ลักษณะของรูปที่ 4.17 เป็นการแสดงผลการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ โดยรูป 4.17 ก. แสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อยังคงเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุดๆหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์จะลดลง โดยที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์มีค่าสูงสุดเป็นร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก, ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อพิจารณา รูป 4.17 ข. แสดงการใช้ก๊าซออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา จะเห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนมีค่าสูงขึ้นและในที่สุดเข้าสู่ร้อยละ 100 โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะให้ค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนในปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอื่น และใช้ก๊าซออกซิเจนทั้งหมดที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ จะใช้ก๊าซออกซิเจนทั้งหมดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 5, ร้อยละ 10 และร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

จากนั้นนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์มาคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 4.17 ค. ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่ามากอุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลง ซึ่งการปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าที่ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนนอกไซด์ออกซิเดชันสูงสุด คือร้อยละ 85 โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สาเหตุอาจเกิดขึ้นจากปริมาณคอปเปอร์ ซีเรียม และโคบอลต์ที่เหมาะสม ทำให้โลหะออกไซด์ทุกตัวมีการกระจายตัวเป็นอย่างดี ส่งผลกระทบให้ปริมาณการกักเก็บออกซิเจนดีขึ้น (Zengzan และคณะ, 2006 ) เมื่อ



เนื่องจากคาร์บอนมีการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ค่าลดลง แต่ปริมาณการใช้ออกซิเจนยังคงเพิ่มขึ้น นั้นหมายถึงมีการแข่งขันกันของระหว่างปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและปฏิกิริยาไฮโดรเจน ออกซิเดชัน ซึ่งที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันสามารถเกิดได้ดีกว่า (Park และคณะ, 2005) โดย ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงผลการทดลองในลักษณะเดียวกัน

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงสรุปผลการดำเนินงาน และแนวทางการดำเนินงานวิจัยในปีที่ 2 จากการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียออกไซด์ โดยใช้โคบอลต์ออกไซด์เป็นสารโปรโมทร่วม ในอัตราส่วนต่างๆ โดยทำการศึกษา 2 ส่วนใหญ่ๆ ได้แก่ ส่วนของคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ และส่วนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ศึกษาปริมาณและผลกระทบของโคบอลต์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ต่อคุณสมบัติเฉพาะ ความไวในการเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย ความไวในการเร่งปฏิกิริยาเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ การเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลกระทบของน้ำต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อน ซึ่งรายละเอียดแสดงดังต่อไปนี้

#### 5.1 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียออกไซด์ ที่เติมโคบอลต์ออกไซด์เป็นสารโปรโมทร่วมในอัตราส่วนโดยน้ำหนักร้อยละ 20:76:4 และร้อยละ 20:72:8 ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น
2. ปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ออกไซด์ และซีเรียออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์มากขึ้น จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

#### 5.2 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

1. ปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น

2. สารประกอบโลหะออกไซด์ผสมมีรูปแบบโครงสร้างผลึกดังนี้ คอปเปอร์ออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic

#### 5.3 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักร้อยละ 20:74:8 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่มีอัตราส่วนร้อยละ 20:80
2. ปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลง

#### 5.4 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

1. ปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ในเทอมของสัดส่วนโดยน้ำหนัก พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ ร้อยละ 20:72:8 มีค่าคอนเวอร์ชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงกว่าอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20:80
2. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนส่งผลกระทบต่อทางเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน คือค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิเดียวกันกับกรณีที่ไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน
3. น้ำในสายป้อนส่งผลกระทบต่อทางเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน คือทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิเดียวกันกับกรณีที่ไม่มีน้ำในสายป้อน
4. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำส่งผลกระทบต่อทางเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน คือค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยา

คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิเดียวกันกับกรณีที่ไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อน

5. ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อน ส่งผลต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยการลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนในสายป้อนส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดมีค่ามากขึ้น

6. ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ทำให้สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ และได้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่สูงมากถึงร้อยละ 85 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส

โดยสรุปการเติมโคบอลต์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียม ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นเหมาะที่จะใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนอยู่ในก๊าซไฮโดรเจน เพื่อนำก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนเมมเบรนต่อไป

