

ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O



นายกัมพล ศิริชัยประเสริฐ

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

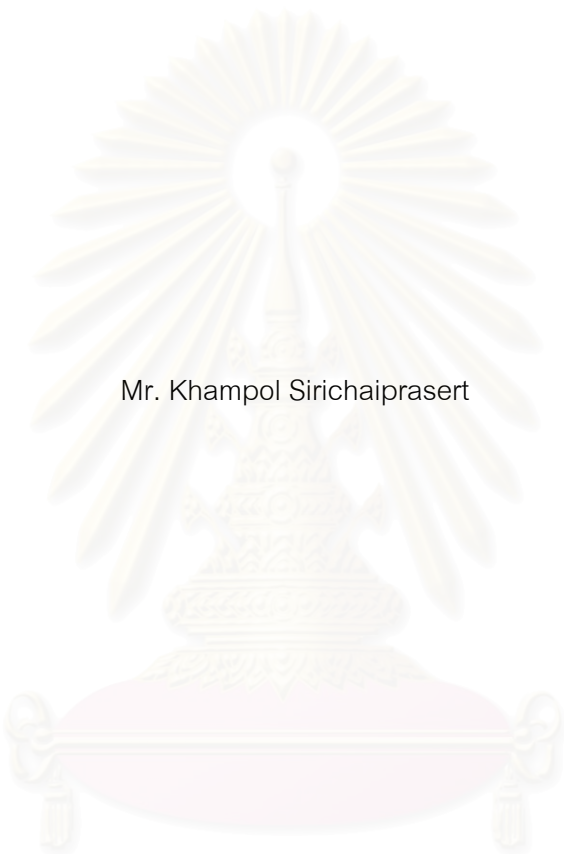
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-1078-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SELECTIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN HYDROGEN FEED STREAM
OVER Cu-Ce-Fe-O CATALYST



Mr. Khampol Sirichaiprasert

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

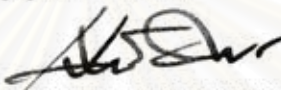
Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-14-1078-1


หัวข้อวิทยานิพนธ์ ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนไฮโดรเจน
บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O
โดย นายกัมพล ศิริชัยประเสริฐ
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปติ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

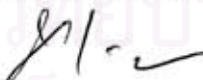

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมณะเสวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปติ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)


..... กรรมการ
(ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

กัมพล ศิริชัยประเสริฐ : ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อน
ไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O (SELECTIVE OXIDATION OF CARBON
MONOXIDE IN HYDROGEN FEED STREAM OVER Cu-Ce-Fe-O CATALYST)

อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร.อาภาณี

เหลืองนฤมิตชัย จำนวน 63 หน้า. ISBN 974-14-1078-1.

งานวิจัยนี้จะศึกษาการสนับสนุนของเฟอร์ริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาและวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียวสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำในภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนมากเกินพอในแก๊สสายป้อน ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียที่สนับสนุนด้วยเฟอร์ริกออกไซด์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียและเหล็ก จากผลการวิเคราะห์พบว่า การผสมรวมกันของซีเรียและเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดขนาดของผลึกและช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและปริมาตรรูพรุน อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตมีอิทธิพลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสที่ได้ เมื่ออัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรตเพิ่มขึ้นจาก 1.5 ไปเป็น 3.3 พบว่า พื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้นจาก 18.18 ไปเป็น 36.55 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนลดลงจาก 0.1129 ไปเป็น 0.0984 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงให้เห็นว่า อนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียและเฟอร์ริกออกไซด์กระจายตัวได้ดีทั่วทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา และจากผลการวิเคราะห์ที่พื่อาร์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.15}CeFe_{0.5}$ มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.15}Ce$ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.15}CeFe_{0.5}$ มีพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวได้ดีสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.15}Ce$ ที่อุณหภูมิ 220 และ 142 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากการทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพบว่า การใช้ปริมาณคอปเปอร์ที่มากเกินไปทำให้เกิดการสูญเสียตำแหน่งว่องไว ซึ่งที่อัตราส่วน $Cu/(Cu+Ce+Fe)$ เท่ากับ 0.15 จะให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.93 ในขณะที่อัตราส่วนเท่ากับ 0.10 และ 0.20 จะให้ค่าสูงสุดเท่ากับ 0.90 และ 0.85 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว และการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนมีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต..... กัมพล ศิริชัยประเสริฐ.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2548.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772214623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: SELECTIVE OXIDATION OF CO / Cu-Ce-Fe-O COMPOSITE-OXIDE
CATALYST / COPPER OXIDE / CERIA / FERRIC OXIDE

