



โครงการ การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย (Ceria) ที่เจือด้วย Cu-Mn-Al Selective CO oxidation in H ₂ - rich stream over Cu-Mn-Al doped ceria catalyst			
ชื่อหลักสูตร	นายอาทฤต	จรุงวงศ์เสถียร	เลขประจำตัว	6032976523
	นายณัฐศักดิ์	ศักดิ์โกมลพิทักษ์	เลขประจำตัว	6032919823
ภาควิชา	เคมีเทคนิค			
ปีการศึกษา	2563			

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย (Ceria)
ที่เจือด้วย Cu-Mn-Al

นายอาทต จรุงวงศ์เสถียร
นายณัฐศักดิ์ ศักดิ์โกมลพิทักษ์

โครงการวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2563
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Selective CO oxidation in H₂ - rich stream over Cu-Mn-Al doped ceria catalyst

Mr. Arthit Jarungwongsathien

Mr. Natthasak Sakkomonphitak

A Senior Project in Partial Fulfillment of Requirement for
The Degree of Bachelor of Science Program in Chemical Technology Department

Faculty of Science Chulalongkorn University

Academic Year 2020

Copyright of Chulalongkorn University

บทคัดย่อ

ชื่อโครงการภาษาไทย ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจน
 เข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย (Ceria) ที่เจือด้วย Cu-Mn-Al

ชื่อนิสิตหัวหน้าโครงการ นายอาทฤต จรุงวงศ์เสถียร เลขประจำตัวนิต 6032976523

ชื่อนิสิตที่ร่วมโครงการ นายณัฐศักดิ์ ศักดิ์โกมลพิทักษ์ เลขประจำตัวนิต 6032919823

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ศ. ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี

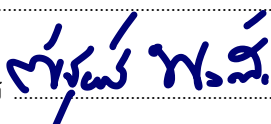
ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย และศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวสนับสนุนที่แตกต่าง คือ แมงกานีสและอะลูมิเนียม รายงานผลในรูปของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น ภายใต้ความดันบรรยากาศ ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ ปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยา และอะลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร้อยละ 20 โดยน้ำหนักดีที่สุด เนื่องจากโครงสร้างผลึกขนาดเล็ก อีกทั้งมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงร้อยละ 97 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส โดยประสิทธิภาพที่เหมาะสมจะพิจารณาจากความสมดุลระหว่างปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์และการกระจายตัวจากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบรีดักชัน เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมีความว่องไวดีที่สุด ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส อีกทั้งการเพิ่มตัวสนับสนุนอย่างแมงกานีสทำให้เกิดการก่อตัวของพันธะระหว่าง แมงกานีสออกไซด์-คอปเปอร์ออกไซด์-ซีเรียออกไซด์ และขนาดอนุภาคเล็กลงยืนยันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งช่วยเพิ่มความว่องไวปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ 

Abstract

Title Selective CO oxidation in H₂ - rich stream over Cu-Mn-Al doped ceria catalyst

By Mr. Arthit Jarungwongsathien **Student ID** 6032976523
 Mr. Natthasak Sakkomonphitak **Student ID** 6032919823

Advisor Prof. Dr. Nattaya Pongstabodee


Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University
Academic year 2020

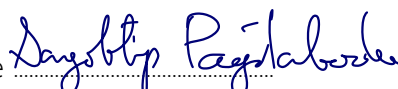
This Project investigates the performance of CuO-CeO₂, MnO_x-CuO-CeO₂ and Al₂O₃-CuO-CeO₂ catalysts. The catalytic performance was reported in terms of CO conversion and O₂ selectivity for selective CO oxidation in hydrogen rich stream at atmospheric pressure. The opening temperature was in range of 40-200 °C. The catalyst was prepared by wet impregnation method. The catalytic performance investigated by varying the operating temperature, amount of Cu content, amount of Mn content and amount of Al content. Comparison of the performance of the MnO_x-CuO-CeO₂ with the Al₂O₃-CuO-CeO₂ was also mentioned. The results showed that the catalyst was optimized at Cu loading of 20 wt%. This was due to small crystallite sizes. CO conversion with nearly 97% at 160 °C. The optimal performance was seen as balance between CuO content and dispersion observed from morphological analysis with X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction (H₂-TPR). Comparison between MnO_x-CuO-CeO₂ and Al₂O₃-CuO-CeO₂ catalysts showed that MnO_x-CuO-CeO₂ catalyst at Mn loading of 1 wt% exhibits the best catalytic performance. CO conversion with nearly 98% at 120 °C. During an appropriate amount of Mn in CuO-CeO₂ catalyst is beneficial to the formation of MnO_x-CuO-CeO₂ solid solution and smaller crystalline size confirmed by XRD, which improves the selective oxidation performance of CO in hydrogen-rich stream.

Field study: Chemical Technology

Student's Signature 

Academic year: 2020

Student's Signature 

Advisor's Signature 

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สภาพดี อาจารย์ที่ปรึกษาของโครงการนี้ที่
กรุณาแนะแนวทางการดำเนินงาน ให้ความรู้ คำปรึกษา และความเอาใจใส่เป็นอย่างดี รวมถึงคณาจารย์ทุก
ท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ถ่ายทอดวิชาความรู้ ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณพี่ๆ ในระดับบัณฑิตศึกษา โดยเฉพาะอย่างยิ่งนางสาวศรุตดา จันทร์โสภณพงศ์ ที่คอย
ให้ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษาต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชยา นิตวิฒนานนท์ อาจารย์ประจำห้องปฏิบัติการ
(ศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง) ที่อนุญาตให้ใช้ห้องปฏิบัติการในการวิจัย

ขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้คำแนะนำในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่างๆ
สำหรับการทำวิจัย อีกทั้งคอยให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง-ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและเหตุจูงใจ	1-2
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 พลังงานไฮโดรเจนพลังงานทางเลือก	3
2.2 การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	3
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา	4
2.3.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	4-5
2.3.2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์	5-6
2.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีเคลือบฝัง (Impregnation method)	6-7
2.3.4 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Active site)	8
2.4 เทคนิควิเคราะห์	9
2.4.1 การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD)	9
2.4.2 การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature programmed reduction, TPR)	9-14
2.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)	14-17
2.4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)	18
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19-20

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	21
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	21
3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์	21
3.1.2 เครื่องมือ	21-22
3.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในงานวิจัย	22
3.2.1 สารเคมี	22
3.2.1 แก๊ส	22
3.3 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	23
3.3.1 เตรียมตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	23
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก	23
3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะแมงกานีส หรืออลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก	23-24
3.4 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	24
3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)	24
3.5.2 เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen physisorption)	24
3.6 ตัวแปรที่ใช้ศึกษา	25
3.6.1 ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย	25
3.6.2 ปริมาณโลหะแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย	25
3.6.3 ปริมาณโลหะอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย	25
3.6.4 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษา	25
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	26
4.1 ปริมาณของโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยา	27-32
4.2 ปริมาณตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย	33-37
4.3 ปริมาณตัวสนับสนุนอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย	38-42

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	43
5.1 สรุปผลการทดลอง	43
5.2 ข้อเสนอแนะ	44
เอกสารอ้างอิง	45-46
ภาคผนวก	47
ภาคผนวก ก	48
ภาคผนวก ข	49
ภาคผนวก ค	50

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของ Ni/Al ₂ O ₃ กับปริมาณของโลหะ	5
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์	6
2.3 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation method)	7
2.4 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม	10
2.5 วงจรของ Thermal conductivity detector (TCD)	10
2.6 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบการลดลงของแกนนอกไซด์และแบบการเกิดนิวเคลียสผลึกโดย α คือ สัดส่วนของออกไซด์ที่ไม่ถูกรีดิวซ์	13
2.7 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.8 การวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยหลักการดูดซับของก๊าซ	15
2.9 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.03 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)	16
2.10 ไอโซเทอร์มการดูดซับของมีโซพอร์รัส	17
2.11 ส่วนประกอบพื้นฐานของ GC	18
4.1.1 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (X) 10%CuO/CeO ₂ (■) 20%CuO/CeO ₂ (◆) 30%CuO/CeO ₂ และ (▲) 40%CuO/CeO ₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียสองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม	27
4.1.2 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจน (%O ₂ selectivity) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (X) 10%CuO/CeO ₂ (■) 20%CuO/CeO ₂ (▲) 30%CuO/CeO ₂ และ (◆) 40%CuO/CeO ₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม	28

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
<p>4.1.3 ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Yield) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (X) 10%CuO/CeO₂ (■) 20%CuO/CeO₂ (▲) 30%CuO/CeO₂ และ (◆) 40%CuO/CeO₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม</p>	29
<p>4.1.4 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 10%CuO/CeO₂ (ข) 20%CuO/CeO₂ (ค) 30%CuO/CeO₂ และ (ง) 40%CuO/CeO₂</p>	30
<p>4.1.5 กราฟการรีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 10%CuO/CeO₂ (ข) 20%CuO/CeO₂ (ค) 30%CuO/CeO₂ และ (ง) 40%CuO/CeO₂</p>	32
<p>4.2.1 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (■) 20%CuO/CeO₂/1%Mn (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Mn และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Mn เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม</p>	33
<p>4.2.2 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจน (%O₂ selectivity) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (■) 20%CuO/CeO₂/1%Mn (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Mn และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Mn เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม</p>	34
<p>4.2.3 ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ yield) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (■) 20%CuO/CeO₂/1%Mn (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Mn และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Mn เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม</p>	35

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
<p>4.2.4 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (ข) 20%CuO/CeO₂/1%Mn (ค) 20%CuO/CeO₂/5%Mn และ (ง) 20%CuO/CeO₂/10%Mn</p>	36
<p>4.3.1 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Al (■) 20%CuO/CeO₂/1%Al (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ(X) 20%CuO/CeO₂/10%Al เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียสองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม</p>	38
<p>4.3.2 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจน (%O₂ selectivity) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Al (■) 20%CuO/CeO₂/1%Al (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ(X) 20%CuO/CeO₂/10%Al เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียสองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม</p>	39
<p>4.3.3 ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ yeild) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Al (■) 20%CuO/CeO₂/1%Al (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ(X) 20%CuO/CeO₂/10%Al เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียสองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม</p>	40
<p>4.3.4 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 20%CuO/CeO₂/0%Al (ข) 20%CuO/CeO₂/1%Al (ค) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ (ง) 20%CuO/CeO₂/10%Al</p>	41

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
4.1	ขนาดผลึกซีเรียและคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักทองแดงแตกต่าง	31
4.2	ขนาดผลึกซีเรียและคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักแมงกานีสแตกต่างกัน	37
4.3	ขนาดผลึกซีเรียและคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนนิยามบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักแมงกานีสแตกต่างกัน	43

บทที่ 1

บทนำ

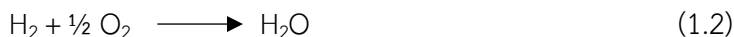
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

ในปัจจุบันโลกของเรามีการเติบโตในด้านอุตสาหกรรม ช่วยเพิ่มรายได้ในหลายหลายประเทศ แต่ผลเสียที่เกิดขึ้นในด้านอุตสาหกรรมคือ ได้มีการปลดปล่อยก๊าซ ไม่ว่าจะเป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, ก๊าซมีเทน และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต, สิ่งแวดล้อม และยังก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน ในปี 2562 มีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง 129.1 ล้านตัน [1] งานวิจัยนี้สนใจศึกษา ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ส่งผลให้ ค่าการเลือกเกิด (selectivity) และค่าการเปลี่ยน (conversion) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงที่สุด โดยนิยามของค่าการเลือกเกิด คือ อัตราส่วนของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ และนิยามของค่าการเปลี่ยน คือ อัตราส่วนของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ต่อปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา ยกตัวอย่างเช่น Ir/CoO_x Al₂O₃/carbon และ Au/MnO_x ที่ใส่ลงไปในปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับก๊าซออกซิเจน ในสภาวะที่คล้ายกับการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ir/CoO_x Al₂O₃/carbon ให้ค่าการเลือกเกิดและค่าการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดเมื่ออัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับก๊าซคาร์บอนออกไซด์ (O₂/CO) เท่ากับ 1.5 [2] เมื่อรู้ค่าการเลือกเกิดและค่าการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด จะช่วยให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นพลังงานสะอาดเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ ได้แก่ การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ การวัดปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค N₂ physisorption การพิจารณาสัญญาณภายนอกวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Micro scope, SEM) เพื่อศึกษาโครงสร้างรูและการกระจายขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา และ การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อระบุเฟสที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา [3] ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเป็ก๊าซไฮโดรเจนที่เป็นพลังงานสะอาดที่มีประโยชน์ต่อสิ่งมีชีวิต และสิ่งแวดล้อม ซึ่งค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่ได้จากไฮโดรเจนจะมากกว่าค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่ไฮโดรคาร์บอนและเชื้อเพลิงจากแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลและเอทานอล ถึง 2.5 และ 5 เท่า ตามลำดับ [4]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นมีความน่าสนใจ เนื่องจากสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือความเข้มข้นตามที่ต้องการเพื่อใช้ในการทำงาน เช่น การใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อเลือกผ่านซึ่งส่วนมากมักลดความเข้มข้นให้น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน [5] อีกทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีค่าใช้จ่ายต่ำและเป็นปฏิกิริยาอย่างง่าย โดยสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดังสมการ



โดยธรรมชาติปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic) ดังนั้นในกระแสมที่มีแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้น อาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เป็นผลผลิตข้างเคียงดังสมการ



โดยงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อค่าการเปลี่ยน (conversion) ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสมไฮโดรเจนเข้มข้น และค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย ผลขององค์ประกอบโลหะ (Cu-Al-Mn) ที่ถูกเจือในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย ผลของการมีไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสมของสารตั้งต้น และผลของวิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย (Ceria) ที่เจือด้วย Cu-Mn-Al

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบไฮโดรเทอร์มัล
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝูแบบเปียก
3. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาได้แก่ ผลขององค์ประกอบของทองแดงที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย และผลขององค์ประกอบแมงกานีส-อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย
4. อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาที่ 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้เรียนรู้และฝึกฝนการวางแผนและออกแบบแผนการดำเนินงานให้เป็นผลสำเร็จในเวลาจำกัด ซึ่งเป็นทักษะที่วิศวกรพึงมี รวมไปถึงได้ศึกษาอุปกรณ์และเครื่องมือที่สำคัญได้อย่างครบถ้วนและสามารถประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป
2. ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียที่เจือด้วย Cu-Mn-Al สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์และภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสมไฮโดรเจนเข้มข้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