## บรรณานุกรม

- จตุพร วิทยาคูณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์: โรงพิมพ์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- แม่น อมรสิทธิ์. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ : โรงพิมพ์ ชวนพิมพ์, 2539.
- สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง : โรงพิมพ์ ท้อป, 2546.
- เบญจมาศ สาเจริญ และศิริพร แคนศรี. ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะผสมออกไซด์ระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ และซีเรียออกไซด์ สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์. คณะ วิศวกรรมศาสตร์(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา, 2550.
- เบญญาทิพย์ ชูนวน และมณฑาทิพย์ กิมเขื่อน. การศึกษาผลกระทบของสารโปรโมทในโลหะออกไซด์ผสม สำหรับการทำให้ไตรเจนให้บริสุทธิ์. คณะวิศวกรรมศาสตร์(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา, 2551.
- वलการ อมรพินิจกิจ และอุไรวรรณ เกตุวัตถา. ผลกระทบการเติมอลูมินาในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์และ ซีเรียต่อความสามารถเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์. คณะ วิศวกรรมศาสตร์(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา, 2552.
- Avgouropoulos, G., T. Ioanides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, and H.K. Matralis. 2002. A comparative study of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. *Catalysis Today* 75: 157-167.
- Avgouropoulos, G., T. Ioannides, and H. Matralis. 2005. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO. *Applied Catalysis B: Environmental* 56: 87-93.
- Bielun, Z.L., M.M. Bettahar, S. Monteverdi, D. Moszynski, and U. Narkiewicz. 2010. Effect of Cobalt on the Activity of CuO/CeO<sub>2</sub> Catalyst for the Selective Oxidation of CO. *Catal Lett* 134: 196-203.
- Bowker, M., M.A. Barteau, and R.J. Madix. 1980. Oxygen induced adsorption and reaction of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> on single crystal Ag (110). *Surface Science* 92: 528-548.

- Butch, R., F.J. Urbano, and P.K. Loader. 1995. Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity. *Applied Catalysis A: General* 123: 173-184.
- Cetin, A., R. Kibar, M. Ayvacikli, N. Can, Ch. Buchal, P.D. Townsend, A.L. Stepanov, T. Karali, and S. Selvi. 2006. Optical properties of Cu implanted ZnO. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 249: 474-477.
- Chung, L.C., and C.T. Yeh. 2008. Synthesis of highly active CuO-CeO<sub>2</sub> nanocomposites for preferential oxidation of carbon monoxide at low temperatures. *Catalysis Communications* 9: 670-674.
- Cortés, A.G., Márquez, Y., Alatorre, J.A., Diaz, G. 2008. Selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over high-surface area CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* 133-135: 743-749.
- Godinho, M.J., R.F. Gonçalves, L.P. S Santos, J.A. Varela, E. Longo, and E.R. Leite. 2007. Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9-δ</sub> powder. *Materials Letters* 61: 1904-1907.
- Gulari, E., C. Guldur, S. Srivannavit, and S. Osuwan. 1999. Co oxidation by silver cobalt composite oxide. *Applied Catalysis A: General* 182:147-163.
- Kang, M., M.W. Song, and C.H. Lee. 2003. Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> composite catalysts. *Applied Catalysis A: General* 251:143-156.
- Liang, F., H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, and J. Wang. 2009. Effects of CO<sub>2</sub> on the stability of Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for low-temperature CO oxidation. *Catalysis Communications* 10: 737-740.
- Lin, H.K., H.C. Chiu, H.C. Tsai, S.H. Chien, and C.B. Wang. 2003. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide. *Catalysis Letters* 88: 3-4.
- Liotta, L.F., G.D. Carlo, G. Pantaleo, and G. De ganello. 2005. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity. *Catalysis Communications* 6: 329-336.
- Luengnaruemitchai, A., S. Osuwan, and E. Gulari. 2003. Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications* 4: 215-221.