KHAMPOL SIRICHAIPRASERT: SELECTIVE OXIDATION OF CARBON
MONOXIDE IN HYDROGEN FEED STREAM OVER Cu-Ce-Fe-O CATALYST
THESIS ADVISOR: ASST. PROF. DR.SANGOB TIP PONGSTABODEE
THESIS COADVISOR: ASST. PROF. DR.APANEE LUENGNARUEMITCHAI
63 pp. ISBN 974-14-1078-1.

In this research work, α -Fe₂O₃ promoted CuO-CeO₂ catalysts prepared by urea-nitrate combustion and single-step citrate method have been studied for the low-temperature selective CO oxidation in the presence of excess hydrogen. The characteristic results reveal that the combination of CeO₂ and α -Fe₂O₃ in the catalysts can reduce the crystallite sizes and lead to the improvement of surface area and pore volume. Urea/nitrate ratio has a significant influence on the BET specific area and crystallite size. When increase the urea/nitrate ratio, the BET specific area increases from 18.18 to 36.55 m²g⁻¹ while the pore volume decreases from 0.1129 to 0.0984 cm³g⁻¹. TEM micrograph of these nano-catalysts shows that CuO, CeO₂, and α -Fe₂O₃ well disperse all over the catalyst. From TPR profiles, indicate that Cu_{0.15}CeFe_{0.5} has higher active than Cu_{0.15}Ce. Cu_{0.15}CeFe_{0.5} has the finely-dispersed CuO peak higher than Cu_{0.15}Ce (220 and 142 °C, respectively). Further doping Cu content in the catalyst, losing active site for selective CO oxidation. Cu/(Cu+Ce+Fe) ratio is equal 0.15, the maximum CO conversion is equal 0.93. While the ratio is equal 0.10 and 0.20, the maximum CO conversion is equal 0.90 and 0.85, respectively. From the catalytic activity tests, they also reveal that the performances of catalyst prepared by the urea-nitrates combustion are higher than those prepared by single-step citrate. In the case of presence of CO₂ or H₂O in reactant feed stream, it has an adverse effect on the catalytic performance.

Department....Chemical Technology....Student's signature.....*Khampol Sirichaiprasert*
Field of study...Chemical Technology...Advisor's signature.....*Sangobtip Pongstabodee*
Academic year.....2005.....Co-advisor's signature.....*Apanee Luengnaruemitchai*

กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปติ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย ที่กรุณาแนะนำแนวทางการดำเนินงานและให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีมา โดยตลอด ตลอดจนให้การช่วยเหลือจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านใน ภาควิชาเคมีเทคนิคที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้ความรู้และเอาใจใส่ที่ดีเสมอมา

กราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ รวมถึงรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ และ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะและให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ รวมถึงอุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทำงานวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำและการช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ พร้อมให้คำแนะนำและการช่วยเหลือ ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ต่างๆ

ขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ทุนโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีศูนย์ปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ที่ช่วยสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆในงานวิจัย

ขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้การช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ ตลอดจนเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ท้ายสุดนี้ กราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่คอย อบรมเลี้ยงดูสั่งสอน ตลอดจนให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน.....	4
2.2 กระบวนการเชื้อเพลิง.....	8
2.2.1 ส่วนที่ทำหน้าที่กำจัดซัลเฟอร์.....	9
2.2.2 ส่วนที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	11
2.2.2ก สตีมีรีฟอร์มมิง.....	11
2.2.2ข ออกซิเดชันบางส่วน.....	12
2.2.2ค ออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง.....	12
2.2.3 ส่วนที่ทำหน้าที่ลดปริมาณคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	13
2.2.3ก การเคลื่อนย้ายที่อุณหภูมิสูงและอุณหภูมิสูงต่ำ.....	13
2.2.3ข การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	14
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	16
2.3.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ.....	16
2.3.2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น	

โลหะออกไซด์.....	17
2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการในการบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์.....	18
2.3.4 แนวทางในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.4 ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
2.4.1 ทำให้อยู่ในรูปของอนุภาค.....	21
2.4.2 ทำให้อยู่ในรูปของรูปร่าง.....	21
2.4.3 ทำให้อยู่ในรูปของตัวแลกเปลี่ยนความร้อนแบบเคลือบที่ผิว.....	22
2.5 สิ่งที่ต้องพิจารณาสำหรับการออกแบบกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน....	22
2.5.1 อิทธิพลของอัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์.....	22
2.5.2 อิทธิพลของความเร็วในการป้อนแก๊ส.....	23
2.5.3 อิทธิพลของอุณหภูมิทำงาน.....	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
3 เครื่องมือและการทดลอง.....	28
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	28
3.1.1 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
3.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	29
3.2 แก๊สและสารเคมี.....	30
3.2.1 แก๊ส.....	30
3.2.2 สารเคมี.....	30
3.3 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
3.3.1 การเผาไหม้ยูเรียในเตา.....	30
3.3.2 ซิเตรตแบบขั้นเดียว.....	31
3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	31
3.4.1 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก.....	31
3.4.2 อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรต.....	31
3.4.3 อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก...	32
3.4.4 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32

3.4.5 การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนไฮโดรเจน.....	32
3.4.6 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	33
4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
4.2 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก.....	39
4.3 อัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต.....	40
4.4 อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก.....	42
4.5 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
4.6 การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนไฮโดรเจน.....	45
4.7 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46
4.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	51
รายการอ้างอิง.....	53
ภาคผนวก.....	59
ภาคผนวก ก.....	60
ก1 การคำนวณในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
ก2 การคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
ก3 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ซีเรียมและเหล็ก และอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต.....	61
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	63

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 รายละเอียดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	5
2.2 ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	15
2.3 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	20
2.4 ผลของภาวะในการทำงานที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	24
4.1 สัญลักษณ์ที่ใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	36
4.2 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียหรือ Cu-Ce-O ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนเฟอร์ริกออกไซด์หรือ Cu-Fe-O และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียและเหล็กหรือ Cu-Ce-Fe-O.....	36
4.3 เปรียบเทียบงานวิจัยที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน.....	50

