



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาผลกระทบลโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงต่อการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณต่ำที่ปะปนในเชื้อเพลิงไฮโดรเจน

Effect of various supported oxides of CuO catalyst for the removal of CO contaminated in H₂ stream

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล(งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๐

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 2560A10802179

สัญญาเลขที่ 25/2560

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาผลกระทบโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงต่อการเร่ง
ปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณต่ำที่ปะปนในเชื้อเพลิงไฮโดรเจน

Effect of various supported oxides of CuO catalyst for the
removal of CO contaminated in H₂ stream

รองศาสตราจารย์ ดร.เอกรัตน์ วงษ์แก้ว
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ ๒๕๖๐ มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ ตามสัญญาเลขที่ ๒๕/๒๕๖๐ โครงการวิจัย เรื่อง “การศึกษาผลกระทบโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆใน ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงต่อการเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณต่ำที่ปะปนในเชื้อเพลิง ไฮโดรเจน” ซึ่งเป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปี ที่ ๒ ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

บทคัดย่อ

โลหะออกไซด์ทองแดงได้รับความนิยมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ การใช้ควบคู่กับโลหะออกไซด์อื่นในรูปโลหะออกไซด์ผสมสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ด้วยการใช้ควบคู่กับออกไซด์อื่นๆ ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ เงินออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ เหล็กออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์ ใช้วิธีตกตะกอนในการเตรียมโลหะออกไซด์เดี่ยว และใช้วิธีตกตะกอนร่วมในการเตรียมโลหะออกไซด์ผสม ยกเว้นไททาเนียมไดออกไซด์ที่ซื้อจากบริษัท และการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ลงบนไททาเนียมไดออกไซด์จะใช้วิธีincipient wetness impregnation กำหนดอัตราส่วนโดยน้ำหนักทองแดงต่อโลหะอื่นเป็น 20 ต่อ 80 โลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสมถูกวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยเครื่อง Autosorption 1C โครงสร้างและขนาดผลึกด้วยเครื่อง XRD และการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อนด้วยวิธี thermogravimetric analysis (TGA/DTG) ผลการวิเคราะห์ด้วย TGA พบว่าโลหะออกไซด์น้ำหนักคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส และอยู่ในรูปออกไซด์ ยกเว้นเงินออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนจากออกไซด์เป็นโลหะเงิน ในการทดสอบการดูดซับทางกายภาพพบว่าไอโซเทอร์มของสารตัวอย่างทั้งหมดอยู่ในรูปแบบที่ 4 แสดงว่าเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเมโซ ผลการวิเคราะห์ด้วยสมการ BET และ ผล XRD ระบุว่า โลหะออกไซด์ผสมทองแดง ซีเรียม ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 114.1 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดผลึกซีเรียมออกไซด์ 6.9 นาโนเมตร โลหะออกไซด์ผสมทุกตัวจะไม่พิคของทองแดงออกไซด์ อาจจะเป็นเพราะทองแดงออกไซด์มีการกระจายตัวอย่างดี การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันพบว่าโคบอลต์ออกไซด์ เงินออกไซด์ และทองแดงออกไซด์ เร่งปฏิกิริยาได้ดี ส่วนโลหะออกไซด์อื่นเฉื่อยต่อปฏิกิริยา ในส่วนโลหะออกไซด์ผสมพบว่าทองแดง-โคบอลต์,ทองแดง-ซีเรียม และทองแดง-เงิน ให้ค่า T_{50} อยู่ที่ 98, 100 และ 112 องศาเซลเซียส นั่นคือโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด เมื่อก๊าซในสายป้อนมีไฮโดรเจนในปริมาณมากพบว่าโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์ และทองแดง-ซีเรียมให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด ในการใช้โลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์-ซีเรียมในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่าให้ผลการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการใช้โลหะสองชนิด โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 150-170 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงถึงร้อยละ 84 ที่ 150 องศาเซลเซียส ค่าลดลงไปที่ร้อยละ 60 ที่ 170 องศาเซลเซียส การลดลงของค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน

คำสำคัญ: การตกตะกอนร่วม, โลหะออกไซด์ผสมทองแดงกับโลหะอื่น, การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, ปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

Abstract

Copper based catalysts are widely used with oxidation reactions and can be improved their activity by adding other metal oxides. In this work, various oxides such as CeO₂, ZrO₂, Ag₂O, Co₃O₄, Fe₂O₃, and TiO₂ were chosen to incorporate with CuO. The oxides of each metal were prepared by precipitation and the mixed oxide catalysts were prepared by co-precipitation method except for titanium dioxide (commercial). Also, the mixed oxide of copper and titanium was prepared by incipient impregnation. The ratio of copper oxide to other oxides was 20:80. The catalysts were characterized for their crystalline structure using X-ray diffraction and for their specific surface area, average pore size using Autosorption 1-C and thermogravimetric analysis (TGA/DTG) for the weight loss as a function of temperatures. The TGA results revealed that all oxides were stable at temperature above 400°C except for Ag₂O. Ag₂O transferred to Ag at temperatures above 400°C. The N₂ adsorption isotherms of oxides and mixed oxides were in Type IV which corresponds to mesoporous materials. The results from BET and XRD revealed that CuO-CeO₂ has the highest specific surface area of 114.1 m²/g and the average crystalline size of CeO₂ of 6.95 nm. For every mixed oxide, CuO peaks were not observed. This may cause from the highly dispersion of CuO in the samples. The activities of oxides to CO oxidation were conducted. The results showed that Co₃O₄, Ag₂O and CuO were very active to the reaction while others were not. For mixed oxides, CuO-Co₃O₄, CuO-CeO₂ and CuO-Ag₂O were highly active to the reaction and offered better activities than single oxides. T₅₀, defined as the temperature at which half of CO concentration is consumed by the reaction, were 98, 100 and 112 °C for CuO-Co₃O₄, CuO-CeO₂ and CuO-Ag₂O, respectively. The presence of excess hydrogen in the gas feed affected to the catalytic activity of mixed oxides. CO conversion of CuO-Co₃O₄ was 97.8% at 150 °C with selectivity of 50% while that of CuO-CeO₂ was 100% at 170°C with selectivity of 54%. The combination of 3 oxides: CuO, Co₃O₄ and CeO₂ was investigated for its catalytic activity to selective CO oxidation reaction. CO conversion of this catalyst was 100% at 150 and 170°C with selectivity of 84% and 60%, respectively. The decrease of selectivity at high temperatures caused by the competition of CO oxidation and H₂ oxidation reaction.

Keywords: Co-precipitation, Mixed oxide of copper, CO removal, selective CO oxidation

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	6
1.3 ขอบเขตการวิจัย	6
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ทฤษฎี	8
2.1.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง (Types of Fuel Cell)	8
2.1.2 ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.1.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.1.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.1.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิว	15
2.1.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	16
2.1.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	19
2.1.8 กัมมันตภาพหรือความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity)	25
2.1.9 การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity)	26
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	26
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมี	30
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	31
3.3 วิธีการทดลอง	31
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	31
3.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	32

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	33
3.5 แผนการทดลอง	33
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน	35
4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	38
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึก	40
4.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	43
4.5 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	46
4.6 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา	51
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	53
บรรณานุกรม	56

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง	34
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของโลหะออกไซด์เดี่ยว	40
ตารางที่ 4.2 โครงสร้างและขนาดผลึกของโลหะออกไซด์	43
ตารางที่ 4.3 ผลการประเมินความสามารถเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสม	46

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	2
รูปที่ 1.2 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	3
รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	9
รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล	10
รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์	11
รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว	12
รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง	13
รูปที่ 2.6 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	16
รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่	16
รูปที่ 2.8 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส	21
รูปที่ 2.9 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET	21
รูปที่ 2.10 ชนิดของเทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA	23
รูปที่ 2.11 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC)	25
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสมด้วย TGA/DTG : a) CeO ₂ , b) CuO-CeO ₂ , c) ZrO ₂ , d) CuO- ZrO ₂ , e) Fe ₂ O ₃ , f) CuO-Fe ₂ O ₃ , g) Ag ₂ O and h) CuO-Ag ₂ O, i) CuO-TiO ₂	36
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของโคบอลต์ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ: (A) อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (B) อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (C) อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (D) อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (E) อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	37
รูปที่ 4.3 Adsorption isotherms ของโลหะออกไซด์เดี่ยว	38
รูปที่ 4.4 Adsorption isotherms ของโลหะออกไซด์ผสม	39
รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของสารตัวอย่าง: (a) CuO-CeO ₂ , (b) CuO-CeO ₂ , (c) Fe ₂ O ₃ , (d) CuO-Fe ₂ O ₃ , (e) ZrO ₂ , (f) CuO-ZrO ₂ , (g) TiO ₂ , (h) CuO-TiO ₂ , (i) Ag ₂ O, and (h) CuO-Ag ₂ O	41
รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของสารตัวอย่าง: (a) Co ₃ O ₄ , (b) CuO-Co ₃ O ₄	41
รูปที่ 4.7 CO conversion as a function of temperature for single oxide	44
รูปที่ 4.8 CO conversion as a function of temperature for mixed oxides	45
รูปที่ 4.9 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ผสม: (a) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์,	48

สารบัญรูป

หน้า

	(b) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน,	
	(c) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	
รูปที่ 4.10	เปรียบเทียบการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ของโลหะออกไซด์ผสม: (a) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, (b) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน, (c) ร้อยละการเลือก เกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	50
รูปที่ 4.11	เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน	51

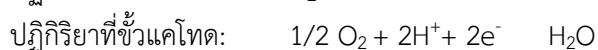
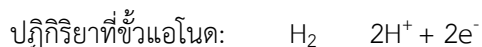
บทที่ 1

บทนำ

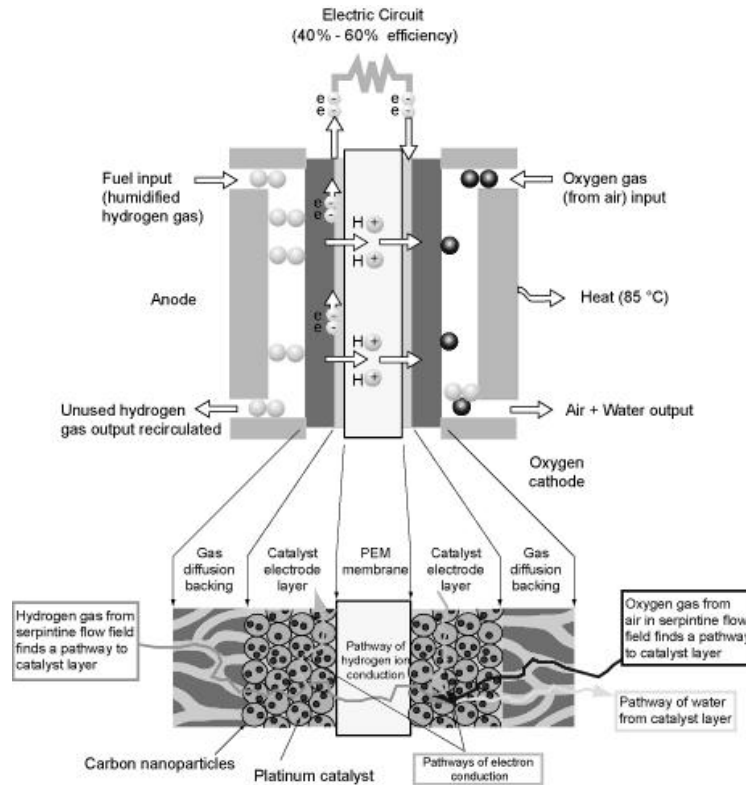
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันปัญหาสิ่งแวดล้อมจัดว่าเป็นปัญหาใหญ่ที่รอการแก้ไขไม่ว่าจะเป็นปัญหาทางด้านมลพิษ การเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศ หรือสภาวะโลกร้อน โดยปัญหาเหล่านี้เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต และการใช้พลังงานในรูปแบบต่างๆ โดยเฉพาะการผลิตพลังงานที่ใช้สารตั้งต้นเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น น้ำมันปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ พลังงานเหล่านี้มีความจำเป็นทั้งในภาคครัวเรือนและอุตสาหกรรม เนื่องจากในทุกกิจกรรมจำเป็นต้องใช้พลังงานเป็นตัวขับเคลื่อน เมื่อจำนวนประชากรเพิ่มมากขึ้นรวมไปถึงการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจทำให้มีความต้องการในการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น แต่ตรงกันข้ามกับปริมาณการสะสมน้ำมันดิบทั่วโลกที่เริ่มลดน้อยลง ส่งผลให้ราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ในกระบวนการผลิตมีก๊าซชนิดต่างๆเกิดขึ้น ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) เป็นต้น ก๊าซเหล่านี้ส่งผลให้เกิดปัญหาหมอกพิษทางอากาศ และการเปลี่ยนแปลงชั้นโอโซนในบรรยากาศ นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศ หรือที่เรียกว่า สภาวะโลกร้อนนั่นเอง ปัญหาดังกล่าวทำให้เกิดการค้นคว้าวิจัยแหล่งพลังงานมาทดแทน เช่น พลังงานชีวมวล พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานกระแสน้ำขึ้นน้ำลง และเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น โดยคุณสมบัติที่สำคัญของพลังงานทดแทนควรเป็นพลังงานที่มีราคาต่ำ ที่สำคัญเป็นพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นพลังงานแบบยั่งยืน เซลล์เชื้อเพลิงเป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกใหม่กำลังเป็นที่สนใจเนื่องจากเป็นเทคโนโลยีสะอาด และมีประสิทธิภาพสูง เซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานเช่นเดียวกับเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างก๊าซออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฟฟ้า ioni และความร้อน โดยที่เซลล์เชื้อเพลิงออกแบบมาให้มีการเติมเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบตลอดเวลา ช่วยให้ขจัดปัญหาในเรื่องความจุที่จำกัดของแบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่หลายชนิดด้วยกันซึ่งแต่ละชนิดมีความเหมาะสมในงานแตกต่างกันไป เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นเซลล์เชื้อเพลิงได้รับความนิยมเนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิต่ำ และใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่เกิดปัญหาการรั่วซึม จึงเหมาะที่จะใช้กับรถยนต์หรือใช้ในครัวเรือน แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงได้ดังรูปที่ 1.1 คือ ผ่านก๊าซไฮโดรเจนเข้าที่ขั้วแอโนด ไฮโดรเจนจะเกิดดูดซับทางเคมีบนตัวเร่งปฏิกิริยา และแตกตัวเป็นโปรตอน (H⁺) และอิเล็กตรอน (e⁻) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ออกนอกเซลล์เชื้อเพลิงไปรวมกับโปรตอน และออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นพลังงานสำหรับอุปกรณ์ต่างๆ ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดเพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนจะกลายเป็นโมเลกุลน้ำ (H₂O) สามารถอธิบายเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้



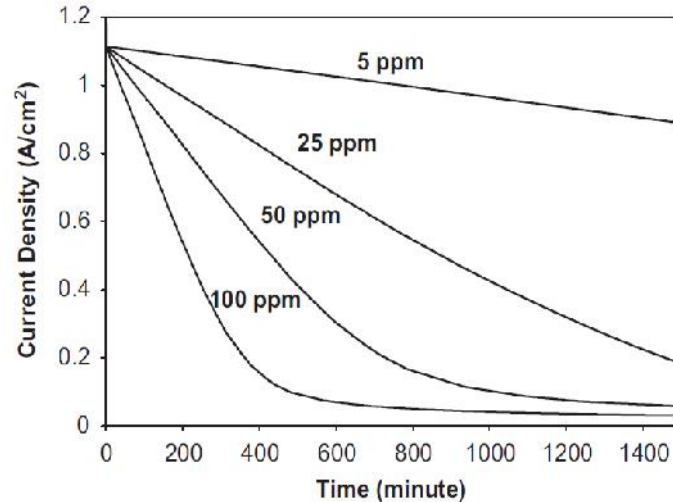
ปฏิกิริยารวม: $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



รูปที่ 1.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

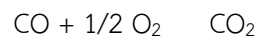
ธาตุไฮโดรเจนมีในปริมาณมากในโลกสามารถพบได้ทั่วไปในรูปของสารประกอบ เช่น มีเทน เมทานอล เอทานอล น้ำ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ การใช้งานในรูปแบบก๊าซไฮโดรเจน จะต้องนำสารประกอบเหล่านี้มาผ่านกระบวนการต่างๆ เช่น การสลายตัวด้วยความร้อน การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การแยกน้ำด้วยกระแสไฟฟ้า การผลิตด้วยวิธีทางชีวภาพ เป็นต้น ทั้งนี้วิธีการที่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยมากที่สุดและคาดว่าจะสามารถพัฒนาสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ง่ายที่สุดคือ กระบวนการรีฟอร์ม ซึ่งแบ่งออกได้เป็นหลายประเภทขึ้นอยู่กับชนิดสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยา โดยกระบวนการที่ให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง เสียค่าใช้จ่ายน้อย คือ กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (Steam reforming) หลักการของกระบวนการนี้ คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และ เมทานอล เป็นต้น ไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำและสารไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำ และคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) หรือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ซึ่งจากกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำนี้จะได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไนโตรเจน และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ทั้งนี้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง โดย Zamel and Li

(2008) ได้ศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเทียบกับเวลา ทำการทดลองโดยการป้อนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงแสดงดังรูปที่ 1.2

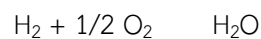


รูปที่ 1.2 ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเป็น 5, 25, 50 และ 100 ส่วนในล้านส่วนพบว่า ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้นหนึ่งร้อยละในล้านส่วนทำให้ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าลดลงเป็นอย่างมาก จากผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ส่งผลต่ออายุ/ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้อายุการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลง สาเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงเกิดจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดูดซับทางเคมีบนแพลทินัมที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง และไม่คายซับในช่วงอุณหภูมิที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงาน ทำให้สูญเสียพื้นที่กัมมันต์สำหรับก๊าซไฮโดรเจน จึงเกิดปริมาณไฮโดรเจนไอออนได้น้อย ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ผลิตลดลง จึงกล่าวได้ว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณน้อยในก๊าซไฮโดรเจนทำได้หลายวิธี เช่น การใช้เมมเบรน การใช้ปฏิกิริยามิเทน (Mishra & Prasad, 2011) แต่วิธีที่สะดวกและต้นทุนต่ำ คือการใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective CO oxidation or Preferential CO oxidation) เป็นการเติมก๊าซออกซิเจนลงไปเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ตามสมการ



ทั้งนี้เนื่องจากในก๊าซผสมมีก๊าซไฮโดรเจนเป็นก๊าซหลักในปริมาณร้อยละ 50-55 โดยปริมาตร ดังนั้นก๊าซออกซิเจนที่เติมเข้าไปอาจเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้ตามสมการ



ดังนั้นจึงต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่ไม่มีการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนที่เป็นเชื้อเพลิงหลักเลย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรจะมีคามว่องไวในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นหนึ่งทางเลือกสำหรับใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเร่งการเลือกเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ต้องการให้มากที่สุดโดยที่ไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังต้องสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีในกรณีที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในระบบ เนื่องจากก๊าซที่ผลิตจากกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ มีคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ร้อยละ 20-25 โดยปริมาตร และน้ำร้อยละ 10-15 โดยปริมาตร โดยสารประกอบทั้งสองสามารถเกิดปฏิกิริยาการซิฟด้วยน้ำ ดังนี้



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ดังนั้นถ้ามีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมาก ก็จะส่งผลโดยตรงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ทำให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น จะเป็นผลเสียต่อเซลล์เชื้อเพลิง

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มหลักดังนี้ กลุ่มที่ 1 เป็นกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะมีตระกูลบนตัวรองรับ (Supported noble metal catalyst) โลหะมีตระกูลที่นิยมใช้กับปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้แก่ แพลทินัม (Pt) รูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) อิริเดียม (Ir) เป็นต้น (Mishra & Prasad, 2011) ในการใช้งานเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะมีตระกูลดังกล่าวจะกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับชนิดต่างๆ เช่นซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นที่นิยมในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เนื่องจากสามารถมีความเสถียรสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ในขั้นตอนเดียว และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง โดยสามารถทำให้ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 30 ส่วนในล้านส่วน ทั้งนี้เมื่อขนาดอนุภาคของโลหะอยู่ในระดับนาโนจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี หรือหากใช้โลหะมีตระกูลในการทำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมกับโลหะชนิดอื่นๆจะให้ผลการเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น และมีความเสถียรมากขึ้น ข้อเสียของการใช้โลหะมีตระกูล คือ มีราคาสูง จึงไม่เหมาะสมในเชิงพาณิชย์และเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดดังกล่าวยังมีกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ (Based metal oxide catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์โลหะทรานซิชันต่างๆ เช่น โคบอลต์ (Co) โครเมียม (Cr) ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) สังกะสี (Zn) เป็นต้น (Marino, Descorme, & Duprez, 2005) ลงบนตัวรองรับซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะแพลทินัมอีกทั้งยังมีราคาถูกและใช้งานได้ง่าย

โลหะออกไซด์ที่ได้รับความนิยมใช้กับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันคือทองแดงออกไซด์ โดยใช้ร่วมกับโลหะออกไซด์หรือมีตัวรองรับเป็นโลหะออกไซด์อื่นๆ Liu, Fu, and Stephanopoulos (2004) ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์เตรียมร่วมกับซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยยูเรีย (Urea gelation/Co-precipitation UGC) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนที่มากเกินพอได้ร้อยละ 99 และการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่ร้อยละ 65 ที่อุณหภูมิ 165 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซีเรียมออกไซด์สามารถแสดงคามว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยจะกำจัด CO ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 190 องศาเซลเซียส (Zhou et al., 2018) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาแสดง

ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาและให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่าสูง เนื่องจากซีเรียมออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวสนับสนุนมีคุณสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนที่สูง (Fu, Mao, Sun, Yu, & Yang, 2015) รวมถึง Parinyaswan, Pongstabodee, and Luengnaruemitchai (2006) พบว่าตัวรองรับซีเรียมออกไซด์มีคุณสมบัติในการรีดออกซ์ มีค่าการกักเก็บออกซิเจนสูงและช่วยให้การกระจายตัวของโลหะมีความเสถียรซึ่งเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยพบว่าออกซิเจนภายในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์จะถูกส่งไปยังพื้นผิวของโลหะจากการวัดด้วยการดูดซับของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงขณะที่ปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นการเลือกใช้โลหะออกไซด์ชนิดอื่นที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมร่วมกับโลหะทองแดงน่าจะส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