- Luengnaruemitchai, A., S. Osuwana, and E. Gulari. 2004. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> over gold catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 29: 429 – 435.
- Mirzaei, A.A., R. Habibpour, M. Faizi, and E. Kashi. 2006. Characterization of iron-cobalt oxide catalysts: Effect of different supports and promoters upon the structure and morphology of precursors and catalysts. *Applied Catalysis A: General* 301: 272–283.
- Park, G.G., T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, and C.S. Kim. 2003. Pore size effect of the DMFC catalyst supported on porous Materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 28: 645 – 650.
- Park, C., and M.A. Keane. 2004. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. *Journal of Catalysis* 221:386–399.
- Park, J.W., J.H. Jeong, W.L. Yoon, C.S. Kim, D.K. Lee, Y.K. Park, Y.W. Rhee. 2005. Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu–Ce catalyst promoted with transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy* 30: 209 – 220.
- Porta, p., S.D. Rossi, G. Ferraris, M.L. Jacono. G. Minelli, and G. Moretti. 1988. Structural Characterization of Malachite-like Coprecipitated Precursors of Binary CuO-ZnO Catalysts. *Journal of catalysts* 109: 367-377.
- Qi, Z., C. He, and A. Kaufman. 2002. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 111: 239–247.
- Radwan, N.R.E., G.A.E. Shobaky, and Y.M. Fahmy. 2004. Cordierite as catalyst support for cobalt and manganese oxides in oxidation–reduction reactions. *Applied Catalysis A: General* 274: 87–99.
- Roh, H.S., H.S. Potdar, K.W. Jun, S.Y. Han, and J.W. Kim. 2004. Low temperature selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over Pt/CeAZrO<sub>2</sub>-catalysts. *Catalysis Letters* 93:3–4.
- Shimokawabe, M., H. Asakawa, and N. Takezawa. 1990. Characterization of Copper/Zirconia Catalysts Prepared by an Impregnation Method. *Applied Catalysis* 59: 45-58.
- Tang, X., B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, and W. Shen. 2004. Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* 93–95: 191–198.

- Varma, H.K., P. Mukundan, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran. 1991. Cerium oxide powder with increased surface area for catalyst support. *Journal of materials science letters* 10: 666-667.
- Zamel, N., and X. Li. 2008. Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer. *International journal of hydrogen energy* 33: 1335 – 1344.
- Zengzan, Z., L. Bing, Z. Aimin, L. Jun, and Z. Yunkun. 2006. Study on Catalysts with Rhodium Loading on Different Cerium- Zirconium Mixed Oxides. *Journal of rare earths* 24: 35.
- Zheng, X., X. Zhang, X. Wang, S. Wang, and S. Wu. 2005. Preparation and characterization of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General* 295: 142–149.
- Zou, H., X. Dong, W. Lin. 2006. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Surface Science* 253: 2893–2898.



ภาคผนวก

ผลงานเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

International Conference on New Technologies of Chemical Engineering (NTCE 2013)

August 16-18, 2013, Beijing, China

International Conference on New Technologies of Chemical Engineering (NTCE2013)

2013 化学工程国际学术研讨

August 16-18, 2013 Beijing, China



Engineering  
Information  
Institute

Home

Committee

Registration Fee

Program

Call for Papers

Venue

## Welcome

Welcome to the Conference on New Technologies of Chemical Engineering (NTCE2013)!

The Conference on New Technologies of Chemical Engineering (NTCE 2013) will be held on August 16-18, 2013 in Beijing, China. This Conference will cover issues on Chemical Engineering. It dedicates to creating a stage for exchanging the latest research results and sharing the advanced research methods.

Beijing has been the heart of China's history for centuries, and there is scarcely a major building of any age in Beijing that does not have at least some national historical significance. The city is renowned for its opulent palaces, temples, and huge stone walls and gates. Its art treasures and universities have long made it a centre of culture and art in China.

We look forward to seeing you in Beijing!

### Publication and Presentation



All the accepted papers will be published by "Advances in Chemical Engineering and Science"(ISSN: 2160-0406) , a peer-reviewed open access journal that has been tracked for impact factors by Thomson Reuters(ISI) and indexed by Academic keys, Google Scholar, etc. For more information, please visit: [www.scirp.org/journal/ACES/](http://www.scirp.org/journal/ACES/)

If you want to present your research results but do NOT wish to publish a paper, you may simply submit an Abstract to our Registration System.

### Being an Open Access Journal

- Researchers around the world have full access to all the published articles
- Widest dissemination of your published work ensuring greater visibility
- Free downloads of the published articles without any subscription fee

### Conference Speakers (as of June 26, 2013)



Prof. Xiaoqing Zhang

CSIRO - Material Science and Engineering, Australia



Dr. Siau H. Ng

Natural Resources Canada - Canmet Energy

### What's New

Workshop8 Conference Program is Available to download Now!

