



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล)
มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๗

โครงการวิจัย การศึกษาสภาวะในการเตรียมโลหะออกไซด์ผสมทองแดง
และ เหล็กต่อคุณสมบัติเฉพาะและการเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซ
คาร์บอนมอนอกไซด์

A study of preparation conditions of bimetallic oxides
(Copper and Ferric) affecting to their physical properties and
catalytic activity to CO oxidation reaction

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

ปัญหาความเป็นพิษของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นเรื่องที่ได้รับความสนใจมาก วิธีการแก้ไขปัญหาสารทำได้ด้วยการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับบริฟอร์หมก๊าซ วิธีการที่ได้รับความนิยมคือการเติมก๊าซออกซิเจนเพื่อให้เกิดการเผาไหม้กับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ในงานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ และเฟอร์ริก ตัวแปรศึกษาคือปริมาณคอปเปอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้วิธีตกตะกอนร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจะถูกวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย โครงสร้าง และขนาดผลึกเฉลี่ย ด้วยวิธีการดูดซับเชิงกายภาพและใช้สมการ BET ในการคำนวณค่า และเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน ในการวิเคราะห์พบว่ารูปแบบไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวอยู่ในรูปแบบที่สี่ แสดงถึงรูพรุนขนาดเมโซพอร์ นอกจากนี้พบว่ที่ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 10 จะไม่พบพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กมาก หรือคอปเปอร์ออกไซด์มีการกระจายตัวอย่างดีในตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 แสดงการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดคือค่าคาร์บอนมอนอกไซด์คอนเวอร์ชันที่ร้อยละ 90 เกิดที่อุณหภูมิต่ำที่สุด เมื่อในสายป้อนมีก๊าซไฮโดรเจนผสมในปริมาณมาก พบว่าการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเกิดได้แย่ง โดยที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันได้ดี ดังนั้นค่าคาร์บอนมอนอกไซด์คอนเวอร์ชันมีค่าต่ำกว่าร้อยละ 100

คำสำคัญ : โลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์เฟอร์ริก, ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน, คอปเปอร์ออกไซด์, เฟอร์ริกออกไซด์, ความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์

Abstract

The poisoning of CO contaminating in hydrogen is a major problem affecting the performance of PEM fuel cell. Removal of trace amount of CO can be achieved by selective CO oxidation reaction or preferential CO oxidation reactions. This process requires catalysts selectively active to CO oxidation. In this work, CuO supported over Fe₂O₃ was investigated the catalytic activities to CO oxidation. The parameter studied was the amount of CuO in the catalysts. The catalysts were prepared by co-precipitation method. All catalysts were characterized for their specific surface area, average pore diameter, crystalline structure and average crystallite sizes by BET and XRD techniques. Adsorption isotherms indicated that all catalysts have mesoporous structure (Isotherm type IV). With low loading of CuO (<20%), there was no CuO peak observed from XRD patterns. It implied that CuO was well dispersed on the support. From T₉₀ (Defined as the temperature that 90% of CO in the gas stream converted to CO₂), the optimal content of CuO in the catalysts would be 10%CuO/Fe₂O₃ which showed the best catalytic activity to CO oxidation reaction. In the presence of excess H₂ in the gas feed, the catalyst was preferably active to H₂ oxidation reaction at reaction temperature above 170°C.

Keywords: CuO/Fe₂O₃ catalyst, CO oxidation, Copper oxide, Ferric oxide, CO poisoning

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยได้รับการสนับสนุนจาก ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๗ ตามสัญญาเลขที่ ๑๐๑/๒๕๕๗ โครงการวิจัย เรื่อง “การศึกษาสภาวะในการเตรียมโลหะออกไซด์ ผสมทองแดง และ เหล็กต่อคุณสมบัติเฉพาะและการเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์” ซึ่งเป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปี ที่ ๑ ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ขอบเขตการทำงานวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง	5
2.2 การผลิตไฮโดรเจน	10
2.3 การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	11
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	13
2.6 การดูดซับ และคายซับ	14
2.7 ชนิดของการดูดซับ	14
2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.9 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.10 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	21
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมี	24
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	24
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	25
3.4 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	25
3.5 แผนการทดลอง	26

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	29
4.1.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา	31
4.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	32
4.2.1 ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	32
4.2.2 ความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชัน	34
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	37
แบบสรุปผู้บริหาร	39
บรรณานุกรม	40
ภาคผนวก	43

สารบัญรูป

	หน้า
ภาพที่ 1-1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน	2
ภาพที่ 2-1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	6
ภาพที่ 2-2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทิลแอลกอฮอล์โดยตรง	6
ภาพที่ 2-3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบต่าง	7
ภาพที่ 2-4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟริก	8
ภาพที่ 2-5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอนเนตหลอมเหลว	9
ภาพที่ 2-6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง	9
ภาพที่ 2-7 หลักการทำงานของ Electrolysis process	10
ภาพที่ 2-8 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ	11
ภาพที่ 2-9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์	14
ภาพที่ 2-10 การวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยหลักการดูดซับของก๊าซ	16
ภาพที่ 2-11 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)	17
ภาพที่ 2-12 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส	18
ภาพที่ 2-13 แผนผังองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์เล็กตรอนแบบส่องกราด	19
ภาพที่ 2-14 ส่วนประกอบพื้นฐานของ GC	20
ภาพที่ 4-1 ไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆ	27
ภาพที่ 4-2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก คอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน (ก) ร้อยละ 5 (ข) ร้อยละ 10 (ค) ร้อยละ 15 (ง) ร้อยละ 20 (จ) ร้อยละ 40 เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe ₂ O ₃)	29
ภาพที่ 4-3 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก	31
ภาพที่ 4-4 ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	32
ภาพที่ 4-5 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	34-35

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3-1 สภาวะศึกษาและองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะทดสอบ	26
ตารางที่ 3-2 แผนการทดลองในงานวิจัย	26
ตารางที่ 4-1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	28
ตารางที่ 4-2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	30
ตาราง 4-3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX	32

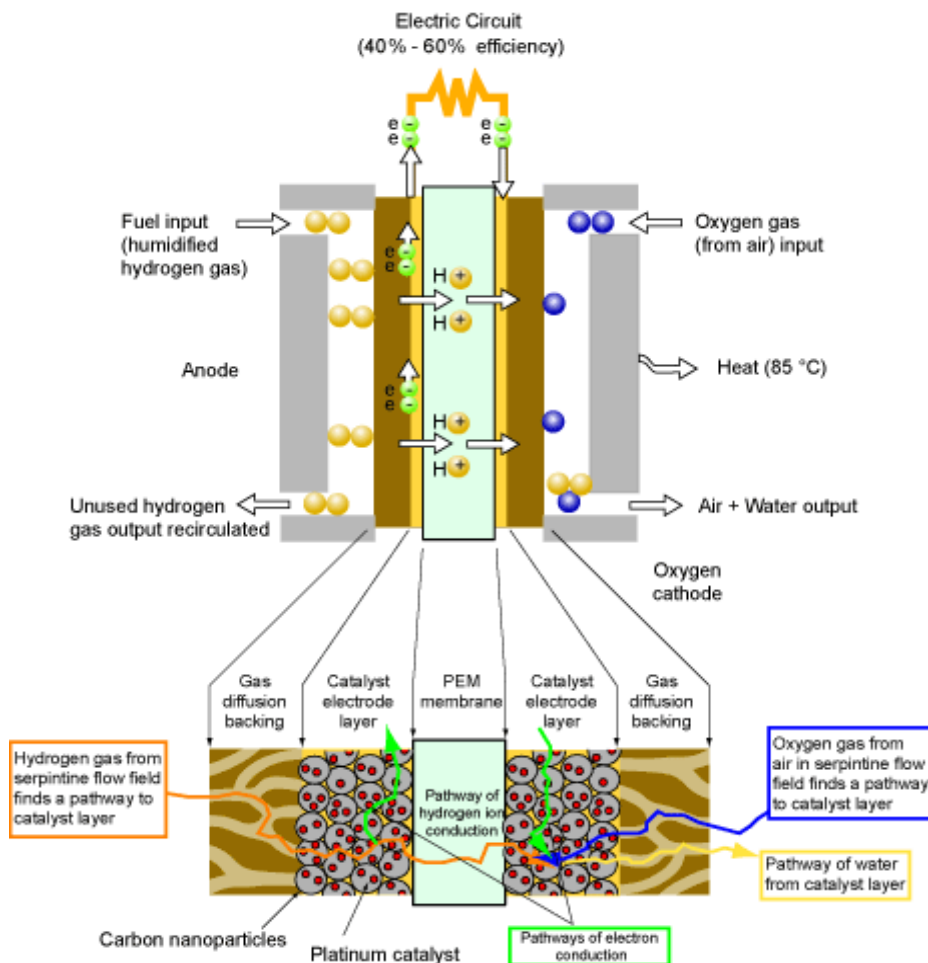
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันประเทศไทยจัดอยู่ในประเทศที่กำลังพัฒนาเนื่องจากมีความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยี การเปลี่ยนแปลงทางด้านเศรษฐกิจ ซึ่งในอดีตระบบเศรษฐกิจของไทยขึ้นอยู่กับภาคเกษตรแต่ในปัจจุบันระบบเศรษฐกิจเริ่มอิงกับภาคอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น การขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมและการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของประชากรเพิ่มมากขึ้น ทำให้มีความต้องการในการใช้พลังงานสูงขึ้น ซึ่งจากรายงานของ การไฟฟ้าพบว่าปริมาณการใช้ไฟฟ้าของไทยเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก ในการผลิตกระแสไฟฟ้าของประเทศไทยยังคงพึ่งพาก๊าซธรรมชาติเป็นแหล่งพลังงานหลัก รองลงมาคือ ถ่านหินและน้ำมัน ในขณะที่พลังงานทดแทนอื่นเช่น พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลมและพลังงานชีวมวล ยังคงมีสัดส่วนการผลิตเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับก๊าซธรรมชาติ นอกจากความต้องการในการใช้ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นแล้วประเทศไทยกำลังประสบปัญหาเกี่ยวกับราคาน้ำมันที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่องและมีแนวโน้มขึ้นอีกในอนาคต เนื่องจากปัจจัยแวดล้อม เช่น การลดลงของปริมาณน้ำมันสำรอง และความมั่นคงทางด้านเศรษฐกิจ ซึ่งจากปัญหาดังกล่าวอาจทำให้ไทยต้องสูญเสียเงินเป็นจำนวนมากเพื่อนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ ดังนั้นการใช้พลังงานทางเลือกจึงเป็นอีกทางหนึ่งที่จะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ ซึ่งเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอีกทางเลือกในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น ระบบไฟฟ้าในชนบท ในครัวเรือนหรือในอาคารสำนักงานต่างๆ รวมทั้งในโรงงานอุตสาหกรรม ระบบไฟฟ้ารถยนต์ คอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ หรืออุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็กอื่นๆ เป็นต้น

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและไฮโดรเจน ซึ่งให้พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อนและน้ำ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงถูกออกแบบมาให้มีการเติมเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบได้ตลอดเวลา ช่วยให้ขจัดปัญหาในเรื่องความจุที่จำกัดของแบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่หลายชนิดด้วยกันซึ่งแต่ละชนิดแบ่งตามลักษณะการทำงานและอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ งาน ชนิดที่ได้รับความนิยมเนื่องจากลักษณะการทำงานที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ (80-100 องศาเซลเซียส) ไม่มีสารที่เป็นพิษหรือสารจำพวกกรด ทำให้สะดวกต่อการใช้งาน ช่วงการเริ่มทำงานทำได้ง่าย คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC) หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงได้ดังภาพที่ 1-1 คือ ผ่านก๊าซไฮโดรเจนเข้าที่ขั้วแอโนด และผ่านก๊าซออกซิเจนเข้าไปที่ขั้วแคโทด ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาโลหะบนขั้วไฟฟ้าและเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอน (e^-) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะนำไปใช้เป็นพลังงานสำหรับอุปกรณ์ต่าง ๆ ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดเพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนจะกลายเป็นโมเลกุลน้ำ (H_2O)



ภาพที่ 1-1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนนั้นสามารถผลิตได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับวัตถุดิบหลักที่เลือกใช้ เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน น้ำ หรือชีวมวล เป็นต้น การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้วิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นวิธีที่ให้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง และเสียค่าใช้จ่ายน้อย แต่จากกระบวนการนี้จะมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.5-1 โดยปริมาตรซึ่งสูงพอที่จะทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนและอายุการใช้งานลดลงเป็นอย่างมาก (Zamel & Li, 2008) ดังนั้นจึงต้องมีความจำเป็นในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนที่จะส่งไปยังเซลล์เชื้อเพลิง การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณน้อยในก๊าซไฮโดรเจนทำได้หลายวิธี เช่น การใช้เมมเบรน การใช้ปฏิกิริยามีเทน แต่วิธีที่สะดวกและต้นทุนต่ำ คือ การใช้ปฏิกิริยากัดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective CO oxidation or Preferential CO oxidation) เป็นการเติมก๊าซออกซิเจนลงไปเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ตามสมการ $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ทั้งนี้เนื่องจากในก๊าซผสมมีก๊าซไฮโดรเจนเป็นก๊าซหลักในปริมาณร้อยละ 50-55 โดยปริมาตร จึงมีโอกาสดังกล่าวที่เติมเข้าไปอาจเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้ตามสมการ $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ดังนั้นจึงต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยากัดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่ไม่มีการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนที่เป็นเชื้อเพลิงหลัก

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรจะมีควมว่องไวในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงถือเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นต้องมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการโดยที่ เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเพียงเล็กน้อยหรือไม่เกิดเลย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต้องมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีในสถานะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในระบบ ซึ่งการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเติมสารหรือโลหะบางชนิดเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น เช่น การเติมซีเรียมออกไซด์ลงในอะลูมิเนียมออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวรองรับให้กับ แพลทินัม ทอง พลาเดียม เป็นต้น สาเหตุที่ซีเรียมออกไซด์ถูกใช้เป็นสารโปรโมทเนื่องจากซีเรียมออกไซด์มีคุณสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนได้ดี เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ไปใช้ร่วมกับสารอื่น พบว่าซีเรียมออกไซด์ช่วยเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น (Cai et al., 2007) การใช้คอปเปอร์ออกไซด์กับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันพบว่าคอปเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์สูง ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแพลทินัม นอกจากนี้คอปเปอร์ออกไซด์ยังมีราคาถูกกว่า (Avgouropoulos et al., 2002) เมื่อมีการนำคอปเปอร์ออกไซด์มาใช้ร่วมกับตัวรองรับทำให้คอปเปอร์ออกไซด์มีการกระจายตัวได้ดี หรืออีกนัยหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยามีผลึกขนาดเล็ก จึงทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (Gomez-Cortes et al., 2008) ซึ่งเฟอร์ริกออกไซด์ถือเป็นอีกหนึ่งตัวรองรับที่ได้รับความสนใจเนื่องจากเป็นตัวรองรับที่มีคุณสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนเช่นเดียวกับซีเรียมออกไซด์ นอกจากนี้เฟอร์ริกออกไซด์ยังมีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย เช่นในการวิจัยของ Biabani-Ravandi และคณะ (2013) ได้ศึกษาผลกระทบของซิลเวอร์ (Ag) ที่เติมลงบนเฟอร์ริกออกไซด์พบว่า ซิลเวอร์มีการกระจายตัวที่ดีบนเฟอร์ริกออกไซด์ จึงทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ จากงานวิจัยยังพบว่าการใช้เฟอร์ริกออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง (Qiao et al., 2011) ดังนั้นการใช้เฟอร์ริกออกไซด์น่าจะส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นเช่นเดียวกับซีเรียมออกไซด์ คุณสมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยา คือพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเป็นการช่วยเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา จากงานวิจัยพบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ โดย Liu และคณะ (2008) ได้ศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อคุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูง และมีผลึกขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังสามารถให้ค่าการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการอื่น