โลหะออกไซด์ชนิดอื่นๆ ที่พบในงานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมีหลายชนิดมีคุณสมบัติที่ดี เช่น ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) ซึ่งในงานวิจัยของ Sirijaruphan, Goodwin, and Rice (2004) รายงานว่าจากการศึกษาผลกระทบของตัวสนับสนุนไอรอน (Fe) ด้วยการวิเคราะห์แบบ Isotropic Transient Kinetics Analysis (ITKA) พบว่ามีผลกระทบต่อเร่งปฏิกิริยา การเลือกเกิดปฏิกิริยาและพฤติกรรมของปฏิกิริยาที่พื้นผิว จากการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีตัวสนับสนุนเป็นไอรอนมีค่าการเร่งปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดที่สูงขึ้นแต่ไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาที่พื้นผิว อีกทั้งในงานวิจัยของ Liu, Korotkikh, and Farrauto (2002) ได้ใช้ไอรอนออกไซด์เป็นตัวสนับสนุนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินา พบว่าไอรอนออกไซด์มีหน้าที่ในการเตรียมออกซิเจนสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันโดยมีการสร้างเส้นทางการดูดซับคู่ที่ไม่แข่งขันกันเพื่อช่วยให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ถูกใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองในงานวิจัยของ Idakiev, Tabakova, Naydenov, Yuan, and Su (2006) พบว่าจากการใช้เซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากเซอร์โคเนียมออกไซด์มีพื้นที่ผิวสูง มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่สม่ำเสมอซึ่งช่วยให้โลหะทองมีการกระจายตัวที่ดีและมีความเสถียรส่งผลให้ขนาดอนุภาคทองมีขนาดที่เล็กจึงทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่เมื่อขนาดอนุภาคทองใหญ่ขึ้นประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ดังนั้นเซอร์โคเนียมออกไซด์จึงถือได้ว่าเป็นตัวรองรับที่มีประสิทธิภาพที่ดี รวมทั้ง Zhang et al. (2012) พบว่าการเผาเซอร์โคเนียมออกไซด์ก่อนการเติมโลหะทองจะช่วยให้การกระจายตัวของโลหะทองดีขึ้นส่งผลให้อนุภาคทองมีขนาดเล็ก และจากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนเซอร์โคเนียมออกไซด์แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างบริเวณพื้นผิวบนตัวรองรับเซอร์โคเนียม และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่มีค่ามากช่วยให้การถ่ายเทอิเล็กตรอนให้แก่โลหะทอง ซึ่งการปฏิสัมพันธ์ระหว่างโลหะทองกับตัวรองรับส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองบนเซอร์โคเนียมออกไซด์มีความเสถียร และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น โดยทั่วไปเป็นที่รู้กันดีว่าออกไซด์ของไทเทเนียมมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถกระตุ้นด้วยแสง (Ramírez, Wang, Chen, Valenzuela, & Dalai, 2017) และในงานวิจัยของ Li, Sivaranjani, and Kim (2016) กล่าวว่าโลหะออกไซด์ที่มีคุณสมบัติในการรีดิวซ์ซึ่งเหมาะกับการใช้เป็นตัวรองรับมีหลายชนิด โดยไทเทเนียมไดออกไซด์จะเป็นตัวรองรับที่ไม่เสื่อมสภาพจากการเกิดคาร์บอนที่พื้นผิวเนื่องจากสภาพความเป็นกรดของไทเทเนียมไดออกไซด์จะช่วยยับยั้งการเกิดคาร์บอนบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ไทเทเนียมเป็นตัวรองรับจะมีความเสถียรมาก นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีคุณสมบัติต่อต้านการรวมตัวของโลหะจากการหลอมเหลวเมื่ออุณหภูมิสูงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรในการเร่ง

ปฏิกิริยา Luengnaruemitchai, Srihamat, Pojanavaraphan, and Wanchanthuek (2015) กล่าวว่าโลหะออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ ไอร์รอนออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์ เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งตัวรองรับเหล่านี้จะช่วยกระตุ้นการถ่ายโอนออกซิเจนและกักเก็บออกซิเจนเพื่อสนับสนุนการเร่งปฏิกิริยาของโลหะต่างๆ (Zhu et al., 2016) นอกจากนี้ Schubert, Plzak, Garche, and Behm (2001) ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองบนตัวรองรับแบบเฉื่อยเช่น อลูมินาและซิลิกาออกไซด์

นอกจากนี้ยังมีซิลเวอร์ออกไซด์ที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นโลหะออกไซด์กึ่งตัวนำโดยมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษได้ดีสามารถนำมาช่วยแก้ไขปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมได้ (Zelekew, Kuo, Yassin, Ahmed, & Abdullah, 2017) นอกจากนี้คุณสมบัติที่กล่าวมาข้างต้นยังมีการวิจัยที่นำซิลเวอร์ออกไซด์มาใช้ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันอย่างเช่น ในงานวิจัยของ Deraz (2001) ทำการเติมซิลเวอร์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลท์-แมงกานีส พบว่าการเติมซิลเวอร์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยปรับปรุงรูปร่างผลึกของโคบอลท์และแมงกานีสให้ดีขึ้น รวมถึงเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากการตรึงตำแหน่งของซิลเวอร์ไอออนบนชั้นบนสุดของตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของการเร่งปฏิกิริยาการเติมซิลเวอร์ออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยานำไปสู่การเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่สูงขึ้นโดยซิลเวอร์ออกไซด์ไม่ได้ทำการเปลี่ยนกระบวนการในการเร่งปฏิกิริยาแต่ทำการเปลี่ยนความเข้มข้นของตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาในด้านบนของชั้นพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากงานวิจัยที่ศึกษาพบว่าทางเลือกใช้โลหะออกไซด์ที่มีคุณสมบัติที่ดีมาเป็นตัวรองรับของทองแดงออกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานำจะนำไปสู่การเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลกระทบของตัวรองรับโลหะออกไซด์ต่างๆ เพื่อเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของออกไซด์ของทองแดงโดยใช้เตรียมวิธีการตกตะกอนในการเตรียมโลหะออกไซด์เดี่ยว และวิธีตกตะกอนร่วมในการเตรียมโลหะออกไซด์ผสม และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างทองแดงออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์เตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม ผลการทดลองที่ได้จะเป็นข้อมูลเพื่อใช้ในการพัฒนากระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ก่อนนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของทองแดงเพื่อใช้ในการทำเชื้อเพลิงก๊าซไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ โดยมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนต่ำกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน ด้วยการเลือกตัวรองรับที่เหมาะสม

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ โดยตัวรองรับที่ศึกษาได้แก่ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ซิลเวอร์ออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เหล็กออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ เป็นต้น
2. ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินไป
3. ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อผลการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ปริมาณออกไซด์ของทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน เป็นต้น

4. ศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่มีการสูญเสียการเร่งปฏิกิริยา (Deactivation) ศึกษาวิธีการนำค่ากลับ (Regeneration)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทองแดงออกไซด์ ร่วมกับออกไซด์ สำหรับใช้กับการทำให้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ด้วยการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยในส่วนของทฤษฎีประกอบด้วย ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และในที่สุดท้ายคืองานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยมีรายละเอียดต่อไปนี้

2.1 ทฤษฎี

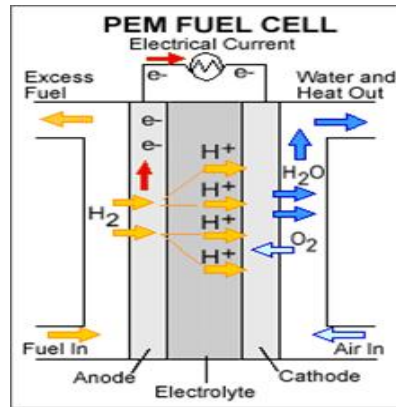
เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาอย่างต่อเนื่องเพื่อใช้สำหรับยานยนต์ในการขับเคลื่อน การผลิตไฟฟ้าในอาคารธุรกิจและที่อยู่อาศัย หรือแม้กระทั่งนำมาใช้ในอุปกรณ์ชิ้นเล็ก ๆ อย่างคอมพิวเตอร์แบบพกพา ระบบเซลล์เชื้อเพลิงสามารถที่จะให้ประสิทธิภาพสูงเกินกว่าขนาด (ตั้งแต่ 1 กิโลวัตต์ – 100 เมกะวัตต์) ในบางระบบสามารถที่จะให้ประสิทธิภาพได้มากกว่าร้อยละ 80 หรือมากกว่าเมื่อกระบวนการความร้อนถูกรวมเข้าด้วยกันกับกระบวนการกำเนิดกำลังงาน

ระบบเซลล์เชื้อเพลิงถูกบูรณาการขึ้นด้วยผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจน และกักเก็บเอาไว้เพื่อนำไปใช้สำหรับเป็นเชื้อเพลิงของยานยนต์ นำไปเป็นพลังงานให้กับระบบทำความร้อนหรือระบบทำความเย็น หรือแม้แต่ผลิตไฟฟ้าให้เรา นำมาใช้กัน และด้วยเป็นระบบที่สะอาด จึงเป็นสิ่งที่เหมาะสำหรับการผลิต รวมถึงมีความเชื่อมั่นสูงในการบริการด้านพลังงาน และมีความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ

2.1.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง (Types of Fuel Cell)

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงถูกจำแนกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ การกำหนดนี้จะแยกตามชนิดปฏิกิริยาทางเคมีที่ถูกใส่ในเซลล์ ตามชนิดความต้องการของสารเร่งปฏิกิริยาทางเคมี ย่านของอุณหภูมิในขณะที่เซลล์ทำงาน ความต้องการของเชื้อเพลิง และปัจจัยอื่นๆ ด้วยคุณลักษณะเช่นนี้ บางครั้งการนำไปใช้งานจะต้องคำนึงถึงผลกระทบที่เกิดขึ้น จะต้องมีความเหมาะสมที่สุด นั่นคือจะต้องคำนึงถึงเซลล์เชื้อเพลิงหลายๆชนิดภายใต้การพัฒนาในปัจจุบัน ข้อได้เปรียบตามแต่ละชนิด ข้อจำกัดและศักยภาพในการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแบ่งได้ดังนี้

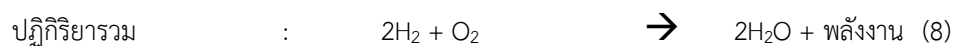
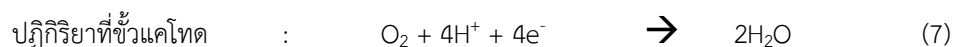
1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบโพลีเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน (Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells)



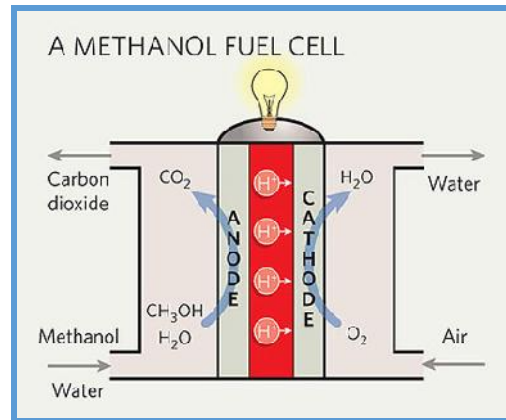
รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

(<http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/kates-harbeck1/>)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบโพลีเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนหรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบ เยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cells) ดังแสดงในรูป 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ให้ความหนาแน่นพลังงานสูงและมีข้อได้เปรียบที่น้ำหนักเบา และปริมาตรน้อยเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ใช้พอลิเมอร์แข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์และใช้แท่งคาร์บอนพรุนซึ่งบรรจุทองคำขาวเป็นขั้วไฟฟ้า โดยทองคำขาวมีหน้าที่เร่งปฏิกิริยา และใช้เยื่อโพลีเมอร์เป็นตัวแยกอิเล็กตรอนและโปรตอนของไฮโดรเจน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องการไฮโดรเจน ออกซิเจน และน้ำเท่านั้น ในการทำงานไม่ต้องใช้กรดหรือด่างเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด เซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM ทำงานที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 80 องศาเซลเซียส การทำงานที่อุณหภูมิต่ำทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเริ่มต้นทำงานได้เร็ว (ใช้เวลาอุ่นเครื่องน้อย) อุปกรณ์ในระบบสีกหรือน้อย ช่วงอายุการใช้งานดีกว่า แต่การใช้ทองคำขาวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีราคาแพง และทองคำขาวมีความไวต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงต้องใช้เตาปฏิกรณ์เพิ่มขึ้น เพื่อลดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเมื่อผลิตมาจากแอลกอฮอล์ หรือเชื้อเพลิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งทำให้ราคาเพิ่มขึ้นอีก ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนไฮโดรเจนจะไหลเข้าสู่ทางแอโนด (Anode) และถูกแยกออกเป็นไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน) และอิเล็กตรอน ไฮโดรเจนไอออนไหลข้ามไปยังขั้วแคโทด (Cathode) ในขณะที่วงจรถ่ายผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกป้อนกำลังให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้า ออกซิเจนในรูปแบบของอากาศถูกป้อนเข้าทางด้านขั้วลบของเซลล์ และรวมเข้ากับอิเล็กตรอนและไฮโดรเจนไอออนกลายเป็นน้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าเซลล์เป็นดังนี้



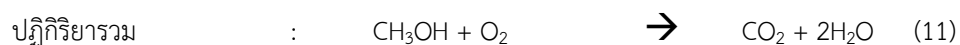
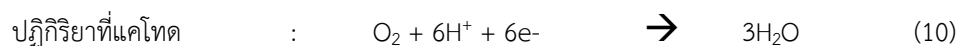
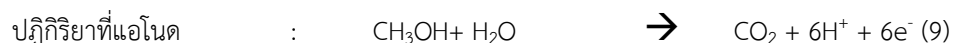
2. เซลล์เชื้อเพลิงเมธานอล (Direct Methanol Fuel Cells: DMFCs)



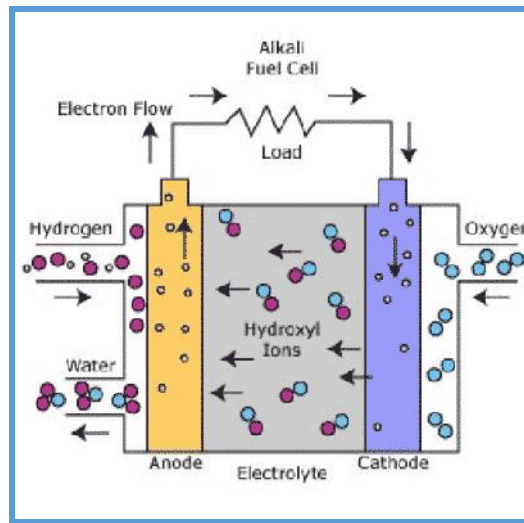
รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงเมธานอล (Direct Methanol Fuel Cells: DMFCs)

www.machine-history.com/Direct%20Methanol%20Fuel%20Cell

เซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่ให้กำลังด้วยไฮโดรเจนซึ่งสามารถป้อนเข้าสู่ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง หรือสามารถผลิตขึ้นภายในระบบเซลล์เชื้อเพลิงโดยการปรับปรุงเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเข้มข้น เช่น เมทิลแอลกอฮอล์ เอทิลแอลกอฮอล์ และเชื้อเพลิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทิลแอลกอฮอล์โดยตรงเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้กำลังด้วยเมทิลแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ซึ่งจะผสมกับไอน้ำ ดังรูป 2.2 และป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนดภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทิลแอลกอฮอล์โดยตรงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับถังเก็บเชื้อเพลิงที่พบในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด เมทิลแอลกอฮอล์มีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าไฮโดรเจนแต่น้อยกว่าก๊าซโซลีนหรือดีเซล การขนส่งทำได้ง่าย สามารถจัดหาให้กับประชาชนด้วยการใช้ระบบขนส่งที่มีอยู่ในปัจจุบัน เพราะเป็นของเหลวเหมือนน้ำมัน เทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ DMFC ยังใหม่เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ การวิจัยและพัฒนาอย่างล้ำลึกกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นประมาณ 3-4 เท่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นดังนี้



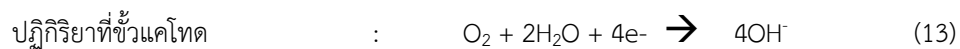
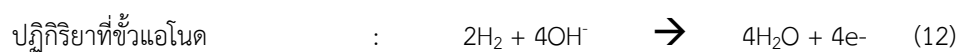
3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cells: AFCs)

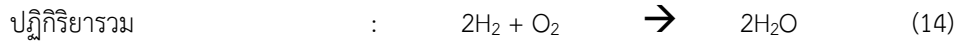


รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cells: AFCs)

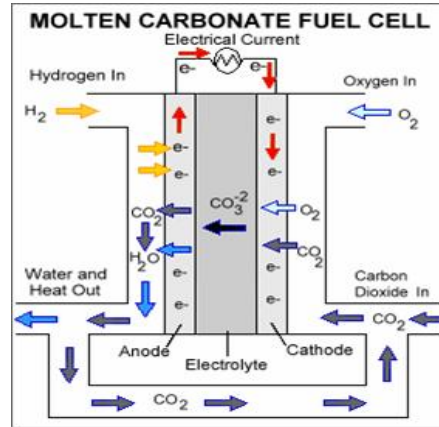
(http://www.neutron.rmutphysics.com/teachingglossary/index.php?option=com_content&task=view&id=4574&Itemid=5)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (AFCs) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกพัฒนาทางด้านเทคโนโลยีเป็นแบบแรกและเป็นชนิดแรกที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในโครงการอวกาศของสหรัฐ ฯ (อย่างเช่น ยานอพอลโล) เพื่อการผลิตพลังงานไฟฟ้า และน้ำสำหรับใช้ในยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้การละลายของโพแทสเซียม-ไฮดรอกไซด์ในน้ำ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และสามารถใช้อุณหภูมิที่ไม่ใช่โลหะ (Non-precious Metals) ได้อย่างหลากหลายที่ขั้วแอโนดและแคโทด โดยเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (AFCs) จะทำงานอยู่ที่อุณหภูมิสูงระหว่าง 100 – 250 องศาเซลเซียส (212 - 482 องศาฟาเรนไฮต์) แต่อย่างไรก็ตาม ในการออกแบบใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ที่ผ่านมา อุณหภูมิที่ใช้งานอยู่ในช่วงระหว่าง 23 -70 องศาเซลเซียส (742 -158 องศาฟาเรนไฮต์) เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (AFCs) จะมีประสิทธิภาพสูงพอสมควร เนื่องจากอัตราของการทำปฏิกิริยาทางเคมีที่ถูกใส่เข้าไปในเซลล์ ที่ทำการจำลองจากการใช้งานในอวกาศ โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะให้ประสิทธิภาพใกล้เคียงที่ 60 เปอร์เซ็นต์ ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือจะตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ได้ง่าย ซึ่งจำนวนของคาร์บอนไดออกไซด์เพียงเล็กน้อยในอากาศก็มีผลกระทบต่อการทำงานของเซลล์ชนิดนี้ได้ จึงเป็นอุปสรรคในการทำให้ทั้งไฮโดรเจนและออกซิเจนที่จะใช้ในเซลล์อยู่ในสภาพบริสุทธิ์ ดังนั้นกระบวนการที่จะทำได้ค่าบริสุทธิ์ขององค์ประกอบเหล่านี้จึงเป็นการเพิ่มต้นทุน การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างจะคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEM แต่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น อิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นโดยที่ไฮดรอกซิลไอออน (OH⁻) เคลื่อนที่จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด และทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้น้ำและอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดนี้ใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าให้กับวงจรไฟฟ้าภายนอกเซลล์และกลับ ไปที่ขั้วลบภายในเซลล์ ที่ขั้วลบนี้อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำเพื่อผลิตไฮดรอกซิลไอออนเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นดังนี้





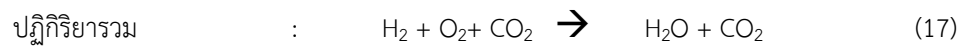
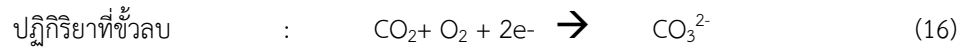
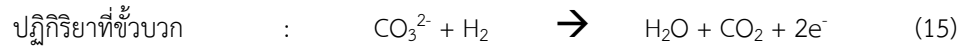
4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cells: MCFCs)



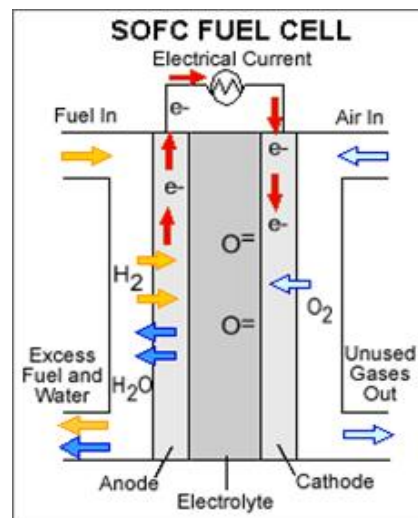
รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cells: MCFCs)
(<http://www2.dede.go.th/hydronet/01Knowledge/01Fuel%20Cell/FuelCellMain.html>)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว (MCFCs) ปัจจุบันได้ถูกพัฒนาขึ้นมาใช้แทนเชื้อเพลิงที่เป็นก๊าซธรรมชาติและถ่านหินเพื่อใช้ในโรงต้นกำลังสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า ในโรงงานอุตสาหกรรม และใช้ในทางทหาร เซลล์เชื้อเพลิงแบบ MCFCs จะมีอุณหภูมิสูง โดยใช้สารประกอบของเกลือคาร์บอนเนตหลอมเหลวเป็น อิเล็กโทรไลต์ ทำปฏิกิริยาทางเคมีกับเซรามิกลิเทียมอะลูมิเนียมออกไซด์ (LiAlO_2) อุณหภูมิการทำงานจะสูงถึง 650 องศาเซลเซียส (1,200 องศาฟาเรนไฮต์) หรือมากกว่า สามารถที่จะใช้สารโลหะที่ไม่มีค่าเป็นสารเร่งในขั้วแอโนดและแคโทดได้ เพื่อเป็นการลดต้นทุน ซึ่งการลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิง MCFCs นี้เป็นอีกเหตุผลหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพให้สูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (PAFCs) เพราะเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลวนี้จะให้ประสิทธิภาพที่สูงถึง 60 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรด ฟอสฟอริกที่ให้ประสิทธิภาพอยู่ที่ 37-42 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำความร้อนสูญเสียกลับมาใช้งานด้วย ยังจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงให้สูงขึ้นเป็น 85 เปอร์เซ็นต์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลวต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ กรดฟอสฟอริก และโพลีเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน เพราะว่าเชื้อเพลิงไม่ต้องผ่านการรีฟอร์มจากภายนอก (External Reformer) ในการแปลงความหนาแน่นของพลังงานจากเชื้อเพลิงไปเป็นไฮโดรเจน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะทำงานอยู่ที่อุณหภูมิสูง ๆ ตัวเชื้อเพลิงจึงสามารถแปลงรูปแบบด้วยตัวของมันเองอยู่ภายใน ซึ่งเรียกว่าเป็นการเปลี่ยนรูปแบบภายใน จึงเป็นการลดต้นทุนได้อีกทางหนึ่ง ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลวคือ มีความสามารถในการทนทานต่อก๊าซที่ไม่บริสุทธิ์ได้ดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบอื่น ๆ นักวิทยาศาสตร์เชื่อว่า มันสามารถที่จะเปลี่ยนรูปแบบภายในเมื่อใช้เชื้อเพลิงจากถ่านหิน หรือแม้แต่สามารถที่จะทนต่อก๊าซที่ไม่บริสุทธิ์อย่างซัลเฟอร์และอนุภาคต่างๆ ที่เป็นผลมาจากกระบวนการเปลี่ยนแปลงถ่านหิน หรือแม้แต่ความสกปรกของเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ปะปนอยู่ในไฮโดรเจน เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอนเนตหลอมเหลวใช้เกลือลิเทียมโพแทสเซียมคาร์บอนเนตหรือ ลิเทียมโซเดียมคาร์บอนเนตหลอมละลายเป็นอิเล็กโทรไลต์ เมื่อให้ความร้อนจนอุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส เกลือเหล่านี้จะหลอมละลายและผลิตไอออนคาร์บอนเนตซึ่งไหลจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดและรวมกับ ไฮโดรเจนได้น้ำคาร์บอนไดออกไซด์

และอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนเหล่านี้จะเคลื่อนที่ผ่านไปตามวงจรไฟฟ้า ภายนอกและกลับไปเข้าที่ขั้วแคโทดสร้างพลังงานไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าที่ผ่าน สมการปฏิกิริยาแสดงได้ดังนี้



5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cells: SOFCs)

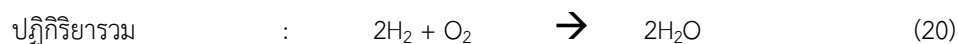
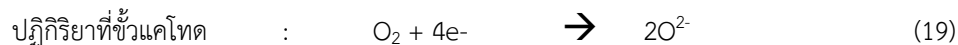
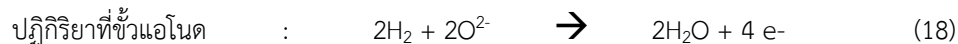


รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cells: SOFCs)

(<http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/Fuel%20cell49/Type.html>)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFCs) ใช้สารประกอบของเซรามิกแบบแข็งเป็นอิเล็กโทรไลต์ ด้วยเหตุที่อิเล็กโทรไลต์เป็นแบบแข็งนี้จึงทำให้ไม่ต้องมีโครงสร้างของแผ่นโลหะภายในเหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบอื่น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพอยู่ที่ประมาณ 50-60 เปอร์เซ็นต์ ในการเปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นไฟฟ้า และเมื่อออกแบบให้ระบบสามารถนำกลับความร้อนสูญเสียมาใช้งานได้ (Co-generation) ก็จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานให้เพิ่มสูงขึ้นโดยรวมถึง 80-85 เปอร์เซ็นต์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้จะทำงานที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส (1,832 องศาฟาเรนไฮต์) ด้วยการทำงานที่อุณหภูมิสูงเช่นนี้ จึงทำให้สามารถใช้สารเร่งที่เกรดไม่สูงนักได้ การเปลี่ยนรูปของเชื้อเพลิงจึงสามารถทำได้ภายในระบบ สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลาย จึงเป็นลดต้นทุนโดยรวมของระบบ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งนี้ยังสามารถต้านทานต่อก๊าซซัลเฟอร์ได้ดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบอื่น รวมทั้งไม่ทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) จึงสามารถที่จะใช้ก๊าซที่มาจากเชื้อเพลิงถ่านหินได้ดี ด้วยการทำงานที่อุณหภูมิสูงนี้จึงทำให้มีข้อจำกัดก็คือ เซลล์เชื้อเพลิงจะเริ่มทำงานได้ช้า และจะต้องมีชุดป้องกันและตัวกักเก็บความร้อนเอาไว้ วัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบจะต้องมีความทนทานสูงอีกด้วย การพัฒนาให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีการทำงานที่อุณหภูมิต่ำลงรวมถึงการลดต้นทุนจากการใช้วัสดุที่มีความทนทาน จึงมีความสำคัญต่อเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงชนิด

นี้ ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ได้ทำการค้นคว้าเพื่อปรับปรุงให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ซึ่งจะช่วยให้ลดปัญหาในเรื่องของความทนทานและต้นทุนลงได้



2.1.2 ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 1835 เบอร์ซีเลียส (Berzelius) เสนอคำว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมา โดยให้ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาว่าเป็นสารที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่เกิดขึ้นแล้วทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้ ต่อมาออสวาลด์เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา จึงเสนอนิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ว่าเป็นสารที่เปลี่ยนอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยตัวมันเองไม่เปลี่ยนแปลง และจะได้กลับคืนเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด นอกจากนี้เขายังเสนอว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยไม่มีผลกระทบกระเทือนต่อตำแหน่งของสมดุล เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับด้วยอัตราเร็วเท่ากัน เช่น Ni และ Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน (dehydrogenation) ที่ดี

ในขณะเดียวกันมันก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ที่ดีด้วย ตามปกติเรามักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในความหมายที่เป็นสารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่วนสารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลง เรียกว่า ตัวยับยั้ง (inhibitor)

2.1.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามวิธภาคหรือสถานะ เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภท คือตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิธภาคเดียวกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ไม่ว่าจะเป็นก๊าซหรือของเหลวส่วนมากจะเป็นวิธภาคของเหลว เช่น การเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดหรือเบสในสารละลายที่เป็นของเหลว โดยการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อดีหลายประการ เช่น

1. การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเกิดขึ้นได้ภายใต้สภาวะปกติ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ
2. ลดปัญหาเกี่ยวกับการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์ (สารบางตัวอาจสลายตัวที่อุณหภูมิสูง

ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก)

3. สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการได้
4. ตัวเร่งมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น แพลทินัม

(platinum) และทองคำ (gold)

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีวิธภาคต่างกัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายอย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ โดยมีปฏิกิริยาที่สำคัญ ๆ ในอุตสาหกรรมผลิตสารเคมีจะใช้การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตกรดไนตริก และการผลิตตัวเร่งกำจัดไอเสีย (catalytic converter) เป็นต้น

2.1.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธพันธุ์ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลักคือ

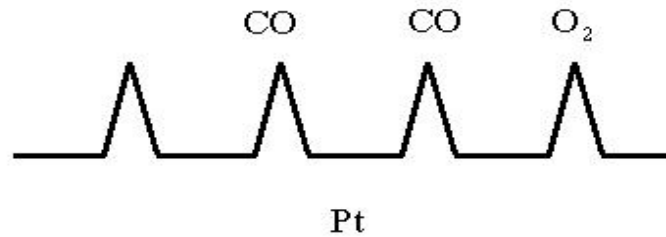
1. ตัวเร่งปฏิกิริยา(Catalyst) คือสารที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาซึ่งหมายถึงส่วนของโลหะที่ถูกเติมเข้าไปในระหว่างกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้โลหะเหล่านั้นเกาะอยู่บนบริเวณพื้นที่ผิวของตัวรองรับ เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ (Activity) ค่าสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) หรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะที่มีกัมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือโลหะทรานซิชัน (Transition Metal) ซึ่งมีความสามารถสูงในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 30-50 องศาเซลเซียส) แต่จะมีเสถียรภาพต่ำลงหลังมีการใช้งานเป็นระยะเวลาหนึ่ง ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะลดลง(Deactivation) โดยที่ไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพสูงได้ดั้งเดิม เช่น ทองแดง (Cu),โครเมียม (Cr)และเซอร์โคเนียม (Zr) เป็นต้น ส่วนโลหะอีกชนิดหนึ่งคือ โลหะโนเบล (Nobel Metal) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง และไม่มีปัญหาเรื่องการนำกลับมาใช้ใหม่เช่น ทอง (Au), แพลเลเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) เป็นต้น

2. ตัวรองรับ (Support) สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับ (Support) คือการมีพื้นที่ผิวหน้าสัมผัสที่สูงสำหรับสารกัมมันต์แม้ว่าบางครั้งมีน้ำหนักในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวที่น้อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic Catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

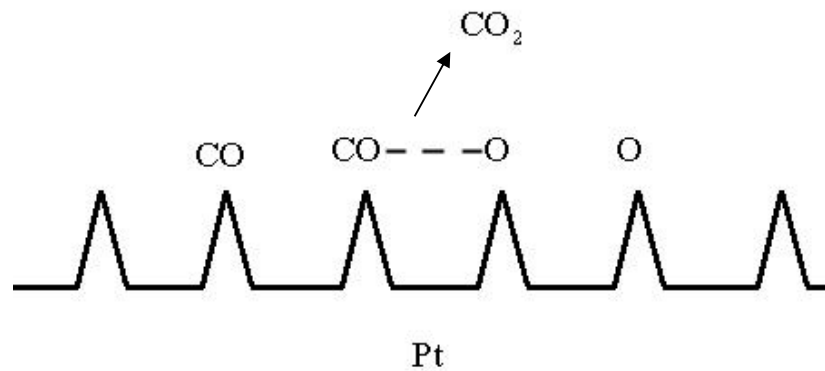
1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการชูด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
3. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน โดยขึ้นกับการนำไปใช้งาน
4. มีราคาถูก
5. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา

2.1.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏภาคก๊าซ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาในวัฏภาคของแข็ง กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคของแข็งนั้น เช่น การเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO Oxidation) บนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินา จะเกิดขึ้นบริเวณพื้นที่ผิวของโลหะแพลทินัมที่ฝังตัวอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ ซึ่งพื้นที่ผิวของแพลทินัมจะทำหน้าที่เป็นบริเวณเร่งปฏิกิริยา โดยทำการดูดซับของสารตั้งต้นของปฏิกิริยาไว้ ซึ่งในที่นี้คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจน บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นจะแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้น (Active Sites) ซึ่งอยู่ใน รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ดังรูป 2.6 จากนั้นออกซิเจนโมเลกุลจะเกิดการแตกตัวเป็นอะตอม โมเลกุลก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับบนแพลทินัมในบริเวณที่ติดกับอะตอมของออกซิเจน จะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีแรงกระทำกับแพลทินัม ต่ำกว่า ดังนั้นสามารถคายซับออกไปจากพื้นที่ผิวทั้งตำแหน่งว่างของแพลทินัมให้โมเลกุลอื่นๆต่อไปดังรูป 2.7 ในการเกิดปฏิกิริยานี้เมื่อโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนมาดูดซับบนแพลทินัม ดังแสดงดังรูป 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้เรียกว่า Langmuir Hinshelwood Model



รูปที่ 2.6 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่

กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวนี้ พบว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับมีค่ามาก ซึ่งก็คือพื้นที่ผิวที่มีรูพรุนสูง จะทำให้โลหะสามารถกระจายตัวเข้าสู่รูพรุนได้มากขึ้น นับว่าเป็นการเพิ่มบริเวณเร่งปฏิกิริยาให้กับสารตั้งต้น เป็นเหตุให้โอกาสในการที่ก๊าซออกซิเจนกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะดูดซับบนบริเวณเร่งปฏิกิริยาที่ติดกัน แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีโอกาสมากขึ้นด้วย กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้เรียกว่ารูปแบบกลางคัมมาร์อินเชลวูด (Langmuir Hinshelwood Model) นอกเหนือจากนี้ยังขึ้นกับค่าเอนทัลปี (Enthalpy) พลังงานก่อกัมมันต์ของการดูดซับ (Activation Energy of Adsorption) และความรุนแรงในการดูดซับด้วยปัจจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ รูปร่าง และคุณสมบัติทางไฟฟ้าของโลหะแต่ละตัว เป็นต้น

แนวความคิดนี้ พบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ก็มีผลกระทบต่อความว่องไวของปฏิกิริยาด้วย โดยวิธีการที่ให้พื้นที่ผิวที่มากในการเตรียมตัวรองรับ หรือวิธีการที่ให้โลหะมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ ก็น่าจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย

2.1.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการต่างๆที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลายวิธี ได้แก่ กระบวนการโซลเจล (Sol gel) กระบวนการอิมเพรเกชัน (Impregnation) และกระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) เป็นต้น โดยวิธีการโซล เจล จะเป็นปฏิกิริยาระหว่างตัวทำละลายกับอนุภาคของสารแขวนลอย ถูกเรียกว่า โซล (Sol) จากนั้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปอนุภาคจะมีเชื่อมต่อกันเป็นลักษณะโครงสร้างตาข่ายด้วยปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation Reaction) เกิดขึ้นเป็นลักษณะของแข็งที่มีของเหลวอยู่ด้านในเรียกว่า เจล (Gel) ดังนั้นกระบวนการโซลเจล จึงเป็นกระบวนการที่มีการเกิดการละลายระหว่างอนินทรีย์สารกับตัวทำละลายที่อุณหภูมิต่ำ โดยอัตราการทำให้เป็นเจลขึ้น

อยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น ถ้าปฏิกิริยาทั้งคู่เกิดเร็ว การเกิดเจลก็เร็ว ทำให้ใช้เวลาในการเกิดเจลด้อยลง หลังจากนั้นจะถูกทำให้แห้งโดยการดึงตัวทำละลาย (Solvent) ออกจากรูปุน ส่วนวิธีอิมเพคชั่นเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่าย ไม่มีขั้นตอนหรือกระบวนการซับซ้อน แต่มีข้อกำหนดในการเตรียมแบบอิมเพคชั่น คือความสามารถในการละลาย (Solubility) ของโลหะตั้งต้นกับน้ำ หรือตัวทำละลายอื่น ๆ นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับต้องมีคุณสมบัติเปียก (Wet Contact angle = 0) ในสารละลายนั้นด้วยโดยตัวรองรับได้แก่ อลูมินาและซิลิกาเป็นต้น ถ้ากรณีที่ตัวรองรับไม่มีคุณสมบัติเปียกระบบนั้นต้องดำเนินการภายใต้สุญญากาศ หรือทำการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายเป็นสารที่มีคุณสมบัติกับตัวรองรับที่นำมาใช้งาน โดยทั่วไปแล้วโลหะเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงบนตัวรองรับจะต้องมีปริมาณอยู่ในช่วง 20-40 เปอร์เซ็นต์ของตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ต้องผ่านการอบแห้งและเผาเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาออก และยังเป็น การเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลศาสตร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับงานวิจัยนี้จะเลือกใช้วิธีตกตะกอนสำหรับออกไซด์เดี่ยว และตกตะกอนร่วมสำหรับออกไซด์ผสมเนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย และใช้เวลาไม่มากในการเตรียมโลหะออกไซด์ผสม

วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation Method)

วิธีการตกตะกอนเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบที่มีและไม่มีตัวรองรับ โดยถ้าเป็นการตกตะกอนร่วมกันของเกลือตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งอาจเป็นแคทไอออน-แคทไอออน แอนไอออน-แอนไอออน หรือแคทไอออน-แอนไอออน จะเรียกว่าการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) โดยทั่วไปการตกตะกอนจะประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญคือ (1) การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) ซึ่งเป็นการรวมตัวกันของไอออนหรือโมเลกุลกลายเป็นอนุภาคขนาดเล็กเรียกว่า นิวเคลียส (Nuclei) และ (2) การเติบโตหรือการเพิ่มขนาดของอนุภาคเพื่อให้ได้อนุภาคตะกอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น การกระจายตัวหรือลักษณะของตะกอนที่เกิดขึ้นนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆเช่น ความเป็นกรด-ด่าง (pH) การทำให้เคลื่อนไหวหรืออัตราการกวนผสม (Agitation) การบ่ม (Aging) ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น เป็นต้น โดยทั่วไปวิธีนี้จะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ (1) เกลือของโลหะ (Metal Salts) ซึ่งนิยมให้อยู่ในรูปของซัลเฟต (Sulfates) คลอไรด์ (Chlorides) และไนเตรต (Nitrates) เป็นต้น และ (2) สารที่ก่อให้เกิดตะกอน (Precipitating Agent) นิยมใช้โซเดียม ไฮดรอกไซด์ หรือ แอมโมเนียมในรูปของไฮดรอกไซด์ (Hydroxides) และคาร์บอเนต (Carbonates) เป็นต้น (Deutschmann, Knozinger & Kochloefl, 2009)

ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการตกตะกอนหรือการตกตะกอนร่วมทำได้โดยการนำสารละลายตั้งต้นมาผสมกัน ซึ่งวิธีการที่นิยม คือ การเติมสารละลายตั้งต้นชนิดที่ 1 ลงในสารละลายชนิดที่ 2 อย่างช้า ๆ ทั้งนี้ต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่าง อุณหภูมิของสารละลาย และการกวนผสมด้วยอัตราที่เหมาะสม พร้อมทั้งการบ่มหรือระยะเวลาให้เกิดการตกตะกอนนานพอสมควร เพื่อให้เกิดการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ หลังจากนั้นผ่านกระบวนการกรองเพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลาย ตะกอนที่เกิดขึ้นผ่านการล้างเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออก ในขั้นตอนสุดท้าย คือ การทำตะกอนให้แห้งและตามด้วยการเผาให้เป็นเถ้า

ในงานวิจัยนี้ใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารก่อตะกอน เนื่องจากมีการศึกษาและเปรียบเทียบการใช้สารก่อตะกอนต่างชนิดกันในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์และซีเรียมออกไซด์เพื่อทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยเปรียบเทียบสารก่อตะกอนดังนี้ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนต พบว่าชนิดของสารก่อตะกอนเมื่อใช้ความเข้มข้นเดียวกันในการเตรียมนั้นไม่มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพื้นที่ผิวมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 100-110 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อพิจารณาขนาดผลึก พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารก่อตะกอนขนาดผลึกก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้นในทุกๆชนิดของสารก่อตะกอน โดยการใช้สารก่อตะกอนโซเดียม

คาร์บอนจะให้ขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์และซีเรียมออกไซด์มีขนาดเล็กที่สุด และเมื่อทดสอบความเข้มข้นในสัดส่วน 0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.8 โมลต่อลิตร พบว่าที่ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยเล็กที่สุด คือทองแดงออกไซด์ 17.4 นาโนเมตร และซีเรียมออกไซด์ 5.1 นาโนเมตร และเมื่อพิจารณาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกตะกอนร่วมด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร มีความไวในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมากที่สุด เนื่องจากมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 100 ที่อุณหภูมิต่ำที่สุด คือ 112 องศาเซลเซียส ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลขนาดของผลึกที่ได้จากการเตรียมโดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตรเป็นสารก่อตะกอน และในทุกๆ สัดส่วนความเข้มข้นพบว่าทองแดงออกไซด์มีขนาดผลึกเฉลี่ยใหญ่กว่าซีเรียมออกไซด์เสมอ (วิรัชยา กัณหา, 2552) ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการตกตะกอนร่วมนั้นความเข้มข้นของสารก่อตะกอนต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ถ้ามีค่าน้อยกว่าจะเกิดการตกตะกอนแบบธรรมดา โดยทั่วไปโลหะแต่ละตัวมีความสามารถในการตกตะกอนไม่เท่ากัน โลหะที่มีความสามารถในการตกตะกอนสูงกว่าจะตกตะกอนแยกออกมาก่อน โดยทองแดงมีความสามารถในการตกตะกอนเร็วกว่าซีเรียม เนื่องจากที่ความเข้มข้นของสารก่อตะกอน 0.05 โมลต่อลิตร ทองแดง (II) ไอออนมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.48 และซีเรียม (III) ไอออนมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.24 ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีต่ำกว่าทองแดง (II) ไอออน จึงทำให้เข้าทำปฏิกิริยากับออกไซด์แล้วตกตะกอนออกมาช้ากว่าทองแดง (II) ไอออน โดยอธิบายความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาจากค่าแอกติวิตี (a_A) จากสมการดังนี้

$$a_A = \gamma_A[A] \quad (21)$$

เมื่อ a_A คือ ค่าแอกติวิตีของสาร A

γ_A คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตี (Activity Coefficient) ของสาร A

[A] คือ ความเข้มข้นของสาร A มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร

เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้มีค่าเท่ากันหมดทุกตัว ดังนั้นหากต้องการพิจารณาค่าแอกติวิตีในการตกตะกอนจึงต้องพิจารณาไปที่ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารแต่ละตัว โดยเดบาย (Debye) และฮัคเคิล (Huckel) ได้สร้างสูตรสำหรับคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ดังนี้

$$\log a_A = \frac{0.5085(Z_A)^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.32181 A \sqrt{\mu}} \quad (22)$$

เมื่อ Z_A คือ จำนวนประจุของไอออน A

α_A คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของไฮเดรตไอออน (Effective Diameter of the Hydrated Ion) ของสาร A ในหน่วยอังสตรอม (Angstrom, Å)

μ คือ ค่าไอออนิกเสตรงท์ของสารละลาย

ค่าไอออนิกเสตรงท์ของสารละลาย (μ) มีนิยามทางคณิตศาสตร์ดังต่อไปนี้

$$\mu = \frac{1}{2} [m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 + \dots] \quad (23)$$

เมื่อ m_1, m_2, m_3, \dots คือ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออนต่างๆในสารละลาย

z_1, z_2, z_3, \dots คือ จำนวนประจุของไอออนนั้นๆ

จากสมการข้างต้น (สมการที่ 2-7 ถึง 2-9) พิจารณาความสามารถในการตกตะกอนของสารได้จากค่าแอกติวิตี กล่าวคือ หากค่าแอกติวิตีมีค่ามาก หมายถึง สารที่ทำการทดลองสามารถตกตะกอนได้มาก เมื่อตกตะกอนได้มากขนาดผลึกของตะกอนจะมีขนาดใหญ่เนื่องจากการทับถมกันมากขึ้นบริเวณพื้นผิวของตะกอน (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2546)

นอกจากค่าแอกติวิตีแล้วยังสามารถพิจารณาขนาดผลึกของตะกอนได้จากค่าคงที่ผลคูณของการละลายของสาร (K'_{sp}) ได้อีก ดังสมการต่อไปนี้

$$K'_{sp} = \frac{K_{sp}}{X} \quad (24)$$

เมื่อ K'_{sp} คือ ค่าคงที่ผลคูณของการละลายของสาร

K_{sp} คือ ค่าคงที่ผลคูณของการละลายของสารที่สภาวะสมดุล

จากสมการที่ 24 ใช้อธิบายถึงความสามารถในการละลายได้ของสาร ซึ่งหากสารตั้งต้นมีความสามารถในการละลายมากจะส่งผลให้มีการตกตะกอนน้อยลง แต่หากสารตั้งต้นมีความสามารถในการละลายที่น้อยจะส่งผลให้มีการตกตะกอนได้มากขึ้น การตกตะกอนที่กล่าวถึงเป็นการตกตะกอนร่วม ดังนั้นหากสารตั้งต้นสามารถตกตะกอนได้มาก หมายถึง ขนาดของผลึกตะกอนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นที่เวลาผ่านไป เนื่องจากการทับถมของตะกอนบริเวณพื้นผิวมากขึ้น ดังนั้นหากพิจารณาจากสมการที่ 24 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีผลต่อความสามารถในการละลาย คือ หากสารตั้งต้นมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมาก ความสามารถในการละลายจะน้อยทำให้ขนาดผลึกของตะกอนใหญ่ขึ้น ดังนั้นหากต้องการพิจารณาขนาดผลึกของตะกอนเราสามารถพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ (มุกดา จิรภูมิมิตร, 2533)