(2013-07-22)

Registration

Countdown

0 days

Template for Manuscripts



### Important Dates

Submission Due:

May 15, 2013 >> June 15, 2013

Acceptance notification:

June 25, 2013

Conference:

August 16-18, 2013

### Contact Us

E-mail: [workshop\\_August@engii.org](mailto:workshop_August@engii.org)

Telephone: +86 15629085792

### Sponsor



Engineering  
Information  
Institute














Scientific  
Research

# Engii Workshop2013 August Series

Welcome:  
Ms Pornthip Aunbamrung

## Submitted Papers

-  Welcome
-  Submit a Paper
-  Submitted Papers List
-  Registration Instructions
-  Registration Information
-  Uploading Finalized Paper
-  Submit Copyright
-  Personal Information
-  Password Modification
-  Home
-  Log Out

ID	10096	Download Paper
Paper Title	Effect of Cu loading to catalytic selective CO oxi...	Submit Paper
Submission Date	2013-05-30	Edit Paper
Paper Status	Uploaded Successfully	Delete Paper
Accepted or Rejected	Accepted ! Congratulations !	Accep. Notif.
Review Result	Review Result	Invitation
		Reviewers Infor

### Note :

- (1) One user name could submit 3 Papers
- (2) How to check whether my paper has been uploaded successfully?  
Please check as follows:  
1 Log in to the submission system with your user name and password;  
2 Click on "Submitted Papers List" in the left navigation bar, and your submitted papers will be shown  
3 Click on "Download Paper": if the paper can be downloaded and opened successfully, your paper has been uploaded successfully; otherwise, your paper is truncated during uploading, please delete the current paper and submit the paper again.
- (3) Please make sure the e-mail address you fill in is available because an e-mail will be sent to you automatically by the website after you sign up a user name, or upload a paper, or modify your password. If you do not receive such e-mails, maybe you have filled in the invalid e-mail addresses, or your mail server has blocked the auto-reply e-mails. Please check and fill in another e-mail address.

# Effect of Cu loading to catalytic selective CO oxidation of $\text{CuO/CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ \*

Aunbamrung P, Wongkaew A.

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi, Thailand  
Email: akkarat@buu.ac.th

Received \*\*\*\*\* 2013

## Abstract

This work studied  $\text{CuO/CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  with wt% Ce:Co ratio 95:5 for selective CO oxidation with effect of wt% Cu loading. The catalysts were prepared by co-precipitation. Characterizations of catalysts were carried out by XRD and BET techniques. The results showed a good dispersion of CuO for 5 wt% Cu loading catalysts and showed high specific surface area of catalyst. For selective CO oxidation, both 5CuO and 30CuO catalysts could remove completely CO in the presence of excess hydrogen at 423 K and 20CuO could eliminate CO completely at 443 K. Moreover, considering the selectivity to CO oxidation, the 5CuO catalyst has shown the highest selectivity of 85% while the 30CuO catalyst obtains the selectivity of 65% at the reaction temperature of 423 K.

**Keywords:** Selective CO oxidation;  $\text{CuO/CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ; Cu loading; Ce:Co ratio; co-precipitation

## 1. Introduction

Proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) has interest with automotive and residential application because of low operating temperature, high power density and rapid start up. Hydrogen is a ideal fuel for PEMFC. In many practical cases hydrogen can be produced by steam reforming, following by water gas shift reaction [1]. The presence of 1vol%CO in hydrogen steam gas poisons to Pt-anode of PEMFC [2]. Among the different methods for removal CO, selective CO oxidation reaction is the preferred methods because this method used oxygen for CO oxidation and high efficiency for remove CO [3]. An efficiency of catalyst for reaction must be active and selective to avoid parallel  $\text{H}_2$  oxidation.

In the recent year, the  $\text{CuO-CeO}_2$  catalyst has been proposed as a promising catalyst due to its low cost and high catalytic performance when compared with gold or platinum catalysts [4,5]. The cobalt-based catalyst has been reported shown good activity, selectivity at low temperature and  $\text{H}_2\text{O}$  resistance [6]. A large number of studies catalyst preparations, the co-precipitation method are the preferred method to high specific surface area of catalyst and high activity for CO oxidation [7].