นอกจากปัจจัยข้างต้นที่ส่งผลต่อคุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนั้นยังพบว่า สถานะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเป็นอีกหนึ่งปัจจัยซึ่งส่งผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เฟอร์ริกออกไซด์ ($\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์และสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ และศึกษาผลกระทบของก๊าซอื่นในระบบต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นข้อมูลในการนำไปใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อศึกษาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะออกไซด์ผสม โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มก๊าซ เพื่อรีฟอร์มก๊าซที่ได้ที่ผ่านการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

ในปีที่ ๑ ของงานวิจัย ขอบเขตการดำเนินงานเป็น ดังนี้

1. ศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์เฟอร์ริกออกไซด์
2. ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ได้แก่ ขนาดรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดอนุภาค โครงสร้างของออกไซด์ผสม เป็นต้น
3. ศึกษาความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีและไม่มีก๊าซไฮโดรเจนในระบบ ที่ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรศึกษา
4. ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เฟอร์ริกออกไซด์ สำหรับใช้กับการทำให้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ด้วยการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

บทที่ 2

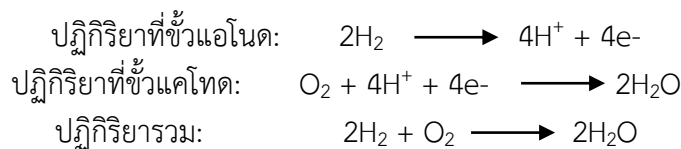
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

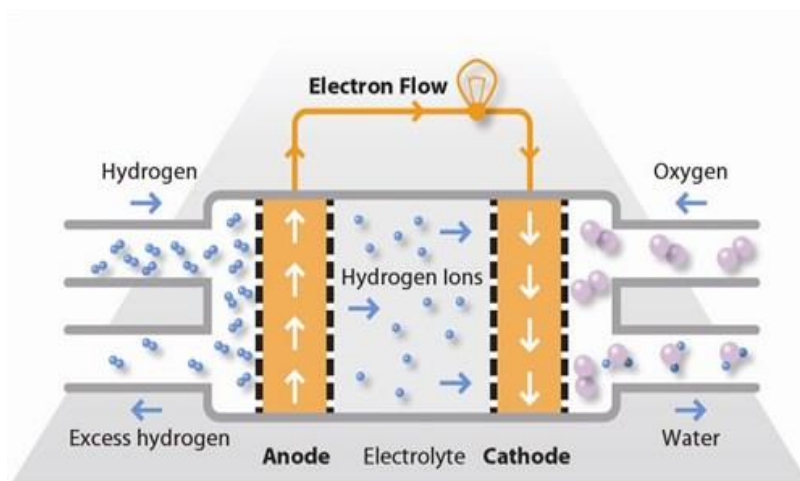
ในบทนี้เนื้อหาประกอบด้วย เซลล์เชื้อเพลิง กระบวนการผลิตไฮโดรเจน การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา รวมไปถึงเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนสุดท้ายของบทนี้จะกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ ซึ่งแต่ละหัวข้อมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่แปลงพลังงานเคมีของเชื้อเพลิง (ก๊าซไฮโดรเจน) และออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่จะแตกต่างกันตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงถูกออกแบบให้มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบตลอดเวลา ทำให้กำลังไฟไม่ลดลงและไม่ต้องการประจุไฟใหม่ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน และน้ำ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดจะมีลักษณะการนำไปใช้งานที่แตกต่างกันไป ซึ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ดังนี้

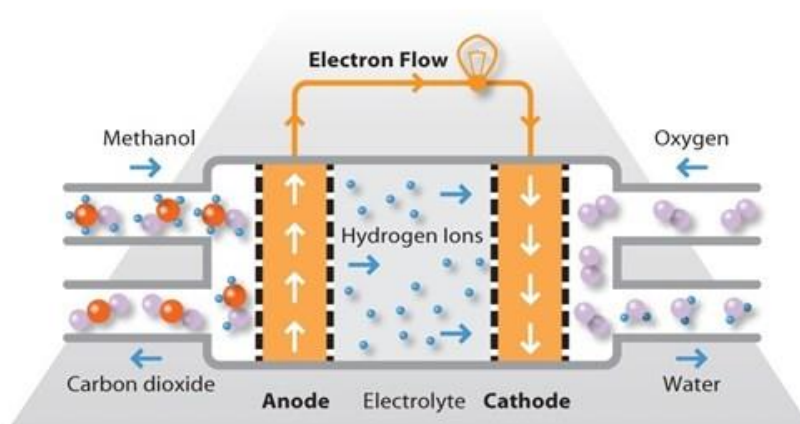
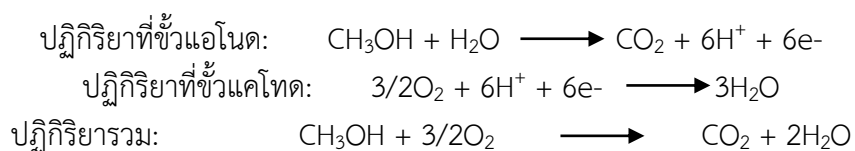
1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cells: PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ความหนาแน่นพลังงานสูงและมีข้อได้เปรียบที่น้ำหนักเบาและปริมาตรน้อยเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียส การที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิต่ำจึงทำให้สามารถเริ่มต้นทำงานได้เร็ว อุปกรณ์ในระบบสีกหรือน้อย เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนใช้พอลิเมอร์แข็งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และใช้แท่งคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้า โดยบรรจุแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกอิเล็กตรอนและโปรตอนจากไฮโดรเจน แต่การใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีราคาแพงนอกจากนี้แพลทินัมยังมีความไวต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงต้องมีการเพิ่มระบบในการลดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิง ส่วนหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถอธิบายเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้





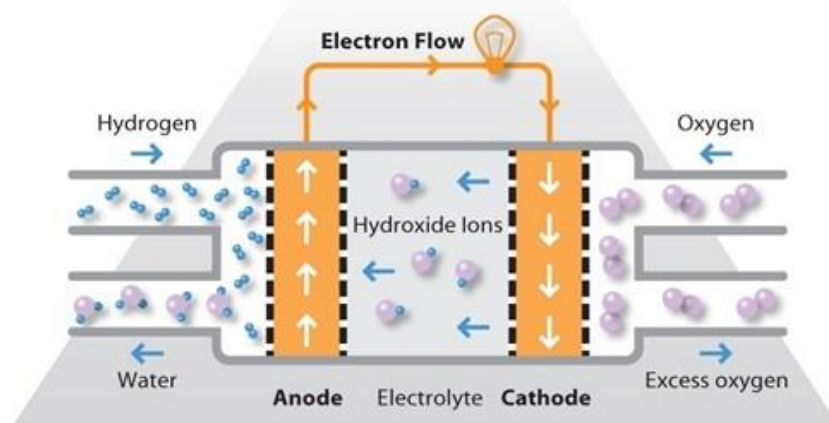
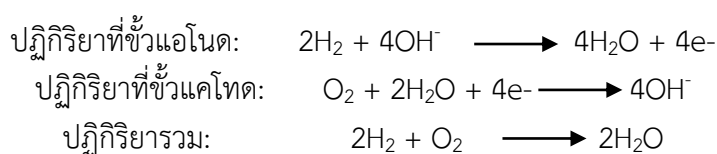
ภาพที่ 2-1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทิลแอลกอฮอล์โดยตรง (Direct Methanol Fuel Cells: DMFC) ถือว่าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นใหม่ที่ได้รับการพัฒนาขึ้น ซึ่งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทิลแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ผสมกับน้ำเป็นเชื้อเพลิงและป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง ซึ่งการใช้เชื้อเพลิงโดยตรงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไม่ทำให้เกิดปัญหาการกักเก็บเชื้อเพลิง เนื่องจากเมทิลแอลกอฮอล์มีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าไฮโดรเจน ทำให้การกักเก็บและการขนส่งทำได้ง่ายเนื่องจากเป็นของเหลวเช่นเดียวกับน้ำมัน โดยหลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถอธิบายได้ตามสมการดังนี้



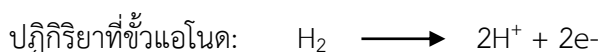
ภาพที่ 2-2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทิลแอลกอฮอล์โดยตรง

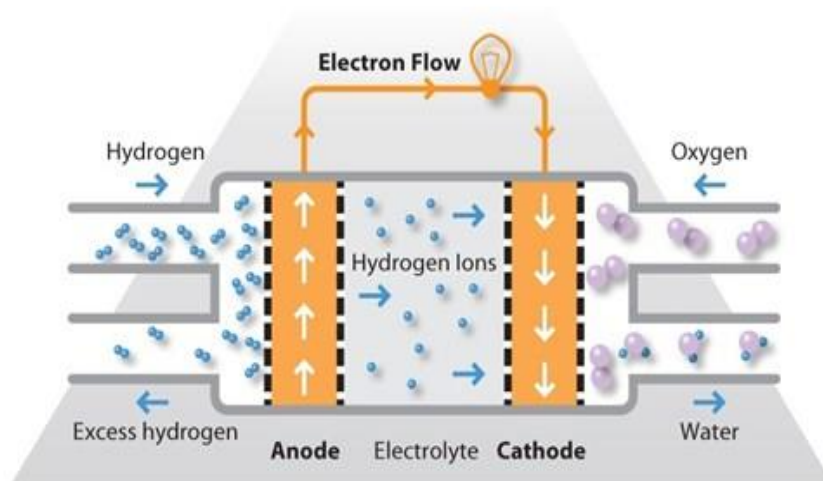
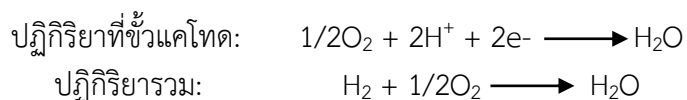
3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบต่าง (Alkaline Fuel Cells: AFC) ถือเป็นเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรกที่ถูกพัฒนาขึ้น โดยถูกนำไปใช้กับยานอวกาศของสหรัฐอเมริกา ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 100 องศาเซลเซียสถึง 250 องศาเซลเซียส โดยให้ประสิทธิภาพร้อยละ 60 แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความไวต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศเพียงเล็กน้อยก็ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูง เซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ ไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด เข้าไปทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) จะได้น้ำและอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกส่งไปยังวงจรไฟฟ้า และส่งกลับไปยังขั้วแคโทดเพื่อรวมกับน้ำและออกซิเจนเพื่อผลิตไฮดรอกซิลไอออนเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2-3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบต่าง

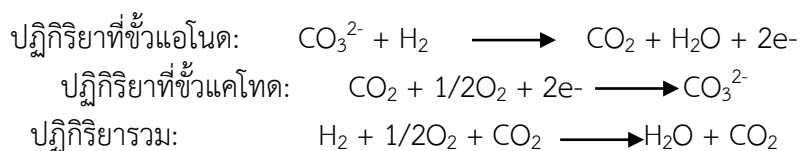
4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cells: PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้นเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิระหว่าง 150 องศาเซลเซียสถึง 220 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่กรดฟอสฟอริกมีความเสถียรเมื่อทำงานที่อุณหภูมินี้ นอกจากนี้ถ้าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำจะมีปัญหาเกี่ยวกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าไปทำลายตัวเร่งปฏิกิริยา (แพลทินัม) ที่ขั้วแอโนดและยังทำให้การนำไอออนในอิเล็กโทรไลต์ไม่ดีพอ โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ประสิทธิภาพร้อยละ 85 เมื่อถูกนำไปใช้ในการผลิตพลังงานและความร้อน แต่เมื่อนำไปผลิตพลังงานเพียงอย่างเดียวประสิทธิภาพจะลดลงเหลือเพียงร้อยละ 30 ซึ่งหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอธิบายได้ตามสมการดังนี้

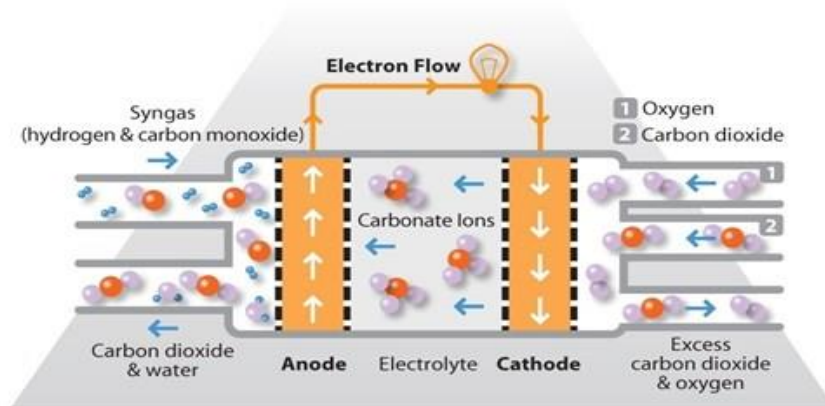




ภาพที่ 2-4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟริก

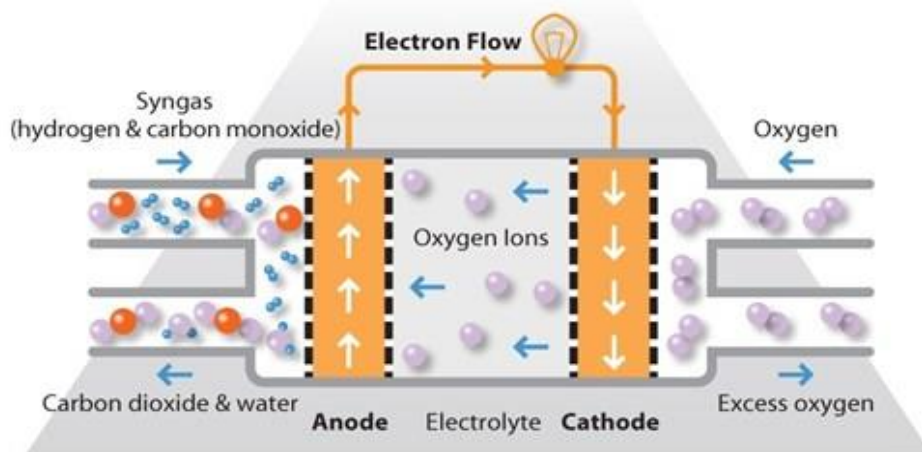
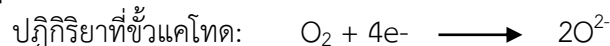
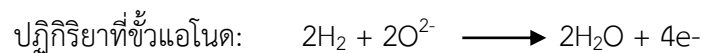
5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cells: MCFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกพัฒนาเพื่อนำไปใช้กับถ่านหินและก๊าซธรรมชาติสำหรับโรงไฟฟ้า โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส จึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงเพื่อเร่งการแตกตัวของไฮโดรเจน แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำจึงทำให้อายุการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลงรวมไปถึงการทำงานที่อุณหภูมิสูงซึ่งเร่งให้การเสื่อมของเซลล์เชื้อเพลิงเร็วขึ้นด้วย ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวใช้เกลือลิเทียมโพแทสเซียมคาร์บอเนตหรือลิเทียมโซเดียมคาร์บอเนตหลอมละลายเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ เมื่อให้ความร้อนจนอุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส เกลือเหล่านี้จะหลอมละลายเป็นคาร์บอเนตไอออนซึ่งไหลจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดเพื่อรวมกับไฮโดรเจนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านไปยังวงจรไฟฟ้าและกลับไปขั้วลบเพื่อรวมกับออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตคาร์บอเนตไอออนเพิ่มขึ้น