2.1.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างซับซ้อนมาก ซึ่งสามารถบอกความซับซ้อนต่างๆออกมาเป็นค่ามาตรฐานที่ใช้ในการบ่งชี้ถึงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน (Pore Volume) และขนาดของผลึก (Crystallite size) ค่าเหล่านี้สามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องมือหลายชนิดดังนี้

1. การวิเคราะห์ขนาดของผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction - Crystallography, XRD)

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน หรือ เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสี X มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสี X ที่ทราบความยาวคลื่น (λ) ไปกระทบชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกันโดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากองศาในการเลี้ยวเบนของรังสี X จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย ซึ่งสามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากสมการดังนี้

$$d_{B(hkl)} = \frac{K}{B_d \cos} \quad (25)$$

เมื่อ	$\bar{d}_{B(hkl)}$	คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย หน่วยนาโนเมตร
	K	คือ Scherer constant ถ้าความกว้างที่ใช้ได้จากความกว้างที่ระยะครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด $K = 0.9$
	}	คือ เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
	B_d	คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณหน่วยเป็นเรเดียน
	"	คือ The Bragg angle หน่วยเป็นดีกรี

2. การวิเคราะห์หัตถ์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุนเป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้ว่างองค์ประกอบกัมมันต์ที่จะใช้ช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที (BET Brunauer-Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลวซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนอาจเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลงเส้นกราฟจะมีลักษณะราบแสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวเป็นแบบชั้นเดียวและเมื่อความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

เครื่องมืออันเดียวกันนี้สามารถใช้หาการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของวัสดุที่มีความพรุนซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 อังตรอมได้ ยกเว้นในกรณีที่ใช้ความดันสูงเพื่อทำให้แก๊สไนโตรเจนควบแน่นในรูพรุน ขั้นตอนประกอบด้วยการวัดปริมาตรที่ถูกดูดซับได้ ทั้งในขณะที่เพิ่มและลดค่า P/P_0 ที่ความดันสัมพัทธ์มีค่าเข้าใกล้ 1

ปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวของแข็งกับก๊าซหรือของเหลว โดยทั่วไปจะเกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะคือการดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมี ทั้งนี้การดูดซับเชิงกายภาพเป็นการดูดซับแบบอ่อนที่ไม่เกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับเหมือนการดูดซับเชิงเคมีทำให้การดูดซับเชิงกายภาพง่ายต่อการดูดซับ ดังนั้นการหาพื้นที่ผิวและการกระจายตัวปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมักใช้วิธีการดูดซับเชิงกายภาพมากกว่า โดยปกติแล้วก๊าซไนโตรเจนมักถูกใช้เป็นตัวถูกดูดซับ เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นก๊าซเฉื่อย ไม่ทำปฏิกิริยากับพื้นที่ผิวที่ต้องการทดลอง สำหรับวิธีบีอีที เป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุด ซึ่งสมการสามารถแสดงได้ดังนี้

$$V = \frac{V_m Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (26)$$

เมื่อ

$$x = \frac{P}{P_0} \quad (27)$$

กำหนด V คือ ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาตรที่ตัวถูกดูดซับปกคลุมพื้นที่ผิวในลักษณะชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์

P คือ ค่าความดันย่อยของตัวถูกดูดซับ

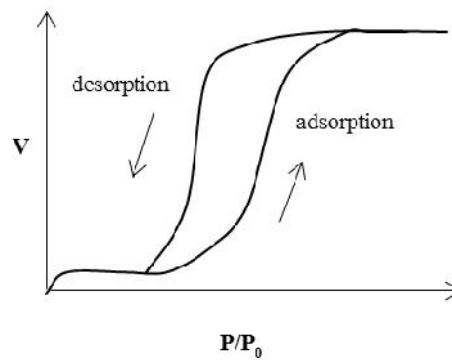
P_0 คือ ค่าความดันไออิ่มตัวของตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิใดๆ ที่มีการดูดซับ

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

$$c = c_0 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (28)$$

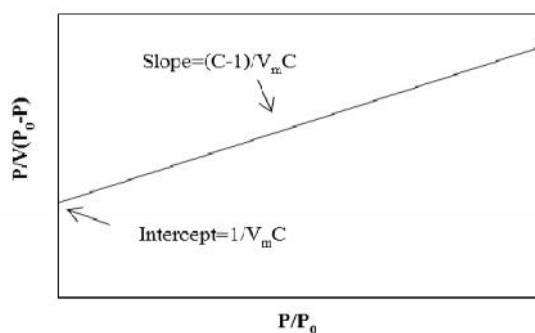
โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ดังแสดงในรูป 2.6 ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ จะจัดเทอมของสมการที่ (3) จะได้

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (29)$$



รูปที่ 2.8 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับของมีโซพอร์ส

จากนั้นนำข้อมูลจากการทดลองที่ค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 มาพล็อตกราฟตามสมการที่ (29) โดยกำหนดให้ $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ อยู่ในแนวแกนตั้ง และ $\frac{P}{P_0}$ อยู่ในแนวราบ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (S) เท่ากับ $\frac{C-1}{V_m C}$ และจุดตัดแกนตั้งฉาก (I) ที่ $\frac{1}{V_m C}$ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.30 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)

จากค่าความชื้น และจุดตัดแกนตั้งฉากจะทำให้ทราบค่า V_m ซึ่งมีค่าดังสมการที่ (30)

$$V_m = \frac{1}{I+S} \quad (30)$$

หลังจากนั้นคำนวณหาค่า V_m ที่สภาวะ STP และเปลี่ยนปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับไปเป็นจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับโดยการหาร V_m ด้วย $V=22,400$ ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล (cm^3/mol) และคูณด้วยค่า Avogadro's Number (N_0) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เราจำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project Area) ซึ่งเขียนแทนด้วย σ และมีหน่วยพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (S_g) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V} \right] \frac{\sigma}{W} \quad (31)$$

เมื่อ N_0 คือ Avogadro's Number ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุลต่อโมล (molecules/mole)
 W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

บรูโนอเนอร์ เอมเมตต์และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า σ คือพื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นผิวในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Close Two-Dimensional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลม และพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า σ ดังสมการ (7)

$$\sigma = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{2/3} \quad \text{ตารางเซนติเมตรต่อโมเลกุล (cm}^2/\text{molecules)} \quad (32)$$

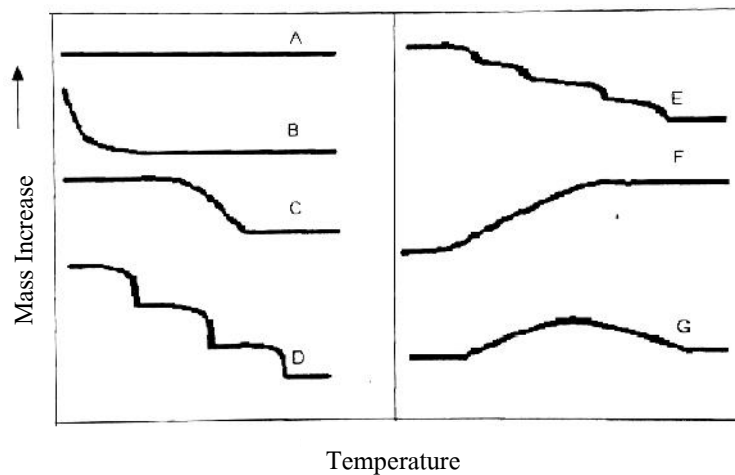
เมื่อ M คือน้ำหนักโมเลกุล (g/mol) และ ρ คือความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (g/cm^3) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ N_2 ที่อุณหภูมิ -198.5 C ค่า $\rho = 0.808$ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3) ดังนั้นค่าพื้นที่ต่อหนึ่งโมเลกุล (σ) สามารถคำนวณหาได้จากสมการ (32) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 16.2×10^{-16} ตารางเซนติเมตรต่อโมเลกุล ($\text{cm}^2/\text{molecule}$) หรือ 16.2 อังสตรอมต่อโมเลกุล ($\text{A}/\text{molecule}$) และเมื่อแทนค่า σ ของ N_2 พร้อมทั้งแทนค่า N_0 และ V นี้ลงในสมการ (31) จะได้

$$S_g = 4.35 \times 10^4 \left(\frac{V_m}{W} \right) \quad \text{ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (cm}^2/\text{g-solid)} \quad (33)$$

3. การวิเคราะห์ความเสถียรของสารโดยใช้ความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่างตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือ การเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งผลการวิเคราะห์จะออกมาในรูปแบบเทอร์โมแกรมแสดงตัวอย่างดังภาพที่ 2-5

โดยทั่วไปเทอร์โมแกรมของ TGA จะพล็อตระหว่างการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารกับอุณหภูมิหรือเวลา โดยแบ่งอุณหภูมิต่อออกเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิเริ่มต้น (T_i) ซึ่งเป็นช่วงที่สารเริ่มมีการสลายตัวและอุณหภูมิสุดท้าย (T_f) ซึ่งเป็นช่วงที่สารมีน้ำหนักคงที่ โดยเป็นอุณหภูมิที่สารมีปริมาณการสลายตัวสูงสุด ซึ่งรูปแบบของเทอร์โมแกรม TGA สามารถแบ่งตามลักษณะเส้นกราฟได้ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ชนิดของเทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA (Hatakeyama & Quinn, 1999)

รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ โดยแบ่งออกเป็น 7 ลักษณะ ดังนี้

1. Type A มีลักษณะกราฟเป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ แสดงว่าอุณหภูมิในการสลายตัวของสารมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ ซึ่งสามารถใช้เทคนิค DSC ทดสอบได้ว่าเป็นวัสดุที่ไม่มีกระบวนการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก
2. Type B มีลักษณะกราฟเป็นเส้นโค้งคล้ายกระจกั่ว เป็นลักษณะของสารที่มีการสูญเสีย น้ำหนักของสารในช่วงแรกมาก ซึ่งจะพบได้ในการอบแห้งพอลิเมอร์ ซึ่งเกิดการระเหยของสารระเหย

3. Type C เป็นลักษณะของสารที่มีการสลายตัวของสารแบบขั้นตอนเดียว เมื่ออุณหภูมิของการสลายตัวเป็นไปอย่างมีกระบวนการจึงทำให้เกิดลักษณะเส้นโค้งของกราฟ
4. Type D เป็นลักษณะของสารที่มีการสลายตัวแบบหลายขั้นตอน ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวอย่างชัดเจน
5. Type E เป็นลักษณะของสารที่มีการสลายตัวแบบหลายขั้นตอนเหมือน Type D แต่แสดงขั้นตอนการสลายตัวจะไม่ชัดเจน
6. Type F เส้นกราฟจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าในระหว่างการทดสอบมีการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวจึงทำให้สารตัวอย่างมีน้ำหนักเพิ่มขึ้น
7. Type G เป็นลักษณะที่พบเห็นได้ยาก ซึ่งอาจเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวของสารแล้วตามด้วยการเกิดการสลายตัวของสารที่เกิดจากปฏิกิริยาที่พื้นผิว

4. การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแก๊สผสมโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC)

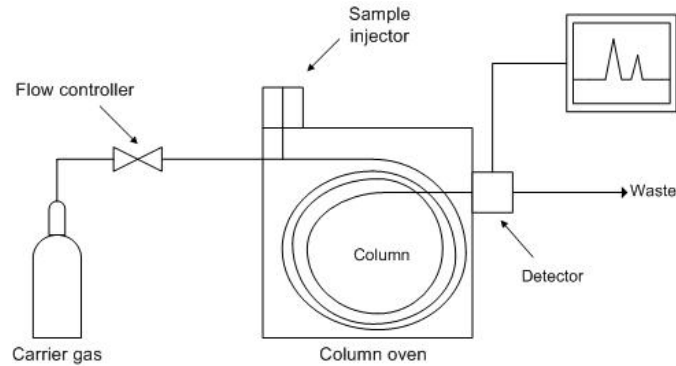
ในการทดลองนี้ใช้วิธีแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแก๊สผสม ซึ่งมีหลักการทำงานดังนี้ ในการวิเคราะห์แยกห้องค์ประกอบต่างๆของแก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ เป็นเทคนิคที่ใช้แยกสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นสารผสม โดยจะทำหน้าที่ในการแยกห้องค์ประกอบของสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้เมื่อถูกความร้อน (Volatile Organic Compounds) มีกลไกที่ใช้ในการแยกห้องค์ประกอบต่างๆในสารตัวอย่างซึ่งอาศัยหลักการความชอบที่แตกต่างกันของห้องค์ประกอบในตัวอย่างที่มีต่อ 2 เฟส ได้แก่ เฟสคงที่ (Stationary Phase) และเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) ในการวิเคราะห์สารผสมตัวอย่างที่จะฉีดเข้าสู่เครื่อง จากนั้นสารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง ไอของสารเหล่านี้จะถูกพาผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่บรรจุด้วยเฟสทั้งสอง คือ เฟสคงที่จะทำหน้าที่แยกสารผสมให้เคลื่อนที่ไปยังดีเทคเตอร์ (Detector) ในเวลาต่าง ๆ กันและเฟสเคลื่อนที่ ทำหน้าที่พาไอของสารเหล่านี้ไปยังดีเทคเตอร์เพื่อวิเคราะห์ปริมาณและขนาดของสารซึ่งเฟสเคลื่อนที่มักถูกเรียกว่า แก๊สนำพา (Carrier Gas) ห้องค์ประกอบของสารผสมที่มีความสามารถในการเคลื่อนที่และกระจายตัวผ่านเฟสคงที่ต่างกันจะแยกออกจากกันเมื่อเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ และถูกตรวจวัดโดยดีเทคเตอร์ สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จากดีเทคเตอร์จะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปของโครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยห้องค์ประกอบภายในเครื่องสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน คือ อินเจคเตอร์ (Injector) โอเวน (Oven) และ ดีเทคเตอร์ (Detector)

อินเจคเตอร์ คือ ส่วนที่ใช้ฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่เครื่อง อุณหภูมิที่เหมาะสมของอินเจคเตอร์ ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถระเหยได้ แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว (Decomposition)

โอเวน คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์และเป็นส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนแปลงไปตามความเหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์

ดีเทคเตอร์ คือ ส่วนที่จะใช้สำหรับตรวจวัดห้องค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและวิเคราะห์ปริมาณปริมาณสารตัวอย่าง รีเทนชันไทม์ (Retention Time) คือเวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นับจากเวลาเริ่มต้นของการวิเคราะห์ถึงตำแหน่งเวลาที่ดีเทคเตอร์อ่านค่าจุดยอดสัญญาณ (Peak) จากการตรวจวัดของสารนั้นๆโดยรีเทนชันไทม์เป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดในสภาวะการวิเคราะห์เดียวกันทั้งชนิดของคอลัมน์และอุณหภูมิที่ใช้คาร์เรียร์ชันไทม์ของสารชนิดเดียวกันที่วิเคราะห์ได้ควรจะต้องคงที่หรือมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด โดยทั่วไปแล้วจะเลือกใช้อุณหภูมิเฉลี่ยของจุดเดือดของสารตัวอย่างนั้นๆ ข้อควร

ระวังคือต้องไม่ให้อุณหภูมิของโอเวนสูงเกินไป เพราะจะทำให้ของแข็งที่เฟสคงที่เกิดการสลายตัวได้ ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแก๊สผสมที่ได้ เรียกว่า โครมาโทแกรม



รูปที่ 2.11 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC) ที่มา: <http://www.rajaha.com>

2.1.8 กัมมันตภาพหรือความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity)

กัมมันตภาพหรือความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาบ่งบอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว มากน้อยอย่างไร โดยทั่วไปกัมมันตภาพสามารถพิจารณาได้จากอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate) คือ ปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไปต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในหนึ่งหน่วยเวลา มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตรต่อชั่วโมง หรือโมลต่อกิโลกรัมต่อชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดสามารถก่อให้เกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน ดังนั้นในการเปรียบเทียบกัมมันตภาพนั้น สามารถทำได้โดยพิจารณาจากค่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นนั่นเอง นอกจากนี้ในการพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยการเปรียบเทียบพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

การเปลี่ยนหรือคอนเวอร์ชัน (Conversion) เป็นตัวเลขที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Conversion of CO \%} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (34)$$

ความเร็วสามมิติ หรือความเร็วสเปซ (Space Velocity) ได้แก่

- Gas Hourly Space Velocity (GHSV) หรือ Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) เป็นตัวเลขที่แสดงถึงอัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลเชิงปริมาตรของแก๊สหรือของเหลวต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ มีหน่วยเป็น ต่อเวลา เช่น ต่อชั่วโมง (h^{-1})

$$\text{GHSV หรือ LHSV} = \frac{\text{อัตราการไหลเชิงปริมาตรของสาร}}{\text{ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์}} \quad (35)$$

-Weight Hourly Space Velocity (WHSV) เป็นตัวเลขที่แสดงอัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลเชิงมวลของสารต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา มีหน่วยเป็น ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมต่อชั่วโมง ($\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{h}$) หรือ ต่อชั่วโมง (h^{-1})

$$\text{WHSV} = \frac{\text{อัตราการไหลเชิงปริมาตรของสาร}}{\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา}} \quad (36)$$

อุณหภูมิปฏิกิริยา (Reaction Temperature) คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้การเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นไปตามที่ต้องการ โดยทั่วไป การเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นสูงขึ้น โดยเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาคูดความร้อน

2.1.9 การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity)

การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการหรือที่เรียกว่า “Selectivity to Desired Product” ที่ใช้แสดงถึงความเฉพาะเจาะจงของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เกิดปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นมากกว่า 1 ปฏิกิริยาและการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวอาจเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบบขนานหรือแบบต่อเนื่อง ดังนั้นการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากผลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดอาจส่งผลให้ปริมาณสารตั้งต้นหายไปมากหรือการเปลี่ยนสารตั้งต้นสูง แต่เมื่อพิจารณาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแล้ว ปรากฏว่ามีปริมาณเพียงเล็กน้อยจึงสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไม่เหมาะสมกับการนำมาใช้งานนั้นๆ โดยทั่วไปโดยในการทดลองมีปฏิกิริยาเคมีที่สามารถเกิดขึ้นได้ 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ไฮโดรเจน ($\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) โดยการคิดค่าร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากสมมุติฐานคือ แก๊สออกซิเจนที่ถูกป้อนถูกใช้ทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนเพียงอย่างเดียว ดังนั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสามารถคำนวณได้ตามสมการ

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{0.5([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{([\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}})} \times 100\% \quad (37)$$

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Scir S. และคณะ (2012) ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์โดยเปรียบเทียบระหว่าง Au/CeO₂ และ CuO/CeO₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂ สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO₂ อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่าที่สูงเมื่อนำไปทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำในระบบ

Zeng S. และคณะ (2013) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทองแดงและซีเรียมออกไซด์ โดยเปรียบเทียบระหว่าง CeO_2/CuO และ CuO/CeO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท CuO/CeO_2 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่างๆ และเมื่อใช้ CeO_2/CuO จะสามารถเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงในช่วงค่าคอนเวอร์ชันร้อยละ 100

Liu Z. และคณะ (2008) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่ในก๊าซไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและมีพื้นที่ผิวสูง โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยทำศึกษาช่วงอุณหภูมิที่ 100-170 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 100 ล้านส่วน และมีค่าการเลือกเกิดก๊าซออกซิเจนที่ร้อยละ 100 ในสภาวะที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 8 และสภาวะที่มีน้ำร้อยละ 20

Chung L.C. และคณะ (2008) ศึกษาการสังเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 สำหรับในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซไฮโดรเจน พบว่าค่าความเป็นกรดต่างสูงมีผลทำให้ความเข้มข้นของซีเรียมออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของทองแดงออกไซด์ให้สามารถทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น นอกจากนี้การวัดและการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อมีการเพิ่มค่าความเป็นกรดต่าง พบว่าที่ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 12 มีการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าร้อยละ 99 และมีการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเท่ากับร้อยละ 88 ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส

Luo M.F. และคณะ (2007) ศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ พบว่าพื้นที่ผิวสูงจะส่งผลกระทบต่อให้เกิดความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวน้อย โดยการศึกษาพื้นที่ผิวจะเป็นตัวเพิ่มการกระจายตัวของโลหะออกไซด์ ซึ่งจะช่วยในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้

Florian H. และคณะ (2008) ศึกษาผลกระทบของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Zr และ Cu-Zn-Al โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมด้วยยูเรีย พบว่าแพลทินัมส่งผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Zr แต่ส่งผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Zn-Al โดยแพลทินัมทำปฏิกิริยากับทองแดงออกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำๆ

วีรวรรณ สุทธิศรีปก และคณะ (2007) ศึกษาการเตรียมสารประกอบซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการ Temperature Programmed Reduction (TPR) และ กระบวนการ Temperature Programmed Oxidation (TPO) พบว่าซีเรียมออกไซด์มีคุณสมบัติ Redox (ปริมาณออกซิเจน ที่ผิวที่สามารถใช้ไประหว่างกระบวนการ Reduction และสามารถ recover กลับมาได้อีกครั้งด้วยกระบวนการ Oxidation) จะแปรผันตามค่าพื้นที่ผิวของสาร โดยสารประกอบซีเรียมออกไซด์ซึ่งถูกเตรียมขึ้นได้จากกระบวนการ Surfactant assisted approach จะมีปริมาณออกซิเจนที่ผิว 2084 มิลลิโมลต่อกรัม ในขณะที่สารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่ถูกเตรียมขึ้นได้จากกระบวนการ Precipitation และ Templating จะมีปริมาณออกซิเจนที่ผิวเพียง 781 และ 1724 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ จากการทดสอบศักยภาพของสารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการต่างๆ กันต่อกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยน้ำสารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่มีอนุภาคที่เล็กที่สุด และมีพื้นที่ผิวที่สูงที่สุดจะมีศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยน้ำสูงที่สุด นั้นแสดงว่าศักยภาพต่อกระบวนการรีฟอร์มมิงแปรผันโดยตรงกับปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Chen Y.Z. และคณะ (2007) ศึกษาการเติมออกซิเจนที่รวมกับสารละลายของแข็ง $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ผสม $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ วิธีการแขวนลอยและวิธีการตกตะกอน