In this study, The  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts promoted with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  were prepared by co-precipitation with different wt% Cu loading and define wt% Ce:Co ratio 95:5. The characterizations of catalyst were carried out by BET and XRD techniques, in order to correlate catalyst properties to catalytic performance. The performances of catalysts were tested by selective CO oxidation.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalysts preparation

The catalysts  $\text{CuO/CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  with wt%Ce/Co ratio of 95:5 were prepared by co-precipitation. Aqueous solutions of  $\text{Cu(NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Co(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were mixed. Aqueous  $\text{Na}_2\text{O}_3$  0.1 M used as a precipitating agent was added drop-wise until a pH of 9 was attained. The resulting precipitate was aged at room temperature for 2 h, then filtered, washed several times with deionize water and dried at 110 °C overnight. The obtained samples were calcined at 500 °C for 5 h. The prepared catalysts were denoted as XCuO. The X shows the wt% Cu loading

## 2.2. Catalyst characterization

All catalyst powders were characterized for their surface area, average pore diameter and average crystallite sizes. Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) of catalysts was determined with adsorption-desorption isotherms of  $\text{N}_2$  at 77 K using Autosorption-1C from Quantachrome. Prior to  $\text{N}_2$ -physical adsorption measurement, catalysts were degassed under  $\text{N}_2$  gas purged at 473 K for 12 h. The adsorption isotherms were tested at  $10^{-5} < P/P_0 < 1.0$ . Using the nitrogen adsorption isotherm, BET equation was used for calculation of specific surface area using values between 0.05 and 0.30. X-ray diffraction measurement was made using a Bruker AXS model D 8 Discover equipped with a  $\text{Cu K}\alpha$  radiation (40 kV, 40 mA) with a nickel filter. Diffraction intensity was measured in the  $2\theta$  ranges between  $20^\circ$  and  $80^\circ$ , with a step of  $0.02^\circ$  for 8 s per point. The mean crystallite sizes of oxides were determined from the X-ray line broadening measurements, using the Scherrer equation

## 2.3. Catalytic performance

The selective CO oxidation in the  $\text{H}_2$ -rich gasses was carried out in a quartz reactor inserted in a vertical furnace. The reaction mixture consisted of 1% CO, 1%  $\text{O}_2$  and 50%  $\text{H}_2$  (volume fraction) with He as a balance gas. The flow rate of gas mixture was  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , equivalent to space velocity  $75,000 \text{ ml}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . The catalyst bed temperature was measured by means of a thermocouple inserted in the furnace. Product and reactant analyses were conducted by a GC-3600CX gas chromatograph. The molecular sieve was used to separate CO,  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$ . Water was trapped before the gases entering the GC.

The CO conversion and selectivity for CO oxidation were calculated from the concentration of CO and  $\text{O}_2$  at inlet and outlet of the reactor as shown in equation (1) and (2).

$$\text{CO conversion} = \frac{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}}{\text{CO}_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{selectivity} = \frac{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}}{2 \times (\text{O}_{2\text{inlet}} - \text{O}_{2\text{outlet}})} \times 100\% \quad (2)$$

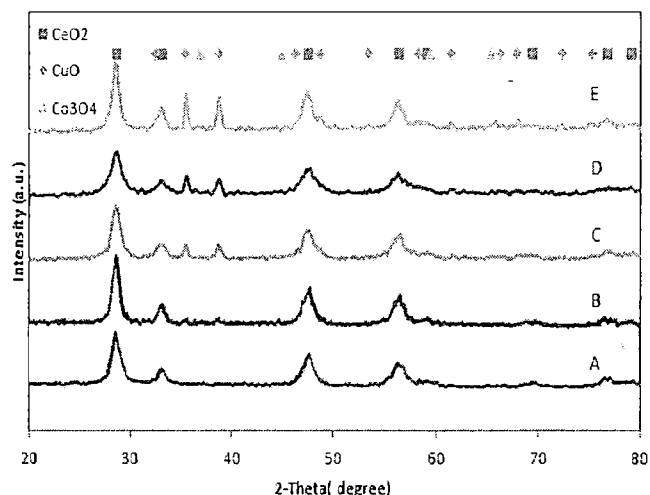


Figure 1. XRD patterns of the catalysts (A) 5CuO; (B) 10CuO; (C) 20CuO; (D) 30CuO; (E) 40CuO.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Catalyst characterization