ภาพที่ 2-5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว

6. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells: SOFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้เซรามิกส์เป็นอิเล็กโทรไลต์และทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งการทำงานที่อุณหภูมิสูงจึงไม่จำเป็นต้องตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงเพื่อเร่งการแตกตัวของไฮโดรเจน และการปรับปรุงเชื้อเพลิงสามารถทำได้ภายในเซลล์จึงทำให้สามารถประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิงได้หลากหลาย แต่การใช้เซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิในการทำงานสูงจำเป็นต้องมีฉนวนกันความร้อนเพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อนและอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้การทำงานที่อุณหภูมิยังทำให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ออกซิเจนที่ขั้วแคโทดจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนเป็นออกซิเจนไอออนเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปรวมกับไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดได้เป็นน้ำและอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนจะเคลื่อนไปยังวงจรไฟฟ้าและกลับไปขั้วแคโทดรวมกับออกซิเจนเพื่อผลิตออกซิเจนไอออนเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถได้ตามสมการดังนี้

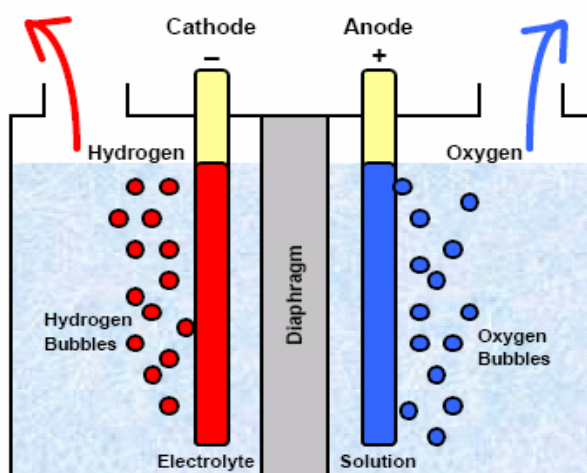


ภาพที่ 2-6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

2.2 การผลิตไฮโดรเจน

ก๊าซไฮโดรเจนสามารถพบได้ทั่วไปในรูปสารประกอบ เช่น น้ำ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ แต่การที่จะนำก๊าซไฮโดรเจนไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงนั้นจำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ซึ่งการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น ซึ่งกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนแต่ละกระบวนการมีรายละเอียดดังนี้

1. Electrolysis process เป็นกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำเพื่อแยกน้ำออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน โดยกระแสไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการแยกน้ำสามารถใช้จากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนหรือพลังงานนิวเคลียร์



Standard Electrolysis

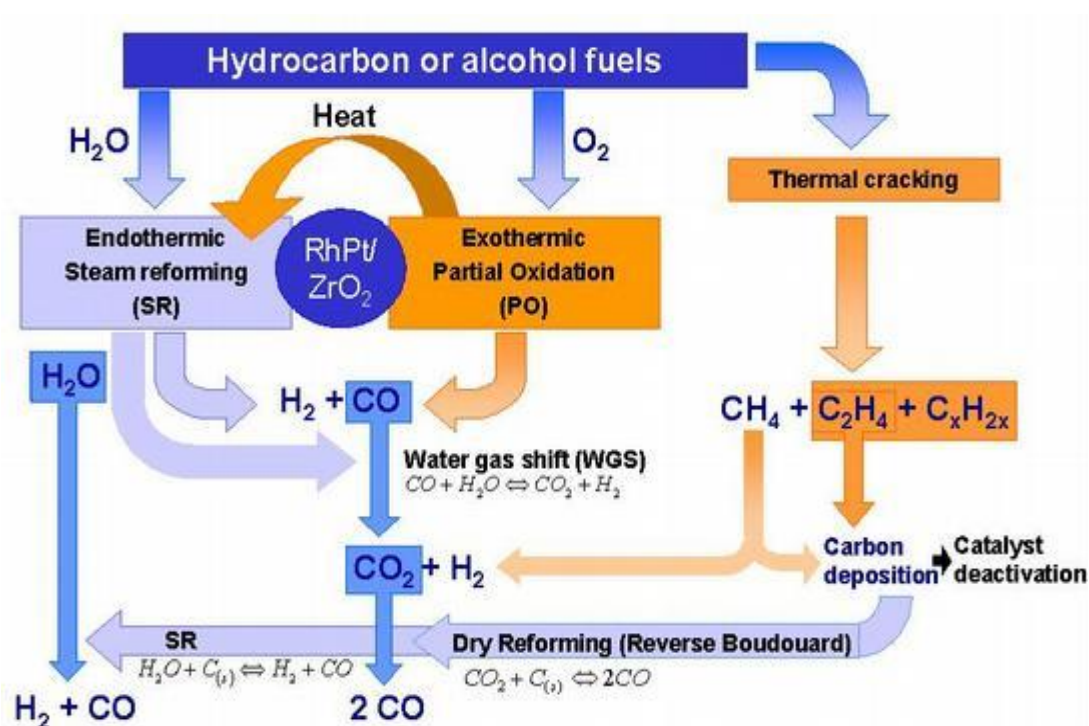
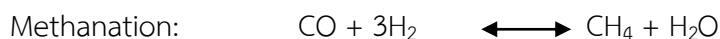
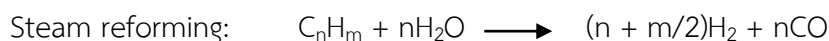
ภาพที่ 2-7 หลักการทำงานของ Electrolysis process

2. Photolytic process กระบวนการนี้เป็นการผลิตไฮโดรเจนโดยการใช้พลังงานแสงอาทิตย์เพื่อแยกน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน มีการใช้แสงแดดและกระบวนการทางชีวภาพของสาหร่ายเซลล์เดียวและแบคทีเรียในการแยกน้ำให้ เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน นอกจากนี้ยังมีกระบวนการ Photoelectrochemical process เป็นกระบวนการไฟฟ้าเคมีที่เหนี่ยวนำด้วยแสง โดยใช้แสงอาทิตย์แยกน้ำออกเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจน

3. Thermo-chemical process เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้ความร้อนทางเคมี โดยวัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการนี้คือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล เป็นต้น ซึ่งการผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการทางความร้อนเคมี ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นต้น ในปัจจุบันนี้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากก๊าซธรรมชาติ เป็นกระบวนการที่ใช้อย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ถูกที่สุดและให้ก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก

หลักการของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งคือการป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอ

น้ำและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้จะแตกต่างกันไปตามชนิดของสารตั้งต้น โดยทั่วไปหลักการของกระบวนการนี้สามารถอธิบายได้ตามสมการดังนี้



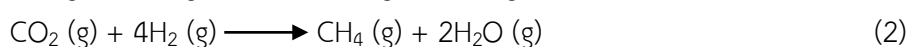
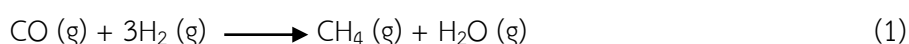
ภาพที่ 2-8 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

2.3 การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

จากกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) จะได้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และมีก๊าซไนโตรเจน น้ำ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีผลต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้จะเข้าไปจับกับแพลทินัมในลักษณะการดูดซับทางเคมี ทำให้โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนไม่สามารถเข้าไปดูดซับบนพื้นผิวของแพลทินัมเพื่อเกิดการแตกตัวได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าลดลงนอกจากนี้ยังทำให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนอยู่ในก๊าซไฮโดรเจนก่อนที่จะส่งเข้าสู่ระบบเซลล์เชื้อเพลิง วิธีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แต่ละวิธีมีรายละเอียดดังนี้

1. การเลือกใช้เมมเบรน (Purification with hydrogen selective membrane) เป็นวิธีการที่สามารถแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากก๊าซผสมได้ง่าย ใช้พลังงานน้อย และมีราคาถูกเมื่อก๊าซที่ใช้มีปริมาณน้อย โดยเมมเบรนแบ่งได้ 3 ชนิด คือ พอลิเมอร์ โลหะ และเมมเบรนชนิดที่เป็นสารอนินทรีย์ ซึ่งการเลือกใช้เมมเบรนจะให้ไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่การใช้เมมเบรนนั้นต้องดำเนินการภายใต้สภาวะที่มีความดันและอุณหภูมิสูง

2. การใช้ปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (CO methanation) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถทำให้ก๊าซไฮโดรเจนที่อยู่ในก๊าซผสมมีความบริสุทธิ์มากขึ้น นอกจากนี้วิธีการนี้ยังสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบได้อีกด้วย โดยกลไกการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นดังนี้



จากสมการจะเห็นได้ว่าการเกิดปฏิกิริยามีเทนสามารถเกิดขึ้นได้เองโดยไม่ต้องมีการเติมก๊าซอื่นเข้าสู่ระบบ ซึ่งการใช้ปฏิกิริยาสามารถลดความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเป็นอย่างมาก แต่ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนต้องใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น ซึ่งทำให้สูญเสียก๊าซไฮโดรเจนเป็นจำนวนมาก จึงทำให้วิธีการนี้ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการทำให้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยานี้เป็นกลุ่มแพลทินัม ซึ่งมีราคาแพงและทำงานที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย

3. การใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนออกไซด์ออกซิเดชัน (selective CO oxidation) เป็นวิธีกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้รับความนิยม เนื่องจากให้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยที่มีการสูญเสียก๊าซไฮโดรเจนเพียงเล็กน้อย โดยวิธีการนี้จะเติมก๊าซออกซิเจนเข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่การที่เติมก๊าซออกซิเจนเข้าสู่ระบบ มีโอกาสที่ก๊าซออกซิเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนตามสมการ



ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต้องสามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (สมการที่ 3) ได้ดีกว่าปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจน (สมการที่ 4) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำและให้ก๊าซไฮโดรเจนความบริสุทธิ์สูง

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่สารเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทตามลักษณะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ โดยการเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

1. การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) การเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นจะอยู่ในสถานะเดียวกัน ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย แต่การที่จะแยกตัว

เร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์นั้นทำได้ยาก นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอายุการใช้งานที่สั้นและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใช้จ่ายสูง

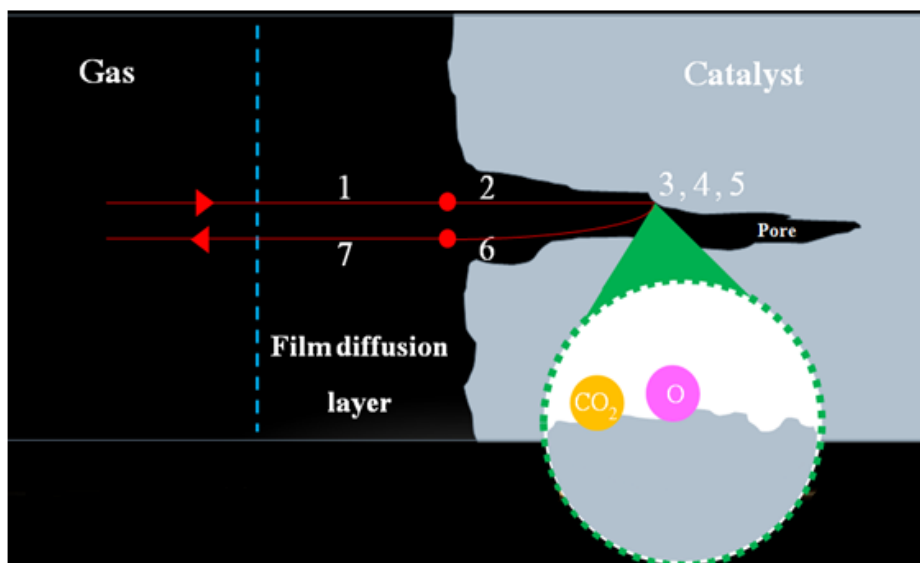
2. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) การเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นจะมีสถานะต่างกัน โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในสถานะของแข็ง ทำให้ทนต่อความดันและอุณหภูมิ สามารถแยกสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังมีอายุการใช้งานที่นานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ และการนำกลับมาใช้งานใหม่สามารถทำได้ง่าย จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ได้รับความนิยมในภาคอุตสาหกรรม

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 2 ส่วน คือ (1) ส่วนว่องไว (Active site) ที่ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ (2) ส่วนรองรับ (Support) ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของสารว่องไว นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังอาจมีการเติมสารโปรโมท (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเติมในปริมาณเพียงเล็กน้อย โดยสารโปรโมทที่เติมลงไปนี้จะช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานอกจากนี้อาจจะช่วยให้การกระจายตัวของสารว่องไวด้วย

2.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น เป็นการไหลจากกระแสของสารตั้งต้นไปยังผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน เป็นการเคลื่อนที่ของสารตั้งต้นจากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุน ในขั้นตอนนี้อาจเกิดการชนกันเองของโมเลกุลสารตั้งต้นหรือเกิดการชนของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การดูดซับ เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ปฏิกิริยาที่พื้นผิว หลังจากการดูดซับของโมเลกุลสารตั้งต้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์
5. การคายซับ เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนย้อนกลับของการดูดซับ
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้สารผลิตภัณฑ์จะเคลื่อนที่ออกจากภายในรูพรุนไปยังผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2-9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

2.6 การดูดซับและการคายซับ (Adsorption and Desorption)

การดูดซับ (Adsorption) และการคายซับ (Desorption) เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ การดูดซับของโมเลกุลต่าง ๆ บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ คือการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ กล่าวคือ มีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือ การแตกออกของพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับทำให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมาซึ่งจะเหมือนกับการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (Dissociation) ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

2.7 ชนิดของการดูดซับ

การดูดซับของก๊าซที่เฉื่อยหรือก๊าซที่ไวต่อปฏิกิริยามีลักษณะขึ้นกับผิวหน้าวัสดุ การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

1. การดูดซับทางกายภาพ เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีการเกิดพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้ากับตัวถูกดูดซับ คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) มีค่าความร้อนการดูดซับต่ำ เป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์และไม่มีการแตกพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่กรณีที่ตัวดูดซับมีความพรุนสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลงเนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ ปริมาณของการดูดซับแบบนี้เป็นแบบไม่เลือก กล่าวคือ ขึ้นอยู่กับจุดเดือดของก๊าซ แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของพื้นผิวและชนิดของก๊าซ หลังการดูดซับที่ผิวหน้าไม่เป็นชั้นเดียว

2. การดูดซับทางเคมี เป็นการดูดซับที่แข็งแรง เป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ การดูดซับทางเคมีขึ้นอยู่กัชนิดของก๊าซและชนิดของพื้นผิว หลังการดูดซับก๊าซที่ผิวหน้าเป็นชั้นเดียว การ

ที่จะให้การดูดซับทางเคมีเข้าสู่สมดุลนั้นจะต้องใช้เวลานานโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นอยู่กับชนิดของระบบ

2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักจะประกอบด้วยสารว่องไวที่สามารถเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ และอาจมีการเติมสารโปรโมท เนื่องจากการทำงานในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นที่ผิว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง โดยให้ปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้นน้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากที่สุด และมีเสถียรภาพมากที่สุดอีกด้วย

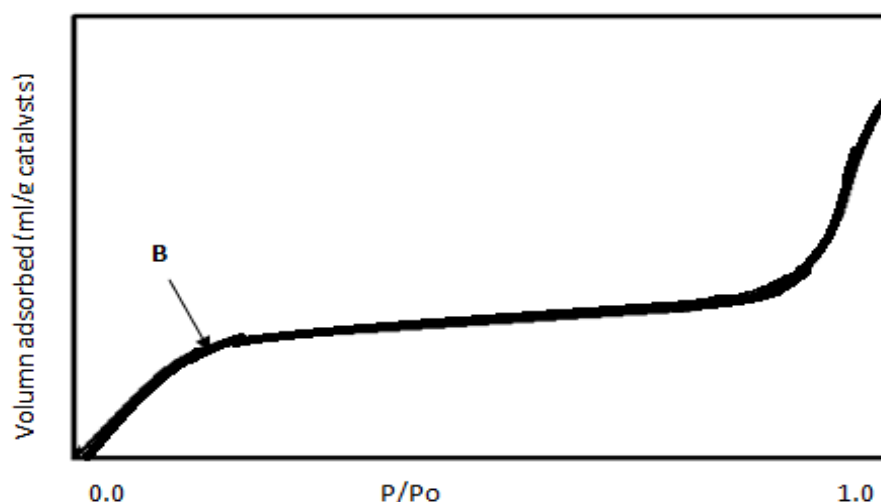
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมถือเป็นอีกหนึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมเนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย มีประสิทธิภาพ และถ้าหากใช้เวลาในการกวนสารนาน จะทำให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากตามไปด้วย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนี้จะให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง วิธีการตกตะกอนร่วม คือ การนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (Precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็ทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป