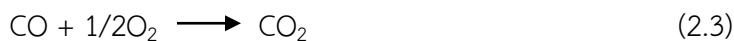
2.1 พลังงานไฮโดรเจนพลังงานทางเลือก

ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดและเป็นองค์ประกอบของน้ำ (H₂O) ที่มีมากที่สุดบนโลก นอกจากนี้ยังเป็นธาตุที่รวมอยู่ในโมเลกุลของสารประกอบอื่นๆ เช่น สารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน (HC) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปิโตรเลียมที่มีความสำคัญสำหรับการพัฒนาทางเศรษฐกิจของประเทศ คุณสมบัติทั่วไปของไฮโดรเจน คือ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ติดไฟง่าย มีความสะอาดสูง ไม่เป็นพิษและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ประโยชน์ของการนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้งาน คือ ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้และให้ความร้อนออกมา หรือใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงโดยปฏิกิริยาทางเคมีแล้วเกิดกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถนำไปใช้ทั้งในการขับเคลื่อนรถ ผลิตกระแสไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กและอื่นๆ

2.2 การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

จากกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) จะได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และมีแก๊สไนโตรเจน น้ำ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ตัวอย่างผลกระทบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นต่อเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้จะเข้าไปจับแพลทินัมในลักษณะการดูดซับทางเคมี ทำให้โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนไม่สามารถเข้าไปดูดซับบนพื้นผิวของแพลทินัมเพื่อเกิดการแตกตัวได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าลดลงนอกจากนี้ยังทำให้อายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงสั้นลง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องนำแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนอยู่ในแก๊สไฮโดรเจนออกก่อนที่จะส่งเข้าสู่ระบบเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งวิธีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้รับความนิยมมีรายละเอียดดังนี้

การใช้ปฏิกิริยาการเลือกสรรคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Selective CO oxidation) เป็นวิธีกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้รับความนิยม เนื่องจากให้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยที่มีการสูญเสียก๊าซไฮโดรเจนเพียงเล็กน้อย โดยวิธีการนี้จะเติมก๊าซออกซิเจนเข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่การที่เติมก๊าซออกซิเจนเข้าสู่ระบบ มีโอกาสที่ก๊าซออกซิเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนตามสมการ



ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต้องสามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (สมการที่ 2.3) ได้ดีกว่าปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจน (สมการที่ 4) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำและให้ก๊าซไฮโดรเจนความบริสุทธิ์สูง

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้งานอย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลง การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้น โดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภท คือ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นสถานะของเหลวหรือแก๊ส

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกันกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซหรือของเหลว

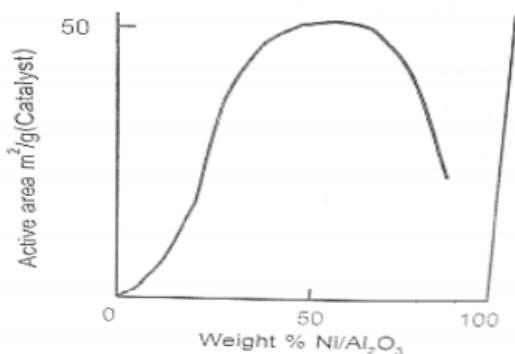
2.3.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 หลัก คือ ตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยา (Active site) ส่วนที่สองคือ ตัวรองรับ (Support) และส่วนที่สามคือ ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter)

2.3.1.1. ตัวรองรับ (Support)

สมบัติที่สำคัญที่สุด คือ การมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี คือ ซิลิกา (Silica: SiO_2), อะลูมินา (Alumina: Al_2O_3), ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon), ซีโอไลต์ (Zeolites) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide: TiO_2) เป็นต้น สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ ต้องเนื่องต่อการเกิดปฏิกิริยา มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อความขูดขีด หรือการบีบอัด มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ให้ระหว่างการทำปฏิกิริยา มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง รวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่เหมาะสม

การมีพื้นที่ผิวสูง คือ การมีรูพรุนขนาดเล็กแต่ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ (Metal loading) ไม่ควรมีมากเกินไป ซึ่งอาจจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปริมาณโลหะมีผลต่อการเกิดซินเทอริง (Sintering) คือ อนุภาคโลหะเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวของตัวรองรับ Al_2O_3 กับปริมาณโลหะนิกเกิล จะเห็นว่าหลังจากปริมาณของนิกเกิล 50% พื้นที่ผิวของตัวรองรับจะลดลงเนื่องจากเกิดการซินเทอริง



ภาพที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของ Ni/Al₂O₃ กับปริมาณของโลหะ^[8]

2.3.1.2. ตัวรองรับต่อการเร่งปฏิกิริยา (Active site)

ตัวรองรับต่อการเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและอยู่บริเวณหนึ่งที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถือว่าเป็นส่วนที่มีความสำคัญที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยภายในตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยา จะประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ (ก) บริเวณจับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ (Binding site) คือบริเวณที่ทำให้สารตั้งต้นเข้ามาจับกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี และ (ข) บริเวณเร่งปฏิกิริยา (Catalyst site) คือบริเวณตำแหน่งที่ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาทั้งการสร้างพันธะและการแตกออกของพันธะ

2.3.1.3 สารโปรโมท (Promoter)

เป็นสารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ๆ แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาหรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จุดประสงค์ของการเติมตัวโปรโมเตอร์อีกอย่าง คือ ยับยั้งการเกิดของปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ เช่น การเกิดโค้ก ซึ่งมักจะเกิดจากปฏิกิริยาแตกกิ่ง (Cracking) บนตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนเตต ตามด้วยการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วยกรด (Acid-catalyst) เกิดบน (CH₂)_n ซึ่งจะคลุมผิวหน้าและปิดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา การกำจัดโค้ก (Coke) สามารถทำได้โดยการเผาไล่ที่อุณหภูมิสูง

2.3.2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิริพันธ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น เป็นการไหลจากกระแสของสารตั้งต้นไปผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน เป็นการเคลื่อนที่ของสารตั้งต้นจากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ภายในรูพรุน ในขั้นตอนนี้อาจเกิดการชนกันเองของโมเลกุลสารตั้งต้นหรือเกิดการชนของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา

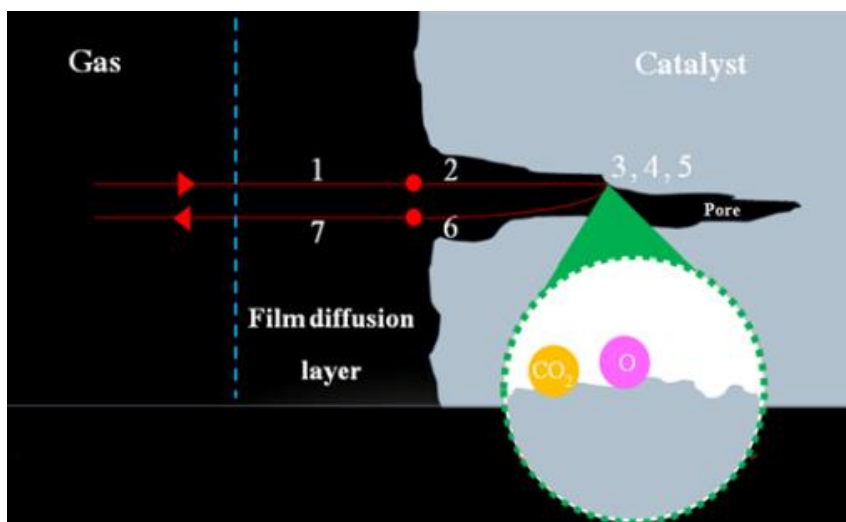
ขั้นตอนที่ 3 การดูดซับ เป็นการดูดซับสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นของผิวหน้าของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 4 ปฏิริยาที่พื้นผิว หลังจากการดูดซับของโมเลกุลสารตั้งต้นบนพื้นผิว ตัวเร่งปฏิริยา สารตั้งต้นจะเกิดปฏิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

ขั้นตอนที่ 5 การคายซับ เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนย้อนกลับของการดูดซับ

ขั้นตอนที่ 6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนตัวเร่งปฏิริยา ขั้นตอนนี้สารผลิตภัณฑ์จะเคลื่อนที่ออกจากภายในรูพรุนไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิริยา

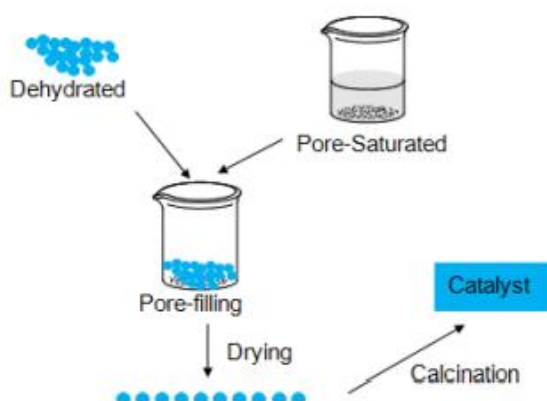
ขั้นตอนที่ 7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิริยา



ภาพที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิริยาแบบวิวิธพันธ์^[7]

2.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation method)

การเตรียมตัวเร่งปฏิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก เพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์ คือ ต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายของเกลือโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่า ค่า Impregnation wetness ขั้นตอนการเตรียมโดยทั่วไปแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation method) ^[10]

เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่เข้าไปของสารละลายเข้าในรูพรุนได้ดียิ่งขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าของตัวรองรับเปียกพอดีลงไปในตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาณของรูพรุน หรือทำการทดสอบโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณที่แน่นอน แล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรของตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามต้องการ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจทำให้เกิดการกระจายของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปยังตอนล่างของรูพรุนก่อนเกิดการตกตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้ามถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปจะทำให้สารละลายติดอยู่เฉพาะด้านบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดเฉพาะด้านบน การทำให้แห้งในอัตราที่เหมาะสมจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆกัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างของรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ จึงต้องทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

การเผา (Calcined) เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดการควบแน่นได้ การเผา (Calcined) เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้

2.3.4 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity test)

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป รวมทั้งอัตราการไหลของแก๊สผสมที่เปลี่ยนแปลงไปตามกำหนด ส่วนประกอบของเครื่องมือนี้จะมีแก๊สที่ต้องการศึกษา คือ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยแก๊สเหล่านี้จะเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อย การไหลของแก๊สจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวตรวจวัดแก๊สจะเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector ;TCD) หรือแบบตรวจวัดสารที่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ในแก๊สไฮโดรเจน (Flame ionization detector ;FID) ก็ได้ขึ้นอยู่กับประเภทของโมเลกุลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้นหลังการเกิดปฏิกิริยา ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิหรือเวลาโดยปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบคือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้แก๊สออกซิเจน โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สออกซิเจนถูกเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อย สามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ได้ดังนี้

$$\text{CO conversion \%} = \frac{(CO_{in} - CO_{out})}{CO_{in}} \times 100 \quad (2.3)$$

ปฏิกิริยาเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Selective CO oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะที่มีแก๊สไฮโดรเจนมากเกินไป โดยการทดสอบในส่วนนี้จะพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ และปฏิกิริยาการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ สามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (S_{CO}) ได้ตามสมการต่อไปนี้

$$S_{CO}(\%) = \frac{0.5(CO_{in} - CO_{out})}{O_{2in} - O_{2out}} \times 100 \quad (2.4)$$

เมื่อ

- CO_{in} คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเริ่มต้น
- CO_{out} คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในทางออกเครื่องปฏิกรณ์
- O_{2in} คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในสายป้อนเริ่มต้น
- O_{2out} คือ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในทางออกเครื่องปฏิกรณ์

2.4 เทคนิคการวิเคราะห์

2.4.1 การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน

(X-ray Diffraction, XRD)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมและโมเลกุล โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสี สะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูงมาก เพราะสามารถบอกเฟส ตำแหน่ง และขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ตั้งสมการที่ 5

$$d_{B(hkl)} = \frac{K\Lambda}{B_d \cos\theta} \quad (2.5)$$

เมื่อ

$d_{B(hkl)}$	คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย มีหน่วยนาโนเมตร
K	คือ Scherer constant มีค่าเท่ากับ 0.9
Λ	คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์
B_d	คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน
θ	คือ The Bragg angle หน่วยเป็นดีกรี

จากเทคนิคดังกล่าวสามารถนำมาใช้หาขนาดผลึกเฉลี่ยของวัสดุอยู่ในช่วง 3-50 นาโนเมตร

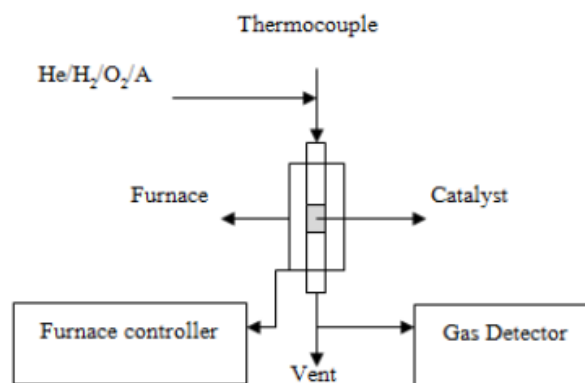
2.4.2 การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

(Temperature programmed reduction, TPR)

เทคนิคอุณหภูมิที่โปรแกรม นั้นเป็นเทคนิคหนึ่งที่เราใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปจะนำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยามาบรรจุไว้ใน Sample cell จากนั้นให้แก๊สไหลผ่านตัวอย่างตามด้วยการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวอย่างตามอัตราที่กำหนด และตรวจวัดองค์ประกอบของแก๊สขาออก เทคนิคนี้แบ่งแยกไปตามประเภทปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและองค์ประกอบในแก๊สที่ไหลผ่าน กรณีที่เราผ่านแก๊สที่ประกอบไปด้วยสารตั้งต้นไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่กำหนด พร้อมกับคอยตรวจวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เรียกเทคนิคนี้ว่า Temperature programmed reaction ซึ่งถ้าเป็นการให้แก๊สไฮโดรเจนไปทำปฏิกิริยาโดยรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกเทคนิคนี้ว่า Temperature programmed reduction หรือ H₂-TPR

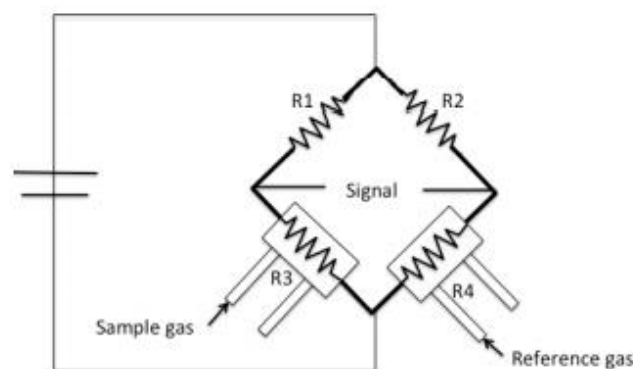
H₂-TPR เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวัดความยากง่ายในการรีดิวซ์สารประกอบโลหะออกไซด์ ซึ่งอาจบ่งบอกถึงอัตราปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารประกอบโลหะออกไซด์ (Active species) กับตัวรองรับ (Support) โดยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นขั้นตอนสุดท้ายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับและไม่มีตัวรองรับ ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้อยู่ในรูปโลหะ หรือเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือเป็นโลหะ โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน (H₂) หรือรีดิวซ์เชิงเอเจนต์อื่น เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สสังเคราะห์ (CO และ H₂)

ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาตามอุณหภูมิที่โปรแกรมแสดงไว้ในภาพที่ 2.4 โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษา เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน แก๊ส A ซึ่งเป็นแก๊สใดๆ ที่ต้องการใช้ในการศึกษา โดยแก๊สเหล่านี้ถูกผสมให้เจือจางและถูกนำพาเข้าเครื่องวัดด้วยแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม ไนโตรเจน เป็นต้น การไหลของแก๊สถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในเตาให้ความร้อนที่ต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นเส้นตรงด้วยอัตราประมาณ $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ถึง $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ตัวตรวจวัดแก๊สอาจเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector, TCD) หรืออาจเป็นเครื่อง Gas chromatography หรือเครื่องอื่นๆ ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนหรือออกซิเจนหลังเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันหรือแก๊สที่ถูกดูดซับหรือคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือ กราฟแสดงปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิหรือเวลา



ภาพที่ 2.4 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษา
การเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม^[9]

Thermal conductivity detector (TCD) หรือบางที่เรียกว่า Katharometer เป็นตัวตรวจวัดชนิดหนึ่งที่มีการประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์ต่างๆ เพื่อใช้ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของสารหรืออัตราการไหล เป็นต้น ตัวอย่างวงจรไฟฟ้าของ TCD แสดงไว้ในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 วงจรของ Thermal conductivity detector (TCD)^[9]

การทำงานของ Thermal conductivity detector (TCD) อาศัยการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการระบายความร้อนของแก๊สที่ไหลผ่านขดลวดไฟฟ้าของตัวตรวจจับ โดยตัวตรวจจับประกอบด้วยขดลวดไฟฟ้าที่ต่อเป็นวงจรวีตสโตนบริดจ์ (Wheatstone bridge) โดยมีสองขดลวดที่มีแก๊สไหลผ่านขดลวด (ขดลวด Sample ด้านซ้ายล่าง) และขดลวดอ้างอิงด้านขวาล่าง หลักการทำงานของ TCD อาศัยหลักการเมื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขดลวดไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ค่าหนึ่งกระแสไฟฟ้าจะทำให้ขดลวดนั้นมีอุณหภูมิสูงขึ้นตามสมการที่ 2.6 โดยพลังงานความร้อนแปรผันตามสมการที่ 2.7 และเมื่อขดลวดไฟฟ้ามีอุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานไฟฟ้าก็จะสูงขึ้น เมื่อความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้น้อยลง พอกระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้น้อยลง ขดลวดเย็นตัวลงกระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้มากขึ้นทำให้ขดลวดร้อนขึ้นอีก และกลับไปมาจนระบบจะเข้าสู่สมดุล โดยทั่วไปแล้วค่าการนำความร้อนของแก๊สจะแปรผกผันกับน้ำหนักโมเลกุลของแก๊ส กล่าวคือ แก๊สมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีค่าการนำความร้อนสูงกว่าแก๊สที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

$$E = I^2 R \quad (2.6)$$

เมื่อ

I คือ กระแสไฟฟ้า
R คือ ความต้านทาน

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เมื่อพลังงานอิสระของกิบส์ที่เปลี่ยนแปลง (ΔG) จะมีค่าเป็นลบ ซึ่งค่า ΔG จะขึ้นกับอุณหภูมิและความดันดังนี้

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln \left[\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right] \quad (2.7)$$

เมื่อ

ΔG คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ในปฏิกิริยารีดักชัน
 ΔG° คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ในปฏิกิริยารีดักชันที่สภาวะ

อิสระมาตรฐาน (KJ/mol)

n คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์
T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
 P_{H_2O} คือ ความดันย่อยของน้ำ (mmHg, atm)
 P_{H_2} คือ ความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจน (mmHg, atm)

เมื่อต้องการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่าน ต้องกำจัดสารผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่ง คือ น้ำออกไปจากระบบเพื่อให้อัตราส่วนระหว่างความดันย่อยของน้ำกับแก๊สไฮโดรเจนมีค่าน้อยกว่า 1 เพื่อให้เทอมที่สองในค่า ΔG เป็นลบเสมอ

โลหะออกไซด์หลายชนิด เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) และโลหะมีตระกูลมีค่า ΔG เป็นลบ ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจึงมีความเป็นไปได้สูงในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ สิ่งที่ต้องการคือ อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน

ในเทคนิค TPR อัตราเร็วของการเกิดรีดักชันจะเป็นฟังก์ชันกับเวลาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่คงที่ และปฏิกิริยาย้อนกลับจากโลหะไปเป็นโลหะออกไซด์เกิดน้อยมาก จึงสามารถเขียนการแสดงอัตราของปฏิกิริยารีดักชันได้ดังนี้

$$-\frac{d[MO_n]}{dt} = k_{red}[H_2]^p f([MO_n]) \quad (2.8)$$

เมื่อ

- $[MO_n]$ คือ ความเข้มข้นของโลหะออกไซด์
 $[H_2]$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน
 K_{red} คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน
 p คือ อันดับของปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจน
 f คือ ฟังก์ชันซึ่งบอกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นกับความเข้มข้นของโลหะออกไซด์เพียงใด
 t คือ เวลา

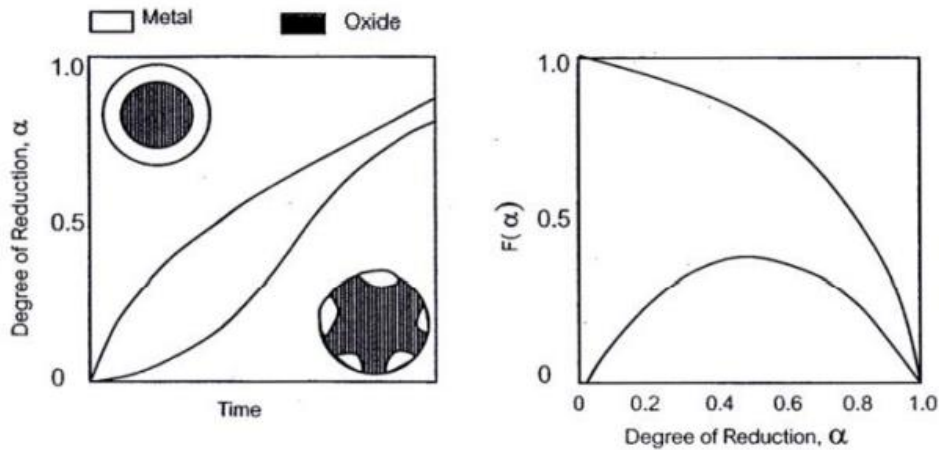
กำหนดให้ α คือ ปริมาณการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและเกิดเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนมากเกินไปจนทำให้ $p=0$ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่คงที่ ทำให้ได้ $dT = \beta dt$ และแทนค่า k_{red} ด้วยสมการของ อาร์เรเนียส (Arrhenius equation) จะได้สมการของกระบวนการรีดักชันที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนี้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{v}{\beta} e^{\frac{-E_{red}}{RT}} f(1 - \alpha) \quad (2.9)$$

เมื่อ

- α คือ สัดส่วนของวัสดุที่ถูกรีดิวซ์
 $f(1 - \alpha)$ คือ ฟังก์ชันของสัดส่วนวัสดุที่ไม่ถูกรีดิวซ์
 v คือ Pre - Experimental factor
 β คือ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ ซึ่งก็คือ dT/dt
 E_{red} คือ พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยารีดักชัน
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

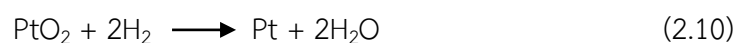
ฟังก์ชัน $f(1 - \alpha)$ ขึ้นกับแบบจำลองที่ใช้ในกระบวนการรีดักชัน ซึ่งฟังก์ชันที่ง่ายที่สุด คือ $f(1 - \alpha) = (1 - \alpha)$ หรือ $f(1 - \alpha) = f(1 - \alpha)^q$ แต่แบบที่ใกล้เคียงความเป็นจริงมี 2 แบบ คือแบบการลดลงของแกนออกไซด์ (Contracting sphere) ตามสมการ $f(1 - \alpha) = 3(1 - \alpha)^{1/3}$ หรือ (Shrinking core) และแบบการเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation and Growth) ตามสมการ $f(1 - \alpha) = (1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(-2/3)}$

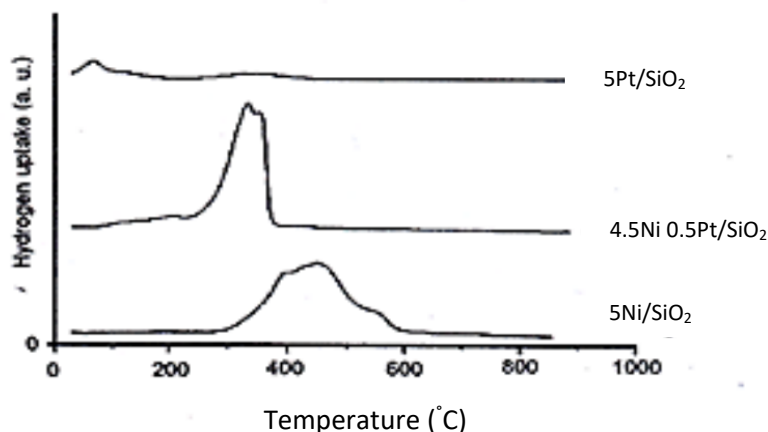


ภาพที่ 2.6 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบการลดลงของแกนออกไซด์และแบบการเกิดนิวเคลียสผลึกโดย α คือ สัดส่วนของออกไซด์ที่ไม่ถูกรีดิวซ์ [9]

ในภาพที่ 2.6 แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน 2 แบบ คือ แบบการลดลงของแกนออกไซด์ซึ่งอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจะเร็วในตอนต้น เนื่องจากผิวหน้าสามารถดูดซับ H_2 ได้ดีทำให้การรีดักชันที่ผิวหน้าเกิดได้อย่างรวดเร็ว แต่การเกิดจะลดลงเรื่อยๆ เนื่องจากผิวมีข้อจำกัดของการแพร่เข้าไปภายในของอนุภาค ดังนั้นการรีดักชันสำหรับออกไซด์ที่อยู่ลึกในอนุภาคจะเกิดได้ยาก ส่วนแบบการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้น การเกิดรีดักชันในตอนต้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับอะตอมของ H_2 ที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าจะเกิดขึ้นได้ยาก แต่เมื่อมีโลหะเกิดขึ้นแล้วโลหะที่เกิดขึ้นจะเป็นตำแหน่งกัมมันต์สำหรับให้ H_2 มาดูดซับได้ง่าย จากนั้น H_2 ที่ถูกดูดซับบนกัมมันต์เหล่านั้นจะเคลื่อนไปรีดิวซ์ออกไซด์ที่อยู่ใกล้เคียง การเกิดรีดักชันจะเกิดได้เร็วเพิ่มขึ้นจนกระทั่งผิวหน้าทั้งหมดถูกรีดิวซ์และลักษณะของอนุภาคจะกลายเป็นแบบการลดลงของแกนออกไซด์ ทำให้การรีดิวซ์จะช้าลงเนื่องจากปัญหาของการแพร่ของ H_2 ซึ่งพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยารีดักชันประมาณได้จากค่าอุณหภูมิสูงสุด (T_{max})

ตัวอย่างของปฏิกิริยารีดักชันแสดงไว้ในภาพที่ 2.7 ซึ่งแสดงปริมาณ H_2 ที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา PtO_2/SiO_2 ไปเป็น Pt/SiO_2 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ





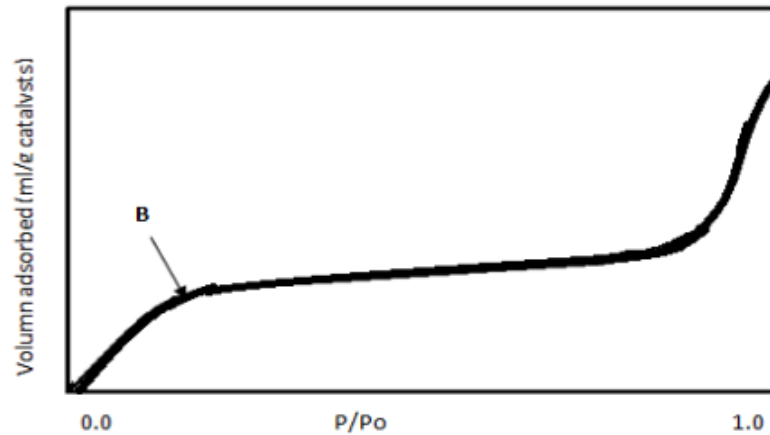
ภาพที่ 2.7 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

การรีดิวซ์ NiO/SiO_2 ไปเป็น Ni/SiO_2 ซึ่งเกิดขึ้นได้ยากกว่าต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า ปฏิกิริยา $\text{NiO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ จุดสูงสุดของการรีดิวซ์ที่กว้างของ Ni เป็นผลมาจากมีอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) หลายชนิดอยู่บนซิลิกา (SiO_2) หรือมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ทำให้การรีดิวซ์เกิดได้ช้า เนื่องจากการเคลื่อนที่ของ H_2 เข้าสู่ภายในอนุภาคออกไซด์เกิดได้ยาก นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการรีดิวซ์โลหะผสมระหว่างนิกเกิลและแพลทินัม ($\text{PtO}_x\text{NiO}_y/\text{SiO}_2$) ไปเป็น PtNi/SiO_2 ซึ่งอุณหภูมิการรีดิวซ์ของ Ni ลดลงเนื่องจากการเกิดโลหะผสมหรืออัลลอยด์ระหว่าง Ni กับ Pt โดยแพลทินัมออกไซด์ (PtO) จะถูกรีดิวซ์ก่อนที่อุณหภูมิต่ำ และทำหน้าที่เป็นพื้นที่กัมมันต์ให้ H_2 มาดูดซับ หลังจากนั้นไฮโดรเจนบนแพลทินัมสามารถเคลื่อนไปยัง NiO ที่อยู่ติดกันได้ง่าย ทำให้การรีดิวซ์ของ NiO เกิดได้ง่ายขึ้น

2.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที

(Brunauer-Emmett-Teller Method, BET)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน เป็นตัวดูดซับ โดยการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของแข็งจะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มความดันจนกระทั่งถึงจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงในตำแหน่ง B เส้นกราฟจะราบ แสดงถึงการดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุน ทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 2.8 การวัดพื้นที่ผิวโดยอาศัยหลักการดูดซับของก๊าซ [10]

สมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว คือ สมการของบีอีที

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (2.11)$$

เมื่อ

P คือ ความดันย่อย

P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่มีความดัน P

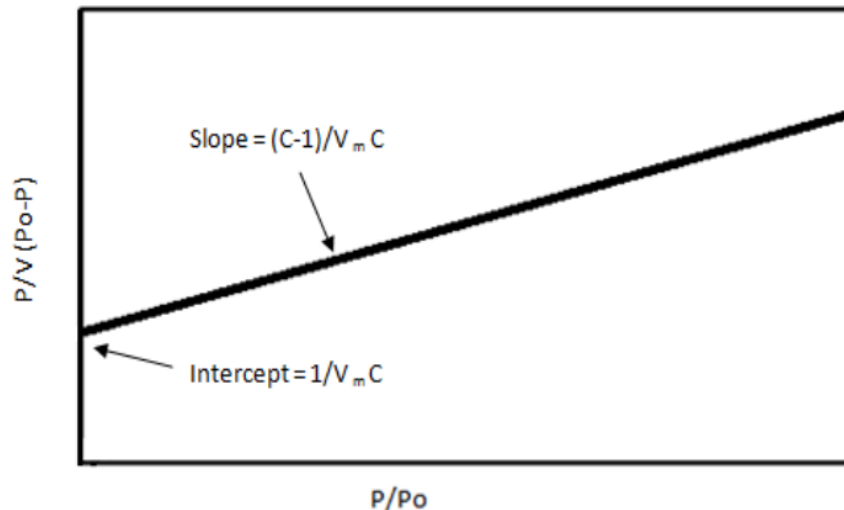
V_m คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว

C คือ ค่าคงที่ซึ่งเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์ของการควบแน่น การสันสะท้อน

และค่าความร้อนของการดูดซับในชั้นที่ 1 (E_1) รวมถึงค่าความร้อนของการดูดซับตั้งแต่ชั้นที่ 2 (E_2) ขึ้นไป ซึ่งถูกนิยามไว้ดังนี้

$$C = C_0 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (2.12)$$

จากนั้นนำข้อมูลจากการทดลองที่ค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.03 มาพล็อตกราฟตามสมการที่ (11) โดยกำหนดให้ $\frac{P}{V(P_0-P)}$ อยู่ในแนวแกนตั้ง และ $\frac{P}{P_0}$ อยู่ในแนวแกนนอน จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (S) เท่ากับ $\frac{(C-1)}{V_m C}$ และจุดตัดแกนตั้งฉาก (I) ที่ $\frac{1}{V_m C}$ ดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 การพล็อตกราฟในรูปเส้นตรงของสมการ BET ซึ่งมีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.03 เพื่อใช้คำนวณหาค่าการปกคลุมแบบชั้นเดียว (V_m)^[10]

จากกราฟสามารถคำนวณค่า V_m ได้จากค่าจุดตัดแกนตั้งฉากหลังจากนั้นคำนวณหา ค่า V_m ที่สภาวะ STP และเปลี่ยนปริมาตรของสารที่ถูกดูดซับไปเป็นจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับโดยการหาร V_m ด้วย $V=22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ และคูณด้วยค่า Avogadro's number (N_0) อย่างไรก็ตาม เพื่อที่สามารถหาค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จำเป็นต้องทราบค่าพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซที่ถูกฉายลง (Project area) ซึ่งเขียนแทนด้วย σ และมีหน่วยพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุล พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (S_g) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V} \right] \frac{\sigma}{W} \quad (2.13)$$

เมื่อ

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

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ในการหาพื้นที่ผิว

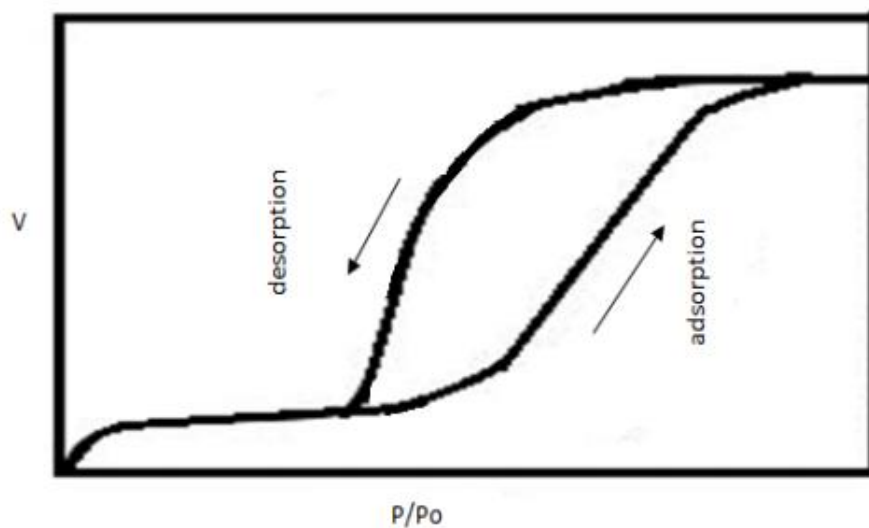
บรูโนอเนอร์ เอ็มเมตต์และเทลเลอร์ ได้เสนอว่า σ คือ พื้นที่ของโมเลกุลที่ฉายลงบนพื้นผิว ในขณะที่โมเลกุลถูกจัดเรียงใน 2 มิติ อยู่ใกล้ชิดกันมาก (Croze Two-Dimentional Packing) ค่าที่หาโดยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่าที่คำนวณได้จากการสมมติให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นรูปทรงกลม และพื้นที่ที่ฉายลงบนพื้นผิววงกลมเล็กน้อย โดยได้เสนอค่า σ ดังสมการที่ 14

$$\sigma = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{2/3} \quad (2.14)$$

เมื่อ M คือ น้ำหนักโมเลกุล (g/mol) และ ρ คือ ความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (g/cm³) โดยปกติความหนาแน่นมักจะใช้ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เมื่อแทนค่า σ ลงในสมการที่ 15 จะได้

$$S_g = 4.35 \times 10^4 \left[\frac{V_m}{W} \right] (cm^2 / g \text{ catalysts}) \quad (2.15)$$

โดยปกติสารที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที จะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาด 2-50 นาโนเมตร (Mesopore) ซึ่งมีลักษณะไอโซเทอร์มแสดงดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 ไอโซเทอร์มการดูดซับของมีโซพอร์ส^[10]

2.4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)

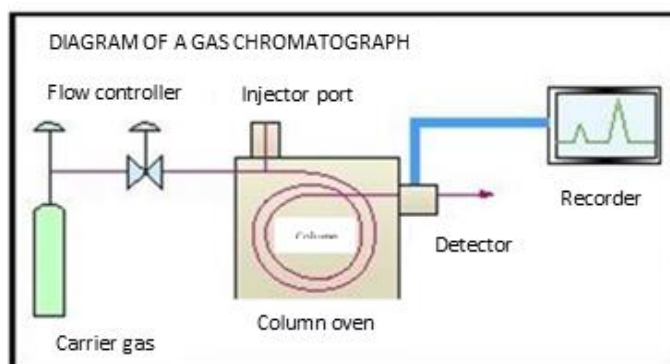
เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีเป็นเครื่องมือที่ใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีสำหรับแยกสารผสมที่มีคุณสมบัติที่สามารถเป็นก๊าซได้ โดยใช้เฟสเคลื่อนที่ที่เป็นก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารผสม เช่น ฮีเลียม จะทำหน้าที่เป็นตัวพา สารผสม ส่วนเฟสอยู่กับที่อาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ เมื่อทั้งตัวพาและสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นี้ เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตตามขั้วของสารกับโมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน สารผสมจะแยกออกจากกัน เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบก๊าซใช้ในการวิเคราะห์ทั้งคุณภาพและปริมาณในหลายด้าน เช่น ทางด้านอาหาร ยา ยาฆ่าแมลง น้ำมันหอมระเหย ทางการแพทย์ ปีโตรเลียม และทางสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่อง GC สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

1. อินเจคเตอร์ (Injector) คือ ส่วนที่สารผสมตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องมือ และระเหยกลายเป็นไอก่อนจะเข้าสู่คอลัมน์ อุณหภูมิที่เหมาะสมของอินเจคเตอร์ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอดี จะทำให้ตัวอย่างระเหยได้ แต่ต้องไม่ทำให้สารสลายตัว เช่น Split, Splitless injector และ On-column injector เป็นต้น

2. โฟเวน (Oven) คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุคอลัมน์และส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับวิธีที่ต้องการวิเคราะห์สารผสม การควบคุมอุณหภูมิของโฟเวนนั้นมี 2 แบบ คือ ไอโซเทอร์มอล (Isothermal) จะใช้อุณหภูมิเดียวตลอดการทดลอง และแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program) จะสามารถเปลี่ยนอุณหภูมิระหว่างการวิเคราะห์ มักนิยมใช้กับสารผสมที่มีช่วงจุดเดือดกว้าง ทำให้โครมาโทแกรม (Chromatogram) ที่ได้มีพีคในลักษณะชัดเจน ไม่กว้าง และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์

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



ภาพที่ 2.11 ส่วนประกอบพื้นฐานของ GC ^[11]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Akkarat และคณะ[12] ศึกษาผลกระทบของปริมาณโลหะทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของทองแดงที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียที่เหมาะสม คือ 20 เนื่องจากการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์สูง พื้นที่ผิวเฉพาะสูง ผลึกมีขนาดเล็ก และการรวมตัวกันของคอปเปอร์ออกไซด์ในระดับต่ำ ค่าการเปลี่ยนที่สมบูรณ์ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียง 100% ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดจะพิจารณาความสมดุลระหว่างองค์ประกอบของทองแดงที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก และการกระจายตัวที่สังเกตด้วยการเติบโต สันฐานวิทยา และการรวมตัวกันของโครงสร้างระดับนาโน

Jing และคณะ[13] ศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น โดยจะเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ตกตะกอนร่วม เครือบฝัง และโซลเจล เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีความว่องไวดีที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเกิดการก่อตัวของสารละลายที่เป็นของแข็ง Mn-Cu-Ce-O เป็นโครงสร้างรูพรุนที่เป็นเอกลักษณ์และการมีอยู่ของ Cu^+ และ Mn^{4+} มากขึ้นเช่นเดียวกับตำแหน่งว่างออกซิเจน โดยที่ช่วงอุณหภูมิที่ทำให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 99% อยู่ระหว่าง 110 ถึง 140 องศาเซลเซียส ลำดับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ วิธีไฮโดรเทอร์มอล > โซล-เจล > เครือบฝัง > ตกตะกอนร่วม แต่ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแย่มากที่สุด เนื่องจากการดำรงอยู่อย่างอิสระของ CuO_x และ MnO_x เป็นปฏิสัมพันธ์อย่างอ่อนร่วมกับซีเรียในตัวเร่งปฏิกิริยา

Zhiming และคณะ[14] ศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาต่อตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะซีเรียบนตัวรองรับทองแดง เพื่อตรวจสอบปฏิสัมพันธ์ระหว่างซีเรียออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นจาก 500 เป็น 900 องศาเซลเซียส การเผาอนุภาคซีเรียออกไซด์เกิดขึ้นพร้อมกับการแพร่กระจายส่วนหนึ่งของไอออน Ce^{4+} ลงในผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เมื่อเกิดการก่อตัวของสารละลายที่เป็นของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่ 700 องศาเซลเซียสให้ความว่องไวสูงสุดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

Jing และคณะ[15] ศึกษาผลของผลขององค์ประกอบแมงกานีสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรียที่มีอัตราส่วนของ Mn:Cu = 1:5 ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความว่องไวที่ดีที่สุดและอุณหภูมิการ

ทำงานที่กว้างที่สุดสำหรับค่าการเปลี่ยนที่สูง โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 99.0% ที่อุณหภูมิระหว่าง 110 และ 140 องศาเซลเซียส ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น การเติมปริมาณที่เหมาะสมของแมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียเป็นประโยชน์ต่อการก่อตัวของสารละลายที่เป็นของแข็งให้มีเสถียรภาพมากขึ้นด้วยพื้นที่ผิวที่ใหญ่ขึ้นและขนาดอนุภาคที่เล็กลง อีกทั้งคุณสมบัติรีดออกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการปรับปรุง ซึ่งช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

Xiaolin และคณะ[16] ศึกษาอุณหภูมิในการเผาที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรียที่มีอัตราส่วนโมลาร์ Mn/Cu คือ 1:5 และเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล สำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นด้วยเทคนิคต่างๆ ผลการทดลองพบว่าเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แสดงความว่องไวสูงสุดที่อุณหภูมิต่ำสุด คือ 74 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิการทำงานที่กว้างที่สุดที่ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ >99.0% อยู่ระหว่างอุณหภูมิ 110 ถึง 140 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมสามารถส่งเสริมการก่อตัวของสารละลายแข็ง Cu-Mn-Ce-O ปรับระดับความเป็นผลึกของซีเรียออกไซด์ และเพิ่มการก่อตัวของตำแหน่งออกซิเจนว่าง ช่วยเสริมการรีดิวซ์ทั้งในกลุ่มใหญ่และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และ Cu^+ จะมีปฏิสัมพันธ์ที่แข็งแรงกับซีเรีย

Ling-yun และคณะ[17] ศึกษาความว่องไวสำหรับการเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผง และทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่าสามารถเรียงลำดับความว่องไวดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะอลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรีย > ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับอลูมินา > ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะซีเรียบนตัวรองรับแลนทานัม เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวสูงบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเป็นเฟสที่กำหนดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ อีกทั้งผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มซีเรียออกไซด์ไม่เพียงแต่จะส่งเสริมการถ่ายโอนของคอปเปอร์ออกไซด์ และการก่อตัวของคอปเปอร์อลูมิเนต แต่ยังสนับสนุนการเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากการเชื่อมโยงของคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวสูงกับซีเรียออกไซด์ ในขณะที่แลนทานัมออกไซด์ ชัดขวางการถ่ายโอนของคอปเปอร์ออกไซด์และการก่อตัวของคอปเปอร์อลูมิเนต

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์

1. ขวดแก้วใส่น้ำ (glass bottle)
2. คีมคีบ (forceps)
3. คอนเดนเซอร์ดักจับไอน้ำ (water trap condenser)
4. ช้อนตักสาร (spatula)
5. ถังน้ำแข็ง (ice bucket)
6. ถุงพลาสติกซิปล็อค (plastic zip lock bag)
7. กระดาษชั่งสาร (weighting paper, Whiteman)
8. กระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ (universal indicator) ยี่ห้อ MQuant; จาก

บริษัท Merck KGaA; ประเทศเยอรมัน)

9. ท่อรูปตัวยู (u-shaped column) เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร

10. เครื่องแก้วที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ปีกเกอร์ (beaker), ขวดปรับปริมาตร (volumetric flask), ขวดดูแลน (Schott Duran bottle)

11. เทปใยแก้วความร้อน (heating tape)
12. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)
13. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar)
14. โกร่งบด (agate mortar)

3.1.2 เครื่องมือ

1. เครื่องกวนสารเคมี (magnetic stirrer) รุ่น C-MAG Hs 7 ยี่ห้อ ika ประเทศเยอรมัน

2. เครื่องควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller, MFC) รุ่น AFC 26 ผลิตโดยบริษัท AALBORG INSTRUMENT & CONTROLS, Inc. ประเทศเดนมาร์ก

3. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง (digital balance) รุ่น GF-2000 ผลิตโดยบริษัท A&D Company, Limited ประเทศอังกฤษ

4. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (analytical balance) รุ่น ME 204 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

5. เครื่องคลื่นเสียงความถี่สูง (portable ultrasonic cleaner) รุ่น NXPC ยี่ห้อ NXP-2010 ประเทศเกาหลีใต้

6. เครื่องวัดอัตราการไหล (flow meter) รุ่น ADM 1000 ผลิตโดยบริษัท Agilent ประเทศสหรัฐอเมริกา

7. เตาอบ (oven) ผลิตโดยบริษัท memmert ประเทศเยอรมัน
8. เตาเผา (furnace) ผลิตโดยบริษัท CARBOLITE ประเทศอังกฤษ
9. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ประเทศสหรัฐอเมริกา
10. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน (surface area and porosity analyzer) ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 ประเทศสหรัฐอเมริกา
11. เครื่องดูดซับทางเคมี (chemisorption analyzer) ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น Auto-Chem II 2920 ประเทศสหรัฐอเมริกา
12. เครื่องออนไลน์แก๊สโครมาโตกราฟี (online gas chromatography) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 AT ผลิตโดย Bara Scientific ประเทศญี่ปุ่น

3.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 สารเคมี

1. ซีเรียม(III)ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตเกรดวิจัย ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; MW=423.23; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท Merck KGaA; ประเทศเยอรมัน)
2. คอปเปอร์(II)ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตเกรดวิจัย ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; MW=241.6; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท QRëc™; ประเทศนิวซีแลนด์)
3. แมงกานีส(II)ไนเตรตเตตระไฮเดรตเกรดวิจัย ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; MW=251.01; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท QRëc™; ประเทศนิวซีแลนด์)
4. อะลูมิเนียม(III)ไนเตรตโนนไฮเดรตเกรดวิจัย ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; MW=375.13; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท QRëc™; ประเทศนิวซีแลนด์)
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์เกรดวิจัย (NaOH; MW=40; ความบริสุทธิ์ร้อยละ จากบริษัท Merck)
6. น้ำปราศจากไอออน (de-ionized water)

3.2.2 แก๊ส

1. แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO; จากบริษัท Thai Industrial Gas Public; ประเทศไทย)
2. แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (H_2 ; ร้อยละ 99.999 โดยปริมาตร; จากบริษัท Thai Industrial Gas Public; ประเทศไทย)
3. แก๊สออกซิเจนในฮีเลียม ร้อยละ 5 โดยปริมาตร (O_2/He ; จากบริษัท BOC Scientific; ประเทศไทย)
4. แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง ร้อยละ 99.9992 โดยปริมาตร (He; จากบริษัท Bangkok Industrial Gas; ประเทศไทย)
5. แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง ร้อยละ 99.9996 โดยปริมาตร (He; จากบริษัท Thai Industrial Gas Public; ประเทศไทย)

3.3 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 เตรียมตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

1. ชั่ง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (s) ปริมาณ 3 กรัม ผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ ปริมาตร 200 มิลลิลิตร จากนั้นนำของผสมไปกวนในเครื่องกวนสารที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ทำการเอจจิง (aging) โดยนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 25 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 25 ชั่วโมง นำมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้เย็นตัวลง จากนั้นจะล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 6 รอบ จนกระทั่งของผสมมี pH เป็นกลาง
4. อบแห้งตะกอนด้วยเครื่องอบที่ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดแล้วนำตะกอนไปเข้าเตาเผาภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะได้ตัวรองรับซีเรีย

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝางแบบเปียก

1. ชั่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (s) ตามปริมาณที่คำนวณเมื่อใช้ร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องจนได้สารละลายใสสีฟ้า
2. ชั่งตัวรองรับซีเรียปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1)
3. นำของผสมไปเข้าเครื่องคลื่นเสียงความถี่สูง เป็นเวลา 30 นาที
4. นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่สภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
5. บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปเผาภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย

3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะแมงกานีส หรืออลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝางแบบเปียก

1. ชั่ง $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (s)) ตามปริมาณที่คำนวณเมื่อใช้ร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนักและ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (s) ปริมาณที่คำนวณได้เมื่อใช้ร้อยละโดยน้ำหนักที่ให้ความว่องไว (activity) ดีที่สุด นำมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องจนได้สารละลายใสสีฟ้า
2. ชั่งตัวรองรับซีเรียปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1)
3. นำของผสมไปเข้าเครื่องคลื่นเสียงความถี่สูง เป็นเวลา 30 นาที
4. นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่สภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
5. บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปเผาภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศที่

อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะอลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรีย

6. เปลี่ยนจาก $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (s) เป็น $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (s) ทำซ้ำข้อ 1) - 5) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนโลหะแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรีย

3.4 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.1 กรัม บรรจุลงในหลอดแก้วรูปตัวยู (u-shaped tube) ที่รองด้วยใยควอตซ์ประมาณ 0.5 เซนติเมตร จากนั้นประกอบเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (reactor)
2. ป้อนแก๊สฮีเลียม (He) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นปล่อยให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นตัวลงที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
3. ป้อนแก๊สตั้งต้นที่มีความเข้มข้นของแก๊สขาเข้า เท่ากับ 1%แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1%แก๊สออกซิเจน 50%แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สฮีเลียม
4. ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 60 80 100 120 140 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ

3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

1. กำหนดสภาวะในการวิเคราะห์ไว้ให้มีความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด Cu K α (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมการเลี้ยวเบน (2Theta) ในช่วง 5 ถึง 80 องศา
2. นำตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์บรรจุลงในช่องใส่สารตัวอย่าง (sample holder) จากนั้นปาดผิวหน้าของสารตัวอย่างให้เรียบด้วยกระดาษทรายละเอียด กดลงบนภาตใส่ตัวอย่างแล้วนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง
3. เปรียบเทียบข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของสารประกอบจาก The Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDs data)

3.5.2 เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen physisorption)

1. ชั่งสารตัวอย่าง 0.06 กรัมบรรจุในหลอดตัวอย่าง จากนั้นประกอบเข้าเครื่อง
2. เพิ่มความร้อนไปที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะสุญญากาศ เป็นเวลา 60 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที
3. ทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส

3.5.3 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบรีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR)

1. ชั่งตัวอย่างน้ำหนัก 0.06 กรัม บรรจุลงในหลอดควอตซ์รูปตัวยูที่รองด้วยใยควอตซ์ จากนั้นจึงประกอบหลอดเข้าไปในเตาเผา
2. ให้ความร้อนเตาเผาประเภทฝาหอยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงเหลือ 50 องศาเซลเซียส
3. ทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนในอาร์กอนด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
4. เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดและระบบคงที่จึงเริ่มทำการวิเคราะห์ตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียส เพิ่มอุณหภูมิให้แก่ตัวอย่างไปจนถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และถูกพาเข้าสู่ดีเทคเตอร์ด้วยแก๊สอาร์กอน

3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

3.6.1 ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย

ทำการเปรียบเทียบผลขององค์ประกอบของทองแดงที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย 10 20 30 และ 40 สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal)

3.6.2 ปริมาณโลหะแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย

ทำการเปรียบเทียบผลขององค์ประกอบแมงกานีสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย 1 5 และ 10 สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation)

3.6.3 ปริมาณโลหะอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย

ทำการเปรียบเทียบผลขององค์ประกอบอลูมิเนียมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย 1 5 และ 10 สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation)

3.6.4 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษา

ทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ ตั้งแต่ 40 องศาเซลเซียส ถึง 200 องศาเซลเซียส

บทที่ 4

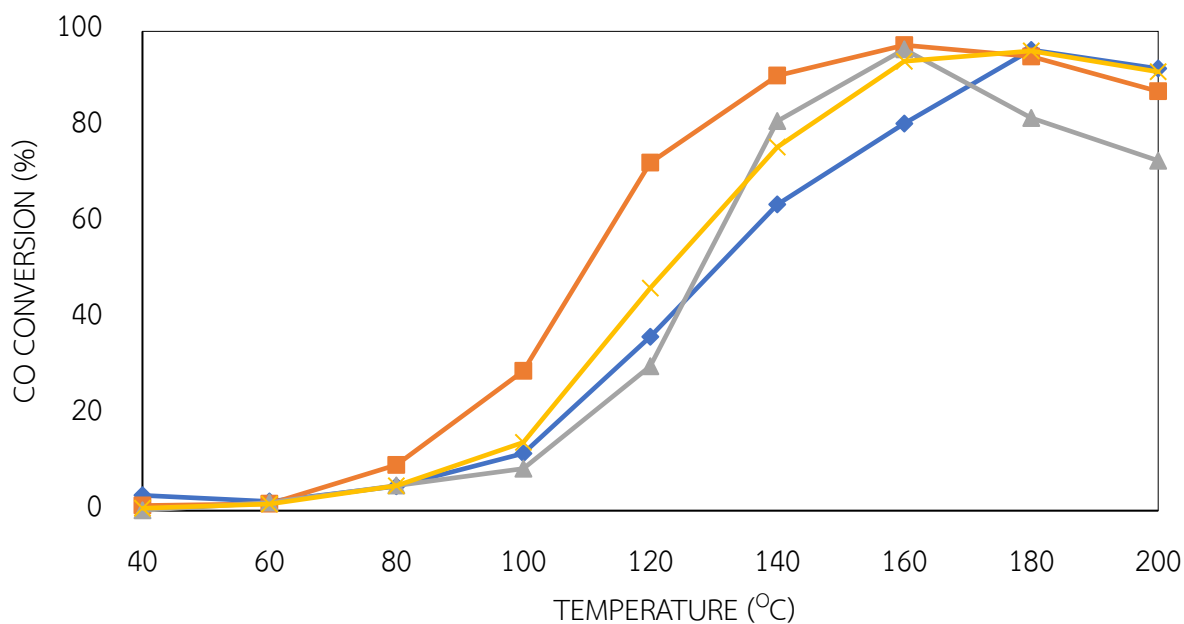
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับซีเรียได้นำมาทดสอบความว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และวิเคราะห์คุณลักษณะซึ่งตัวรองรับซีเรียจะถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับซีเรียจะถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก โดยงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเปรียบเทียบผลขององค์ประกอบทองแดงที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย ผลขององค์ประกอบแมงกานีสและอลูมิเนียมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย การวิเคราะห์เชิงสถิติเพื่อศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน โดยหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

การทดสอบความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยากระทำที่ช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ อัตราการไหลของแก๊สเข้า 100 มิลลิลิตรต่อนาที องค์ประกอบของแก๊สเข้า คือ แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม โดยความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรายงานในเทอมของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน

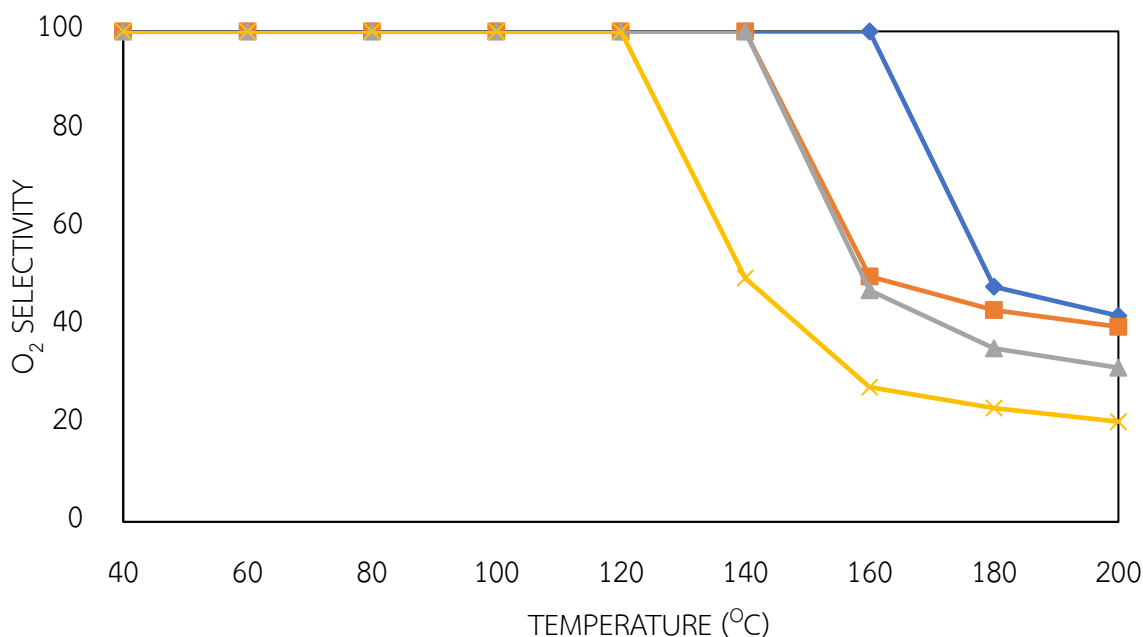
4.1 ปริมาณของโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณของโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยล็อกศึกษาโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างคือ ร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการทดสอบความว่องไวปฏิกิริยาแสดงดังรูป 4.1.1 และ 4.1.2



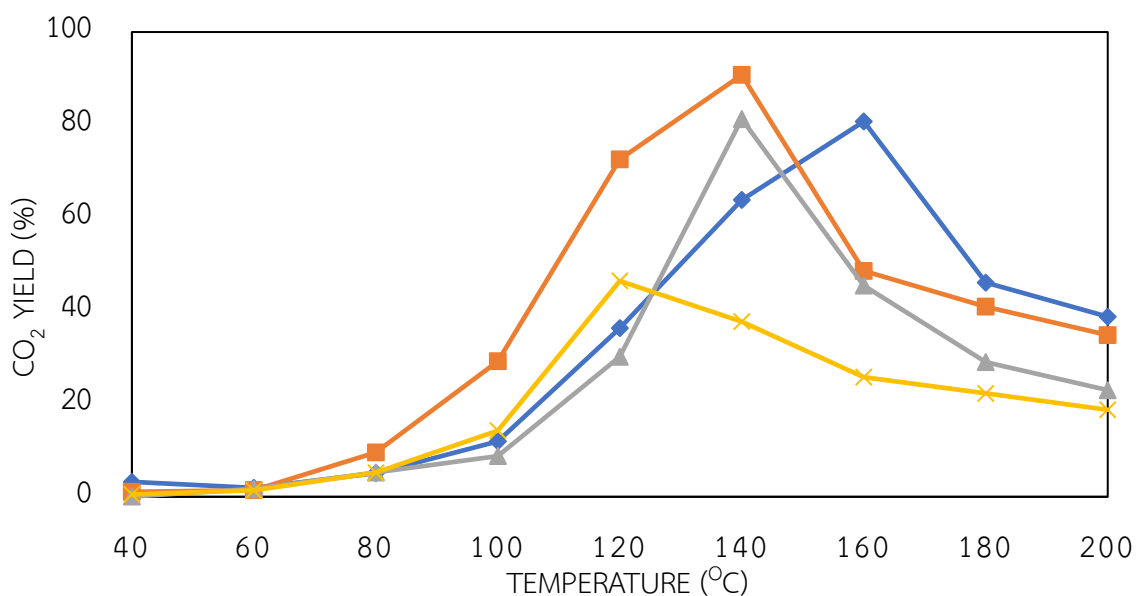
ภาพที่ 4.1.1 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (X) 10%CuO/CeO₂ (■) 20%CuO/CeO₂ (◆) 30%CuO/CeO₂ และ (▲) 40%CuO/CeO₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียสสององค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