The powder X-ray diffraction was applied to investigate the structure of the  $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  catalysts. Fig. 1 shows the XRD patterns of the sample. All samples shown the presence of  $\text{CeO}_2$  in the fluorite-type cubic crystal structure, with the diffraction peak at  $2\theta$  of  $28.55^\circ$ ,  $33.08^\circ$ ,  $47.48^\circ$ ,  $56.34^\circ$  and  $76.70^\circ$ . Strong two diffraction peaks of CuO are exhibited the high crystalline structure of monoclinic tenorite-phase CuO in the 20CuO, 30CuO and 40CuO at  $2\theta=35.46^\circ$  and  $38.73^\circ$ . For 10CuO, the diffraction peaks of CuO are weak in the XRD patterns, suggesting that CuO is highly dispersed on the fluorite  $\text{CeO}_2$  support. Accordingly, no CuO peaks are observed for 5CuO, probably due to very low metal loading and its high dispersion [8]. For diffraction peaks of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in all samples not recognize due to very low of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  promoted to catalysts. The average crystalline sizes of catalyst were calculated by Scherrer's equation. The average size of  $\text{CeO}_2$  are about 7-10 nm and CuO are more than 10 nm (Table 1.)

The isotherm of the catalysts at different wt% CU loading reveals a typical type IV sorption behavior, representing the predominant mesoporous structure characteristic as shown in Figure 2.

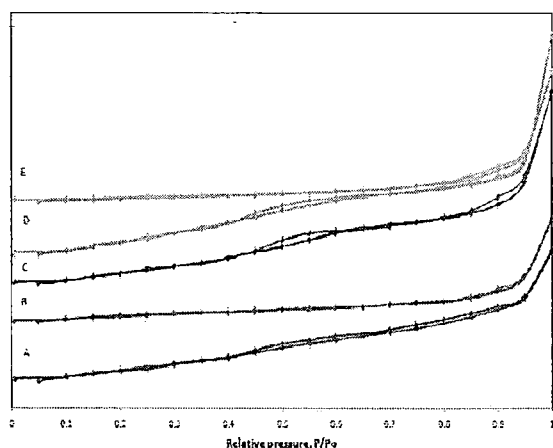


Figure 2. Isotherms of the catalysts (A) 5CuO; (B) 10CuO; (C) 20CuO; (D) 30CuO; (E) 40CuO.

The volume of  $N_2$  adsorbed on the catalyst surface decreases with increasing CuO up to 40 wt%, which indicates that coverage of CuO decreases the specific surface area of the sample [9]. The  $S_{BET}$  of CuO/CeO<sub>2</sub> – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts were calculated by Brunauer Emmett-Teller (BET) method using data from  $N_2$  adsorption-desorption isotherm with in between 0.05-0.35 and the results are reported in Table 1.

High surface area is usually helpful to enhance catalytic activity due to more surface active centers exposed to reactants. The sample prepared by co-precipitation exhibits the highest specific surface area all the samples. The 30CuO catalyst with the highest BET surface area displays the best CO PROX performance, indicating that the BET surface area is possibly one of the important influencing factors on the catalytic performance of CuO/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts. Generally, high BET surface area is favorable to the dispersion of Cu species, enhancing the interaction between ceria and Cu species. [10]

### 3.2. Catalytic performance

The catalytic performance of the catalysts was accomplished in the CO-PROX reaction by using a synthetic gas (1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub>, He balance). Fig. 3, obviously indicates that the catalyst presents higher catalytic activity at lower temperature in the presence of excess hydrogen. The CO conversions of catalysts are the function of temperature. CO conversion increases with an increase in reaction temperature and further increasing in reaction temperature decreases CO conversions. The maximum CO conversion for 5CuO is 100.0% at the reaction temperature in the range between 423-443 K, 10%CuO is 98.1 at 463 K, 20CuO is 100.0% at 443 K, 30CuO is 100% at the reaction temperature in the range between 423-443 K and 40CuO is 98.5% at 463 K. At the increase temperature, CO conversion decreases. This may be due to high competition between H<sub>2</sub> oxidation and CO oxidation or reverse water gas shift reaction [11].