2.9 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานับว่าเป็นสิ่งสำคัญที่อธิบายถึงลักษณะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้จะแสดงรายละเอียดการวิเคราะห์พื้นที่ผิว วิเคราะห์โครงสร้างผลึก ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและองค์ประกอบของก๊าซผสม

1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน เป็นตัวดูดซับ โดยการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของแข็งจะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มความดันจนกระทั่งถึงจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่ง B เส้นกราฟจะราบ แสดงถึงการดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาตรการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 2-10 การวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยหลักการดูดซับของก๊าซ

สมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่าง ๆ และปริมาณที่ถูกดูดซับแล้ว เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว คือ สมการของบีอีที

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

เมื่อ P คือ ความดันย่อย

P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

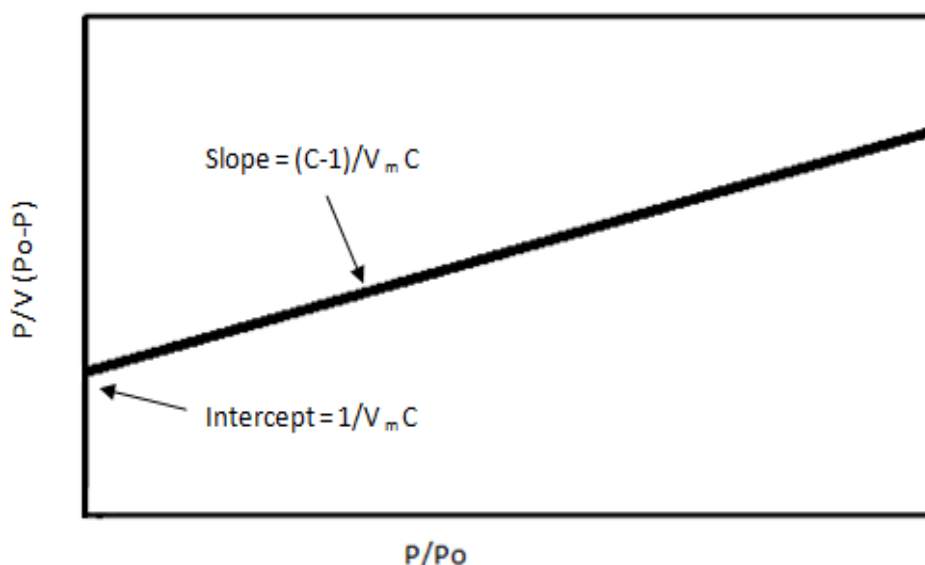
V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่มีความดัน P

V_m คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว

C คือ ค่าคงที่ซึ่งเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์ของการควบแน่น การสั่นสะเทือนและค่าความร้อนของการดูดซับในชั้นที่ 1 (E_1) รวมถึงค่าความร้อนของการดูดซับตั้งแต่ชั้นที่ 2 (E_2) ขึ้นไป ซึ่งถูกนิยามไว้ดังนี้

$$c = c_0 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (6)$$

จากนั้นนำข้อมูลจากการทดลองที่ค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 มาพล็อตกราฟตามสมการที่ (5) โดยกำหนดให้ $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ อยู่ในแนวแกนตั้ง และ $\frac{P}{P_0}$ อยู่ในแนวนอน จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (S) เท่ากับ $\frac{C-1}{V_m C}$ และจุดตัดแกนตั้งฉาก (I) ที่ $\frac{1}{V_m C}$ ดังภาพที่ 2-11



ภาพที่ 2-11 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_o อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)

จากกราฟสามารถคำนวณค่า V_m ได้จากค่าจุดตัดแกนตั้งฉากหลังจากนั้นคำนวณหาค่า V_m ที่สภาวะ STP และเปลี่ยนปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับไปเป็นจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับโดยการหาร V_m ด้วย $V=22,400$ cm^3/mol และคูณด้วยค่า Avogadro's number (N_0) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project Area) ซึ่งเขียนแทนด้วย σ และมีหน่วยพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (S_g) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V} \right] \frac{\sigma}{W} \quad (7)$$

เมื่อ N_0 คือ Avogadro's number ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} molecules/mole

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

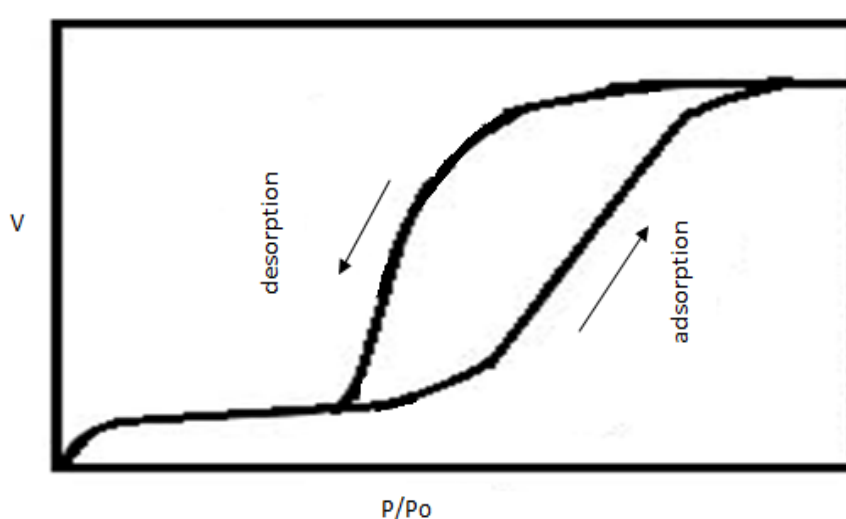
บรุนอเนอร์ เอมเมตต์และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า σ คือ พื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นผิวในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Close Two-Dimensional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลม และพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า σ ดังสมการ (8)

$$\sigma = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{2/3} \quad (\text{cm}^2/\text{molecules}) \quad (8)$$

เมื่อ M คือ น้ำหนักโมเลกุล (g/mol) และ ρ คือ ความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (g/cm³) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เมื่อแทนค่า σ ลงในสมการ (9) จะได้

$$S_g = 4.35 \times 10^4 \left[\frac{V_m}{W} \right] \text{ (cm}^2\text{/g catalysts)} \quad (9)$$

โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ซึ่งมีลักษณะไอโซเทอมแสดงดังภาพที่ 2-12



ภาพที่ 2-12 ไอโซเทอรัมการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส

2. การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมและโมเลกุล โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสี สะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูงมาก เพราะสามารถบอกเฟส ตำแหน่งและขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ดังสมการ

$$\bar{d}_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \quad (10)$$

เมื่อ $\bar{d}_{B(hkl)}$ คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย มีหน่วยนาโนเมตร
 K คือ Scherer constant มีค่าเท่ากับ 0.9
 λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์

λ คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน
 θ คือ The Bragg angle หน่วยเป็นดีกรี

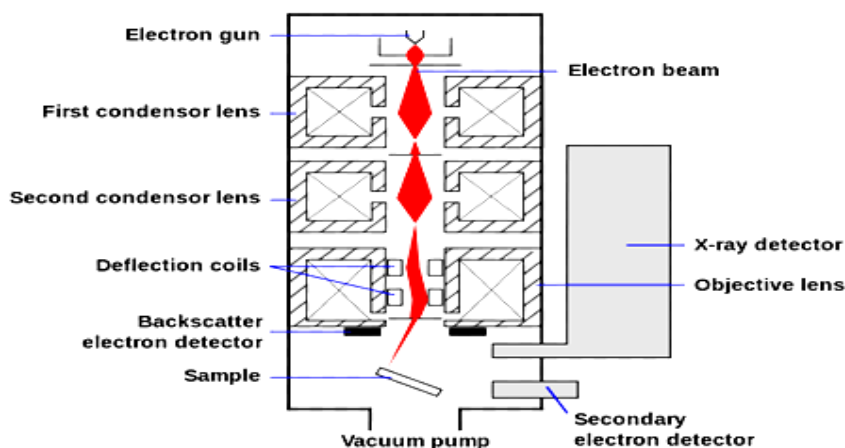
จากเทคนิคดังกล่าวสามารถนำมาใช้หาขนาดผลึกเฉลี่ยของวัสดุที่อยู่ในช่วง 3-50 นาโนเมตร

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ ลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอะตอม และสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในเชิงปริมาณได้ด้วย ภาพที่ได้จากเครื่องนี้เป็นภาพ 3 มิติ ซึ่งมีกำลังขยายถึง 10 นาโนเมตร หลักการทำงานของ SEM เริ่มจากอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) เคลื่อนผ่านเลนส์รวมแสง (Condenser lens) เป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้จะผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งลำอิเล็กตรอนจากราดลงบนพื้นผิวของชิ้นงานเกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งสัญญาณนี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณภาพบนจอรับภาพ

เครื่องมือมีส่วนประกอบอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยมีส่วนประกอบหลัก ดังนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้เป็นขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้คืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron)
2. เลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง
3. ขดลวดสำหรับส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างที่เป็นสื่อนำไฟฟ้า
4. เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กปรับเปลี่ยนความคมชัดของภาพ
5. ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยจะเก็บสัญญาณภาพแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอ



ภาพที่ 2-13 แผนผังองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

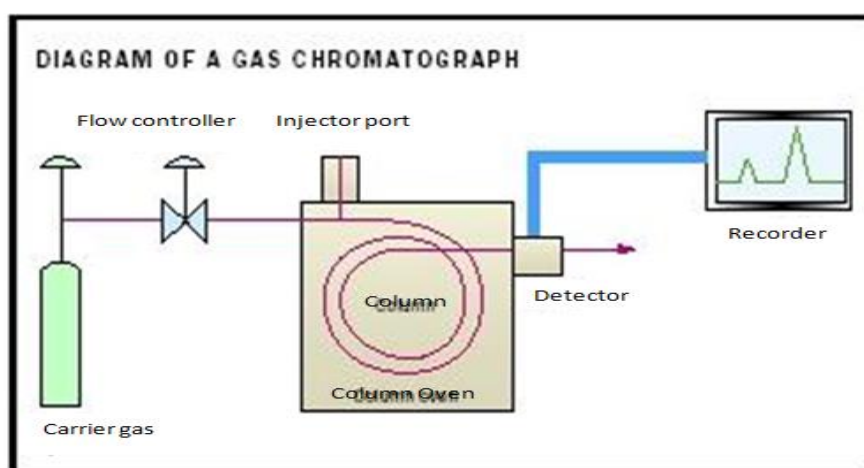
4. การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC) เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีเป็นเครื่องมือที่ใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีสำหรับแยกสารผสมที่มีคุณสมบัติที่สามารถเป็นก๊าซได้ โดยใช้เฟสเคลื่อนที่ที่เป็นก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารผสม เช่น ฮีเลียม จะทำหน้าที่เป็นตัวพาสารผสม ส่วนเฟสอยู่กับที่อาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ เมื่อทั้งตัวพาและสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นี้ เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตตามขั้วของสารกับโมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน สารผสมจะแยกออกจากกัน เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบก๊าซใช้ในการวิเคราะห์ทั้งคุณภาพและปริมาณในหลายด้าน เช่น ทางด้านอาหาร ยา ยาฆ่าแมลง น้ำมันหอมระเหย การแพทย์ ปีโตรเลียม และทางสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่อง GC สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

1. อินเจคเตอร์ (Injector) คือ ส่วนที่สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องมือ และระเหยกลายเป็นไอก่อนที่จะเข้าสู่คอลัมน์ อุณหภูมิที่เหมาะสมของอินเจคเตอร์ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้ตัวอย่างระเหยได้ แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว เช่น Split, Splitless injector และ On-column injector เป็นต้น

2. โอเวน (Oven) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์และส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับวิธีการที่ต้องการวิเคราะห์สารผสม การควบคุมอุณหภูมิของโอเวนนั้นมี 2 แบบ คือ ไอโซเทอร์มอล (Isothermal) จะใช้อุณหภูมิเดียวตลอดการทดลอง และแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program) จะสามารถเปลี่ยนอุณหภูมิระหว่างการวิเคราะห์ มักจะนิยมใช้กับสารผสมที่มีช่วงจุดเดือดกว้าง ทำให้โครมาโทแกรม (chromatogram) ที่ได้มีพีคในลักษณะชัดเจน ไม่กว้าง และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์

3. ดีเทคเตอร์ (Detector) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่าง ซึ่งความสามารถของการตรวจวัดขึ้นอยู่กับชนิดของดีเทคเตอร์ ชนิดของดีเทคเตอร์ที่ใช้กับเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีนั้นมีอยู่หลายประเภทเช่น Flame Ionization Detector (FID), Thermal Conductivity Detector (TCD), Nitrogen Phosphorus Detector (NPD), Flame Photometric Detector (FPD) และ Electron Capture Detector (ECD) เป็นต้น



ภาพที่ 2-14 ส่วนประกอบพื้นฐานของ GC

2.10 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป รวมทั้งอัตราการไหลของก๊าซผสมที่เปลี่ยนแปลงไปตามที่กำหนด ส่วนประกอบของเครื่องมือนี้จะมีก๊าซที่ต้องการศึกษา คือ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยก๊าซเหล่านี้จะเจือจางด้วยก๊าซเฉื่อย การไหลของก๊าซจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวตรวจวัดก๊าซจะเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (TCD) หรือเป็นแบบ FID ก็ได้ขึ้นอยู่กับประเภทของโมเลกุลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะวัดปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้นหลังการเกิดปฏิกิริยา ผลที่ได้คือ กราฟของปริมาณก๊าซกับอุณหภูมิหรือเวลา โดยปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบคือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ก๊าซออกซิเจน โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนถูกเจือจางด้วยก๊าซเฉื่อย สามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ได้ดังนี้

$$\text{CO conversion(\%)} = \frac{\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}}}{\text{CO}_{\text{in}}} \times 100 \quad (11)$$

ปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Selective CO oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มี ก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป โดยการทดสอบในส่วนนี้จะพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจน ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) สามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (S_{CO}) ได้ตามสมการต่อไปนี้

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{0.5(\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}})}{\text{O}_{2\text{in}} - \text{O}_{2\text{out}}} \times 100 \quad (12)$$

โดยที่

CO_{in}	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเริ่มต้น
CO_{out}	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในทางออกเครื่องปฏิกรณ์
$\text{O}_{2\text{in}}$	คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในสายป้อนเริ่มต้น
$\text{O}_{2\text{out}}$	คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในทางออกเครื่องปฏิกรณ์

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Amini และคณะ (2013) ศึกษาผลกระทบของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เพอร์ริกออกไซด์ (CuFe_2O_4) สำหรับทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซลเจล (sol-gel) พบว่าการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนเพอร์ริกออกไซด์ส่งผลทั้ง

ต่อคุณสมบัติและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 10-25 นาโนเมตร มีรูพรุนขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ซึ่งรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในระดับเมโซ (mesoporous) สำหรับการเร่งปฏิกิริยานั้นพบว่าโลหะออกไซด์ผสมสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าเหล็กออกไซด์บริสุทธิ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 15 โดยโมลสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส

Biabani-Ravandi และคณะ (2013) ศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ เพอริกออกไซด์ ($\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีผลึกซิลเวอร์ขนาดเล็กและมีการกระจายตัวที่ดีของซิลเวอร์บนเพอริกออกไซด์ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง สำหรับการเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซิลเวอร์ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากแรงกระทำระหว่างซิลเวอร์และเพอริกออกไซด์ นอกจากนี้ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในระบบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังคงเร่งปฏิกิริยาได้ดีในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบโดยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเติมน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงในระบบ ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 425 องศาเซลเซียสจึงจะสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบเสถียรภาพในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในระบบที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพสูงโดยสูญเสียค่าการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงร้อยละ 10 จากค่าเริ่มต้นเมื่อเวลาผ่านไป 50 ชั่วโมง