ร่วม เพื่อนำไปใช้รองรับบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยสังเกตลักษณะและผลกระทบของอลูมินาต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ในออกซิเจนที่มากเกินพอ พบว่าอลูมินาที่เติมลงไปส่งผลให้มีการกระจายตัวของ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ เพิ่มมากขึ้น และไม่ได้ทำให้คุณสมบัติรีดออกซ์ลดลง

Rattan G. และคณะ (2012) ศึกษาผลกระทบจากการเติม Al_2O_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 4 แบบ คือ Co-impregnation, Citric acid sol-gel, Urea nitrate combustion and Urea gelation co-precipitation ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งนำไปวิเคราะห์ BET แล้วพบว่าพื้นที่ผิวสูงและมีการกระจายตัวได้ดี ส่งผลให้มีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุด

Liotta L.F. และ Deganello G. (2002) ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซลเจลต่อคุณสมบัติที่เกี่ยวกับโครงสร้าง การทนทานต่อความร้อน และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมและตัวรองรับอลูมิเนียมออกไซด์-ซีเรียมออกไซด์และแบเรียมออกไซด์

Manasilp A. และคณะ (2001) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวรองรับอลูมิเนียมด้วยวิธีโซลเจล พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามากถึง 200 ตารางเมตรต่อกรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิลดลงมากกว่า 30 องศาเซลเซียส ทำให้แพลทินัมมีการกระจายตัวเป็นอย่างดี

นิตกร ว่องสรานนท์ (2006) ศึกษาผลของอลูมินาที่ปรับสภาพด้วยนิกเกิลที่อัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่ออลูมิเนียมต่างๆ ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลเจลและวิธีโซลโวลเทอร์มอลต่อสมรรถนะตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอลูมินาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน พบว่าสมรรถนะตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับแอลฟาอลูมินา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลที่อัตราส่วนโดย โมลของนิกเกิลต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 1 ให้ค่าเลือกเกิดของเอทิลีนสูงสุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 0.3 ให้ค่าเลือกเกิดของเอทิลีนสูงสุด ที่อัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่ออลูมิเนียมเท่ากันคือ 0.5 ค่าเลือกเกิดของเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลให้ค่าสูงกว่า ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เตรียมโดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล ผลวิเคราะห์จากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่ออลูมิเนียมมีผลต่อโครงสร้างผลึกของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมินาและการเกิดสารประกอบระหว่างอลูมินาและนิกเกิล จากการวิเคราะห์โดยการดูดซับแอมโมเนียแบบโปรแกรมอุณหภูมิแสดงให้เห็นว่าการเกิดผลึกนิกเกิลอลูมินา ส่งผลต่อการลดความเป็นกรดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมินาและการลดการเกิดโค้กที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังอาจส่งผลต่อสมบัติของพื้นผิวแพลเลเดียมทำให้ค่าเลือกเกิดของเอทิลีนสูงขึ้น

Roh H.S. และคณะ (2004) ใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CeO_2 , Ni-ZrO_2 และ Ni-Ce-ZrO_2 พบว่าเมื่อใช้วิธีการตกตะกอนร่วมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง และมีการกระจายตัวได้เป็นอย่างดี เมื่อเปรียบเทียบกับจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีอิมเพคเนชัน

Patel S. และ Pant K.K. (2007) ได้ทำการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม Cu-Zn-Ce-Al โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้สัดส่วน Cu-Zn-Ce-Al คือ 30/20/10/40 พบว่าสามารถให้ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันร้อยละ 100 และสามารถเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ได้หลังจากป้อนก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิง

Damyanova S. และ Bueno J.M.C. (2003) ใช้วิธีการเตรียมตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยศึกษาผลกระทบปริมาณของซีเรียมออกไซด์ต่อพื้นที่ผิวและพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้การเตรียมตัวเร่งด้วยวิธีอิมเพคเนชัน

Xinrong Z. และ Pengfei S. (2003) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงเมทานอล บนสารโปรโมทซีเรียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ทองแดงและอลูมิเนียม ซึ่งเตรียมโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม

ได้ทำการศึกษาผลกระทบจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและสัดส่วนของน้ำต่อเมทานอลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งซีเรียมออกไซด์ที่ใช้เป็นสารโปรโมทในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ แสดงถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและความมีเสถียรภาพเมื่อเทียบกับการที่ไม่เติมสารโปรโมท ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งได้ค่าคอนเวอร์ชันของเมทานอลเท่ากับ 95 เปอร์เซ็นต์โมล และค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจน 99.9 เปอร์เซ็นต์โมล ที่ทางออก ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.14 เปอร์เซ็นต์โมล ที่อุณหภูมิเท่ากับ 250 องศาเซลเซียส หลังจาก 200 ชั่วโมงในการทำปฏิกิริยา ค่าคอนเวอร์ชันของเมทานอลยังคงอยู่ที่มากกว่าร้อยละ 90 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยซีเรียมออกไซด์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์จะเสื่อมสภาพเร็วมากหลังจากทำปฏิกิริยาไปแล้ว 100 ชั่วโมง

Guo X. et al. (2016) ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ผสมระหว่าง ทองแดงออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ (CuO-MnO-CeO_2) โดยใช้วิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล โดยนำไปเผาที่อุณหภูมิที่ต่างกันคือ 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียสพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์และซีเรียม ออกไซด์ที่ทำการเผา ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสให้ความสามารถในเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด โดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าร้อยละ 99 ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างอยู่ที่ 110 ถึง 140 องศา เซลเซียส โดยกล่าวว่าเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียสจะให้ Interaction ระหว่างทองแดงออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์อ่อนลง ซึ่งนำไปสู่การรวมตัวกันของทองแดงออกไซด์

Yeste et al. (2018) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างทองแดงและไอรอนด้วยอัตราส่วนโดยโมลที่แตกต่างกันจากทองแดงออกไซด์บริสุทธิ์ไปจนถึงไอรอนออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งใช้วิธีการตกตะกอนร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในส่วนของการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีรวมถึงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ในการทดสอบดังกล่าวใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอลูมินา ($\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ ไอรอนต่อทองแดงเป็น 2 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 76 และค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 60 ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส และจากการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บริสุทธิ์มีการเสื่อมสภาพได้รวดเร็ว ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทองแดงและไอรอนจะมีความคงทนต่อสภาพการไหลเป็นเวลานาน 21 ชั่วโมง

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ เครื่องมือวิเคราะห์ อุปกรณ์ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และแผนการทดลอง โดยมีรายละเอียดแต่ละหัวข้อดังนี้

3.1 สารเคมี

- ซีเรียมไนเตรต (Cerium (III) Nitrate 6-Hydrate)
สูตรเคมี: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
บริษัทผู้ผลิต: Sigma-Aldrich
- เซอร์โคเนียมไนเตรต (Zirconium (IV) oxynitrate 2-hydrate)
สูตรเคมี: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
บริษัทผู้ผลิต: KANTO CHEMICAL
- ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate)
สูตรเคมี: $AgNO_3$
บริษัทผู้ผลิต: Scharlau Chemie S.A.
- เฟอร์ริกไนเตรต (Iron (III) Nitrate 9-hydrate)
สูตรเคมี: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
บริษัทผู้ผลิต: Ajax Finechem
- โคบอลต์ไนเตรต (Cobalt (III) nitrate 6-hydrate)
สูตรเคมี : $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
บริษัทผู้ผลิต : Asia Pacific Specialty Chemicals Limited
- ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (IV) oxide)
สูตรเคมี: TiO_2
บริษัทผู้ผลิต: Sigma-Aldrich
- คอปเปอร์ไนเตรต (Copper (III) Nitrate Trihydrate)
สูตรเคมี: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
บริษัทผู้ผลิต: QrëC
- โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate)
สูตรเคมี: Na_2CO_3
บริษัทผู้ผลิต: Scharlau Chemie S.A.
- น้ำดีไอออนซ์ (Deionized Water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดอุปกรณ์เครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular Micro Reactor)
 - เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)
 - ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สผสม
3. เครื่องวิเคราะห์การดูดซับของสาร Autosorb-1 (Gas Sorption Analyzer)
 - ใช้วัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffraction, XRD)
 - ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. เครื่องมือวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis, TGA)
 - ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อน
6. เครื่องกวนแบบแม่เหล็ก
7. เครื่องอบ
8. เตาเผา
9. ชุดอุปกรณ์กรองสาร
10. เครื่องแก้ว
11. ครกบดสาร
12. ตะแกรงร่อน

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ซิลเวอร์ออกไซด์ ไอรอน-ออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-ซีเรียมออกไซด์ ทองแดง-เซอร์โคเนียมออกไซด์ ทองแดง-ซิลเวอร์ออกไซด์ ทองแดง-ไอรอนออกไซด์ ทองแดง-โคบอลต์ออกไซด์ ใช้วิธีการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม (Coprecipitate) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-ไททาเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (Impregnation)

วิธีการตกตะกอนมีวิธีดังนี้

1. ชั่งสารแต่ละชนิดของโลหะตามปริมาณที่คำนวณได้
2. ละลายสารแต่ละชนิดที่ชั่งได้ด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ โดยให้มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
3. นำสารที่ละลายได้ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 1000 มิลลิลิตร และทำการตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พร้อมทั้งวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้มีค่าประมาณ 9 โดยสารละลายจะถูกกวนด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กตลอดเวลาในระหว่างทำการตกตะกอน
4. นำตะกอนที่ได้ล้างให้สะอาดด้วยน้ำดีไอออนไนซ์
5. ทำการกรองตะกอนที่ได้ด้วยอุปกรณ์กรองสาร
6. นำตะกอนที่กรองได้ไปอบเพื่อระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 10 ชั่วโมง

7. นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้ว ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ออกไซด์จะทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง)

8. บดของแข็งที่เผาแล้วให้ละเอียด จากนั้นนำไปร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช

วิธีการตกตะกอนร่วมมีวิธีดังนี้

1. ชั่งสารตามปริมาณที่คำนวณได้โดยโลหะออกไซด์ผสมสัดส่วนของทองแดงต่อโลหะออกไซด์คือ 20 ต่อ 80

2. ละลายสารแต่ละชนิดที่ชั่งได้ด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ โดยให้ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยเตรียมแยกกัน

3. นำสารที่ละลายได้ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 1000 มิลลิลิตร และทำการตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พร้อมทั้งวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้มีค่าประมาณ 9 โดยสารละลายจะถูกกวนด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กตลอดเวลาในระหว่างทำการตกตะกอน

4. นำตะกอนที่ได้ล้างให้สะอาดด้วยน้ำดีไอออนไนซ์

5. ทำการกรองตะกอนที่ได้ด้วยอุปกรณ์กรองสาร

6. นำตะกอนที่กรองได้ไปอบเพื่อระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 10 ชั่วโมง

7. นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้ว ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมทองแดงออกไซด์ซิลเวอร์ออกไซด์ จะทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง)

8. บดของแข็งที่เผาแล้วให้ละเอียด จากนั้นนำไปร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช

วิธีการเอิบชุ่มมีวิธีการดังนี้

1. ชั่งสารคอปเปอร์ไนเตรทตามปริมาณที่คำนวณได้จากสัดส่วนทองแดงต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ 20 ต่อ 80

2. นำคอปเปอร์ไนเตรทละลายด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ในปริมาณที่ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เปียกพอดี

3. ชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์ตามปริมาณที่คำนวณได้จากสัดส่วนทองแดงต่อไทเทเนียมไดออกไซด์ 20 ต่อ 80

4. นำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ชั่งได้ใส่ลงในสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทที่เตรียมไว้

5. กวนไทเทเนียมไดออกไซด์และสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทให้เข้ากันเป็นอย่างดี

6. นำสารที่ผสมได้ไปอบเพื่อระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 10 ชั่วโมง

7. นำสารผ่านการอบแล้ว ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวัดได้ด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดซับของสารโดยใช้แก๊สไนโตรเจนในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารหล่อความเย็น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์ประมาณ 100 – 150 มิลลิกรัมในแต่ละครั้งของการวิเคราะห์ ซึ่งก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทำการไล่น้ำออก (Out Gasser) จาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากทำการไล่น้ำจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่องวิเคราะห์ Autosorb-1 ตามลำดับ

2. การวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและวัดขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวัดได้ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction ใช้ตัวเร่งประมาณ 100 มิลลิกรัม วัดที่มุม 20-80 องศา ใช้กระแสไฟฟ้า 40 แอมแปร์

3. การวิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อน สามารถวัดได้ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis โดยการวัดน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องซึ่งที่มีความไวสูง

3.3.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถทดสอบได้ด้วยชุดอุปกรณ์เครื่องปฏิกรณ์แก้ว วัดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K-Type Thermocouple) ที่สัมผัสอยู่ด้านบนของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ศึกษาอยู่ในช่วง 70-190 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้วจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ดีเท็คเตอร์แบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) และคอลัมน์ที่ใช้ในการแยกแก๊สคือ Molecular Sieve คอลัมน์นี้ใช้ในการตรวจสอบแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ในการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาคือปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

1. การทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 มิลลิกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แก๊สผสมประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และแก๊สฮีเลียมร้อยละ 98 อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมของแก๊สมีค่าเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที คิดเป็นความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง

2. การทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบ 80 มิลลิกรัม โดยใช้แก๊สผสมประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 และแก๊สฮีเลียมร้อยละ 48 อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมของแก๊สมีค่าเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีคิดเป็นความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง

3.4 แผนการทดลอง

ในการทดลองศึกษาผลกระทบของการเติมโลหะคอปเปอร์ลงในโลหะออกไซด์ 6 ชนิดคือ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ซิลเวอร์ออกไซด์ ไอรอนออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์และ ทาทาเทียมไดออกไซด์ ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แผนการทดลองเป็นไปตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง

ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	ตัวแปรควบคุม
1. ชนิดโลหะออกไซด์เดี่ยว	<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของสารละลายและชนิดของสารก่อตะกอน - ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายสุดท้าย - อุณหภูมิและเวลาในการอบและเผาสาร
2. โลหะออกไซด์คู่	<ul style="list-style-type: none"> - อัตราส่วนทองแดงต่อโลหะออกไซด์ - ความเข้มข้นของสารละลายและชนิดของสารก่อตะกอน - ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายสุดท้าย - อุณหภูมิและเวลาในการอบและเผาสาร
3. ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสม	<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 80 มิลลิกรัม - องค์ประกอบของแก๊สผสมมี CO ร้อยละ 1, O₂ ร้อยละ 1 และ He ร้อยละ 98 - ความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง - ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา
4. ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิด คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสม	<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 80 มิลลิกรัม - องค์ประกอบของแก๊สผสมมี CO ร้อยละ 1, O₂ ร้อยละ 1, H₂ ร้อยละ 50 และ He ร้อยละ 48 - ความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง - ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา
5. ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา	<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 80 มิลลิกรัม - องค์ประกอบของแก๊สผสม - ความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง - อุณหภูมิคงที่

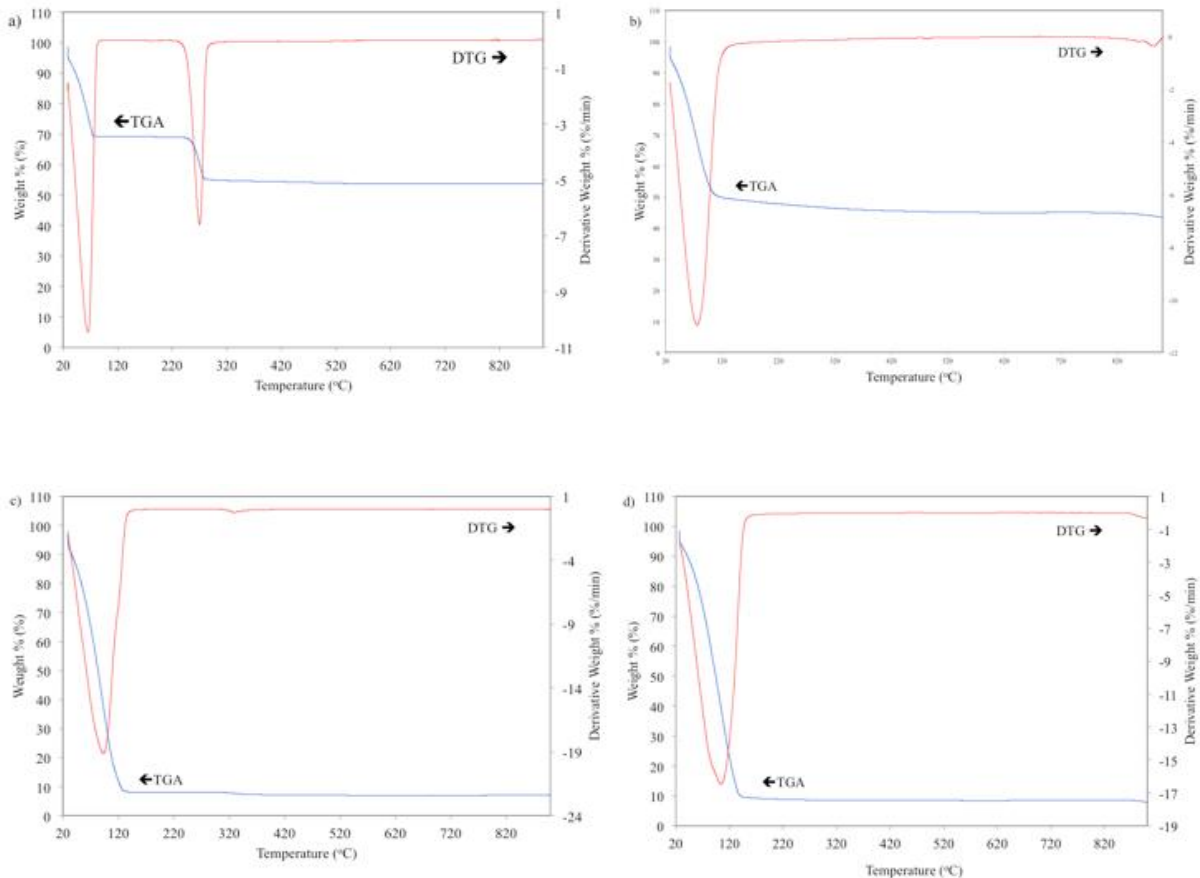
บทที่ 4

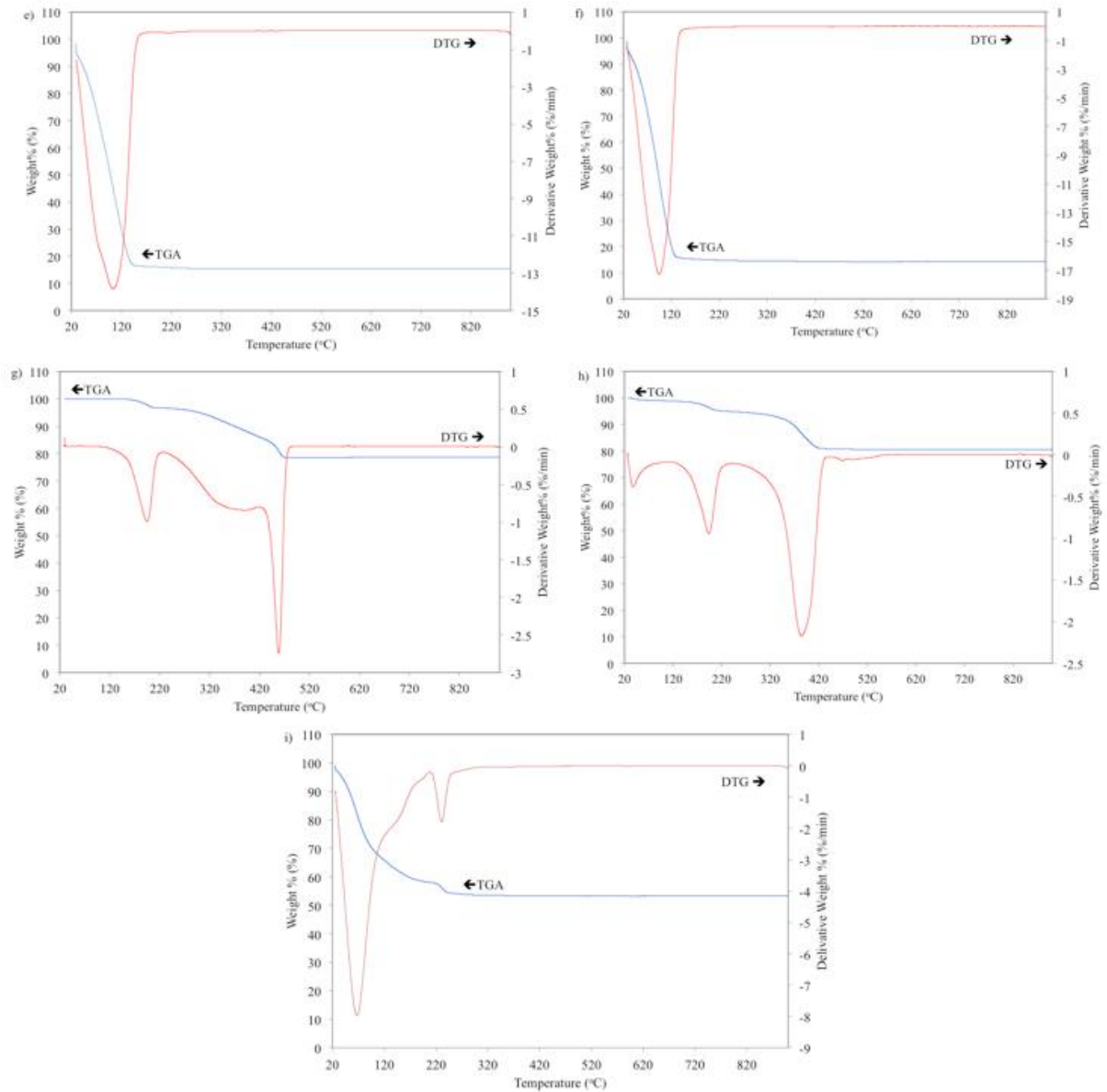
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทองแดงออกไซด์ร่วมกับออกไซด์อื่นๆ ได้แก่ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ซิลเวอร์ออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ งานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมโลหะออกไซด์โดยใช้วิธีตกตะกอนในการเตรียมโลหะออกไซด์เดี่ยว และวิธีตกตะกอนร่วมในการเตรียมโลหะออกไซด์ผสม กำหนดให้ปริมาณทองแดงออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โลหะออกไซด์เดี่ยวและโลหะออกไซด์ผสมจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะด้วยวิธีต่างๆ เพื่อศึกษาผลการใช้โลหะออกไซด์ผสมที่มีต่อคุณสมบัติและทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในส่วนสุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดจะถูกทดสอบเสถียรภาพเมื่อมีการใช้งานอย่างต่อเนื่อง 30 ชั่วโมง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อน

การวิเคราะห์ผลในส่วนนี้จะใช้วิธี TGA/DTG เพื่อต้องการทราบความเสถียรของโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ และเพื่อใช้ในการเลือกเป็นอนุภาคนิวที่ใช้ในการเผาสารต่อไป ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.1