จากภาพที่ 4.1.1 พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 เท่ากับ ร้อยละ 97 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิต่อไป จะทำให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง



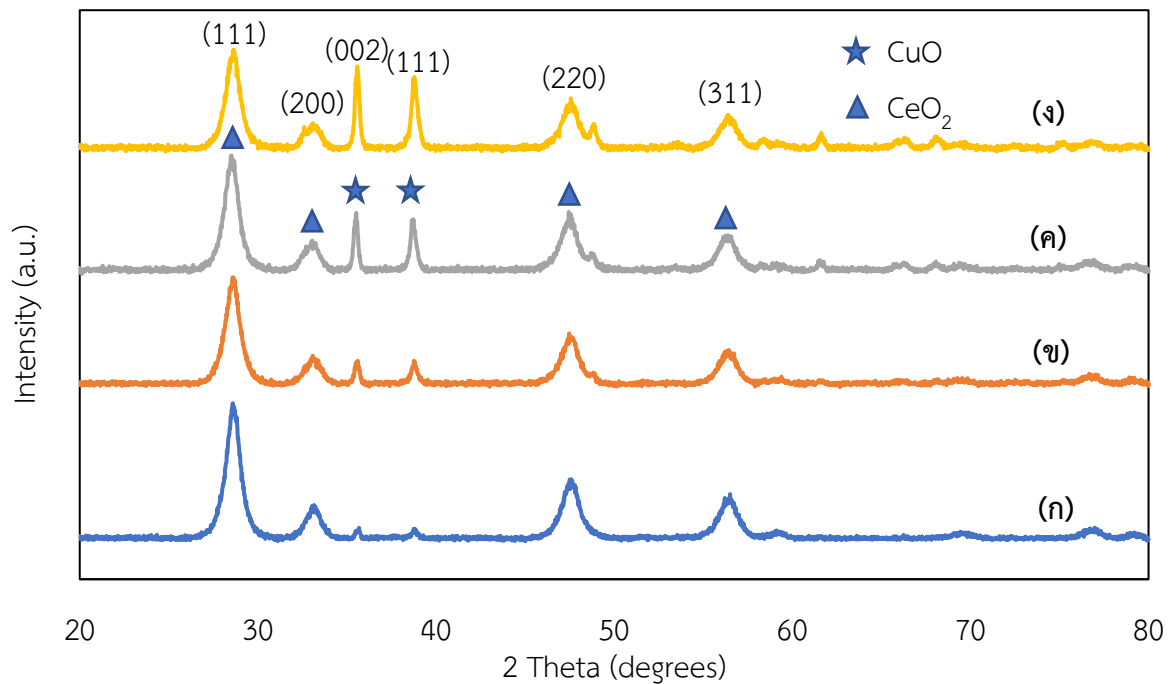
ภาพที่ 4.1.2 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจน (%O₂ selectivity) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (X) 10%CuO/CeO₂ (■) 20%CuO/CeO₂ (◆) 30%CuO/CeO₂ และ (▲) 40%CuO/CeO₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน ดังภาพที่ 4.1.2 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนสูงสุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยจะคงค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 100 จนกระทั่งอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนลดลงอย่างฉับพลันที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 48 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนน้อยที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก โดยค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 100 จนกระทั่งอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนลดลงอย่างฉับพลัน ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน เท่ากับร้อยละ 47 เนื่องจากเมื่อปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้มีปริมาณโลหะทองแดงอยู่บนซีเรียเพิ่มมากขึ้นจะทำให้โลหะทองแดงซึ่งเสมือนเป็นตำแหน่งก้ำกัมนต์ทำปฏิกิริยาข้างเคียง หรือไปเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สไฮโดรเจน ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) จึงทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนลดลง



ภาพที่ 4.1.3 ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Yield) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (X) 10%CuO/CeO₂ (■) 20%CuO/CeO₂ (◆) 30%CuO/CeO₂ และ (▲) 40%CuO/CeO₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

เมื่อพิจารณาค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังภาพที่ 4.1.3 จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ให้ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 10 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ให้ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับร้อยละ 91 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดีที่สุด



ภาพที่ 4.1.4 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 10%CuO/CeO₂ (ข) 20%CuO/CeO₂ (ค) 30%CuO/CeO₂ และ (ง) 40%CuO/CeO₂

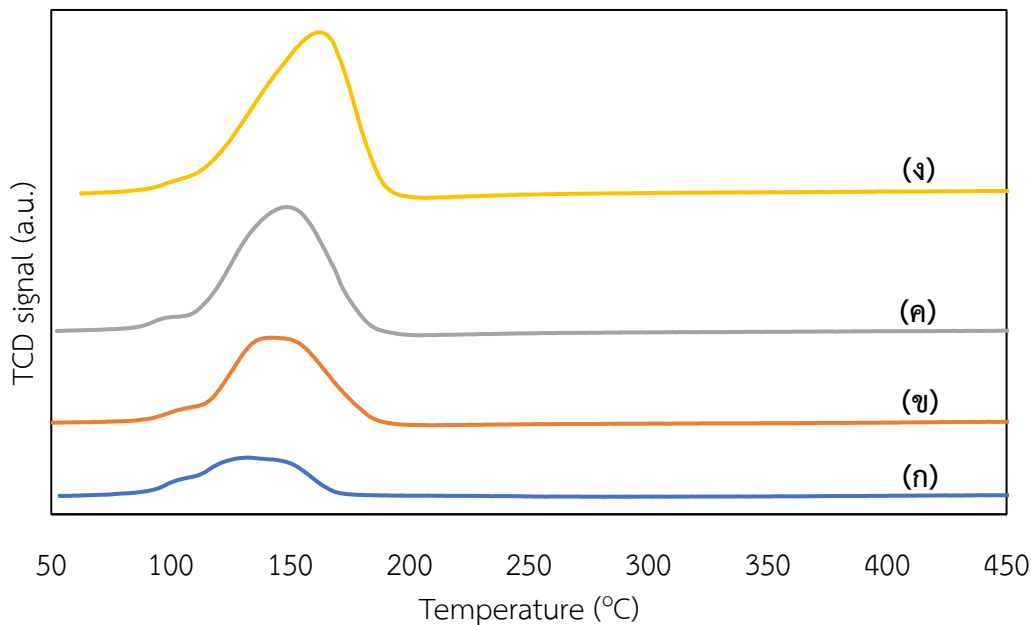
เมื่อพิจารณาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังภาพที่ 4.1.4 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 10 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ปรากฏพีคที่เด่นชัดของซีเรียที่ตำแหน่ง 2theta เท่ากับ 28.6 33.1 47.5 และ 56.4 ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงซีเรียระนาบ (111) (200) (220) และ(311) ตามลำดับ ซึ่งพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 10 จะปรากฏพีคของซีเรียออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2theta เท่ากับ 28.6 องศาได้ชัดที่สุดเนื่องจากมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักซีเรียมสูงที่สุดและพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณทองแดงร้อยละ 40 จะปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2theta เท่ากับ 35.5 และ 39.1 องศา ได้ชัดที่สุดเนื่องจากโหนดทองแดงสูงที่สุด

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกซีเรียและคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักทองแดงแตกต่าง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ย* (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ย* (นาโนเมตร)
10%CuO/CeO ₂	8.38	35.52
20%CuO/CeO ₂	8.26	30.99
30%CuO/CeO ₂	8.63	33.52
40%CuO/CeO ₂	8.72	31.78

*คำนวณขนาดผลึกที่ซีเรียระนาบ (111) และคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (002) จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยใช้สมการ Scherrer

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก มีขนาดใกล้เคียงกัน คือ ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ย เท่ากับ 8.38 8.26 8.63 และ 8.72 นาโนเมตร ตามลำดับ และขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 20 มีขนาดเล็กที่สุด เท่ากับ 30.99 นาโนเมตร



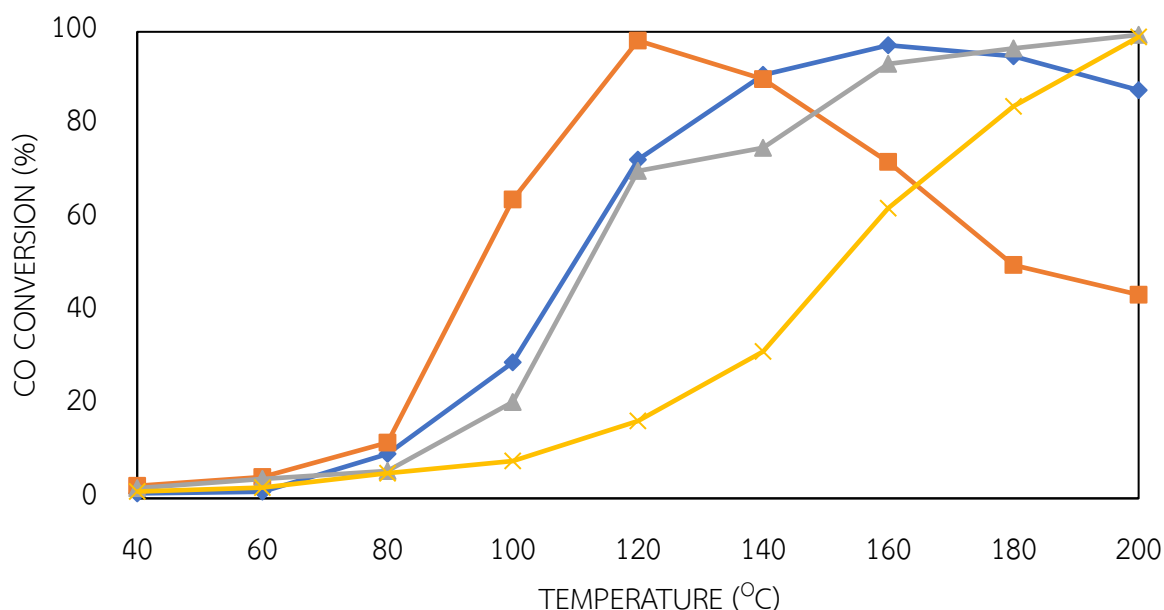
ภาพที่ 4.1.5 กราฟการรีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 10%CuO/CeO₂ (ข) 20%CuO/CeO₂ (ค) 30%CuO/CeO₂ และ (ง) 40%CuO/CeO₂

จากผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนัก ดังภาพที่ 4.1.5 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ตัว มีตำแหน่งยอดพีค 3 ยอด ได้แก่ พีคที่อุณหภูมิต่ำแสดงถึงพีค α (แอลฟา) เป็นการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ทำพันธะแข็งแรงกับซีเรีย ออกไซด์และเป็นพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวสูงที่อุณหภูมิ 112.22 108.17 115.55 และ 118.00 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนพีคที่อุณหภูมิปานกลางแสดงถึงพีค β (เบต้า) ซึ่งเป็นการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ในโครงร่างผลึกของซีเรียที่อุณหภูมิ 129.07 132.67 135.17 และ 147.75 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และได้แก่ พีคที่อุณหภูมิสูงแสดงถึงพีค γ (แกมมา) ซึ่งเป็นการรีดักชันของกลุ่มคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่อุณหภูมิ 148.49 152.57 156.16 และ 167.48 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละพีค แสดงถึง ปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ทำพันธะกับพื้นผิวซีเรียในรูปแบบต่างๆ ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่มีปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยามาก จะมีพีคสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย จึงแสดงถึงการไหลทองแดงบนตัวรองรับซีเรียมากขึ้น จะทำให้มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน ดังภาพที่ 4.1.2 กล่าวคือ เมื่อมีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากเกินพอ จึงทำให้คอปเปอร์ออกไซด์บางส่วนไปทำปฏิกิริยาข้างเคียง หรือไปเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สไฮโดรเจน ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) จึงทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนลดลง

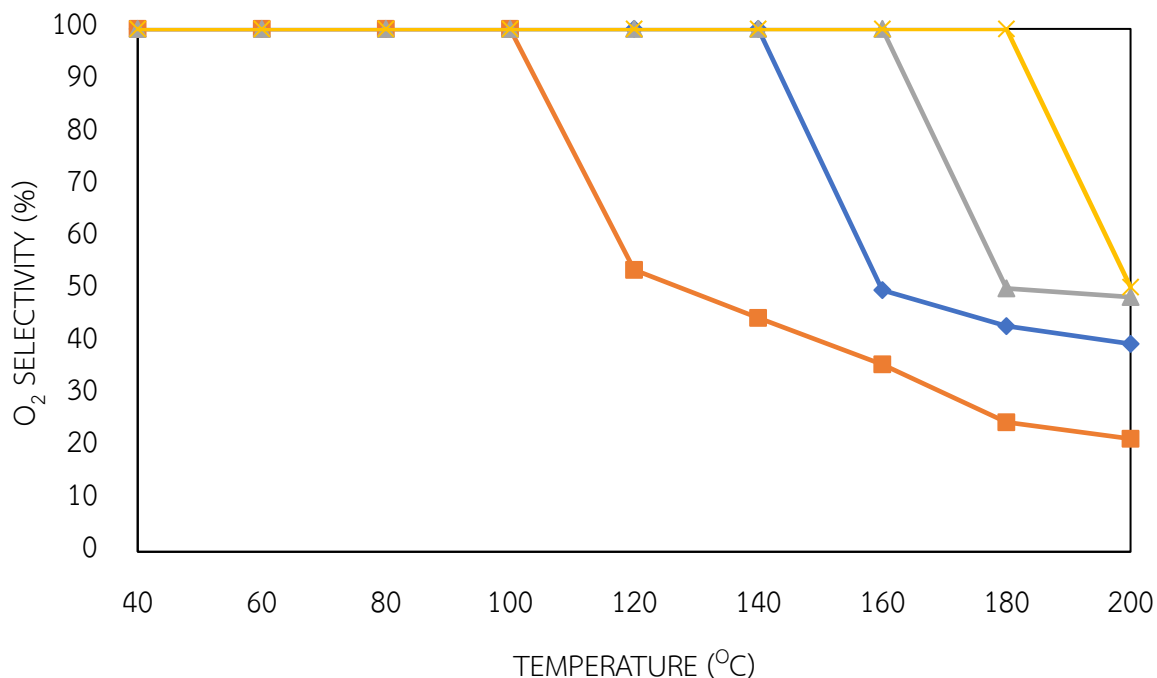
4.2 ปริมาณตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย

ปริมาณของตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยเลือกศึกษาปริมาณของตัวสนับสนุนแมงกานีสที่มีปริมาณแตกต่างกัน คือ ร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการทดสอบความว่องไวปฏิกิริยาแสดงดังรูป 4.2.1 และ 4.2.2