Cao และคณะ (2008) ศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ เพอริกออกไซด์ ($\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี surfactant-assisted method of nanoparticle assembly และเผาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สำหรับทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันโดยศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีรูพรุนอยู่ในระดับเมโซ (mesoporous) และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 15 โดยโมลสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น นอกจากนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพในช่วงที่ทำการทดสอบ โดยสังเกตจากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์คงที่ตลอดการทดลอง

Dong และคณะ (2006) ศึกษาสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ ซีเรียม เซอร์โคเนียม ($\text{CuO}-\text{CeO}_2-\text{ZrO}$) โดยได้ศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลกระทบของ สารก่อตะกอนและผลกระทบของอุณหภูมิในการเผา ซึ่งทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันภายใต้สภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซลเจล (sol-gel) ตกตะกอนร่วม (co-precipitation) อิมเพกเนชันขั้นตอนเดียว (one-step impregnation) อิมเพกเนชันแบบสองขั้นตอน (two-step impregnation) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมให้ค่าการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 99 ที่ช่วงอุณหภูมิกว้างและให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงจากนั้นทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเปลี่ยนสารก่อตะกอนจาก โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตยังคงให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารก่อตะกอนอื่น จากนั้นทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิ 400, 500,

600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนต เป็นสารก่อตะกอนและเผาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สามารถกำจัดก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีในช่วงอุณหภูมิกว้างโดยที่ยังให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงอีกด้วย ซึ่งเกิดจากการ กระจายตัวที่ดีของคอปเปอร์และการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา

Sirichaiprasert และคณะ (2007) ศึกษาการเติมเฟอร์ริกออกไซด์ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียม (CuO-CeO_2) สำหรับทดสอบความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่ง ปฏิกิริยาพบว่าการรวมตัวกันของซีเรียมออกไซด์และเฟอร์ริกออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา มากขึ้นและรูพรุนมีขนาดเล็กลง โดยที่คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และเฟอร์ริกออกไซด์มีการกระจายตัวที่ ดี สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเฟอร์ริกออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมเฟอร์ริกออกไซด์ นอกจากนี้ในศึกษาผลกระทบของการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ใน ปริมาณที่มากเกินพอจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากจะเกิดการรวมตัวกันของคอป เอร์ออกไซด์บนจุดกัมมันต์ สำหรับการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในสถานะที่มีน้ำและก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ พบว่าน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมากโดย ให้ค่าการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงร้อยละ 20 ที่อุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดในกรณีที่ไม่มีน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย รวมทั้งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนสุดท้ายจะอธิบายถึงวิธีการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสถานะต่างๆที่ใช้ในการศึกษาทดลอง 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. เฟอริกไนเตรต (Iron (III) Nitrate)
สูตรเคมี: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
บริษัทผู้ผลิต: Ajax Finechem Pty Ltd., Australia
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate)
สูตรเคมี: Na_2CO_3
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide)
สูตรเคมี: NaOH
5. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide)
สูตรเคมี: NH_4OH
6. น้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized water)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ขวดรูปชมพู่
3. ซ้อนตักสาร
4. บิวเรต
5. ขาตั้งและที่จับยึดบิวเรต
6. กระจกวัดค่าความเป็นกรดต่าง
7. แท่งแม่เหล็ก
8. ที่บดสาร
9. ถ้วยเซรามิกสทนไฟ
10. ตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช

11. ขวดใส่สาร
12. เครื่องแก้วกรองสาร
13. เต้าอบ และเตาเผา
14. เครื่องแมกเนติกสเตอเลอร์
15. เครื่องปฏิกรณ์แก้ว
16. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ
17. เครื่อง Autosorb-1C
18. เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วย X-ray Diffraction
19. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM/EDX)

3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เพอร์ริออกไซด์ มีรายละเอียดดังนี้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต และเพอร์ริไนเตรต ให้ได้ปริมาณที่ต้องการ
2. ปรับความเข้มข้นของสารที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 1 ให้ได้ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรโดยใช้น้ำดีไอออนไนซ์
3. ผสมสารละลายจากขั้นตอนที่ 2 เข้าด้วยกัน จากนั้นทำการเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน วัดค่าความเป็นให้มีความประมาณ 9 จากนั้นทำการกวนตะกอนทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. นำตะกอนที่ได้มาทำความสะอาดและแยกตะกอนออก
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ผ่านการอบแล้วมาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
6. นำสารที่ได้มาบดและร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช จะได้เป็นสารประกอบโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เพอร์ริออกไซด์

3.4 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีดังกล่าวข้างต้นจะถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular micro reactor) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสามารถวัดได้จากเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K-Type thermocouple) ที่สัมผัสด้านบนตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของก๊าซผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้วจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟที่ใช้ดีเทคเตอร์แบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) และคอลัมน์ที่ใช้ในการแยกก๊าซ คือ Molecular Sieve คอลัมน์นี้ใช้ในการตรวจสอบก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 ปฏิกิริยา คือความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน นอกจากนี้จะทำการศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ผลกระทบของน้ำ ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย โดยสถานะศึกษาและองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะทดสอบแสดงดังตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 สภาวะศึกษาและองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะทดสอบ

สภาวะศึกษา	องค์ประกอบก๊าซ					
	CO	O ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ O	He
ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา	1%	1%	–	–	–	98%
ความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยา	1%	1%	50%	–	–	48%
ผลกระทบของ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	1%	1%	50%	20%	–	28%
ผลกระทบของน้ำ	1%	1%	50%	–	15%	33%
ผลกระทบของ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ	1%	1%	50%	20%	15%	13%

3.5 แผนการทดลอง

ตารางที่ 3-2 แผนการทดลองในงานวิจัย

ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	ตัวแปรควบคุม
ปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อเฟอร์ริกออกไซด์ (CuO/Fe ₂ O ₃) – 5/95 – 10/90 – 15/85 – 20/80 – 40/60	– โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร – ความเป็นกรดต่างของสารละลาย – อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบและเผา – ขนาดตะแกรงร่อน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในตารางที่ 3-2 ถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะได้แก่ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกเฉลี่ย โครงสร้างผลึก ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี ด้วยวิธีวิเคราะห์ต่างๆที่กล่าวในบทที่ ๒ และ นำไปทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทั้งในกรณีที่ เป็นปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อไม่มีก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อน และ กรณีที่มีก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อน ที่เรียกว่าปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลทดสอบที่ได้จะทำให้ทราบผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อการเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ในการอภิปรายผลการทดลองจะเป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติจำเพาะ กับการเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

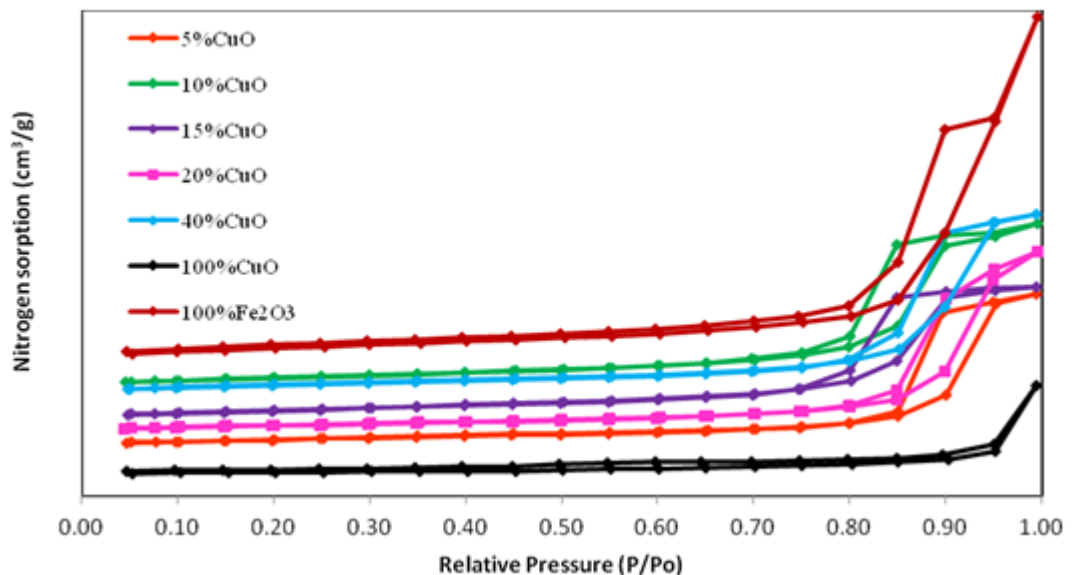
ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เพอร์ริกออกไซด์ การดำเนินงานวิจัยในปีที่ 1 เป็นการศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ และเพอร์ริกออกไซด์ ต่อคุณสมบัติเฉพาะ และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และ ปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในกรณีที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เพอร์ริกออกไซด์ ที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกันถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีต่อคุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง Autosorb-1C โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับ ไอโซเทอร์มการดูดซับแสดงดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4-1 ไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆ

ภาพที่ 4-1 แสดงไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆ แกนราบแสดงค่า P/P_0 เป็นค่าความดันของก๊าซไนโตรเจนที่ผ่านเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา แกนตั้งแสดงปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้รูปแบบไอโซเทอร์มเป็นแบบที่ IV แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะรูพรุนขนาด mesopore หรือมีขนาดระหว่าง 2-50 นาโนเมตร ไอโซเทอร์มรูปแบบนี้จะมี hysteresis loop ที่ความดันก๊าซไนโตรเจนสูง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณก๊าซดูดซับและคายซับไม่เท่ากัน ดังนั้นในการคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะเลือกใช้ข้อมูลในช่วงที่การดูดซับ และคายซับมีปริมาณเท่ากัน คืออยู่ในช่วง P/P_0 ระหว่าง 0.05 ถึง 0.30 เมื่อพิจารณาปริมาณก๊าซไนโตรเจนดูดซับบนพื้นผิวในช่วงนี้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับก๊าซไนโตรเจนในปริมาณที่แตกต่างกัน เรียงลำดับจากน้อยไปมาก ได้ดังนี้ $100\%CuO < 5\%CuO < 20\%CuO < 15\%CuO < 40\%CuO < 15\%CuO < Fe_2O_3$ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $100\%CuO$ มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำที่สุด ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด สามารถพิจารณาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ตามตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

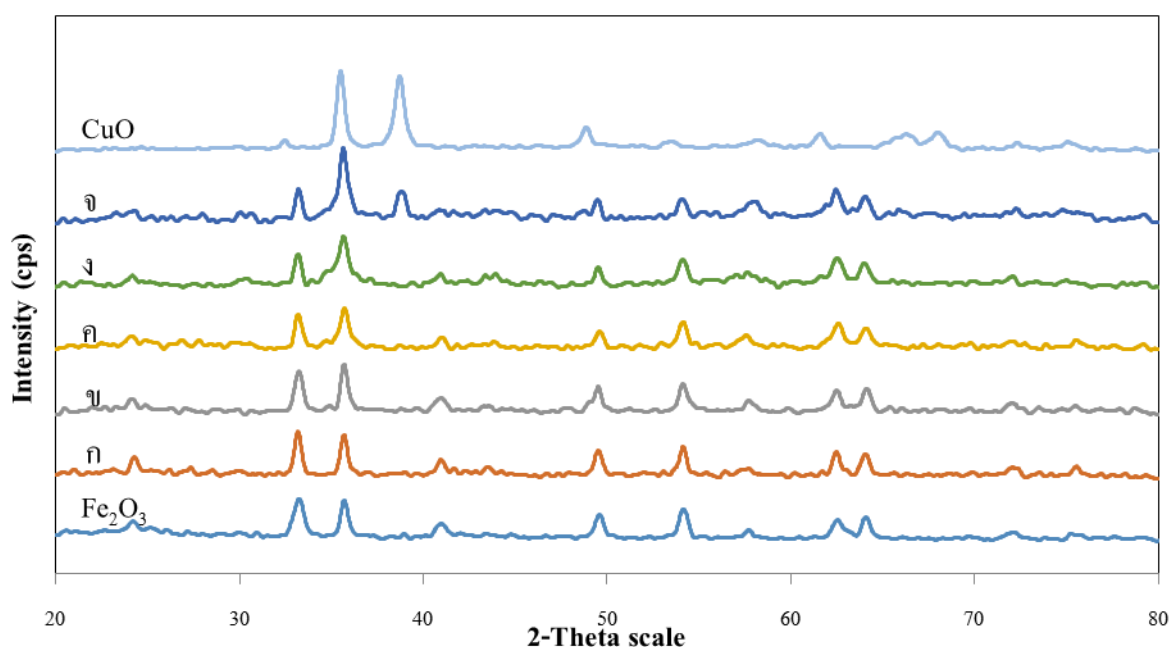
ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
	CuO	Fe ₂ O ₃		
1	0	100	67.5	26.3
2	5	95	38.9	20.5
3	10	90	54.0	16.0
4	15	85	49.5	14.2
5	20	80	50.6	18.6
6	40	60	41.3	22.8
7	100	0	12.7	35.9

จากตารางที่ 4-1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 38.9 ตารางเมตรต่อกรัมและขนาดรูพรุน 20.5 นาโนเมตร, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 54.0 ตารางเมตรต่อกรัมและขนาดรูพรุน 16.0 นาโนเมตร, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 49.5 ตารางเมตรต่อกรัมและขนาดรูพรุน 14.2 นาโนเมตร, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 50.6 ตารางเมตรต่อกรัมและขนาดรูพรุน 18.6 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 41.3 ตารางเมตรต่อกรัมและขนาดรูพรุน 22.8 นาโนเมตร ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะเกิดจากการอนุภาคของ

คอปเปอร์ออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยปกคลุมบนพื้นที่ผิวของเฟอร์ริกออกไซด์ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (Djinovic et al., 2008; Zeng et al., 2013) นอกจากนี้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อพื้นที่ผิว กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย แต่ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กจะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น ดังเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 และร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนเฉลี่ยขนาดใหญ่ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer โดยผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีมีรายละเอียดดังนี้



ภาพที่ 4-2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน (ก) ร้อยละ 5 (ข) ร้อยละ 10 (ค) ร้อยละ 15 (ง) ร้อยละ 20 (จ) ร้อยละ 40 เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe₂O₃)

ภาพที่ 4-2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์เฟอร์ริกออกไซด์ เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกออกไซด์ จากภาพจะเห็นได้ว่าเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏตำแหน่งพีคที่มุม 2-theta เท่ากับ 33.3, 35.7, 49.5, 54.2, 62.7 และ 64.2 ซึ่งตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของเฟอร์ริกออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ hexagonal ในขณะที่ไม่ปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5, 10, 15 และ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยตำแหน่งพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปรากฏในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ คอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักปรากฏที่มุม 2-theta เท่ากับ 32.5, 35.5, 38.7, 48.8, 61.6 และ 68.1 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่คอปเปอร์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบ monoclinic โดยที่ตำแหน่ง 35.5 พีคมีการทับซ้อนกับพีค

ของเฟอร์ริกออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.7 การที่ไม่ปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นนั้นอาจเกิดจากคอปเปอร์ออกไซด์มีปริมาณน้อยจึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกที่เล็กกว่า 2 นาโนเมตร จึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ จากรูปแบบ XRD จะเห็นได้ว่าปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นไม่ได้ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์หรือเฟอร์ริกออกไซด์ คือไม่พบโลหะคอปเปอร์และเหล็กในรูป alloy นอกจากนี้โลหะออกไซด์ทั้งสองชนิดไม่มีการเกิดพันธะระหว่างกันเป็นรูปแบบ $Cu_xFe_{1-x}O$