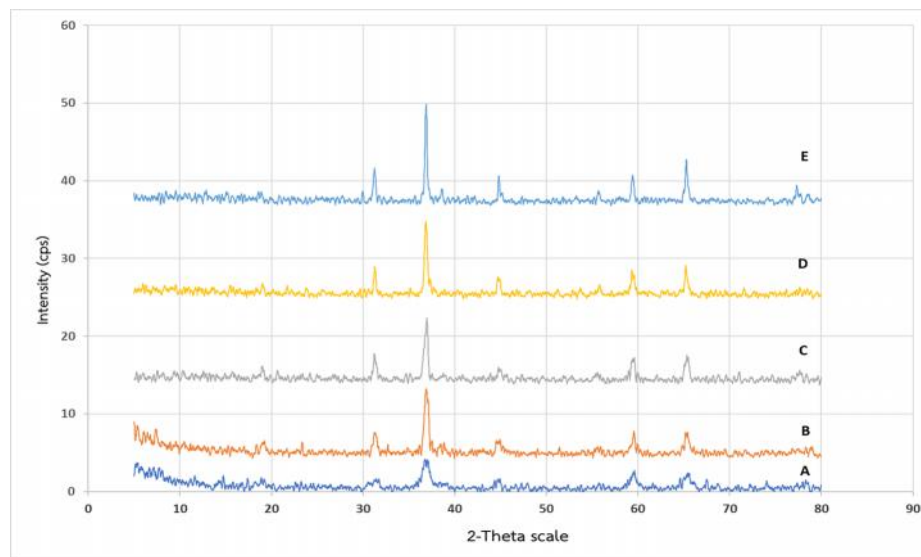


รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสมด้วย TGA/DTG : a) CeO_2 , b) CuO-CeO_2 , c) ZrO_2 , d) CuO-ZrO_2 , e) Fe_2O_3 , f) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$, g) Ag_2O and h) $\text{CuO-Ag}_2\text{O}$, i) CuO-TiO_2

รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ, น้ำหนักของสารตัวอย่างและ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่าง โดยจะพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น น้ำหนักของสารจะมีการเปลี่ยนแปลง รูปที่ 4.1 (a) เป็นผลการวิเคราะห์ของซีเรียออกไซด์ พบว่าน้ำหนักของสารลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการระเหยของน้ำออกจากรูพรุน จากนั้นน้ำหนักจะคงที่ ขณะที่อุณหภูมิยังคงเพิ่มขึ้น

เรื่อยๆ และน้ำหนักของสารมีการเปลี่ยนแปลงอีกในช่วงอุณหภูมิ 220-320 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดจากการสลายตัวของไนเตรท และการเปลี่ยนเป็นออกไซด์ของสาร เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส น้ำหนักสารเริ่มคงที่ แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของสารมีความเสถียร รูปที่ 4.1 (b) เป็นผลการวิเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมทองแดง ซีเรียม การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักจะเกิดในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 150 องศาเซลเซียส จากนั้นน้ำหนักจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.1 (c) และ (d) เป็นผลการวิเคราะห์ของเซอร์โคเนียม และทองแดง เซอร์โคเนียม จะมีลักษณะคล้ายกับของซีเรียม โดยค่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่เกิดขึ้นสืบเนื่องจากระเหย และการสลายตัวของไนเตรท พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส น้ำหนักจะคงที่ รูปที่ 4.1 (e) และ (f) เป็นผลการวิเคราะห์ของเหล็ก และทองแดง เหล็ก การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดจากการระเหยของน้ำ และการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นออกไซด์ รูปที่ 4.1 (g) และ (h)) เป็นผลการวิเคราะห์ของเงิน และทองแดง เงิน โดยลักษณะของกราฟการเปลี่ยนแปลงจะแตกต่างจากสารตัวอย่างอื่นๆ โดยจะเห็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง และมีช่วงเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว 2 ช่วง โดยช่วงแรกเกิดจากการระเหยและสลายตัวของไอออน ส่วนช่วงที่สองเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของเงินจากออกไซด์เป็นโลหะเงินซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส และ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 480 องศาเซลเซียส น้ำหนักของสารคงที่ รูปที่ 4.1 (i) เป็นผลการวิเคราะห์ของทองแดง ไททาเนียม ซึ่งเป็นไปในแนวโน้มเดียวกับทองแดง ซีเรียม จากผลการทดลองนี้พบว่าเพื่อให้ได้ของแข็งในรูปออกไซด์ และอยู่ในช่วงที่น้ำหนักคงที่ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสมจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ยกเว้นเงินออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมทองแดง เงิน ที่จะเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

ส่วนโคบอลต์ออกไซด์นั้น โคบอลต์สามารถเกิดเป็นออกไซด์ได้หลายรูปแบบ ดังนั้นจึงได้ทำการทดลองที่เผาสารที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 300, 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง X-ray diffraction ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2



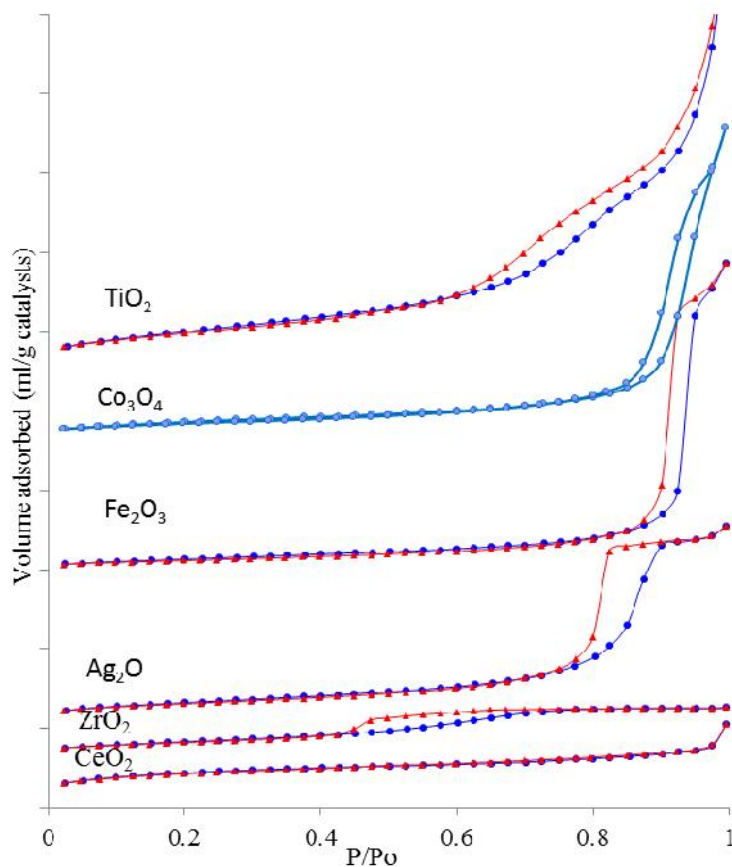
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของโคบอลต์ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ: (A) อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (B) อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (C) อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (D) อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (E) อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.2 เป็นรูปแบบ XRD ของโคบอลต์ออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเป็นตรงกับรูปแบบ XRD ของ Co_3O_4 ในทุกอุณหภูมิ และพบว่า intensity ของพีคเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และพีคมีลักษณะ sharp มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาสารเพิ่มสูงขึ้น

ดังนั้นจะเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส

4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

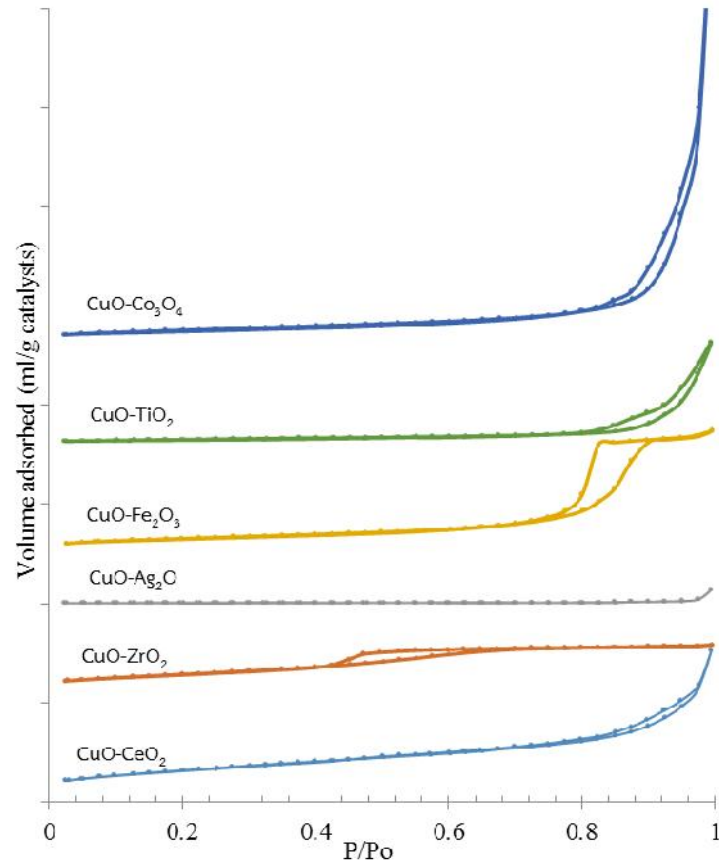
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว และออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง Autosorb-1C โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับ ไอโซเทอร์มการดูดซับแสดงดังรูปที่ 4.3 สำหรับออกไซด์เดี่ยว และรูปที่ 4.4 สำหรับออกไซด์ผสม



รูปที่ 4.3 Adsorption isotherms ของโลหะออกไซด์เดี่ยว

รูปที่ 4.3 แสดง adsorption isotherms ของโลหะออกไซด์เดี่ยว ซึ่งเส้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่ดูดซับลงบนสารตัวอย่างกับความดันสัมพัทธ์ ซึ่งพบว่าเมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าเพิ่มขึ้น ปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่ดูดซับลงบนพื้นผิวของสารตัวอย่างก็จะเพิ่มมากขึ้นด้วย แสดงว่าการดูดซับเป็นแบบ multilayer การวิเคราะห์จะบันทึกปริมาณไนโตรเจนเมื่อความดันสัมพัทธ์ เพิ่มขึ้นจาก 0.05 ถึง 0.90 เป็นการดูดซับ และจาก 0.90 ถึง 0.05 เป็นการคายซับ จะเห็นได้ว่ารูปแบบไอโซเทอมจะปรากฏช่วงที่ปริมาณการดูด

ซับไม่เท่ากับการคายซับ (Hysteresis) แสดงว่าสารตัวอย่างมีลักษณะมีรูพรุน โดยลักษณะของ hysteresis loop สามารถบ่งชี้ถึงลักษณะรูพรุนได้ (Sing et.al., 1985) ไอโซเทอมที่ได้ตรงกับรูปแบบที่ 4 แสดงว่าสารตัวอย่างมีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร



รูปที่ 4.4 Adsorption isotherms ของโลหะออกไซด์ผสม

Adsorption isotherm ของโลหะออกไซด์ผสมทองแดงกับออกไซด์อื่น โดยกำหนดให้ทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.2 ลักษณะไอโซเทอมตรงกับรูปแบบที่ 4 นั่นคือวัสดุมีรูพรุนขนาดเมโซ การเติมทองแดงออกไซด์ไม่ส่งผลต่อลักษณะรูพรุน ยกเว้นของเงินออกไซด์ เมื่อใช้สมการ BET ในการประมาณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และสมการ BJH ในการประมาณขนาดรูพรุนเฉลี่ย ได้ผลการประมาณตามตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของโลหะออกไซด์เดี่ยว

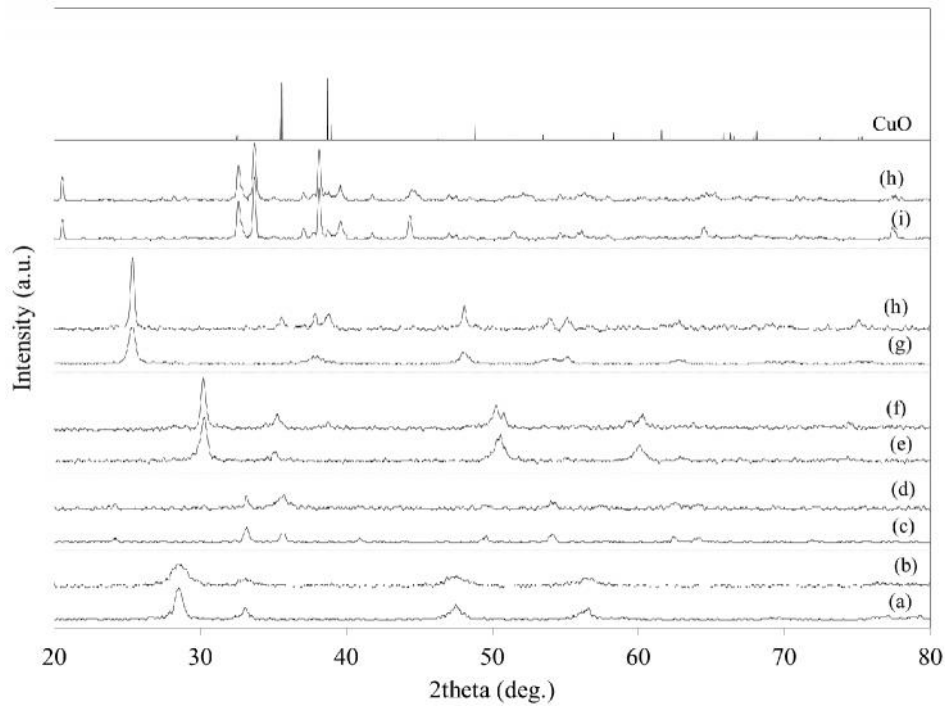
สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
CeO ₂	98.4	8.3
ZrO ₂	41.9	8.1
Fe ₂ O ₃	54.7	7.8
Ag ₂ O	23.1	8.7
TiO ₂	94.1	8.3
Co ₃ O ₄	46.8	8.1
CuO-CeO ₂	114.1	8.6
CuO-ZrO ₂	48.0	7.9
CuO-Fe ₂ O ₃	56.9	8.1
CuO-Ag ₂ O	27.5	8.5
CuO-TiO ₂	19.3	7.7
CuO-Co ₃ O ₄	55.2	7.5

ตารางที่ 4.1 พบว่าโลหะออกไซด์เดี่ยวเตรียมด้วยวิธีตกตะกอน ด้วยสภาวะเงื่อนไขเดียวกันให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะต่างกัน ทั้งนี้สืบเนื่องมาจากค่า activity coefficient ที่แตกต่างกัน โดยสารที่มีค่า activity coefficient สูง จะให้ผลึกขนาดใหญ่ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะต่ำ Ag⁺ มีค่า activity coefficient ประมาณ 0.80 ที่ ionic strength 0.05 โมลาร์ ขณะที่ Ce⁴⁺ มีค่า activity coefficient ประมาณ 0.10 ที่ ionic strength เดียวกัน ดังนั้นตะกอนซีเรียมออกไซด์จะมีขนาดเล็กกว่าตะกอนเงินออกไซด์ ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของซีเรียมออกไซด์เท่ากับ 98.4 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมากกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของเงินออกไซด์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 23.1 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนแคทไอออนของโคบอลต์ เหล็กและเซอร์โคเนียมมีค่า activity coefficient ใกล้เคียงกันคือประมาณ 0.48 ดังนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะจึงมีค่าใกล้เคียงกัน

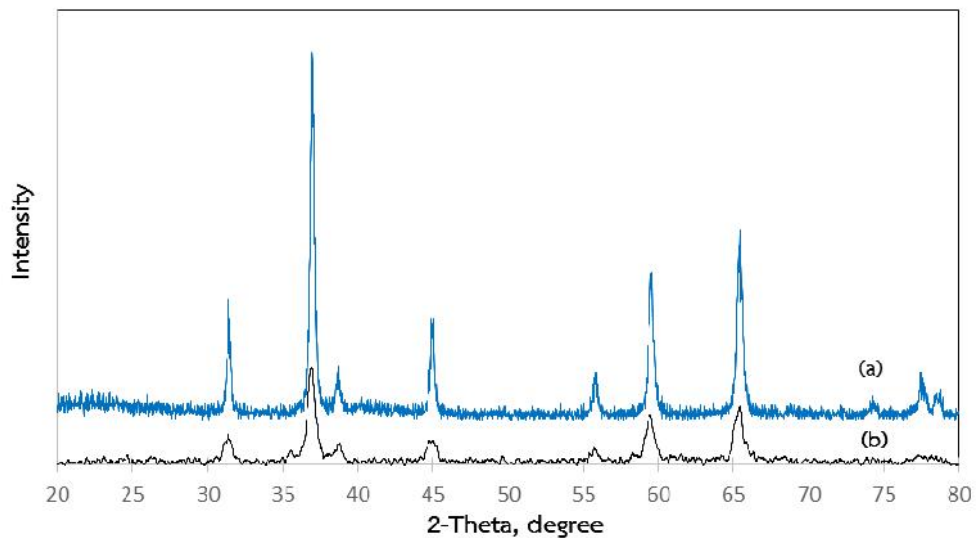
เมื่อมีการใช้ทองแดงออกไซด์ในรูปโลหะออกไซด์ผสม และเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม activity coefficient ของทองแดงส่งผลกระทบต่อของแข็งสุดท้าย โดยค่า activity coefficient ของทองแดงจะใกล้เคียงกับโคบอลต์ เหล็กและเซอร์โคเนียม ดังนั้นในการตกตะกอนร่วมไอออนทั้งสองจะตกตะกอนด้วยอัตราใกล้เคียงกัน จึงทำให้ขนาดตะกอนใกล้เคียงกับขนาดโลหะเดี่ยว พื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมจึงใกล้เคียงกับโลหะออกไซด์เดี่ยว สำหรับซีเรียมและเงินมีค่า activity coefficient ต่างจากทองแดง เมื่อนำมาตกตะกอนร่วมกัน ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในกรณีของไททานเนียมไดออกไซด์ การเตรียมโลหะออกไซด์ผสมทองแดง ไททานเนียม ใช้วิธีอิมเพคเนชัน การ deposit ทองแดงลงบนพื้นผิวไททานเนียมไดออกไซด์ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงมาก เนื่องจากการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อนของทองแดงนั่นเอง

4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึก

โลหะออกไซด์ทั้งหมดถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง X-ray diffraction และคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการ Sherrer ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.5-4.6 และขนาดผลึกเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของสารตัวอย่าง: (a) CuO-CeO₂, (b) CuO-CeO₂, (c) Fe₂O₃, (d) CuO-Fe₂O₃, (e) ZrO₂, (f) CuO-ZrO₂, (g) TiO₂, (h) CuO-TiO₂, (i) Ag₂O, and (h) CuO-Ag₂O



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของสารตัวอย่าง: (a) Co₃O₄, (b) CuO-Co₃O₄

รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบ XRD ของโลหะออกไซด์เดี่ยวและโลหะออกไซด์ผสมทองแดงกับโลหะอื่น ได้แก่ ซีเรียม เหล็ก เซอร์โคเนียม ไททานเนียม และเงิน และรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของโคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมทองแดง โคบอลต์ โดยทองแดงออกไซด์จะมีตำแหน่งพีคปรากฏที่มุม 2-theta เท่ากับ 32.5,

35.5, 38.7, 48.8, 61.6 และ 68.1 ซึ่งเป็นรูปแบบ XRD ของทองแดงออกไซด์มีโครงสร้างแบบ monoclinic (เป็นข้อมูลมาตรฐาน) สำหรับโลหะออกไซด์เดี่ยวตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นจะตรงกับตำแหน่งของออกไซด์โลหะทั้งหมด (ไม่อยู่ในรูปโลหะ) เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของโลหะออกไซด์ผสมกับรูปแบบ XRD ของทองแดงออกไซด์ พบว่า มีเพียงโลหะออกไซด์ผสมทองแดง ไททานเนียมเท่านั้น ที่ปรากฏตำแหน่งพีคที่ 2-theta เท่ากับ 32.5, 35.5, 38.7, 48.8, 61.6 และ 68.1 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ทองแดงออกไซด์มีโครงสร้างแบบ monoclinic ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคของของทองแดงออกไซด์รูปแบบ CuO ส่วนโลหะออกไซด์ผสมอื่นๆ จะไม่พบตำแหน่งพีคของทองแดงออกไซด์ โดยในโลหะออกไซด์ผสมทุกตัว ปริมาณทองแดงออกไซด์จะกำหนดไว้ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก สาเหตุที่ไม่พบตำแหน่งพีคของทองแดงออกไซด์อาจจะเกิดจากทองแดงออกไซด์มีปริมาณน้อย และมีการกระจายตัวได้ดีจึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีขององค์ประกอบในโลหะออกไซด์ผสมได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือทองแดงออกไซด์มีขนาดผลึกที่เล็กกว่า 2 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณาารูปแบบ XRD ของโลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสม เช่นรูป 4.1 (e) เซอร์โคเนียมออกไซด์ และ (f) โลหะออกไซด์ผสมทองแดง เซอร์โคเนียม จะเห็นได้ว่าลักษณะเส้นกราฟเหมือนกันคือจะมีพีคเกิดที่มุม 2-theta เดียวกัน แสดงว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์มีโครงสร้างเดียวกันทั้งในโลหะออกไซด์เดี่ยว และโลหะออกไซด์ผสม คืออยู่ในรูปแบบ ZrO_2 และไม่เกิดสารประกอบออกไซด์ $Cu_xZr_{1-x}O_2$ ในทำนองเดียวกันรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของโคบอลต์ออกไซด์ (a) และโลหะออกไซด์ผสมทองแดง โคบอลต์ (b) จะเห็นได้ว่าเส้นกราฟทั้งสองเส้นปรากฏพีคที่ตำแหน่งเดียวกัน คือที่มุม 2-theta เท่ากับ 36.9, 44.9, 55.8, 59.5, 65.4, 68.8, 69.9 ซึ่งเป็นตำแหน่งและรูปแบบ XRD ของ cubic Co_3O_4 กราฟทั้งสองเส้นให้ค่า intensity ต่างกัน และความชันของพีคแตกต่างกัน อาจกล่าวได้ว่าปริมาณของทองแดงออกไซด์ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีขององค์ประกอบในโลหะออกไซด์ผสม ความแตกต่างในแง่ของความชันของพีคส่งผลถึงขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ โดยขนาดเฉลี่ยผลึกของโลหะออกไซด์สามารถคำนวณได้ตามสมการของ Sherrer ที่มีตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อขนาดผลึกคือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณ (B_d) ซึ่งค่านี้ขึ้นอยู่กับความกว้างของพีค กล่าวคือเมื่อความกว้างของพีคแคบลงจะส่งผลให้ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณมีค่าน้อยลงไปด้วย และค่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มขึ้น โครงสร้าง และ ขนาดผลึกของโลหะออกไซด์เดี่ยว และโลหะออกไซด์ผสม แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 โครงสร้างและขนาดผลึกของโลหะออกไซด์