The selectivity can be seen in Fig. 4, the selectivity for CO oxidation is 100% over the catalysts at reaction temperature lower than 403 K for 5CuO, 20CuO and 30CuO and lower than 423 K for 10CuO and 40CuO. It means that H<sub>2</sub> oxidation does not happen until this temperature. At the increase temperature the selectivity tends to decrease, indicating that the H<sub>2</sub> oxidation occurs over the catalysts. It can be suggested that the adsorption and catalytic take place at low temperature. When the temperature increases H<sub>2</sub> molecules can be adsorbed and reaction [8]. In addition, a decrease in the amount of CeO<sub>2</sub> in catalyst may result in a decrease in selectivity at high temperature due to the reduction of oxygen storage [12]. The selectivity of catalysts at the max CO conversion is 85% for 5CuO, 50% for 10CuO, 70% for 20CuO, 65% for 30CuO and 52% for 40CuO catalysts.

Table 1. The properties of CuO/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts.

Catalysts	Crystalline size			$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$d_{pore}$ (nm)	Phase detected
	$d_{CuO}$ (nm)	$d_{CeO_2}$ (nm)	$d_{Co_3O_4}$ (nm)			
5CuO	-	7.9	-	105.4	6.9	CeO <sub>2</sub> /Cubic
10CuO	-	9.5	-	73.3	8.4	CeO <sub>2</sub> /Cubic
20CuO	14.7	7.9	-	121.2	8.7	CuO/monoclinic, CeO <sub>2</sub> /Cubic
30CuO	13.7	7.1	-	136.5	8.8	CuO/monoclinic, CeO <sub>2</sub> /Cubic
40CuO	23.5	10.2	-	31.3	21.0	CuO/momoclinic, CeO <sub>2</sub> /Cubic

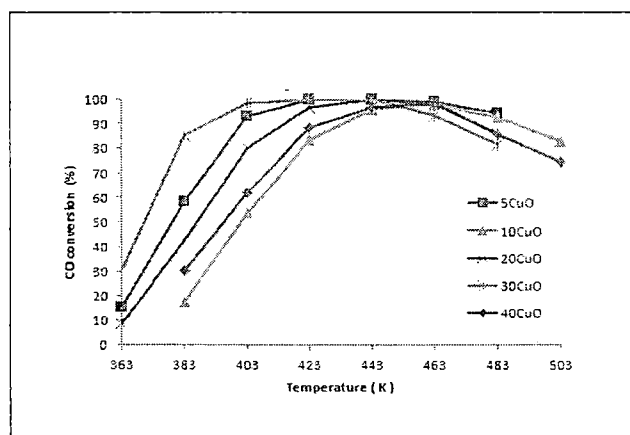


Figure 3. The CO conversion of catalysts as a function of temperature.

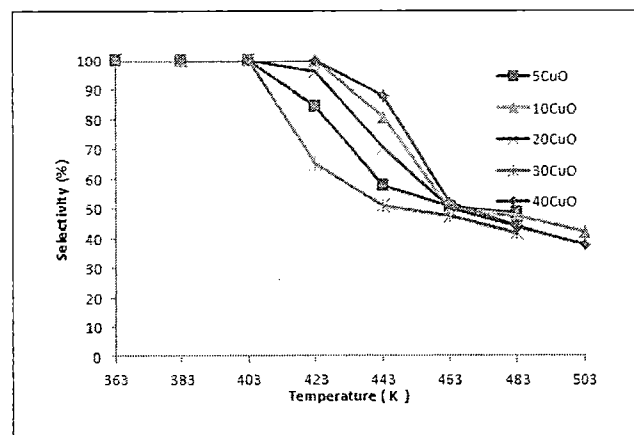


Figure 4. The selectivity of catalysts as a function of temperature.

It can also be concluded that, the wt% Cu loading has an effect on selective CO oxidation. Adding more CuO increases activity and CO removal at low temperature. For CO oxidation, the catalysts activity in presence of excess hydrogen is as follows,  $30\text{CuO} > 20\text{CuO} > 40\text{CuO} > 10\text{CuO}$ . In contrast, when comparing the selectivity at the maximum CO conversion, the activity of catalyst is as follows;  $20\text{CuO} > 30\text{CuO} > 40\text{CuO} > 10\text{CuO}$ .

The 5CuO catalyst show the highest activity with 100% CO conversion and 85% selectivity for removal CO in  $\text{H}_2$ -rich gas. A good dispersion of CuO in catalyst made to easily adsorb CO and activity with  $\text{O}_2$  rapidly. Including the appropriate amount of cobalt oxide to promote efficient catalysis of CuO and high specific surface area.