จากรูปแบบ XRD จะเห็นได้ว่าปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่จะส่งผลต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้ด้วยสมการของ Scherrer โดยมีตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อขนาดผลึกคือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณ (B_d) ซึ่งค่านี้ขึ้นอยู่กับความกว้างของพีค กล่าวคือเมื่อขนาดความกว้างของพีคแคบลงจะส่งผลให้ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณมีค่าน้อยลงไปด้วย และค่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
	CuO	Fe ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃
1	0	100	-	16.7
1	5	95	-	18.6
2	10	90	-	15.7
3	15	85	-	17.7
4	20	80	-	17.8
5	40	60	15.4	20.0
6	100	0	16.7	-

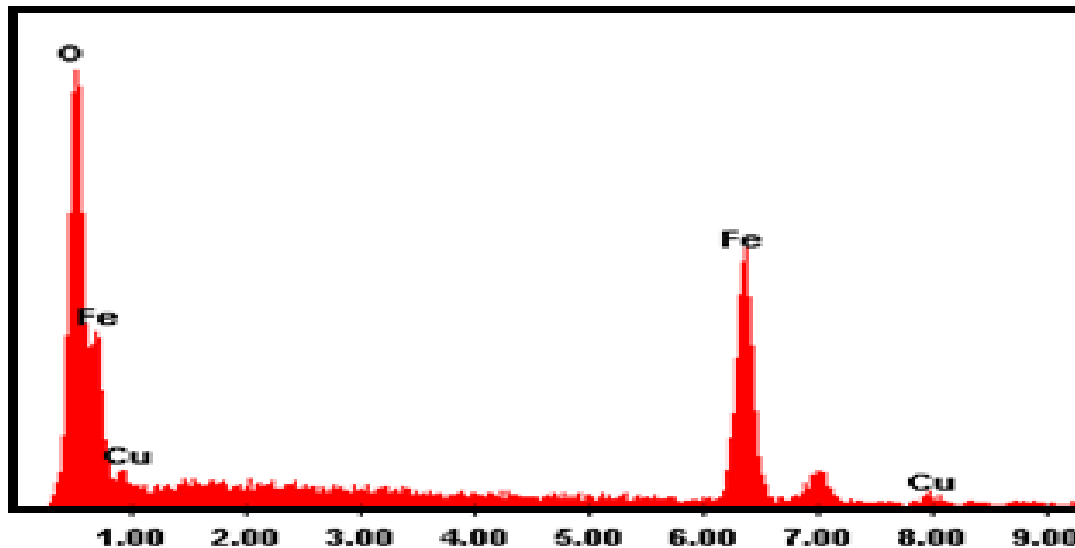
ตารางที่ 4-2 แสดงขนาดผลึกขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าเมื่อร้อยละขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลง ทำให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริก ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงด้วย ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของ คอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ไม่สามารถคำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยขนาดผลึกของเฟอร์ริกในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ 18.6 นาโนเมตร, 15.7 นาโนเมตร, 17.7 นาโนเมตร และ 17.8 นาโนเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5, 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนักตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักเป็นเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวที่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์ได้ จึงทำให้สามารถคำนวณขนาดผลึกได้ซึ่ง

คำนวณขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ได้เท่ากับ 15.4 นาโนเมตรและ เฟอร์ริกออกไซด์มีขนาดผลึก 20.0 นาโนเมตร

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ได้ เกิดจากคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณน้อยและมีขนาดเล็กกว่า 3 นาโนเมตร จึงไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ จากการศึกษาพบว่าขนาดผลึกมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อเปรียบเทียบค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางที่ 4-1) กับค่าขนาดผลึก (ตารางที่ 4-2) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลึกขนาดเล็กจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะมาก แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าผลึกมีขนาดใหญ่จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 และร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลึกขนาดใหญ่และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดอีกด้วย

4.1.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX) เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบและปริมาณธาตุที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการวิเคราะห์เป็นดังนี้



ภาพที่ 4-3 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

ภาพที่ 4-3 แสดงรูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ซึ่งจากภาพตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยองค์ประกอบของ คอปเปอร์ (Cu) เฟอร์ริก (Fe) และออกซิเจน (O) และเมื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเลือกตำแหน่งวิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ตำแหน่ง

ตาราง 4-3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX

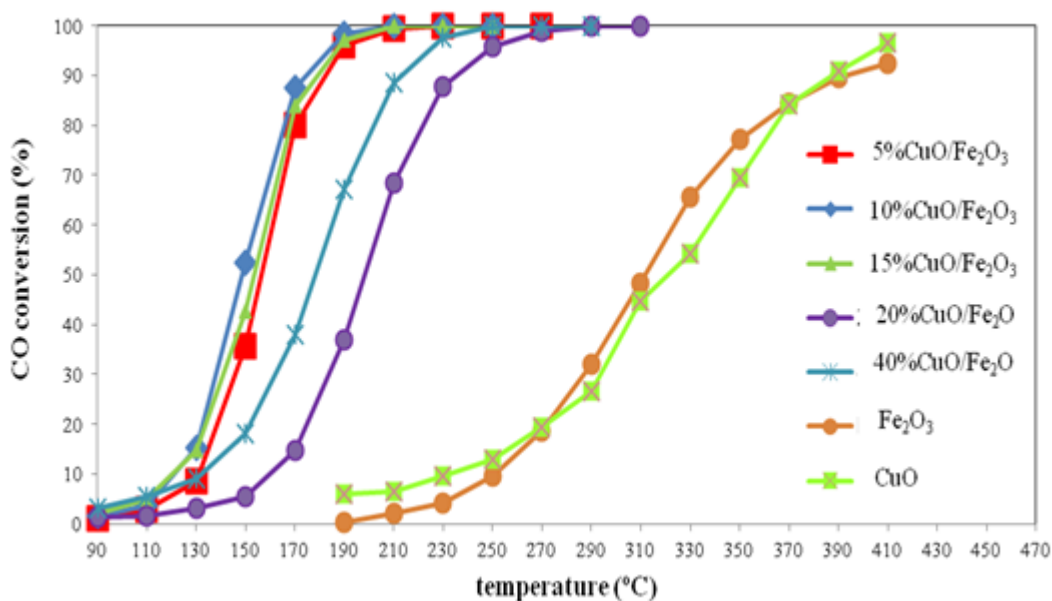
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ธาตุ (%โดยน้ำหนัก)		
	Cu	Fe	O
5%CuO/Fe ₂ O ₃	4.0	66.5	29.5
10%CuO/Fe ₂ O ₃	8.0	63.0	29.0
15%CuO/Fe ₂ O ₃	11.8	60.0	28.2
40%CuO/Fe ₂ O ₃	32.0	42.0	26.0

ผลจากการวิเคราะห์แสดงดังตาราง 4-3 พบว่าปริมาณสารที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย EDX มีค่าใกล้เคียงกับค่าการคำนวณปริมาณองค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนร่วมเพียงพอที่จะทำให้สารตกตะกอนได้ทั้งหมด จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์เพอรืออกไซด์ครบตามสัดส่วนที่ต้องการ และถึงแม้ว่าการใช้ XRD จะไม่สามารถวิเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ได้ โดยตั้งสมมุติฐานว่าคอปเปอร์ออกไซด์มีการกระจายตัวเป็นอย่างดี หรือมีขนาดผลึกเล็กกว่า 2 นาโนเมตร ผลการวิเคราะห์จาก EDX เป็นการยืนยันว่าในตัวเร่งปฏิกิริยามีคอปเปอร์อยู่จริง ดังนั้นการวิเคราะห์ว่าคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร ก็น่าจะเป็นจริงด้วย

4.2. ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เพอรืออกไซด์ถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันภายใต้สภาวะก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 มิลลิกรัม ที่อัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้



ภาพที่ 4-4 ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

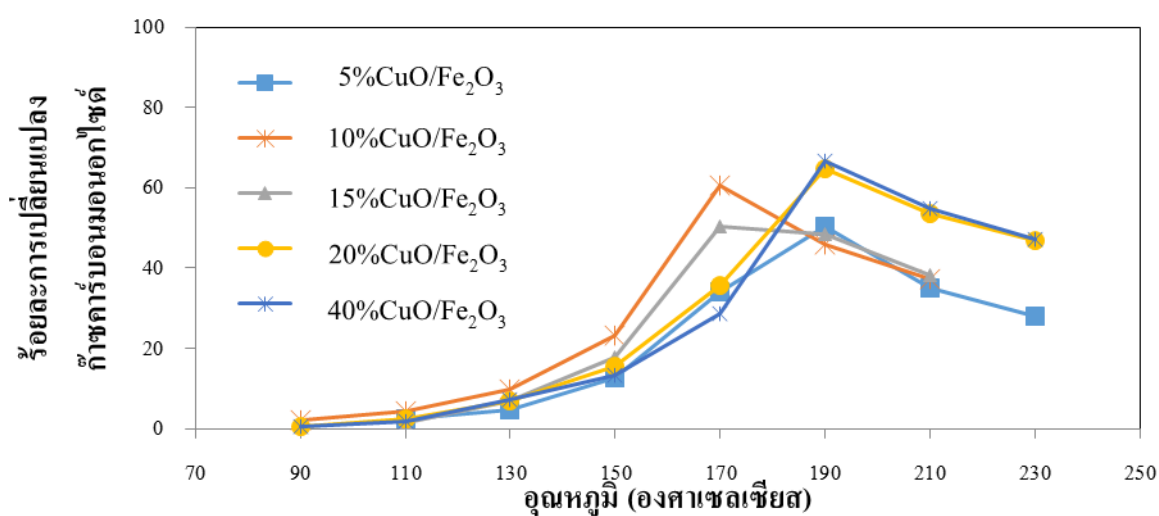
ภาพที่ 4-4 แสดงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกันสำหรับความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่แกนตั้งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และแกนนอนแสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากภาพจะเห็นได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างช้าๆในช่วงอุณหภูมิต่ำ และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งเข้าสู่ร้อยละ 100 เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น การใช้คอปเปอร์ออกไซด์ หรือเพอร์ริกออกไซด์เพียงอย่างเดียวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ค่าคาร์บอนมอนอกไซด์คอนเวอร์ชันต่ำ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีประสิทธิภาพเนื่องจากเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง การนำโลหะออกไซด์ทั้งสองมาใช้ร่วมกันสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เริ่มสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส โดยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 8.6 และค่าการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 80.0 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 170 องศาเซลเซียส และสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 230 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก มีแนวโน้มการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มมีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส โดยสามารถกำจัดได้ร้อยละ 15.2 และ 14.6 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 87.5 และร้อยละ 83.9 ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 210 องศาเซลเซียส เมื่อปริมาณ คอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจึงจะสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เริ่มมีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสซึ่งที่อุณหภูมินี้สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 18.1 และเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเข้าสู่ร้อยละ 88.6 ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักนั้น เริ่มกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสซึ่งกำจัดได้ร้อยละ 14.9 ซึ่งการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นไปอย่างช้าๆ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 290 องศาเซลเซียส

จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนักทำให้ความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง กล่าวคือต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจึงจะทำให้สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งอาจเกิดจากปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปทำให้เกิดการปิดทับจุดกัมมันต์ ทำให้บริเวณในการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนลดลง นอกจากนี้อีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคือพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งเมื่อพิจารณาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส เนื่องจากทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีรูพรุนขนาดเล็กเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น จึงทำให้ก๊าซ

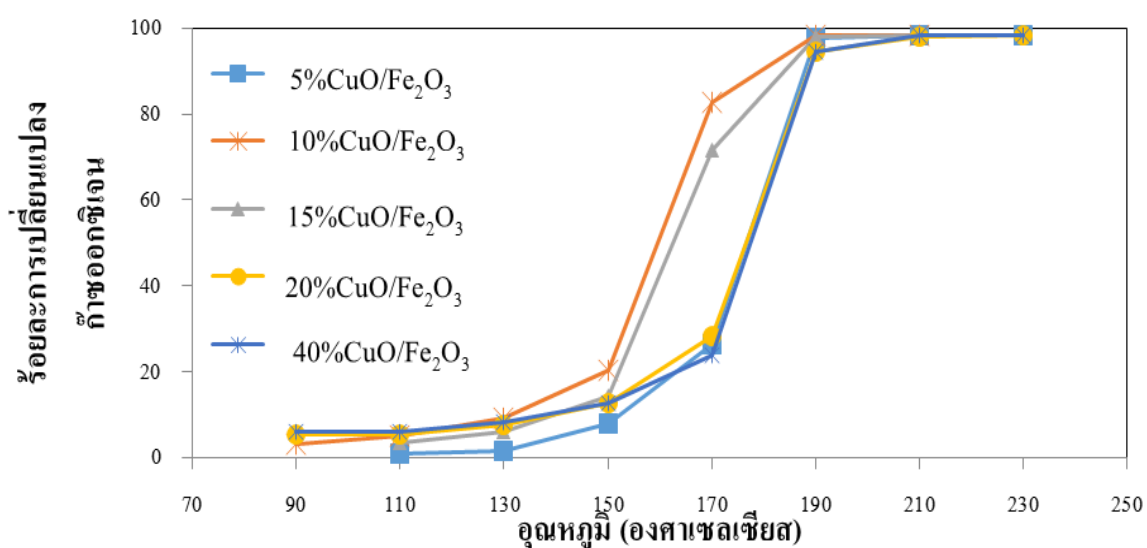
คาร์บอนมอนอกไซด์มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนมากขึ้น จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น (Aimini et al., 2013)

4.2.2 ความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

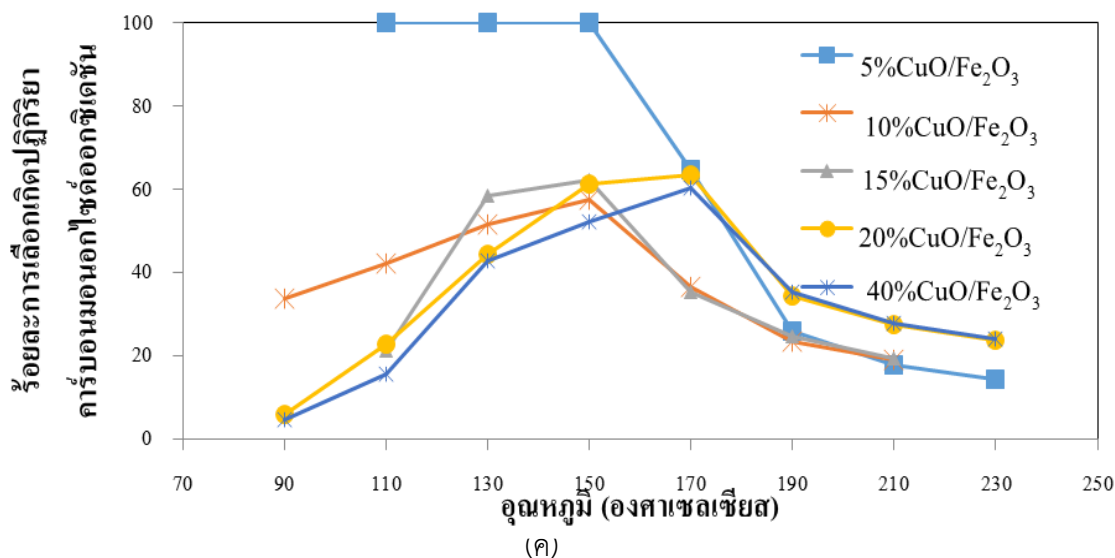
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เพอร์ออกไซด์ เฟอริกออกไซด์ถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันภายใต้สภาวะก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตรและก๊าซฮีเลียมร้อยละ 48 โดยปริมาตร ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 32 มิลลิกรัม ที่อัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้



(ก)



(ข)