สารตัวอย่าง	โครงสร้าง	ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
		CuO	โลหะออกไซด์อื่น
CeO ₂	Cubic	-	14.4
ZrO ₂	Tetragonal	-	16.9
Fe ₂ O ₃	Rhombohedral (Hematite)	-	23.1
Ag ₂ O	Cubic	-	30.8
TiO ₂	Tetragonal (Anatase)	-	16.5
Co ₃ O ₄	Cubic	-	16.6
CuO-CeO ₂	-/Cubic	<2	6.9
CuO-ZrO ₂	Monoclinic/tetragonal	<2	22.9
CuO-Fe ₂ O ₃	-/Rhombohedral (Hematite)	<2	37.9
CuO-Ag ₂ O	Monoclinic/cubic	<2	42.4
CuO-TiO ₂	Monoclinic/tetragonal	20.9	28.4
CuO-Co ₃ O ₄	-/cubic	<2	14.7

ตารางที่ 4-2 แสดงโครงสร้าง และขนาดผลึกของโลหะออกไซด์เดี่ยว และโลหะออกไซด์ผสม จะเห็นได้ว่า โครงสร้างของโลหะออกไซด์เดี่ยวและโลหะออกไซด์ผสมยังคงโครงสร้างเดิม เช่นซีเรียมออกไซด์มีโครงสร้างแบบ cubic เมื่อนำไปเตรียมในรูปโลหะออกไซด์ผสมทองแดง ซีเรียม ซีเรียมออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสม ยังคงโครงสร้างเดิมคือ cubic และอยู่ในรูป CeO₂ (หมายเหตุ: ซีเรียมมีเลขออกซิเดชัน 3⁺ และ 4⁺ เมื่ออยู่ในรูปแบบออกไซด์สามารถอยู่ในรูป CeO₂ หรือ Ce₂O₃ ก็ได้) เมื่อมีการใช้ทองแดงออกไซด์ร่วมกับซีเรียมออกไซด์ จะส่งผลกระทบต่อขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ (โลหะออกไซด์เดี่ยว) คือ 14.4 นาโนเมตร ขณะที่ขนาดจะเล็กลงเป็น 6.9 นาโนเมตร เมื่อเตรียมเป็นโลหะผสมกับทองแดง การที่ขนาดผลึกเล็กลงส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ คือพื้นที่ผิวจำเพาะจะสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยสมการ BET โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของซีเรียมออกไซด์เท่ากับ 98.4 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมทองแดง ซีเรียมเท่ากับ 114.1 ตารางเมตรต่อกรัม ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอาจจะส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

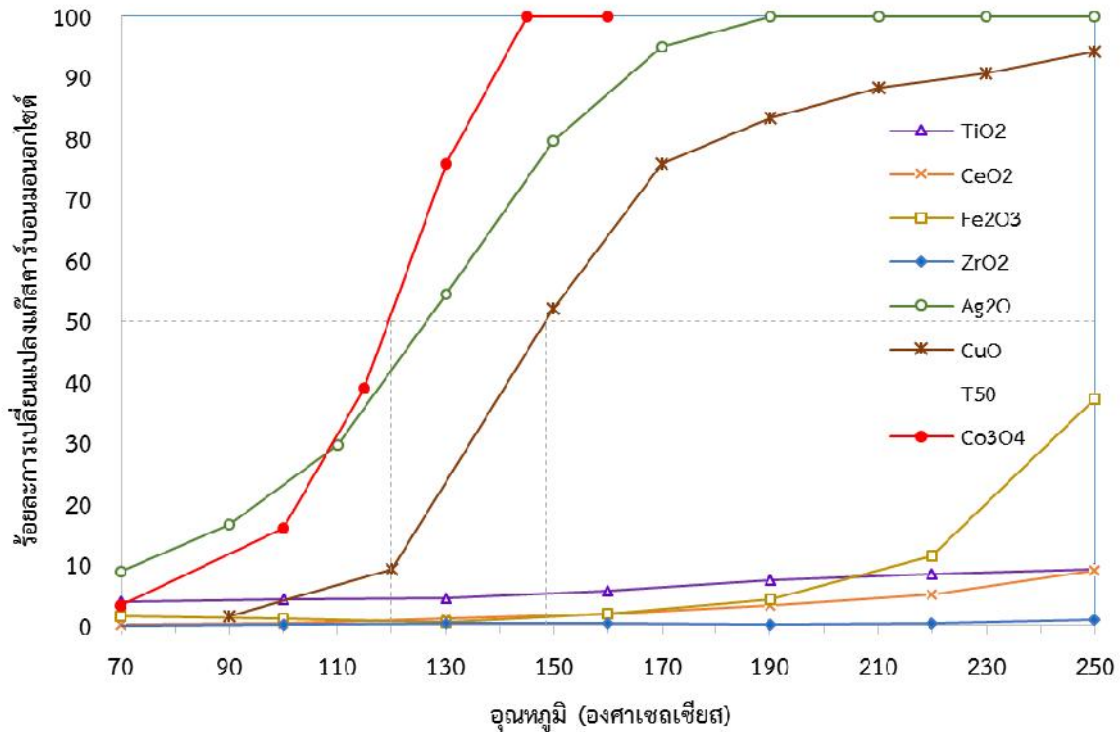
4.4 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ในการทดลองนี้โลหะออกไซด์เดี่ยวและโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยทดสอบที่สภาวะก๊าซผสมในสายป้อน ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร ความเร็วสเปซที่ใช้คือ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่

- ชนิดของโลหะออกไซด์
 - โลหะออกไซด์ผสมทองแดงและโลหะอื่น
- ผลการทดลองของแต่ละกรณีแสดงดังต่อไปนี้

- ชนิดของโลหะออกไซด์

ในการทดลองนี้สารประกอบโลหะออกไซด์ 7 ชนิด ได้แก่ ทองแดงออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เหล็กออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ไททานเนียมไดออกไซด์ เงินออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ถูกนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7



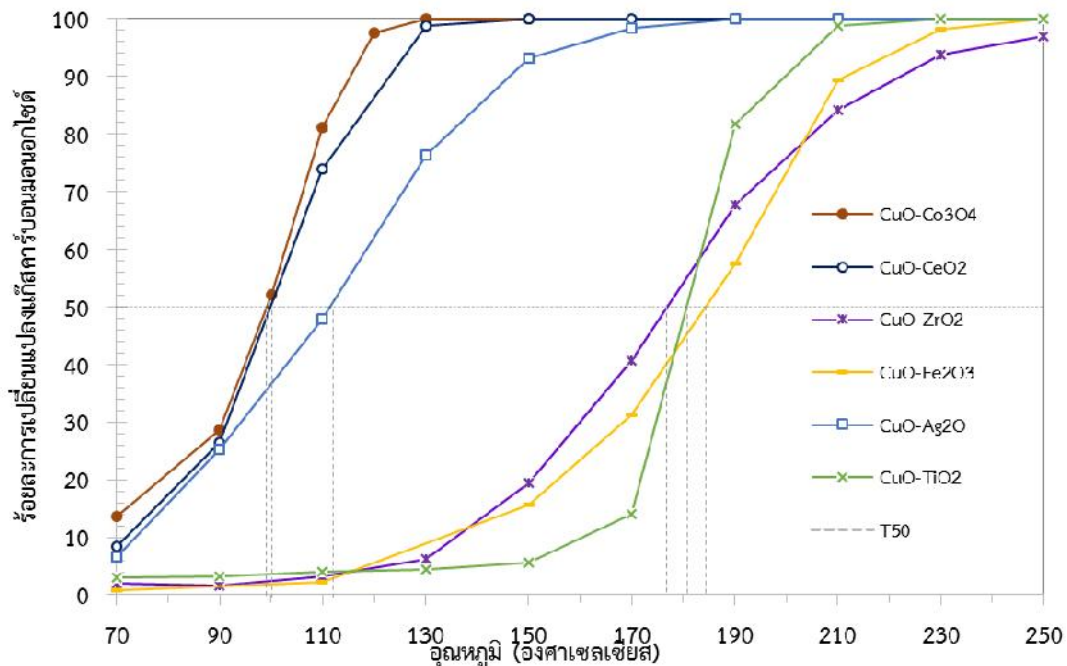
รูปที่ 4.7 CO conversion as a function of temperature for single oxides

รูปที่ 4.7 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ทั้ง 7 ชนิด ที่อุณหภูมิต่างๆโดยแกนนอนแสดงค่าอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และแกนตั้งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น กล่าวคือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 50 พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงครึ่งหนึ่ง (T_{50}) ของโคบอลต์ออกไซด์ เงินออกไซด์ และทองแดงออกไซด์อยู่ที่ 120, 127 และ 148 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงว่าโคบอลต์ออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด รองลงมาคือ เงินออกไซด์ และทองแดงออกไซด์ ตามลำดับ ในขณะที่เหล็กออกไซด์ ไททานเนียมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์ เร่งปฏิกิริยานี้ได้น้อยมาก ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่า 30 ที่อุณหภูมิสูงถึง 220 องศาเซลเซียส ซึ่งถือว่าเฉื่อยต่อปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามทองแดงออกไซด์สามารถเร่ง

ปฏิกิริยาได้ดีมากเมื่อนำไปใช้ร่วมกับออกไซด์อื่น (Avgouropoulo et.al., 2005) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ทองแดงเป็นโลหะหลัก

- โลหะออกไซด์ผสมทองแดงและโลหะอื่น

ในการทดลองนี้สารประกอบโลหะออกไซด์ผสม 6 ชนิด ได้แก่ โลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์, ทองแดง-ซีเรียม, ทองแดง-เซอร์โคเนียม, ทองแดง-ไททาเนียม, ทองแดง-เหล็ก, และทองแดง-เงิน โดยกำหนดให้ปริมาณทองแดงร้อยละ 20 และโลหะออกไซด์ผสมถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ยกเว้นโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-เงิน ที่ถูกเผาที่ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ถูกนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 CO conversion as a function of temperature for mixed oxides

รูปที่ 4.8 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสมทั้ง 6 ชนิด ที่อุณหภูมิต่างๆโดยแกนนอนแสดงค่าอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และแกนตั้งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าแนวโน้มของการเร่งปฏิกิริยาเป็นเช่นเดียวกันกับรูปที่ 4.7 คือที่อุณหภูมิสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมจะเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น กล่าวคือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์โคบอลต์ออกไซด์ที่ 50 พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงครึ่งหนึ่งของโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์,ทองแดง-ซีเรียม และทองแดง-เงิน อยู่ที่ 98, 100 และ 112 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงว่าซึ่งอุณหภูมินี้มีค่าต่ำกว่าเมื่อใช้เป็นโลหะออกไซด์เดี่ยว สำหรับ T₅₀ ของโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-เซอร์โคเนียม, ทองแดง-ไททาเนียม และทองแดง-เหล็ก คือ 177, 181 และ 185 ตามลำดับ จากผลการทดลองนี้อาจกล่าวได้ว่าโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-

โคบอลต์ และทองแดง-ซีเรียม สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยผลการทดลองในรูปที่ 4.7 ละ 4.8 สรุปได้ตามตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลการประเมินความสามารถเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสม

ตัวเร่งปฏิกิริยา	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Co ₃ O ₄	120	140
Ag ₂ O	127	190
CuO	148	>250
Fe ₂ O ₃	>250	>250
TiO ₂	>250	>250
CeO ₂	>250	>250
ZrO ₂	>250	>250
CuO-Co ₃ O ₄	98	130
CuO-CeO ₂	100	145
CuO-ZrO ₂	177	>250
CuO-TiO ₂	181	230
CuO-Fe ₂ O ₃	185	250

ตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าการใช้โลหะออกไซด์ผสมให้ผลการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าโลหะออกไซด์เดี่ยวโดยเฉพาะในกรณีของซีเรียมออกไซด์เมื่อใช้เป็นโลหะออกไซด์เดี่ยว พบว่ามีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยามาก และเมื่อนำมาใช้ร่วมกับทองแดง สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นมาก T₅₀ ลดลงจากอุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส เป็น 100 องศาเซลเซียส ขณะที่ T₅₀ ของโคบอลต์ออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์ ลดลงจาก 120 องศาเซลเซียส เป็น 98 องศาเซลเซียส การลดลงเป็นร้อยละที่น้อยกว่ากรณีของซีเรียม แต่ก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เมื่อพิจารณาจาก T₁₀₀ หมายถึงอุณหภูมิที่ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ ดังนั้นลำดับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของโลหะออกไซด์ผสมเป็นดังนี้ ทองแดง-โคบอลต์, ทองแดง-ซีเรียม, ทองแดง-เซอร์โคเนียม, ทองแดง-ไททานเนียม และ ทองแดง-เหล็ก

4.5 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

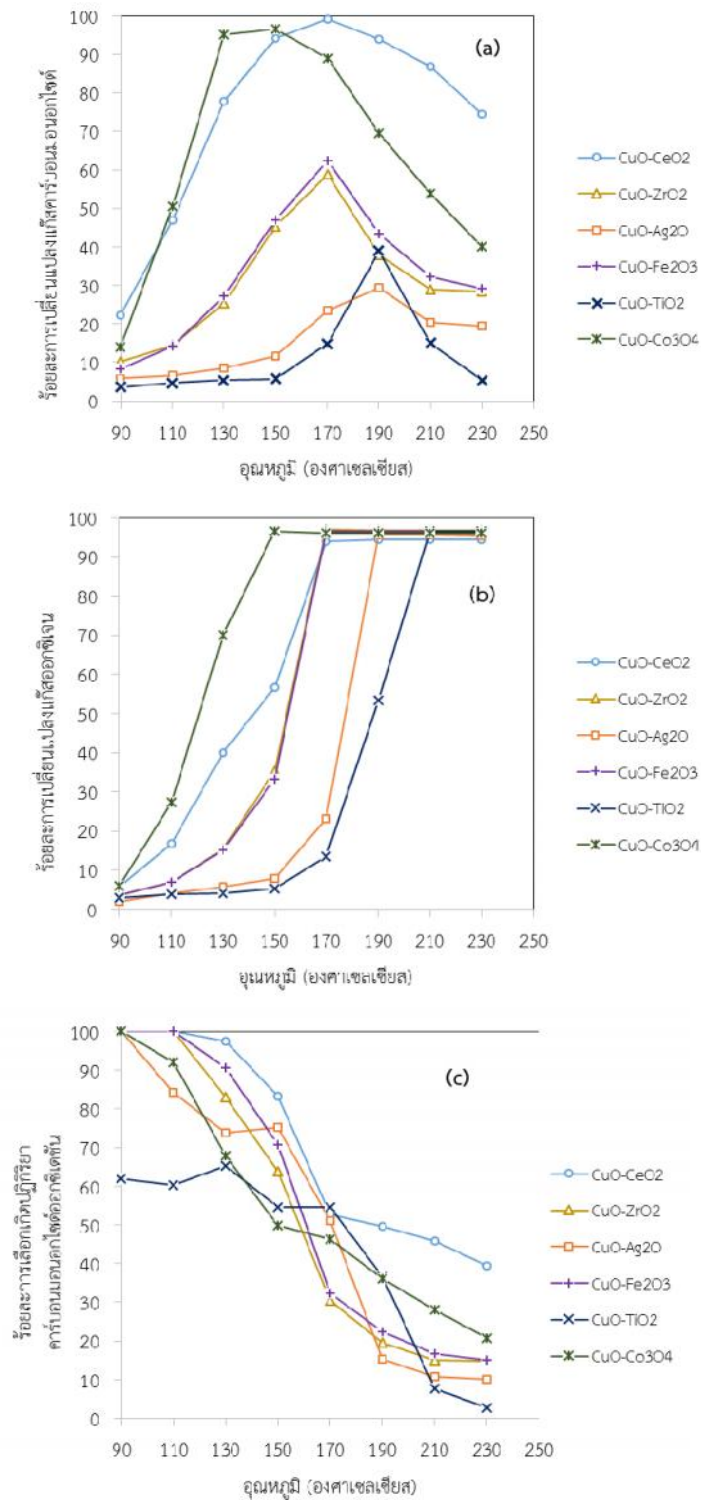
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม 6 ชนิด ได้แก่ โลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์, ทองแดง-ซีเรียม, ทองแดง-เซอร์โคเนียม, ทองแดง-ไททานเนียม, ทองแดง-เหล็ก, และทองแดง-เงิน ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยกำหนดความเร็วสเปซเท่ากับ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง การทดสอบในส่วนนี้จะพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจน ($\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) สามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (S_{CO}) จากการทำสมดุลมวลของออกซิเจนได้ตามสมการต่อไปนี้

$$S_{CO}(\%) = \frac{0.5([CO]_{in} - [CO]_{out})}{([O_2]_{in} - [O_2]_{out})} \times 100\%$$

โดยที่

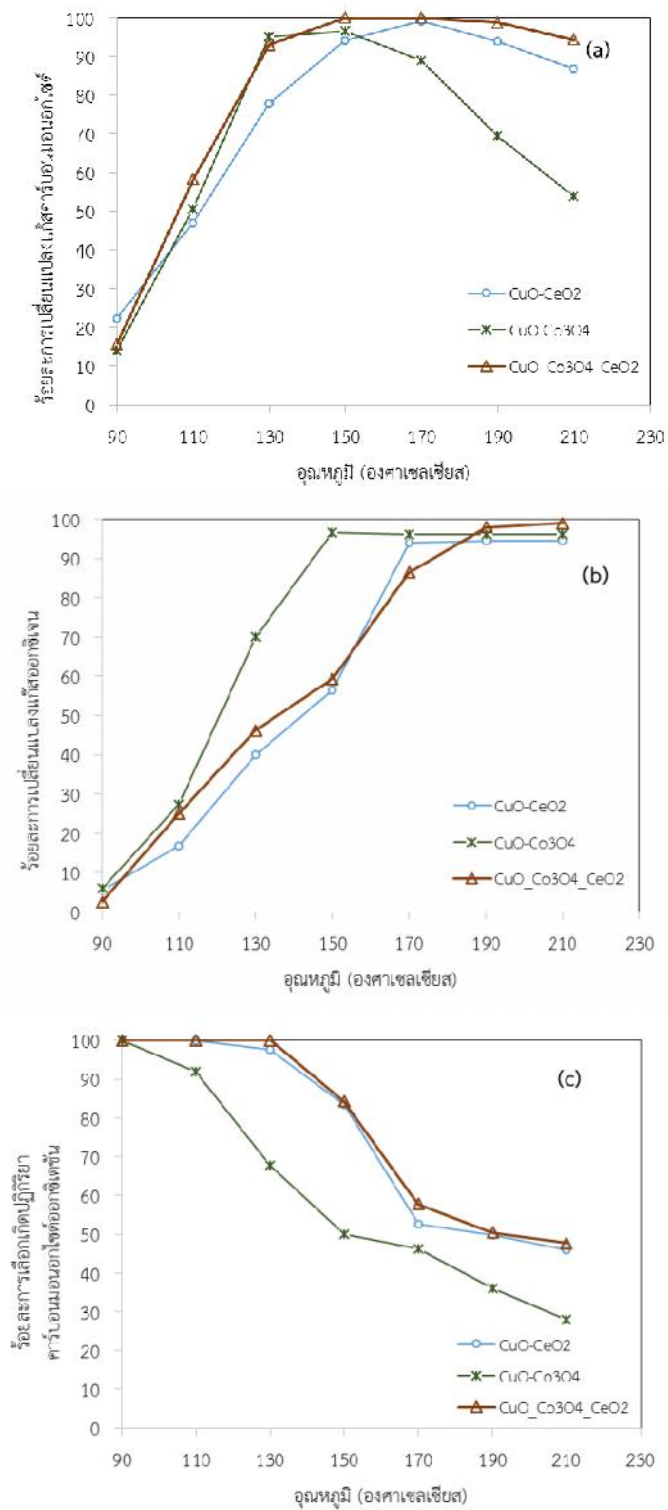
[CO] _{in}	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเริ่มต้น
[CO] _{out}	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในทางออกเครื่องปฏิกรณ์
[O ₂] _{in}	คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในสายป้อนเริ่มต้น
[O ₂] _{out}	คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนที่ทางออกเครื่องปฏิกรณ์

โดยในการทดลองนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทดสอบภายใต้สภาวะก๊าซผสมที่ประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 48 โดยปริมาตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ผสม: (a) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, (b) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน, (c) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูปที่ 4.9 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ รูปที่ 4.9 (a) แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนลดลง หรือการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นนั่นเอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจนถึงจุด ๆ หนึ่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะมีค่าลดลง โดยที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดเป็นร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-ซีเรียม, ร้อยละ 97.8 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-โคบอลต์, ร้อยละ 62.2 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-เหล็ก, ร้อยละ 59.8 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-เซอร์โคเนียม, ร้อยละ 39.8 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-ไททานเนียม และ ร้อยละ 29.8 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-เงิน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปจากตำแหน่งที่คาร์บอนมอนอกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงจะลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ซึ่งลักษณะการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นไปในทิศทางเดียวกัน เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับค่าการใช้ก๊าซออกซิเจนพบว่าปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.9 (b) ซึ่งเป็นกราฟแสดงค่าร้อยละการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยา และค่านี้เป็นร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-โคบอลต์, 170 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-ซีเรียม, ทองแดง-เหล็ก และทองแดง-เซอร์โคเนียม, 190 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-เงินและ 210 องศาเซลเซียส สำหรับทองแดง-ไททานเนียม นำค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนมาคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชัน ผลการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.9 (c) พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะมีค่าสูงที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าลดลงเป็นอย่างมาก การที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เกิดจากการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันกับปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน ทั้งนี้ปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันสามารถเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง (Li, Zhu, Zuo, Huang & Zhou, 2010) จากผลการทดลองที่ได้พบว่าโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์ และทองแดง-ซีเรียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี โดยทองแดง-โคบอลต์เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แต่กำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยกว่า และมีแนวโน้มที่จะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันได้ดี ในขณะที่ทองแดง-ซีเรียมให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์สูง และกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ทั้งหมดที่อุณหภูมิที่สูงกว่าประมาณ 20 องศาเซลเซียส ดังนั้นการใช้โลหะออกไซด์ทองแดง-โคบอลต์-ซีเรียมอาจจะส่งผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยรวมข้อดีของออกไซด์แต่ละตัวไว้ด้วยกัน ดังนั้นโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์-ซีเรียม โดยมีร้อยละโดยน้ำหนัก ดังนี้ 5:5:90 ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ผลการทดลองเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์ และทองแดง-ซีเรียม แสดงดังรูปที่ 4.10