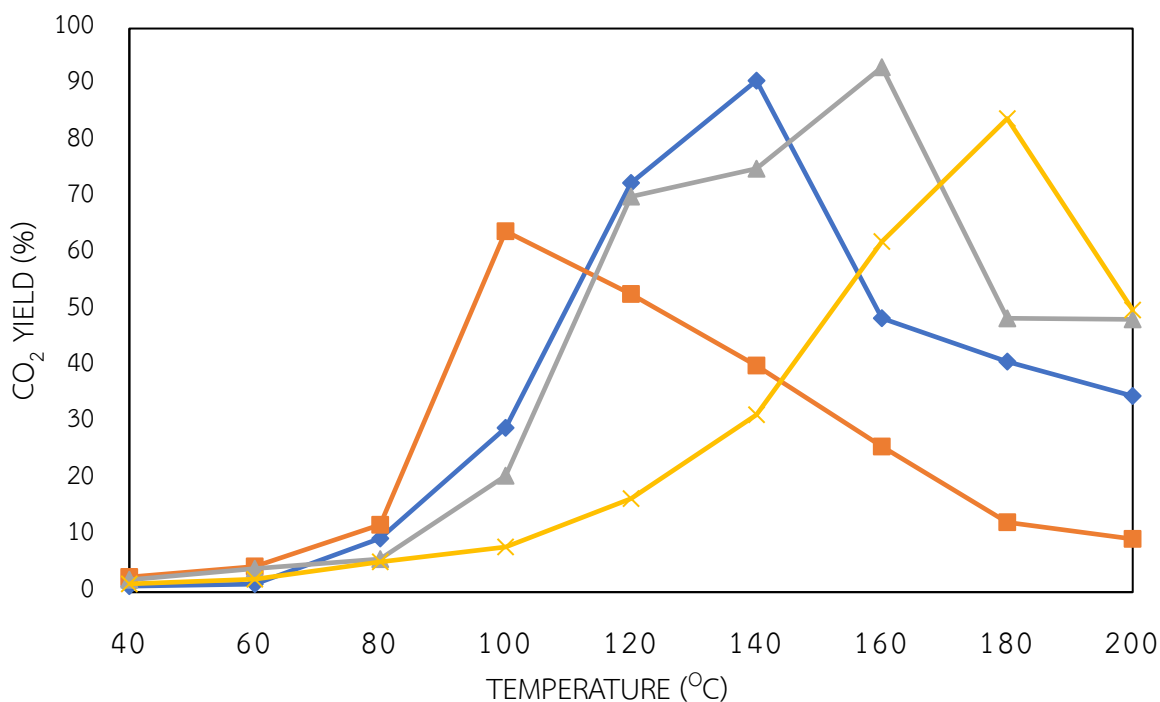
ภาพที่ 4.2.1 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (■) 20%CuO/CeO₂/1%Mn (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Mn และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Mn เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

จากภาพที่ 4.2.1 พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสที่มีปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสที่มีปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 เท่ากับ ร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิต่อไป จะทำให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง



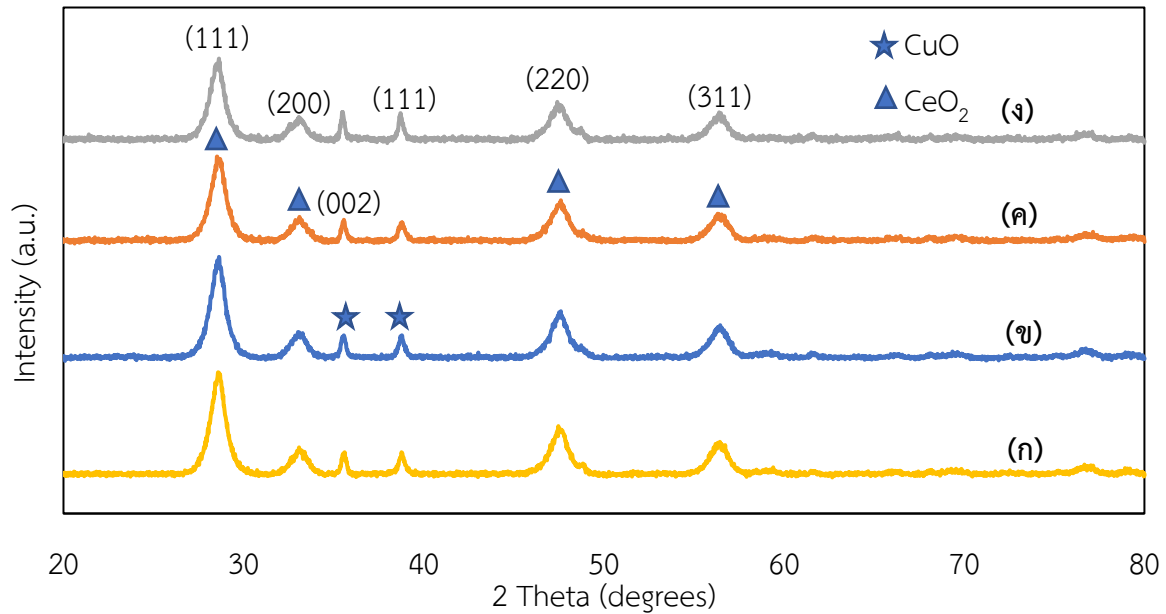
ภาพที่ 4.2.2 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจน (%O₂ selectivity) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (■)20%CuO/CeO₂/1%Mn (▲) 20%CuO/CeO₂/ 5 % Mn และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Mn เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน ดังภาพที่ 4.2.2 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนสูงสุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ที่ปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยจะคงค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 100 จนกระทั่งอุณหภูมิเพิ่มไปถึง 120 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนเท่ากับ ร้อยละ 54 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนน้อยสุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ที่ปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 50.38 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.2.3 ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ yield) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (■) 20%CuO/CeO₂/1%Mn (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Mn และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Mn เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

เมื่อพิจารณาค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากภาพที่ 4.2.3 จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ที่ปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ให้ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสไดออกไซด์ที่ปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 1 และ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสไดออกไซด์ที่ปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ให้ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับร้อยละ 93.14 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสไดออกไซด์ที่ปริมาณแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีความหวังในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดีที่สุดในที่สุด



ภาพที่ 4.2.4 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 20%CuO/CeO₂/0%Mn (ข) 20%CuO/CeO₂/1%Mn (ค) 20%CuO/CeO₂/5%Mn และ (ง) 20%CuO/CeO₂/10%Mn

เมื่อพิจารณาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสไดออกไซด์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังภาพที่ 4.2.4 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสไดออกไซด์ที่ปริมาณแมงกานีสร้อยละ 1 5 และ 10 ปรากฏพีคที่เด่นชัดของซีเรียที่ตำแหน่ง 2theta เท่ากับ 28.6 และ 47.5 ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงซีเรียระนาบ (111) และ (220) อีกทั้งยังแสดงพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 35.5 และ 38.8 ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111) และ (220) ตามลำดับ แต่ไม่พบพีคของแมงกานีส แสดงถึงการกระจายตัวได้ดีของแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาและส่วนหนึ่งเข้าสู่โครงร่างออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียออกไซด์ ซึ่งก่อให้เกิดสารละลายที่เป็นของแข็ง

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกซีเรียและคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักแมงกานีสแตกต่างกัน

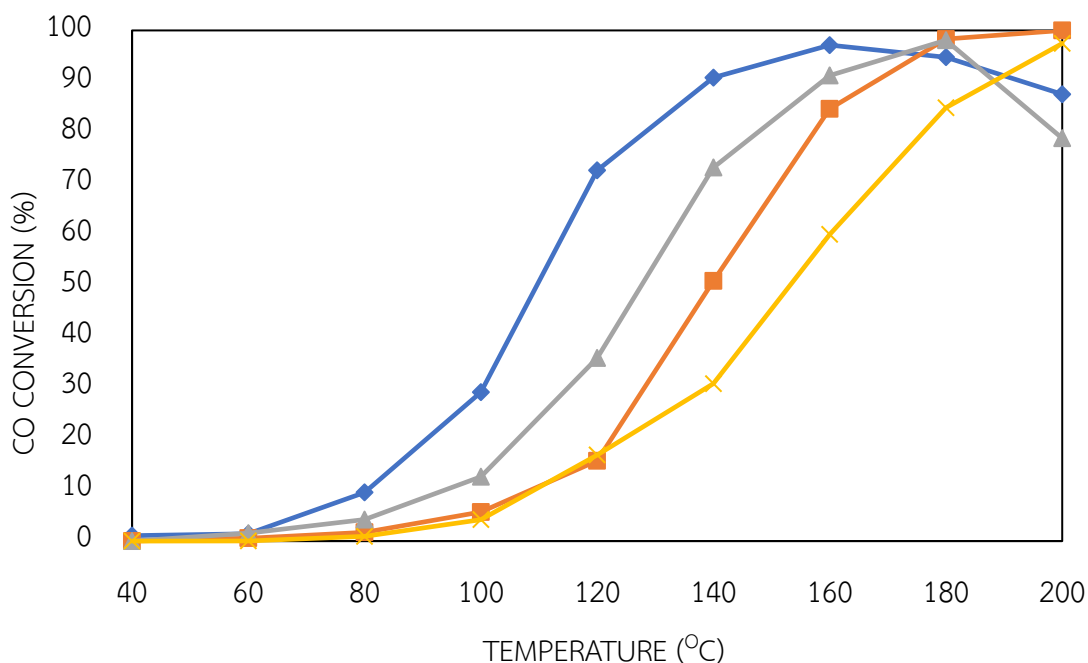
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ย* (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ย* (นาโนเมตร)
20%CuO/CeO ₂ /0%Mn	8.26	30.99
20%CuO/CeO ₂ /1%Mn	8.24	29.49
20%CuO/CeO ₂ /5%Mn	8.16	33.11
20%CuO/CeO ₂ /10%Mn	8.40	36.51

*คำนวณขนาดผลึกที่ซีเรียระนาบ (111) และคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (002) จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยใช้สมการ Scherrer

จากตารางที่ 4.2 พบว่า ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักแมงกานีสแตกต่างกันมีขนาดใกล้เคียงกัน กล่าวคือ ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ย เท่ากับ 8.27 8.24 8.16 และ 8.40 นาโนเมตร ตามลำดับ และขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรียมีขนาดผลึกเล็กลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณแมงกานีสทำให้ขนาดผลึกแนวโน้มที่ใหญ่ขึ้น กล่าวคือ เมื่อมีการโหลดแมงกานีสที่มากเกินไปพออาจจะมีผลต่อการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และนำไปสู่การรวมตัวกันของคอปเปอร์ออกไซด์

4.3 ปริมาณตัวสนับสนุนอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย

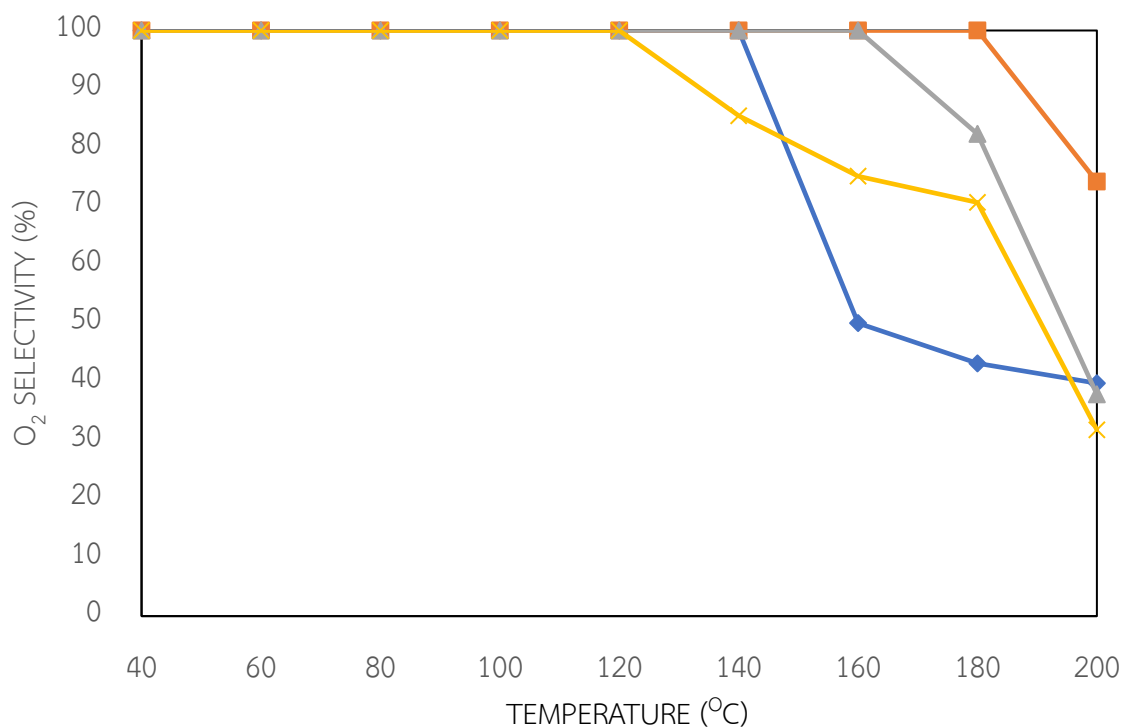
ปริมาณของตัวสนับสนุนอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยเลือกศึกษาปริมาณของตัวสนับสนุนอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณแตกต่างกัน คือ ร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการทดสอบความว่องไวปฏิกิริยาแสดงดังรูป 4.3.1 และ 4.3.2



ภาพที่ 4.3.1 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Al (■) 20%CuO/CeO₂/1%Al (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Al เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

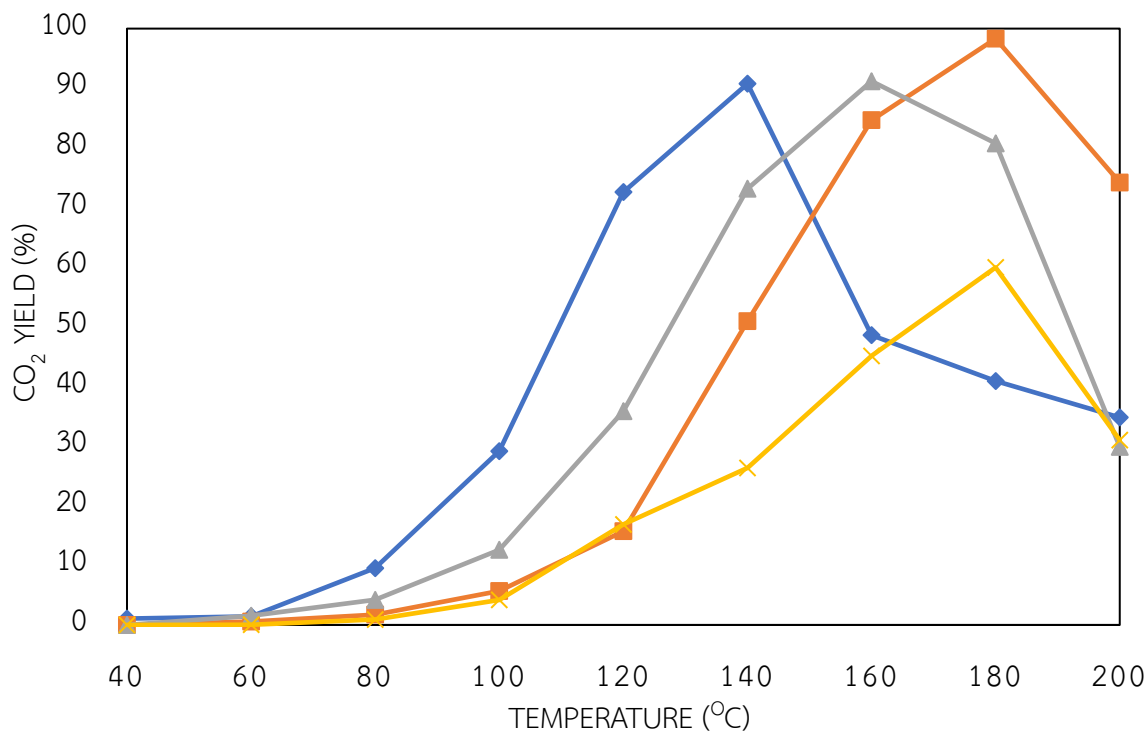
จากภาพที่ 4.3.1 พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนัก มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมที่มีปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมที่มีปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เท่ากับร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จะทำให้ค่าการเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดง

บนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เท่ากับ 100 ส่วนค่าการเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ลดลงเท่ากับร้อยละ 80



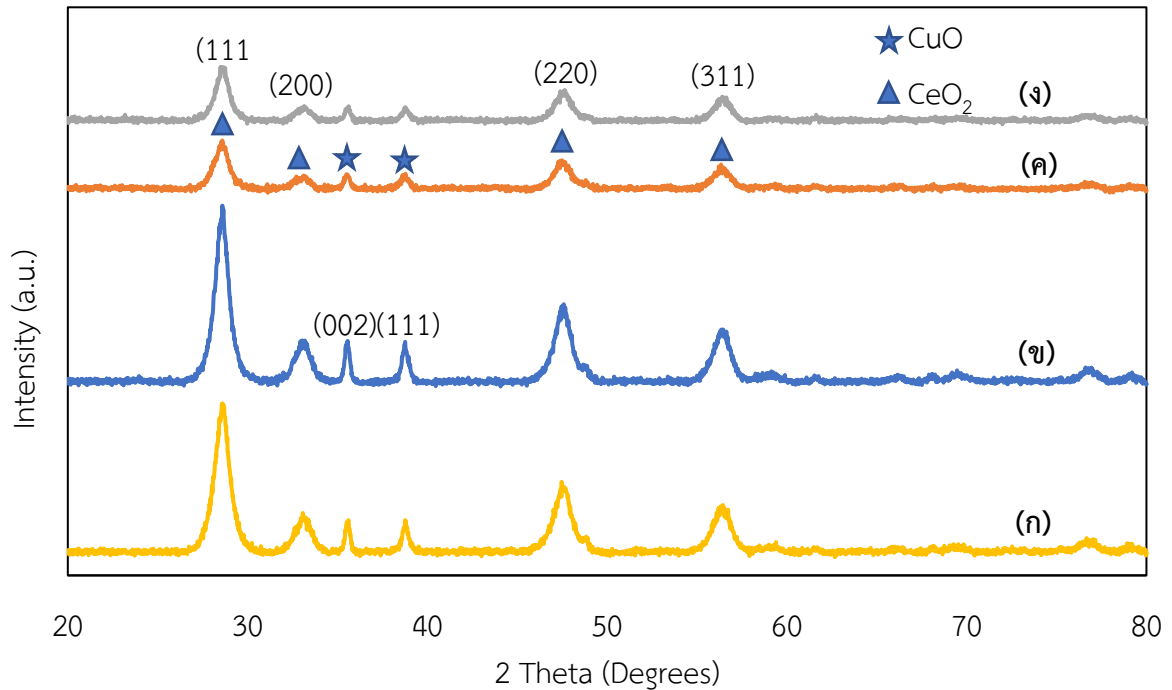
ภาพที่ 4.3.2 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจน (%O₂ selectivity) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Al (■) 20%CuO/CeO₂/1%Al (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Al เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

จากภาพที่ 4.3.2 เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนสูงสุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยจะคงค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 100 จนกระทั่งอุณหภูมิเพิ่มไปถึง 180 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนเท่ากับ ร้อยละ 82.34 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนน้อยสุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนร้อยละ 70.64 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.3.3 ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ yeild) บนตัวเร่งปฏิกิริยา (◆) 20%CuO/CeO₂/0%Al (■) 20%CuO/CeO₂/1%Al (▲) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ (X) 20%CuO/CeO₂/10%Al เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 50 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

เมื่อพิจารณาค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากภาพที่ 4.3.3 จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ให้ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 1 และ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ให้ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับร้อยละ 98.31 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดีที่สุด



ภาพที่ 4.3.4 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 20%CuO/CeO₂/0%Al (ข) 20%CuO/CeO₂/1%Al (ค) 20%CuO/CeO₂/5%Al และ (ง) 20%CuO/CeO₂/10%Al

เมื่อพิจารณาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมออกไซด์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังภาพที่ 4.3.4 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมร้อยละปรากฏได้เด่นชัดกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณอลูมิเนียมร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก โดยจะปรากฏพีคของซีเรียที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 28.6 และ 47.5 ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงซีเรียระนาบ (111) และ (220) อีกทั้งยังแสดงพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2theta เท่ากับ 35.5 และ 38.8 ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111) และ (220) ตามลำดับ แต่ไม่พบพีคของอลูมิเนียมแสดงถึงการกระจายตัวได้ดีของอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนหนึ่งเข้าสู่โครงร่างออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียออกไซด์ ซึ่งก่อให้เกิดสารละลายที่เป็นของแข็ง

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกซีเรียและคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักอลูมิเนียมแตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ย* (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ย* (นาโนเมตร)
20%CuO/CeO ₂ /0%Al	8.26	30.99
20%CuO/CeO ₂ /1%Al	8.88	29.41
20%CuO/CeO ₂ /5%Al	8.57	25.82
20%CuO/CeO ₂ /10%Al	9.34	27.20

*คำนวณขนาดผลึกที่ซีเรียระนาบ (111) และคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (002) จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยใช้สมการ Scherrer

จากตารางที่ 4.3 พบว่า ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักอลูมิเนียม 1 และ 5 มีขนาดใกล้เคียงกัน กล่าวคือขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ย เท่ากับ 8.88 และ 8.57 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักอลูมิเนียม 10 ขนาดผลึกซีเรียเฉลี่ยใหญ่ที่สุด เท่ากับ 9.34 นาโนเมตร อาจเป็นผลมาจากการเพิ่มอลูมิเนียมที่ตกผลึกไม่ดี และขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรียมีแนวโน้มขนาดผลึกเล็กลง เนื่องจากเมื่อมีการไหลต่ออูเนียมที่มากเกินไปอาจมีผลต่อการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์และนำไปสู่การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์บนพื้นผิวซีเรีย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน เตรียมตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก โดยศึกษาปริมาณขององค์ประกอบทองแดงที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรีย 10 20 30 และ 40 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักทองแดง 20 ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับร้อยละ 97 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีขนาดผลึกซีเรียที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กที่สุด จึงทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักทองแดง 10 30 และ 40 ในทางกลับกันการเพิ่มปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ จะให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนลดลง เนื่องจากปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ที่มากขึ้นทำให้มีคอปเปอร์ออกไซด์มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนมีค่าต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับพื้นที่ใต้กราฟการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันที่มากขึ้นจากเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบรีดักชัน

การศึกษาปริมาณโลหะแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่มีปริมาณต่างๆ คือ ร้อยละ 1 5 และ 10 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสบนตัวรองรับซีเรียที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักแมงกานีส 1 ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับร้อยละ 98 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีขนาดผลึกซีเรียที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กที่สุด จึงทำให้การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียดีกว่าโดยแนวโน้มเมื่อเพิ่มปริมาณตัวสนับสนุนแมงกานีสส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงร้อยละ 100 แต่ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงถึงการกระจายตัวได้ดีของแมงกานีสบนตัวเร่งปฏิกิริยาและส่วนหนึ่งเข้าสู่โครงร่างออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียออกไซด์ซึ่งก่อให้เกิดสารละลายที่เป็นของแข็ง เช่นเดียวกลับค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนที่สูงขึ้น

การศึกษาปริมาณโลหะอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่มีปริมาณต่างๆ คือ ร้อยละ 1 5 และ 10 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงร่วมกับตัวสนับสนุนอลูมิเนียมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักอลูมิเนียม 1 ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีขนาดผลึกของซีเรียใหญ่ แต่ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เล็กจึงส่งผลให้มี

การกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียดีกว่า โดยเมื่อเพิ่มปริมาณตัวสนับสนุนอลูมิเนียมส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนลดลง และยังแสดงถึงการลดลงของพีคซีเรียและคอปเปอร์ออกไซด์ในผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แต่ไม่พบพีคของอลูมิเนียม กล่าวคือมีการกระจายตัวที่ดีของอลูมิเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนหนึ่งเข้าสู่โครงร่างออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรีย ออกไซด์ซึ่งก่อให้เกิดสารละลายที่เป็นของแข็งเช่นเดียวกับการเพิ่มตัวสนับสนุนแมงกานีส

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าปัจจัยต่างๆ ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพและผลึกขนาดเล็กเป็นสิ่งที่จำเป็นสำหรับการเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่งการเพิ่มตัวสนับสนุนอย่างแมงกานีสและอลูมิเนียมซึ่งในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มตัวสนับสนุนจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยยังให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ที่ใกล้เคียงร้อยละ 100 ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนได้มากเช่นกันเป็นผลให้ค่าผลิตผลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอีกด้วย แต่ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย ดังนั้นเพื่อที่จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ศึกษานี้เหมาะกับการใช้งานในกระบวนการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นมากยิ่งขึ้นจะต้องทำการศึกษาโดยการใช้ตัวสนับสนุนอลูมิเนียมและแมงกานีสร่วมกันในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] ศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศ และการสื่อสาร. (2562). การปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) จากการใช้พลังงาน 6 เดือนแรกปี 2562 [Online]. Available at: [http://www.eppo.go.th/index.php/th/energy-information/situation-co2/half-year?orders\[publishUp\]=publishUp&issearch=1](http://www.eppo.go.th/index.php/th/energy-information/situation-co2/half-year?orders[publishUp]=publishUp&issearch=1)
- [2] C. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton. Selective Oxidation of CO in Hydrogen under Fuel Cell Operating Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148:10
- [3] F.B. Derekeya, C. Kutar, C. G. Selective CO oxidation over ceria supported CuO catalysts. *Material Chemistry and Physics*. 2009;115:496-501
- [4] สำนักวิชาการ สำนักงานเลขาธิการสภาผู้แทนราษฎร. (2559). เชื้อเพลิงไฮโดรเจน แหล่งพลังงานทางเลือกเพื่อลดโลกร้อน, [Online]. Available at: https://library2.parliament.go.th/ejournal/content_af/2559/jun2559-6.pdf
- [5] Wikipedia, PROX [online]. Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/PROX#cite_note-Liu-1
- [6] สำนักวิจัยค้นคว้าพลังงาน. (2563). คู่มือความรู้ด้านพลังงานไฮโดรเจน [online] Available at: www2.dede.go.th/kmmf/download/นวัตกรรม/สวค/คู่มือพลังงานไฮโดรเจน.pdf
- [7] มหาวิทยาลัยมหิดล. ตัวเร่งปฏิกิริยา [Online]. Available at: <https://il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/kinetics/catalysis.htm>
- [8] จตุพร วิทยาคูณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. (2547). การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
- [9] แม้น อมรสิทธิ์. (2539). หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- [10] สมชัย อัครทิวา. (2546). ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ที่อป.
- [11] Science Powered by JRank. (2014). Diagram of Gas Chromatograph. [Online]. Available at: <http://www.pollutionissues.com/ReSy/Science.html#b>
- [12] A. Wongkaew, W. Kongsri, P. Limsuwan. Physical Properties and Selective CO Oxidation of Coprecipitated CuO/CeO₂ Catalysts Depending on the CuO in the Sample. *Hindawi*. 2013
- [13] J. Li, P. Zhu, R. Zhou. 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*. 2011;196:9590-9598

- [14] Z. Gao, M. Zhou, H. Deng, Y. Yue. Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CeO₂/CuO catalyst: Effect of calcination temperature. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012;21:513-518
- [15] J. Li, P. Zhu, S. Zuo, Q. Huang, R. Zhou. Influence of Mn doping on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams. *Applied Catalysis A: General*. 2010;381:261-266
- [16] X. Guo, J. Li, R. Zhou. Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas. *Fuel*. 2016;163:56-64
- [17] L. Jin, M. He, J. Lu, M. Luo, P. Fang, Y. Xie. Comparative Study of CuO Species on CuO/Al₂O₃, CuO/CeO₂-Al₂O₃ and CuO/La₂O₃-Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation. *Journal of Chemical Physics*. 2007;20:5

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาณสารคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง ต้องการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%CuO/CeO₂ ปริมาณ 1 กรัม

วิธีการคำนวณ:

ตัวเร่งปฏิกิริยา	100	กรัม	มี CeO ₂	90	กรัม	: CuO	10	กรัม
ตัวเร่งปฏิกิริยา	1	กรัม	มี CeO ₂	0.9	กรัม	: CuO	0.1	กรัม
มวลโมเลกุลของ		CuO		เท่ากับ		79.5		กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของ		(Cu(NO ₃) ₂ *6H ₂ O		เท่ากับ		241.6		กรัมต่อโมล

ดังนั้นต้องใช้ $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.1}{79.5} \times 241.6 = 0.30 \text{ กรัม}$

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\%CO \text{ conversion} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สออกซิเจน

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

โดยที่

$[CO]_{in}$ = ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนเกิดปฏิกิริยา (ขาเข้า)

$[CO]_{out}$ = ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หลังเกิดปฏิกิริยา (ขาออก)

$[O_2]_{in}$ = ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนก่อนเกิดปฏิกิริยา (ขาเข้า)

$[O_2]_{out}$ = ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนหลังเกิดปฏิกิริยา (ขาออก)

ภาคผนวก ค

การคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค XRD ด้วยสมการ Scherrer

$$D_b = \frac{K\lambda}{B_d \cos\theta}$$

โดยที่

D_b = ขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (mean crystallite diameter) มีหน่วยเป็น นาโนเมตร

K = ค่าคงที่ของเชอร์เรอร์ (Scherrer's constant) มีค่าเท่ากับ 0.9

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (X-ray wavelength) มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม

B_d = ความกว้างของพีค (angular width of peak) ในตำแหน่งของ 2θ

θ = มุมที่ตกกระทบบนผิวผลึก (Bragg's angle of reflection) มีหน่วยเป็น เรเดียน