ภาพที่ 4-5 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ภาพที่ 4-5 แสดงความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไปของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ เฟอริกออกไซด์ ที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน โดยภาพที่ 4-5 ก แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เปรียบเทียบกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา แต่เมื่อเพิ่มจนถึงอุณหภูมิหนึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เริ่มมีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 12.62 ซึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือร้อยละ 50.3 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนักมีแนวโน้มการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียง โดยที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 9.6 และร้อยละ 7.0 ตามลำดับ ซึ่งทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดที่ร้อยละ 60.5 และ ร้อยละ 50.3 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเท่ากัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส โดยสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 64.6 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดเท่ากับร้อยละ 66.8 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน (ภาพ 4-5 ข) จะเห็นได้ว่าการใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นไปอย่างช้าๆที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งเข้าสู่ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ซึ่ง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก มีค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นในช่วงอุณหภูมิ 155-185 องศาเซลเซียส แสดงว่าในช่วงอุณหภูมินี้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งให้ก๊าซออกซิเจนสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้มากขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาว่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (ภาพ 4-5 ค) จะเห็นได้ว่าทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงสุดร้อยละ 57.6 และร้อยละ 62.3 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 36.6 และร้อยละ 35.2 ตามลำดับ สำหรับค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่อุณหภูมิในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดเป็นดังนี้ ร้อยละ 25.7 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 34.2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 35.3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก การที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยานั้น เกิดจากการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนได้ดีกว่า เห็นได้จากการใช้ก๊าซออกซิเจนเกือบร้อยละ 100 แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แสดงให้เห็นว่าก๊าซออกซิเจนสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้มากกว่า (Salvatore et al., 2012)

ทั้งนี้การลดลงของค่าคาร์บอนมอนอกไซด์คอนเวอร์ชันในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป เกิดขึ้นเนื่องจาก การแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์และเฟอร์ริก มีแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในสถานะที่ไม่มีก๊าซไฮโดรเจน พบว่าการเร่งปฏิกิริยาเป็นไปตามภาพที่ 4-4 ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพดีในสถานะการทดลอง โดยไม่การสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยในปีที่ 2 จะเป็นการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมนำมาศึกษาสถานะในการเตรียมที่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติเฉพาะและ การเร่งปฏิกิริยาต่อไป

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลองสำหรับงานวิจัยในปีที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์เพอริกออกไซด์ ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเพื่อทดสอบผลกระทบของปัจจัยที่ศึกษาต่อคุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาคือปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติเฉพาะและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

ในการศึกษาปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ร้อยละ 5, ร้อยละ 10, ร้อยละ 15, ร้อยละ 20 และร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรเป็นสารก่อตะกอน

1. พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลงนี้แสดงให้เห็นว่าขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดคือ 54.0 ตารางเมตรต่อกรัมและมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 16.0 นาโนเมตร
2. โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มีโครงสร้างแบบ monoclinic และเพอริกออกไซด์ (Fe₂O₃) มีโครงสร้างแบบ hexagonal สำหรับขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่อปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดผลึกเพิ่มขึ้นด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักมีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และเพอริกออกไซด์ใหญ่ที่สุดโดยมีขนาด 15.4 นาโนเมตรและ 20.0 นาโนเมตร ตามลำดับ
3. การนำคอปเปอร์ออกไซด์และเพอริกออกไซด์มาใช้ร่วมกัน ช่วยเสริมให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันดีขึ้น
4. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่าเมื่อปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนักทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลง กล่าวคือต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นเพื่อที่จะกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนักมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด โดยสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส

5. ความว่องไวต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 และร้อยละ 15 โดยน้ำหนักมีความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอใกล้เคียงกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดร้อยละ 60.5 โดยมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาร้อยละ 36.6 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดที่ร้อยละ 50.3 โดยมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 35.2 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
แบบรายงานโครงการวิจัย งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๗ (Research Project)

1) ชื่อโครงการวิจัย

การศึกษาสภาวะในการเตรียมโลหะออกไซด์ผสมทองแดง และ เหล็กต่อคุณสมบัติเฉพาะและการเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

A study of preparation conditions of bimetallic oxides (Copper and Ferric) affecting to their physical properties and catalytic activity to CO oxidation reaction

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 ๒๕๕๗ จำนวนเงิน ๖๐๐,๐๐๐ บาท (หกแสนบาทถ้วน)

4) เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ๑ ตุลาคม ๒๕๕๖ ถึง ๓๐ กันยายน ๒๕๕๗

บรรณานุกรม

- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. (2547). การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- แมน อมรสิทธิ์. (2539). หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- สมชัย อัครทิวา. (2546). ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป.
- รัชนิกร วันจันทิก. (2554). ก๊าซไฮโดรเจน: ความคาดหวังเพื่อเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืน. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา, 16(1), 131-140
- อุณาโลม เวทย์วิวัฒนะ ฮาร์ทลี. (2556). ไฮโดรเจน- การผลิตและการประยุกต์ใช้. วารสารวิชาการเทคโนโลยีอุตสาหกรรม, 9(2), 116-126.
- Diagram of Gas Chromatograph. Retrieved from <http://www.pollutionissues.com/Re-Sy/Science.html#b> (30/6/2014)
- Fuel Cell. Retrieved from <http://www.fuelcelltoday.com/technologies> 30/6/2557 (30/6/2014)
- Scanning Electron Microscope. Retrieved From http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope (30/6/2014)
- Amini, E., Rezaei, M. & Sadeghinia, M. (2013). Low temperature CO oxidation over mesoporous CuFe₂O₄ nanopowders synthesized by a novel sol-gel method. Chinese Journal of catalysis, 34, 1762-1767.
- Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, Ch., Barista, J., Hocevar, S. & Matralis, H.K. (2002). A comparative study of Pt/Al₂O₃, Au/Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. Catalysis Today, 75, 157–167.
- Biabani-Ravandi, A., Rezaei, M. & Fattah, Z. (2013). Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide. Chemical Engineering Journal, 219, 124-130.
- Cai, W., Zhang, B., Xu, Y. & Shen, W. (2007). Hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst. Catalysis Communications, 8(11), 1588-1594.

- Djinovic, P., Barista, J., & Pintar, A. (2008). Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 347, 23-33.
- Dong, X.F., Zou, H.B. & Lin, W.M. (2006). Effect of preparation conditions of CuO-CeO₂-ZrO₂ catalyst on CO removal from hydrogen-rich gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2337 – 2344.
- Ghenciu, F.A. (2002). Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid and Materials Science*, 6, 389-399.
- Gomez-Cortes, Y., Marquez, Y., Arenas-Alatore, J. & Diaz, G. (2008). Selective CO oxidation in excess H₂ over high surface area CuO/CeO₂ catalyst. *Catalysis Today*, 133-135, 743-749.
- Hu, R., Yan, C., Xie, L., Cheng, Y. & Wang, D. (2011). Selective oxidation of CO in rich hydrogen stream over Ag/OMS-2 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 64-71.
- Li, J., Han, Y., Zhu, Y. & Zhou, R. (2011). Purification of hydrogen from carbon monoxide for fuel cell application over modified mesoporous CuO-CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 108-109, 72-80.
- Liu, Z., Zhou, R. & Zheng, X. (2008). Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17, 125–129.
- Lenzion-Bielun, Z., Bettahar, M.M. & Monteverdi, S. (2010). Fe-promoted CuO/CeO₂ catalyst: Structure characterization and CO oxidation activity. *Catalysis Communications*, 11(14), 1137-1142.
- Luo, M.F., Ma, J.M., Lu, J.Q., Song, Y.P. & Wang, Y.J. (2007). High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 246(1), 52-59.
- Mishra, A. & Prasad, R. (2011). A Review on Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Rich Gases. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 6 (1), 1 – 14.
- Qiao, B., Wang, A., Lin, J., Li, L., Su, D. & Zhang, T. (2011). Highly effective of CuO/Fe(OH)_x catalysts for selective of CO in H₂-rich stream. *Applied Catalyst B: Environmental*, 105, 103-110.
- Salvatore, S., Carmelo, C., Paolo, M.R., Giacomo, P. & Alessandro, P. (2012). Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An

- insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment. *Applied Catalysis A: General*, 417– 418, 66– 75.
- Sirichaiprasert, K., Luengnaruemitchai, A. & Pongstabodee, S. (2007). Selective oxidation of CO to CO₂ over Cu-Fe-O composite-oxide catalyst in hydrogen feed stream. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 915-926.
- Song, C. (2002). Fuel processing for low temperature and high temperature fuel cells, Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, 77, 17-49.
- Zamel, N. & Li, X. (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.
- Amini, E., Rezaei, M. & Sadeghinia, M. (2013). Low temperature CO oxidation over mesopore CuFe₂O₄ nanopowders synthesized by a novel sol-gel method. *Chinese Journal of catalysis*, 34, 1762-1767.
- Zeng, S., Zhang, W, Sliwa, M. & Su, H. (2013). Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 3597-3605.
- Zhou, G., Xie, H., Gui, B., Zhang, G. & Zheng, X. (2012). Influence of NiO on the performance of CoO-based catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-rich gas. *Catalysis Communications*, 19, 42-45.

ภาคผนวก



Burapha University International Conference 2014 (BUU2014)
July 3-4, 2014, Dusit Thani Pattaya, Pattaya, Thailand

ACCEPTANCE LETTER

June 3, 2014

Dear Lamai W,

On behalf of the organizing committee, I am glad to inform that your manuscript entitled "Characteristic and Catalytic activity of CuO supported over Fe₂O₃ catalyst for CO removal" has been accepted for poster presentation at the Burapha University International Conference held in Dusit Thani Pattaya, Pattaya, Thailand, on July 3-4, 2014. Your manuscript will be published in peer-reviewed proceedings. Acceptance of your contribution carries with it the obligation for at least one of the authors to actually present it at the meeting. Details on registration form, methods of payment, author guidelines, important dates and other practical issues can be found on the conference website www.buu2014.buu.ac.th.

You must access the <http://www.buu2014.buu.ac.th/?q=node/27> and attach the "Scanned Bank Transfer Slip" together as soon as possible. Please note that if you did not attach the slip at the same time as you fill in the registration form, please fill out the new registration form again.

Make sure to register for the conference as soon as possible to confirm your participation. Registration must be completed before June 10, 2014.

Your contribution will be of great value to the success of this event. We are looking forward to seeing you at the conference.

Kind regards,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Somtawin'.

Assist. Prof. Somtawin Jaritkhuan, Ph.D.
General Co-chair
Email: buu2014@buu.ac.th

Characteristic and Catalytic activity of CuO supported over Fe₂O₃ catalyst for CO removal

Lamai, W., Aunbamrung, P., Wongkaew, A.

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Thailand, 20131

E-mail: akkarat@buu.ac.th

ABSTRACT

The poisoning of CO contaminating in hydrogen is a major problem affecting the performance of PEM fuel cell. Removal of trace amount of CO can be achieved by selective CO oxidation reaction or preferential CO oxidation reactions. This process requires catalysts selectively active to CO oxidation. In this work, CuO supported over Fe₂O₃ was investigated the catalytic activities to CO oxidation. The parameter studied was the amount of CuO in the catalysts. The catalysts were prepared by co-precipitation method. All catalysts were characterized for their specific surface area, average pore diameter, crystalline structure and average crystallite sizes by BET and XRD techniques. Adsorption isotherms indicated that all catalysts have mesopore structure (Isotherm type IV). With low loading of CuO (<20%), there was no CuO peak observed from XRD patterns. It implied that CuO was well dispersed on the support. From T₉₀ (Defined as the temperature that 90% of CO in the gas stream converted to CO₂), the optimal content of CuO in the catalysts would be 10% CuO/Fe₂O₃ which showed the best catalytic activity to CO oxidation reaction.

Keywords: CuO/Fe₂O₃ catalyst, CO oxidation, Copper oxide, Ferric oxide, CO poisoning

INTRODUCTION

Proton Exchange Membrane fuel cell (PEMFC) has been interested with automotive and residential application because of higher energy conversion when compared with fossil fuel power source, low temperature operating and rapid start up. Hydrogen is an ideal fuel for PEMFC. In practical case, hydrogen can be produced by steam reforming and following with water gas shift reaction (Bicakova & Straka, 2008). The reformed gas after passing water gas shift reactor contained ~50-55% H₂, 10-15% H₂O, 20-25% CO₂, 1-2% CO and N₂ at the rest.

The presence of 0.5-1% CO in hydrogen stream gas has poisonous to Pt-anode of PEMFC. CO strongly adsorbs on Pt and blocks the active sites for hydrogen dissociation reaction, the performance of PEMFC decreases dramatically (Zamel & Li, 2008). Thus, removal of CO from the hydrogen stream is necessary. One feasible and high efficient method to remove trace amount of CO from the hydrogen gas stream is selective CO oxidation or preferential CO oxidation. With this method, desired amount of oxygen is provided to the gas stream. Oxygen will oxidize CO and release CO₂ which is not harmful to PEM fuel cells.

However, the excess oxygen can also oxidize H_2 via hydrogen oxidation reaction. Consequently, the amount of oxygen is of importance. Catalysts with high selective to CO oxidation reaction are needed (Mishra & Prasad, 2011).

In the recent year, the metal oxide catalysts have been proposed as promising catalyst due to low cost and high catalytic performance when compared with noble metal catalyst (Avgouropoulos et al., 2002). The CuO-support catalysts have been extensively studied because of their high activities and selectivities toward CO oxidation reaction (Gomez-cortes et al., 2008). Various supports have been investigated along with this catalyst. CeO_2 is claimed to be the good one because of its oxygen storage property. Likewise, ferric oxide could enhance stabilization of the metal dispersion and provide high oxygen storage capacity (Qiao et al., 2011). Therefore, in order to understand the activity of Fe_2O_3 supported CuO catalyst, the activity test to CO oxidation should be conducted. A large number of catalyst preparations, the co-precipitation are a preferred method to high specific surface area and activity of reaction (Liu et al., 2008; Salvatore et al., 2012).

In this study, the CuO/ Fe_2O_3 catalysts were prepared by co-precipitation. The content of CuO was studied to obtain the best catalytic performance to CO oxidation reaction. All catalysts were characterized their properties by different techniques; Specific surface area and average pore volume by Autosorption 1-C using BET equation, Crystalline structure and average crystallite size of each oxide by X-ray diffraction (XRD) and Scherrer equation.

EXPERIMENTAL

Catalyst Preparation

The CuO/ Fe_2O_3 catalysts were prepared by co-precipitation. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and Na_2CO_3 were obtained from Aldrich. For catalyst preparation, Cu and Fe precursors were dissolved in deionized water with the desire concentration. Then, 0.1 M of aqueous Na_2CO_3 as a precipitating agent was slowly added into the precursor solution with a rigorous stir until a pH of 9 was attained. At this point, the precipitate was observed. The resulting precipitate was aged at room temperature for 2 h, and then filtered, washed several times with deionized water. The obtained solid was dried under conventional oven at 110 °C overnight and followed by calcination at 500 °C for 5 h. Before characterization and activity test, the catalysts were grinded and sieved to 80-100 mesh.

Catalyst Characterization

The specific surface areas and average pore diameter were determined by adsorption-desorption isotherms of N_2 at -196°C using Autosorb-1C from Quantachrome. The Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation was used for calculation of specific surface area using values of P/P_0 between 0.05 and 0.30. The crystalline structure of catalyst was analyzed by X-ray diffraction measurement using a Bruker AXS model D8 Discover equipped with a Cu $K\alpha$ radiation (40kV, 40mA) with a nickel filter in the range $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ with a step of 0.02° for 8 s per point. The mean crystallite size of oxides was determined from the X-ray line broadening measurements, using the Scherrer equation.

Catalytic performance

The catalytic tests for CO oxidation were carried out in a fixed bed quartz reactor inserted in a vertical furnace under atmospheric pressure. The reaction mixture consisted of 1% CO, 1% O_2 with He as a balance gas. The reactor was charged with 80 mg catalyst at gas hourly

space velocity of 75,000 cm³/gcat·h. 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 CO conversion was calculated from concentration of CO at inlet and outlet of the reactor as shown in equation (1).