#### 4. Conclusion

The  $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  catalysts were prepared by co-precipitation method and characterized by the XRD and BET techniques. XRD measurements show that the catalysts are composed of monoclinic CuO and cubic fluorite  $\text{CeO}_2$ . BET shows the large surface area and small average pore size diameter. The performance of catalyst suggest the 5CuO shows the best activity at low temperature and shows high selective CO oxidation when the CO conversion reach to 100%. The performance of catalysts verifies that complete in the CO-PROX system

#### 5. Acknowledgements

This research was supported by Burapha University (NRCT 2555) under the contract # 48/2555.

#### REFERENCES

- [1] O. Bicakova and P. Straka, "Production of hydrogen from renewable resource and its effectiveness," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.33, 2008, pp.1335-1344.
- [2] Z. Nada and L. Xianguo, "Transient of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.33, 2008, pp.1335-1344.
- [3] A. Mishra and R. Prasad, "A review on preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gas," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Vol.6, No.1, 2011, pp.1-14.
- [4] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar and H.K. Matralis, "A comparative study of  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen," *Catalysis Today*, Vol.75, 2002, pp.157-167.
- [5] S. Salvatore, C. Carmelo, P.M. Riccobenea, P. Giacomo, P. Alessandro, "Selective oxidation of CO in  $\text{H}_2$ -rich stream over  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  and  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment," *Applied*

- Catalysis A: General*, Vol.417– 418, 2012, pp.66–75
- [6] M. Kang, M.W. song and C.H. Lee, “Catalytic carbon monoxide oxidation over  $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$  composite catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, Vol.255, 2003, pp.143-156.
- [7] Z. Liu, R. Zhou, and X. Zheng, “Influence of preparation methods on  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen” *Journal of National Gas Chemistry*, Vol.17, 2008, pp.125-129.
- [8] J.L. Ayastuy, E. Fernandez-Puertas, M.P. Gonzalez-Marcos and M.A. Guitierrez-Ortiz, “Transition metal promoters in  $\text{CuO/CeO}_2$  catalysts for CO removal from hydrogenstreams,” *International journal of hydrogen energy*, Vol.37, 2012, 7385-7397.
- [9] S. Christopher, H. Nair and D. Chelsey, “Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in  $\text{H}_2$  rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst,” *Journal of Catalysis*, Vol.266, 2009, pp.308-319.
- [10] M. Meng, Y. Liu, W.L. Z.Sun, L. Zhang, and X. Wang, “Synthesis of highly-dispersed  $\text{CuO-CeO}_2$  catalyst through a chemisorption-hydrolysis route for CO preferential oxidation in  $\text{H}_2$ -rich stream,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.37, 2012, pp.14133-14142.
- [11] J.W. Park, J.H. Joeng, W.L. Yoon, C.S. Kim, D.K. Lee, Y.K. park and Y.W. Rhee, “Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metal,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.30, 2005, pp.209-220.
- [12] S. Chang, M. Li, Q. Hua, L. Zhang, Y. Ma, B. Ye and W. Huang, “Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag-CeO<sub>2</sub> interaction in Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts and their influence on the catalytic activity”, *Journal of Catalysis*, Vol. 293, 2012, pp. 195-204.



354978

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

แบบรายงานโครงการวิจัย งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๕ (Research Project)

1) ชื่อโครงการวิจัย

การใช้ก๊าซออกซิเจนในการทำรีฟอร์มก๊าซให้บริสุทธิ์เพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรน  
Preferential oxidation of reformed gas using with PEM Fuel cells

2) รายชื่อคณะผู้วิจัยพร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัด หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และE-mail

นางเอกรัตน์ วงษ์แก้ว (หัวหน้าโครงการ)  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา  
บางแสน ชลบุรี 20131  
โทร 038-102222 ต่อ 3358 กด 13  
โทรสาร 038-102222 ต่อ 3350

3) ได้รับอนุมัติจัดสรรงบประมาณประจำปี ๒๕๕๕ จำนวนเงิน ๖๓๖,๐๐๐ บาท (หกแสนสามหมื่นหกพันบาทถ้วน)

4) เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ๑ มีนาคม ๒๕๕๕ ถึง ๒๘ กุมภาพันธ์ ๒๕๕๖