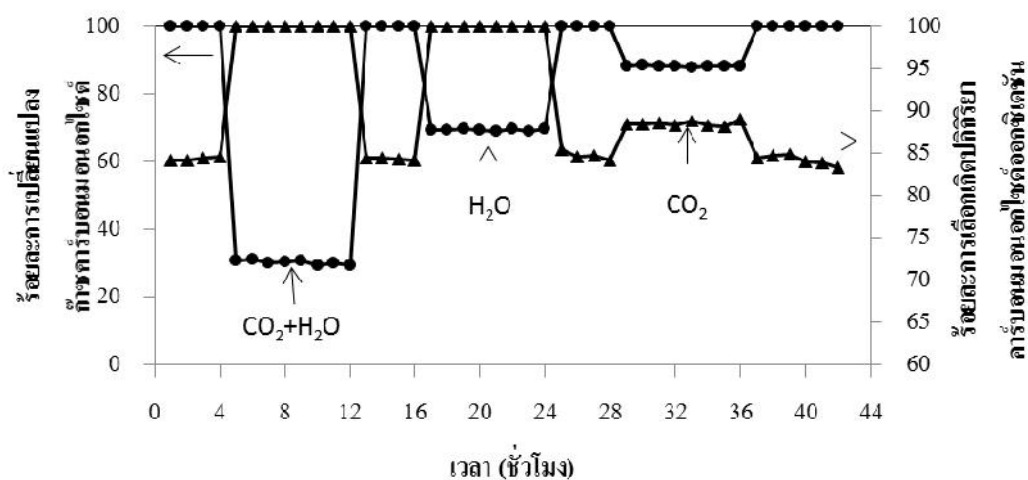


รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ผสม: (a) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, (b) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน, (c) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

รูปที่ 4.10 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ของโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์, ทองแดง-ซีเรียม และ ทองแดง-โคบอลต์-ซีเรียม ผลการทดลองแสดงชัดเจนว่าการใช้โลหะ 3 ชนิดในรูปแบบออกไซด์ผสม ส่งผลที่ดีในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน กล่าวคือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่า 100 ที่อุณหภูมิ 150-170 องศาเซลเซียส (รูป 4.10 a) อุณหภูมิต่ำกว่าของโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-ซีเรียม และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์ ที่น่าสนใจคือช่วงอุณหภูมิที่สามารถกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้หมดกว้างมากกว่ากรณีที่ใช้โลหะ 2 ชนิด ซึ่งเป็นประโยชน์ในการใช้งานจริง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรับสถานการณ์ที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงบ่อยๆ ในงานจริง เมื่อพิจารณาการใช้ก๊าซออกซิเจน (รูป 4.10 b) พบว่าก๊าซออกซิเจนถูกใช้ไปอย่างช้าๆ ซึ่งลักษณะการเปลี่ยนแปลงเป็นไปในรูปแบบเดียวกับการใช้ก๊าซออกซิเจนของโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-ซีเรียม ดังนั้นเมื่อพิจารณารูปที่ 4.10 c พบว่าค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจะมีค่าสูงในโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์-ซีเรียม โดยที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 และค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่าสูงถึงร้อยละ 80 แสดงว่าปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเกิดได้ดีมากกว่าไฮโดรเจนออกซิเดชัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยานี้

4.6 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

โลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์-ซีเรียม โดยมีร้อยละโดยน้ำหนักดังนี้ 5:5:90 ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ถูกนำมาทดสอบความเสถียร เพื่อศึกษาความทนทานภายใต้สภาวะทดสอบ และความทนต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งเป็นก๊าซที่อยู่ในองค์ประกอบของก๊าซรีฟอร์ม ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะต่าง ๆ ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดที่ร้อยละ 100 ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ ทั้งนี้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันลดลงจากร้อยละ 84 เหลือ ร้อยละ 60 และคงที่ที่ค่านี้อัตลอดการทดลอง ช่วงการดำเนินการแบ่งออกเป็น 7 ช่วงดังนี้ ในช่วง 4 ชั่วโมงแรก ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างต่อเนื่อง ช่วงที่ 2 ทำการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร และน้ำร้อยละ 15 โดยปริมาตรในสายป้อน พบว่าความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเหลือเพียงร้อยละ 30.0 ในขณะที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 100.0 ซึ่งการลดลงของค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดจากการดูดซับแบบกายภาพของโมเลกุลก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำบนจุดกัมมันต์ ทำให้ขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของโมเลกุลก๊าซอื่นจึงส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แต่การที่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงเกิดจากโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ จึงทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง หลังจากนั้นในช่วงที่ 3 ทำการดึงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำออกจากสายป้อน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังคงกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 100.0 และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ร้อยละ 84.4 ช่วงที่ 4 ทำการทดสอบโดยเติมน้ำลงไปในระบบ โดยเติมน้ำร้อยละ 15 โดยปริมาตรพบว่าค่าการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเหลือร้อยละ 69.4 ซึ่งการลดลงของค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดจากการดูดซับโมเลกุลของน้ำ ทำให้โมเลกุลของก๊าซอื่นไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ จึงทำให้เห็นค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง เมื่อทำการดึงน้ำออกจากระบบในช่วงที่ 5 ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้เท่าเดิม คือ ร้อยละ 100.0 ในช่วงที่ 6 เป็นการเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตรลงในระบบ ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเหลือร้อยละ 88.4 และในช่วงสุดท้ายเมื่อดึงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังคงกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100.0 โดยยังคงให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 84.4 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพสูง เนื่องจากเมื่อดึงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำออกจากระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงให้ประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับในสภาวะเริ่มต้น แสดงให้เห็นว่าไม่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น กล่าวได้ว่าถึงแม้การมีน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แต่การลดลงไม่ได้กระทบกับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาคือไม่มีการเกิดคาร์บอนหรือการ sintering เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำช่วยให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงขึ้นด้วย อาจเป็นเพราะการดูดซับโมเลกุลน้ำบนพื้นผิวก่อให้เกิดกลุ่มพอร์เมตที่ช่วยเพิ่มความเข้มข้นออกซิเจนที่พื้นผิวในช่วงอุณหภูมิที่นั่นเอง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว และโลหะออกไซด์ผสมทองแดงออกไซด์กับออกไซด์อื่นๆ ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ เหล็กออกไซด์ เงินออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนสำหรับโลหะออกไซด์เดี่ยว และ วิธีตกตะกอนร่วมสำหรับโลหะออกไซด์ผสม กำหนดให้ปริมาณทองแดงออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมเพื่อศึกษาผลกระทบของการใช้โลหะออกไซด์อื่นร่วมกับทองแดงออกไซด์ต่อคุณสมบัติเฉพาะและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนและตกตะกอนร่วม จะใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรเป็นสารก่อตะกอน ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเป็นดังนี้

1. การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสารตัวอย่างทางความร้อน พบว่าน้ำหนักลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 50-100 องศาเซลเซียส เนื่องจากการระเหยของน้ำ และจะมีการลดลงอีกช่วงที่อุณหภูมิประมาณ 200-250 องศาเซลเซียส เป็นการ decompose ของไนเตรทไอออน จากนั้นน้ำหนักจะค่อนข้างคงที่ยกเว้นในกรณีของสารตัวอย่างเงิน ที่จะมีการเปลี่ยนแปลงอีกช่วงหนึ่งคือที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดจากการเปลี่ยนจาก Ag_2O เป็น Ag ดังนั้นสารตัวอย่างที่เตรียมได้จะถูกเผาที่ 500 องศาเซลเซียส ยกเว้นโลหะออกไซด์เงิน และโลหะออกไซด์ผสมทองแดง เงิน ที่จะเผาที่ 300 องศาเซลเซียส
2. พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของโลหะออกไซด์เดี่ยว เป็นแนวโน้มตามค่า activity coefficient โดยไอออนที่มีค่า activity coefficient สูงจะให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าเนื่องจากการตกตะกอนเกิดขึ้นช้า ขนาดตะกอนเล็ก เช่น ซีเรียมออกไซด์ เป็นต้น ส่วนไอออนที่มีค่า activity coefficient ใกล้เคียงกันจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกัน เพราะตกตะกอนในอัตราใกล้เคียงกัน ขนาดตะกอนจะใกล้เคียงกันด้วย เช่น โคบอลต์ เหล็ก และเซอร์โคเนียม เป็นต้น
3. Adsorption isotherms ของโลหะออกไซด์เดี่ยว และโลหะออกไซด์ผสม มีรูปแบบไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ที่มี hysteresis loop แตกต่างกัน แสดงว่าเป็นสารที่มีรูพรุนขนาดเมโซ (2-50 นาโนเมตร) และรูพรุนมีลักษณะแตกต่าง
4. พื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์เดี่ยวแตกต่างกันถึงแม้สภาวะในการเตรียมเป็นสภาวะเดียวกัน ทั้งนี้เป็นเพราะค่า activity coefficient ของสารแต่ละตัวมีค่าไม่เท่ากัน โดยซีเรียมออกไซด์มีค่า activity coefficient ต่ำสุดจึงให้ตะกอนขนาดเล็ก และพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดคือ 98.4 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วน

- เงินมีค่า activity coefficient สูงสุด ตะกอนมีขนาดใหญ่ และพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำสุดคือ 23.1 ตารางเมตรต่อกรัม
5. โลหะออกไซด์ผสมทองแดง ไททาเนียม เตรียมด้วยวิธีเอ็บซุ่ม มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงมากที่สุด โดยพื้นที่ผิวจำเพาะไททาเนียมไดออกไซด์ 94.1 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวจำเพาะโลหะออกไซด์ผสมทองแดง ไททาเนียม 19.3 ตารางเมตรต่อกรัม
 6. สำหรับโลหะออกไซด์ผสมทองแดงกับโลหะอื่น พบว่าการใช้ทองแดงร่วมกับซีเรียมส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น 114.1 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่โลหะออกไซด์ผสมทองแดงกับออกไซด์อื่นมีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากค่า activity coefficient ของทองแดงกับโลหะที่เหลือมีค่าใกล้เคียงกัน ยกเว้นโลหะออกไซด์ผสมทองแดง ไททาเนียม เพราะเตรียมแบบเอ็บซุ่ม มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงค่อนข้างมากคือจาก 94.1 ตารางเมตรต่อกรัม เหลือ 19.3 ตารางเมตรต่อกรัม
 7. การวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าการเตรียมโลหะออกไซด์ผสมทองแดงและโลหะอื่น ด้วยวิธีตกตะกอนรวม ไม่ได้เปลี่ยนแปลงโครงสร้างของออกไซด์เลย แต่จะกระทบถึงขนาดผลึก โดยการเติมทองแดงออกไซด์ทำให้ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ลดลง ขณะที่โลหะออกไซด์อื่นขนาดผลึกเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย
 8. โลหะออกไซด์ผสมทองแดง และซีเรียม ให้ขนาดผลึกเฉลี่ยของออกไซด์เล็กกว่า 2 นาโนเมตร และขนาดผลึกเฉลี่ยซีเรียมออกไซด์ประมาณ 6.9 นาโนเมตร ซึ่งเล็กที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์อื่น
 9. สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ทำให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงครึ่งหนึ่ง (T_{50}) ของโคบอลต์ออกไซด์ เงินออกไซด์ และทองแดงออกไซด์อยู่ที่ 120, 127 และ 148 องศาเซลเซียส แสดงว่าโคบอลต์ออกไซด์เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ส่วนโลหะออกไซด์อื่นเฉื่อยต่อปฏิกิริยา
 10. สำหรับโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์,ทองแดง-ซีเรียม และทองแดง-เงิน ให้ค่า T_{50} อยู่ที่ 98, 100 และ 112 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นั่นคือโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์เร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีที่สุด
 11. สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของโลหะออกไซด์ โลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์ และทองแดง-ซีเรียมให้ผลการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันดีที่สุด โดยโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 97.8 ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน 50 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในขณะที่โลหะออกไซด์ผสมทองแดง-ซีเรียม ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 100 ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน 54 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส
 12. การใช้โลหะ 3 ชนิดร่วมกันในรูปออกไซด์คือโลหะออกไซด์ผสมทองแดง-โคบอลต์-ซีเรียม ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดในแง่อุณหภูมิ ค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยในช่วงอุณหภูมิ 150-170 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 100 และค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงถึงร้อยละ 84 แสดงว่าปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเกิดได้ดีกว่าไฮโดรเจนออกซิเดชัน

13. การทดสอบความเสถียร พบว่าเมื่อมีการเติมน้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อน ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง อาจสืบเนื่องมาจากการดูดซับเชิงกายภาพของโมเลกุลน้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ลงบนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของ water gas shift reaction

บรรณานุกรม

- แม่น อมรสิทธิ์ และคณะ. (2539). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ* (พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- มาลี สันติคุณาภรณ์. (2557). *การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และเทคนิควิเคราะห์เบื้องต้น* (พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- มุกดา จิรภูมิมนตรี. (2533). *เคมีวิเคราะห์ปริมาณ เล่ม 1: โรงพิมพ์ศูนย์ส่งเสริมและฝึกอบรม*
การเกษตรแห่งชาติ สำนักส่งเสริมและฝึกอบรม มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ วิทยาเขต
กำแพงแสน.
- วิรัชยา กัณหา. (2552). *การศึกษาสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ผสม สำหรับการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์*. วิทยานิพนธ์ ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, วิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา
- ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). *เคมีวิเคราะห์*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. 2555. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*, 60(189), 22-24
- Amini, E. & Rezaei, M. (2015). Preparation of mesoporous Fe-Cu mixed metal oxide nanopowder as active and stable catalyst for low-temperature CO oxidation. *Chinese Journal of Catalysis* 36, 1711–1718
- Avgouropoulos, G. & Ioannides, T. (2003). Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. *Applied Catalysis a General*, 244(1), 155-167.
- Avgouropoulos, G., Ioannides, T. & Matralis, H. (2005). Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO. *Applied Catalysis B-Environmental*, 56(1-2), 87-93.
- Chung, L.C. & Yeh, C.T. (2008). Synthesis of highly active CuO-CeO₂ nanocomposites for preferential oxidation of carbon monoxide at low temperatures. *Catalysis Communications* 9, 670–674.
- Deraz, N.M. (2001). Effect of Ag₂O doping on surface and catalytic properties of cobalt-magnesia catalysts. *Materials Letters*, 51, 470-477
- Deutschmann, O., Knozinger, H., & Kochloefl, K. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Dincer, I. & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094-11111.

- Dittmeyer, R. & Emig, G. (2008). Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction. In G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (pp. 1727-1784). Wiley-VCH, Weinheim.
- Fu, G., Mao, D., Sun, S., Yu, J. & Yang, Z. (2015). Preparation, characterization and CO oxidation activity of Cu-Ce-Zr mixed oxide catalysts via facile dry oxalate-precursor synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *31*, 283-290.
- Gregg, S.J., & Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (2nd ed.). London, United States: Academic Press.
- Guo, X., Li, J. & Zhou, R. (2016). Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas. *Fuel*, *163*, 56-64
- Hatakeyama, T. & Quinn, F.X. (1999). *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley, New York.
- Idakiev, V., Tabakova, T., Naydenov, A., Yuan, Z.Y., & Su, B.L. (2006). Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, *63*, 178-186
- Korotkikh, O. & Farrauto, R. (2000). Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications. *Catalysts Today*, *62*, 249-254
- Landi, G., Benedetto, A.D., Colussi, S., Barbato, P.S. & Lisi, L. (2016). Effect of carbon dioxide and water on the performances of an iron promoted copper/ceria catalyst for CO preferential oxidation in H₂-rich streams. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(18), 7332-7341.
- Lee, D.S. & Chen, Y.W. (2016). Au/CuO-CeO₂ catalyst for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich stream: Effect of CuO content. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(5), 3605-3612.
- Li, C., Sivarajani, K., & Kim, J.M. (2016). Synthesis of alkali promoted mesoporous, nanocrystalline Pd/TiO₂ catalyst for water gas shift reaction. *Catalysis Today*, *265*, 45-51
- Li, J., Zhu, P. & Zhou, R. (2011). Effect of the preparation method on the performance of CuO MnO_x-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in H₂-rich streams. *Journal of Power Sources*, *196*(22), 9590-9598.
- Li, Z., Mi, W., Gong, J., Lu, Z., Xu, L., & Qingquan Su, Q. (2008). CO removal by two-stage methanation for polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Natural Gas Chemistry*, *17*, 359-364.
- Liu, X., Korotkikh, O., & Farrauto, R. (2002). Selective catalytic oxidation of CO in H₂: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General*, *226*, 293-303

- Liu, Y., Fu, Q. & Stephanopoulos, M.F. (2004). Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 93(5), 241-246.
- Lucia, U. (2014). Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 30(C), 164-169
- Luengnaruemitchai, A., Srihamat, K., Pojanavaraphan, C., & Wanchanthuek, R. (2015). Activity of Au/Fe₂O₃-TiO₂ catalyst for preferential CO oxidation. *International journal of hydrogen energy*, 40, 13443-13455
- 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.
- Mariño, F., Descorme, C., & Duprez, D. (2005). Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3-4), 175-183.
- Mishra, A. & Prasad, R. (2011). A Review on Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Rich Gases. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysts*, 6(1), 1-14.
- Moretti, E., Storaro L., Talon, A., Patrono, P., Pinzari, F., Montanari, T., Ramis, G. & Lenarda, M. (2008). Preferential CO oxidation (CO-PROX) over CuO-ZnO/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 344, 165-174.
- Ockwig, N.W. & Nenoff, T.M. (2007). Membranes for Hydrogen Separation. *Chemical Reviews*, 107(10), 4078-4110.
- Parinyaswan, A., Pongstabodee, S., & Luengnaruemitchai, A. (2006). Catalytic performances of Pt-Pd/CeO₂ catalysts for selective CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1942 - 1949.
- Park, E.D., Lee, D., & Lee, H.C. (2009). Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. *Catalyst Today*, 139, 280-290.
- Piumetti, M., Bensaid, S., Andana, T., Russo, N., Pirone, R. & Fino, D. (2017). Cerium copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: from powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis B: Environmental* 205, 455-468.
- Piumetti, M., Bensaid, S., Fino, D. & Russo, N. (2016). Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity. *Applied Catalysis B: Environmental* 197, 35-46
- Qu, Z., Cheng, M., Dong, X. & Bao, X. (2004). CO selective oxidation in H₂-rich gas over Ag nanoparticles-effect of oxygen treatment temperature on the activity of silver particles mechanically mixed with SiO₂. *Catalysis Today*, 935, 247-255.

- Qwabe, L.Q., Friedrich, H.B. & Singh, S. (2015). Preferential oxidation of CO in a hydrogen rich feed stream using Co–Fe mixed metal oxide catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404-405(Supplement C), 167-177.
- Ramírez, E.H., Wang, J.A., Chen, L.F., Valenzuela, M.A., & Dalai, A.K. (2017). Partial oxidation of methanol catalyzed with Au/TiO₂, Au/ZrO₂ and Au/ZrO₂-TiO₂ catalysts. *Applied Surface Science*, 399, 77–85.
- Roh, H.S., H.S. Potdar, K.W. Jun, S.Y. Han, and J.W. Kim. (2004). Low temperature selective CO oxidation in excess of H₂ over Pt/CeAZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters* 93:3–4.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. England: Academic Press.
- Schubert, M.M., Plzak, V., Garcke, J., Behm, R.J. (2001). Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas. *Catalysis Letters*, 76(3–4), 143-150.
- Sharaf, O.Z. & Orhan, M.F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 32, 810-853.
- Shimokawabe, M., H. Asakawa, and N. Takezawa. (1990). Characterization of Copper/Zirconia Catalysts Prepared by an Impregnation Method. *Applied Catalysis* 59:45-58.
- Shodiya, T., Schmidt, O., Peng, W., & Hotz, N. (2013). Novel nano-scale Au/ α -Fe₂O₃ catalyst for the preferential oxidation of CO in biofuel reformat gas. *Journal of Catalysis*, 300, 63–69.
- Sircar, S. & Golden, T.C. (2000). Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology*, 35(5), 667-687.
- Sirichalprasert, K., Luengnaruemitchai, A. & Pongstabodee, S. (2007). Selective oxidation of CO to CO₂ over Cu-Ce-Fe-O composite-oxide catalyst in hydrogen feed stream. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(7), 915-926.
- Sirijaruphan, A., Goodwin, J.G.Jr., & Rice, R.W. (2004). Effect of Fe promotion on the surface reaction parameters of Pt/ γ -Al₂O₃ for the selective oxidation of CO. *Journal of Catalysis*, 224, 304–313.
- Tang, X., B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, and W. Shen. (2004). Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts. *Catalysis Today* 93–95:191–198.
- Varma, H.K., P. Mukundan, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran. (1991). Cerium oxide powder with increased surface area for catalyst support. *Journal of materials science letters* 10:666-667.

- Viswanathan, B., Sivasanker, S., & Ramaswamy, A.V. (2002). *Catalyst-Principles and Applications to Catalysis*, New Delhi: Narasa Publishing House.
- Wang, F. (2016). Effect of support carbon materials on Ag catalysts used for CO oxidation in the presence and absence of H₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4258-4262.
- Wang, W., Liu, P., Zhang, M., Hu, J., & Xing, F. (2012). The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement. *Journal of Composite Materials*, 2, 104-112.
- Wang, X. & Gorte, R.J. (2003). The effect of Fe and other promoters on the activity of Pd/ceria for the water-gas shift reaction. *Applied Catalysis a-General*, 247(1), 157-162.
- Yeste, M.P., Vidal, H., Garcia-Cabeza, A.L., Hernandez-Garrido, J.C., Guerra, F.M., Cifredo, G.A., Gonzalez-Leal, J.M. & Gatica, J.M. (2018). Low temperature prepared copper iron mixed oxides for the selective CO oxidation in the presence of hydrogen. *Applied Catalysis A, General*, 552, 58-69.
- Zamel, N., and X. Li. 2008. Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer. *International journal of hydrogen energy* 33:1335 – 1344.
- Zelekew, O.A., Kuo, D.H., Yassin, J.M., Ahmed, K.E., & Abdullah, H. (2017). Synthesis of efficient silica supported TiO₂/Ag₂O heterostructured catalyst with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 410, 454-463.
- Zengzan, Z., L. Bing, Z. Aimin, L. Jun, and Z. Yunkun. (2006). Study on Catalysts with Rhodium Loading on Different Cerium- Zirconium Mixed Oxides. *Journal of rare earths* 24:35.
- Zhang, D., Zhang, H. & Yan, Y. (2017). Copper-ceria catalysts supported on NaX zeolite for CO oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24, 193-200.
- Zhang, Y., Zhan, Y., Chen, C., Cao, Y., Lin, X., & Zheng, Q. (2012). Highly efficient Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reaction: Effect of pre-calcination temperature of ZrO₂. *International journal of hydrogen energy*, 37, 12292 -12300.
- Zhou, A., Wang, J., Wang, H., Li, H., Wang, J., & Shen, M. (2018). Effect of active oxygen on the performance of Pt/CeO₂ catalysts for CO oxidation. *Journal of Rare Earths*, 36, 257-264.
- Zhu, F., Zhang, Y., Gu, X., Chen, C., Jin, W., & Ke, X. (2016). CO preferential oxidation in a novel Au@ZrO₂ flow-through catalytic membrane reactor with high stability and efficiency. *International journal of hydrogen energy*, 41, 13513-13520.