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

RESULT AND DISCUSSION

Catalyst Characterization

The adsorption-desorption isotherm of the catalysts at different CuO contents revealed a type IV sorption behavior representing to mesoporous structure as shown in Fig. 1. According to the IUPAC classification, the shape of the hysteresis loop is H2. This type adsorption hysteresis is consequence of the interconnectivity of pores. In this case, the pores are often disordered and the distribution of pore size and shape was not well defined (Lowell et al., 2006). From Fig. 1, it obviously showed that the amount of N₂ uptake of pure CuO was the smallest while that of pure Fe₂O₃ was the largest. This result implied that pure Fe₂O₃ has the highest specific surface area and pure CuO has the lowest specific surface area. From the adsorption isotherm, specific surface areas of each catalyst were calculated by BET equation taking the data from P/P₀ between 0.05-0.30 and reported as shown in Table 1.

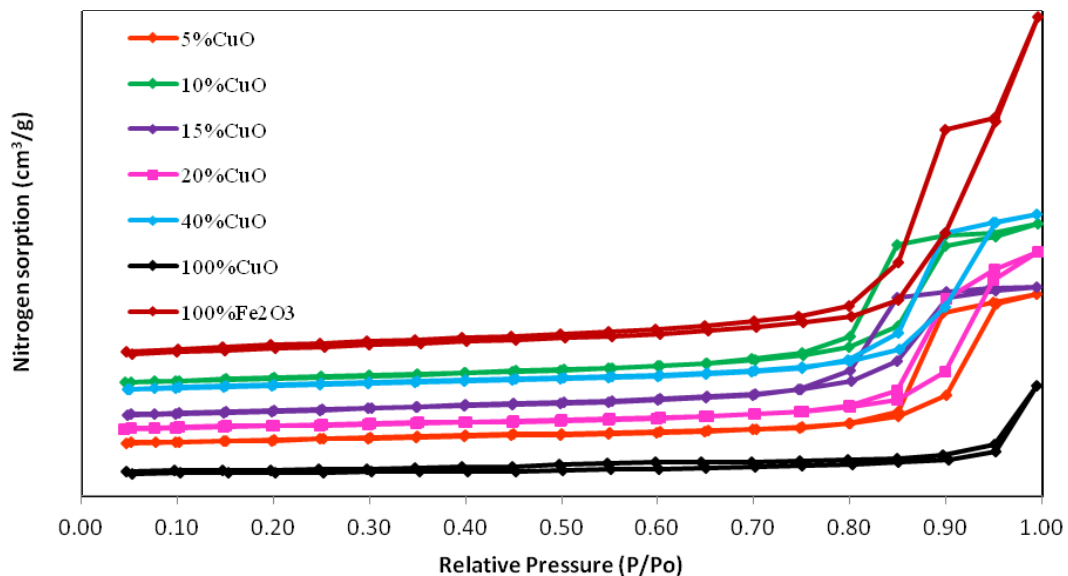


Fig. 1 Adsorption isotherm of the catalysts

From Table 1, pure Fe₂O₃ has specific surface area of 67.5 m²/g while pure CuO has specific surface area of 12.7 m²/g. The addition of CuO into Fe₂O₃ led to the decreasing in specific surface area of the mixed oxide catalysts. This may result from the coverage and pore filling of CuO particles.

Table 1 The properties of CuO/Fe₂O₃ catalysts

Catalysts	S _{BET} (m ² /g)	d _{pore} (nm)	Crystallite size		Crystalline structure	T ₉₀ (°C)
			d _{CuO} (nm)	d _{Fe₂O₃} (nm)		
Fe ₂ O ₃	67.5	26.3	-	16.7	Fe ₂ O ₃ /hexagonal	405
5%CuO/Fe ₂ O ₃	38.6	20.5	-	18.6	Fe ₂ O ₃ /hexagonal	183
10%CuO/Fe ₂ O ₃	54.0	16.0	-	15.7	Fe ₂ O ₃ /hexagonal	174
15%CuO/Fe ₂ O ₃	49.5	14.2	-	17.7	Fe ₂ O ₃ /hexagonal	179
20%CuO/Fe ₂ O ₃	41.3	22.8	15.4	20.0	CuO/monoclinic, Fe ₂ O ₃ /hexagonal	235
40%CuO/Fe ₂ O ₃	50.6	18.6	-	17.8	Fe ₂ O ₃ /hexagonal	213
CuO	12.7	35.9	16.7	-	CuO/monoclinic	390

Catalysts were characterized for their crystalline structure and average crystallite size by XRD. XRD patterns showed in Fig.2

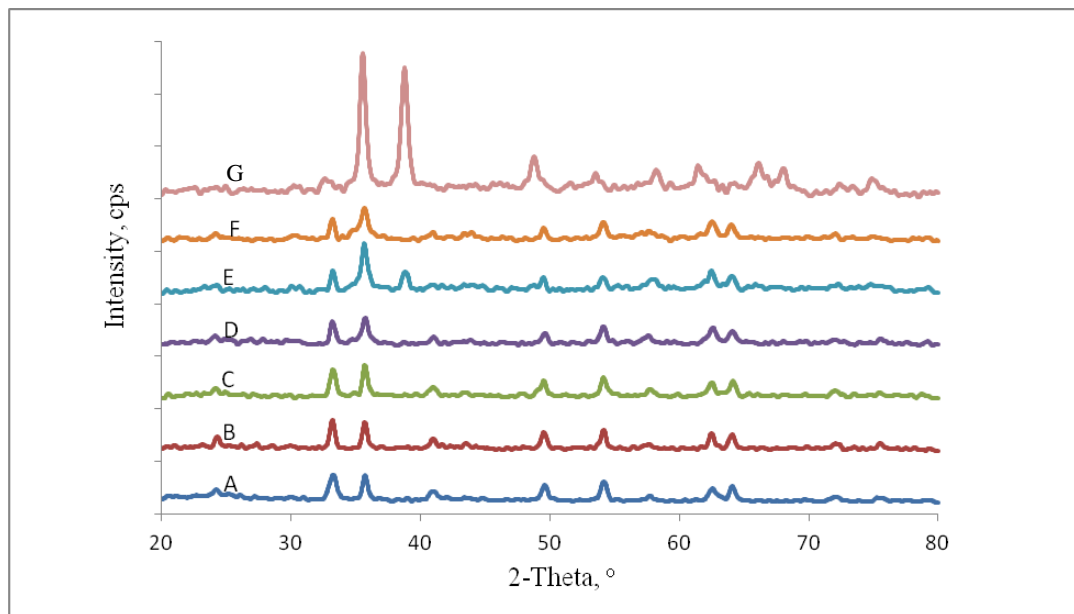


Fig. 2 XRD patterns of the catalysts (A) Fe₂O₃; (B) 5%CuO/Fe₂O₃; (C) 10%CuO/Fe₂O₃; (D) 15%CuO/Fe₂O₃; (E) 20%CuO/Fe₂O₃; (F) 40%CuO/Fe₂O₃; (G) CuO

From Fig. 2, all catalysts show the presence of Fe₂O₃ in hexagonal crystalline structure, with the diffraction peak at 2θ of 33.28°, 35.74°, 49.50°, 54.23°, 62.73° and 64.18°. The diffraction peaks of CuO do not appear in all catalysts except for a 20%CuO/Fe₂O₃. CuO presence in 20%CuO/Fe₂O₃ is in monoclinic structure. No peaks of CuO for a 5%CuO/Fe₂O₃ could be due to very low metal loading and resulted in high dispersion of CuO in the catalyst (Ayasuy et al., 2012). An increase in the weight percent of Fe₂O₃ has no effect to the change of intensity and peak positions. This result implied that there was no bonding between Fe₂O₃

and CuO. The crystallite sizes of catalysts were calculated by Scherrer equation. The result shows in Table 1. The crystallite sizes of Fe₂O₃ slightly varied with the varying of Fe₂O₃ contents in the samples. For the catalysts containing both CuO and Fe₂O₃, a 10%CuO/Fe₂O₃ has the smallest in crystallite sizes of CuO and Fe₂O₃ and resulted in the highest specific surface area among the mixed oxide catalysts. For other mixed oxide catalysts, there is a relationship between catalyst crystallite sizes and specific surface area. The larger the crystallize sizes, the lower the specific surface area was. In order to confirm the existence of CuO particles on the surface, the CuO/Fe₂O₃ catalysts were analyzed by EDX. From Table 2, EDX revealed that the catalysts contained Cu, Fe and O in terms of elemental weight percent. The results are well corresponded to the amount of precursors added during the preparation. This meant that the precipitation time was long enough for complete precipitation occurred.

Table 2. The elemental compositions in CuO/Fe₂O₃ catalysts

Catalyst	Element (% wt)		
	Cu	Fe	O
5%CuO/Fe ₂ O ₃	4.0	66.5	29.5
10%CuO/Fe ₂ O ₃	8.0	63.0	29.0
15%CuO/Fe ₂ O ₃	11.8	60.0	28.2
40%CuO/Fe ₂ O ₃	32.0	42.0	26.0

Activity Test

The catalytic activities of catalysts to CO oxidation were tested by micro reactor. The gas stream contained 1%CO, 1%O₂ and balance with He. The space velocity was kept constant at 75,000 cm³/g catalyst/h. The results show in Fig. 3.

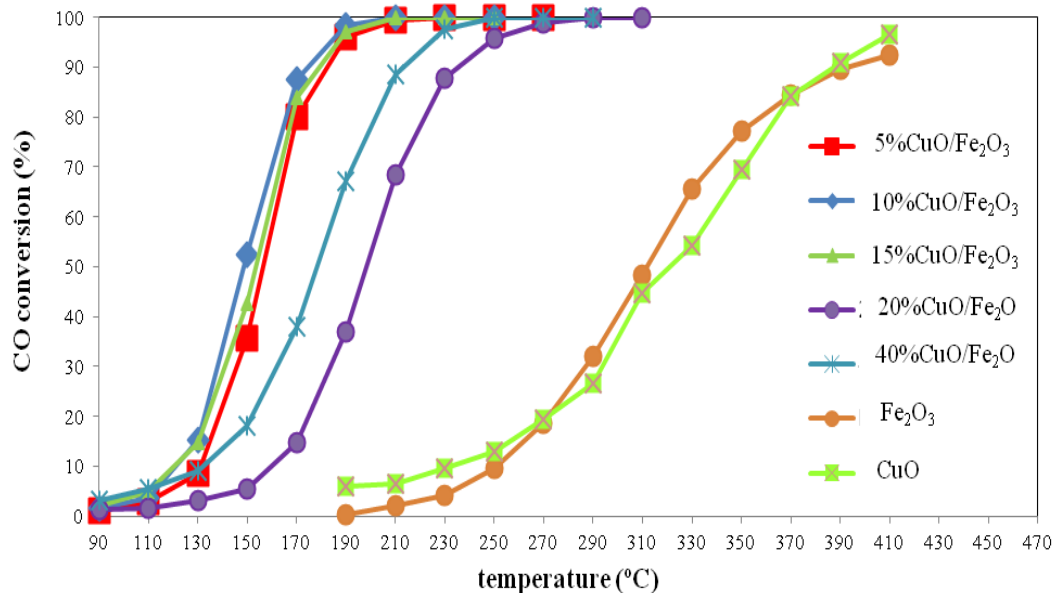


Fig. 3 CO conversion of the catalysts as a function of reaction temperatures

Fig. 3 is the plot of CO conversion as function with reaction temperatures over various catalysts. The Y-axis represents CO conversion and the X-axis represents the reaction

temperatures. The CO conversions of all catalysts increased with increasing reaction temperatures. As the reaction temperatures increased, CO conversion increased and CO conversion reached 100% at some point of temperatures depending on the contents of the catalysts. 100% CO conversion means all CO in the gas stream is completely converted to CO₂. In Fig.3, the activities of pure Fe₂O₃ and pure CuO were quite low. The activities of catalysts reported as T₉₀ defined as the temperature at which 90% of CO converts to CO₂. It was indicated in Table 1 that T₉₀ of pure Fe₂O₃ and pure CuO were 405°C and 390°C, respectively. However, mixed CuO and Fe₂O₃ together dramatically increased the rate of reaction. T₉₀ of the mixed oxide was in the range of 174-235 °C. The reduction of reaction temperature may due to the strong interaction between CuO and Fe₂O₃ and the oxygen storage capacity of Fe₂O₃ (Li et al., 2008; Cao et al., 2008; Biabani-Ravandi et al., 2013). Gomez-cortes et.al. (2008) reported that the amount of surface oxygen is controlled by crystallite sizes of oxygen storage substance and the dispersion of copper species. The well dispersion of CuO will enhance the catalytic activity to CO oxidation. The activity of catalysts increased with increased of CuO content and decreased when the CuO content up to 20%. The 10%CuO/Fe₂O₃ and 15%CuO/Fe₂O₃ exhibited the best catalytic activities to CO oxidation with T₉₀ of 174 °C and 179 °C, respectively. This may due to small crystallite sizes of both CuO and Fe₂O₃ and led to high specific surface area. The high specific surface area requires for surface reaction mechanism and helpful to enhance catalytic activity due to an increase in available active sites to expose to reactant molecules. The high content of CuO decreased in the catalytic of CO oxidation. It may result from the excess of CuO covered active sites and the growth of CuO particles has negative effect to catalytic activity (Cao et al., 2008).

CONCLUSION

Our results showed that mixed oxides of CuO/Fe₂O₃ can be successfully prepared via coprecipitation. XRD measurement shows that catalysts were composed with monoclinic CuO and hexagonal Fe₂O₃. Moreover, it revealed that mixed oxide catalysts exhibited high catalytic activity, where it achieves a complete conversion of CO at low temperatures compared with pure oxides. The 10%CuO/Fe₂O₃ catalysts showed high activity CO oxidation at low temperature. This was due to small crystallite sizes of the oxides and high specific surface area of the catalysts.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by Burapha University (NRCT 2557) under the contract # 101/2557.

REFERENCES

- Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, Ch., Barista, J., Hocevar, S. and Matralis, H.K. 2002. A comparative study of Pt/Al₂O₃, Au/Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. *Catalysis Today*: 75, 157–167.
- Ayastuy, J.L., Fernandez-Puetas, E., Gonzalez-Marcos, M.P. and Gutierrez-Ortiz, M.A. 2012. Transition metal promoters in CuO/CeO₂ catalysts for CO removal from hydrogen streams, *International Journal of Hydrogen Energy*: 37, 7385-7397.
- Biabani-Ravandi, A., Rezaei, M. and Fattah, Z. 2013. Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide, *Chemical Engineering Journal*: 219, 124-130.

- Bicakova, O. and Straka, P. 2008. Production of Hydrogen from Renewable Resource and its Effectiveness, *International Journal of Hydrogen Energy*: 37, 11563-11578.
- Cao, J., Wang, Y., Yu, X., Wang, S., Wu, S. and Yuan, Z. 2008. Mesoporous CuO-Fe₂O₃ composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*: 79, 26-34.
- Gomez-cortes, A., Marquez, Y., Arenas-Alatorre, J. and Diaz, G. 2008. Selective CO oxidation in excess of H₂ over high surface area CuO/CeO₂ catalysts, *Catal. Today*: 133-135, 743-749.
- Li, K.Z., Wang, H., Wei, Y.G., Liu, M.C. 2008. Preparation and characterization of Ce_{1-x}Fe_xO₂ complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation, *J. Rare Earths*: 26, 245-249.
- Liu, Z., Zhou, R. and Zheng, X. 2008. Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen, *Journal of Natural Gas Chemistry*: 17, 125-129.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A. and Thommes, M. 2006. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer, the Netherlands.
- Mishra, A. and Prasad, R. 2011. A Review on Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Rich Gases. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*: 6, 1 - 14.
- Qiao, B., Wang, A., Lin, J., Li, L., Su, D. and Zhang, T. 2011. Highly effective CuO/Fe(OH)_x catalysts for selective oxidation of CO in H₂-rich stream, *Applied Catalysis B: environmental*: 105, 103-110.
- Salvatore, S., Carmelo, C., Paolo, M.R., Giacomo, P. and Alessandro, P. 2012. Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment, *Applied Catalysis A: General*: 417- 418, 66- 75.
- Zamel, N. and Li, X. 2008. Transient of Carbon Monoxide Poisoning and Oxygen Bleeding in a PEM Fuel Cell Anode Catalyst Layer, *International Journal of Hydrogen Energy*: 33, 1335-1344.