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 (ก) การเกิดอิเล็กโทรไลซิสของน้ำ โดยน้ำจะถูกแยกด้วยไฟฟ้ากลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน (ข) มีกระแสไฟฟ้าเล็กน้อยเกิดขึ้นเนื่องจากการกลับมารวมตัวกันของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน.....	4
2.2 ส่วนประกอบของแอโนด/ อิเล็กโทรไลต์/ แคโทดที่ประกบด้วยปะเก็นผนังขอบ เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สที่ผ่านเข้าและออกจากขั้วอิเล็กโทรด.....	7
2.3 ลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มที่ต่อกันแบบอนุกรม.....	8
2.4 ส่วนตัดขวางและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	8
2.5 กระบวนการทางเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	9
2.6 ความเข้มข้นที่สมดุลของแก๊สดังต้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงเทียบกับอุณหภูมิ.....	11
2.7 การออกแบบกระบวนการทางเชื้อเพลิงที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.....	15
2.8 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	18
2.9 ผลผลิตของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium ที่ 5 เปอร์เซ็นต์บนตัวรองรับอะลูมินา....	20
2.10 อิทธิพลของการแผ่ผ่านความร้อนบนตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบรวมฝั่ง.....	22
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	29
4.1 รูปแบบของเอกซาร์ตึของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรีย (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรีย และเหล็ก (b) และตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์บนเฟอร์ริกออกไซด์ (c) ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา ซึ่ง (O) คือ ซีเรีย หรือ CeO_2 (□) คือ เฟอร์ริกออกไซด์หรือ $\alpha-Fe_2O_3$ และ (X) คือ คอปเปอร์ออกไซด์หรือ CuO	33
4.2 รูปแบบของเอกซาร์ตึของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรีย และเหล็ก หรือ $Cu-Ce-Fe-O$ ที่ปรับปรุงภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน โดยเตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา (a) และที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบขั้นเดียว (b) ซึ่ง (O) คือ ซีเรียหรือ CeO_2 (□) คือ เฟอร์ริกออกไซด์หรือ $\alpha-Fe_2O_3$ และ (X) คือ คอปเปอร์ออกไซด์หรือ CuO	34
4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu-Ce-Fe-O$ โดยเตรียมด้วยวิธีต่างกัน กำลังขยายสามแสนเท่า และสเกลที่กำกับไว้เท่ากับ 10 นาโนเมตร ซึ่ง (a) $Cu_{0.15}CeFe_{0.5}$ เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา และ (b) $Cu_{0.15}CeFe_{0.5}^*$	

ภาพประกอบ	หน้า
เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบขั้นเดียว โดยที่อัตราส่วนไดอน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กเท่า กับ 1:0.5.....	37
4.4 กราฟของทีพีอาร์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.15}Fe_{0.15}Ce$ และ $Cu_{0.15}CeFe_{0.5}$	38
4.5 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา โดย เปลี่ยนค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก.....	39
4.6 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิด ปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ คาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Cu-Ce-Fe-O$ ที่เตรียมด้วยวิธี เผาไหม้ยูเรียในเตา โดยเปลี่ยนอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต.....	41
4.7 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิด ปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ คาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Cu-Ce-Fe-O$ ที่เตรียมด้วยวิธี เผาไหม้ยูเรียในเตา โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $Cu/(Cu+Ce+Fe)$	43
4.8 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิด ปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ คาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Cu-Ce-Fe-O$ ที่เตรียมด้วยวิธี เผาไหม้ยูเรียในเตา ($Cu_{0.15}CeFe_{0.5}$) และที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบขั้นเดียว ($Cu_{0.15}CeFe_{0.5}^*$).....	44
4.9 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิด ปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ คาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $Cu_{0.15}CeFe_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธี เผาไหม้ยูเรียในเตา ในภาวะที่ไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ภาวะที่มีแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์หรือน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์และภาวะที่มีทั้งแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์และน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์.....	46

- 4.10 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา โดยสัญลักษณ์ปิด หมายถึง ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และสัญลักษณ์เปิด หมายถึง ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์..... 47
- 4.11 ค่าความเป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมสามชนิด ได้แก่ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$ $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ สำหรับกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์..... 48



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

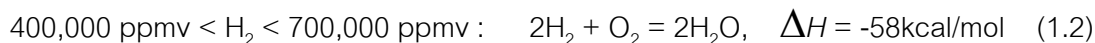
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็มถือได้ว่าเป็นกระบวนการกำเนิดพลังงานไฟฟ้าที่สะอาดปราศจากมลพิษและมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องจักรความร้อนในยานพาหนะที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน การเก็บและการเคลื่อนย้ายแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงนั้นทำได้ยาก ด้วยเหตุที่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงในการผลิตวัตถุดิบ ความดันและสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงในการขนส่งไปยังที่ต่างๆ เป็นเหตุให้มีการติดตั้งกระบวนการหนึ่งเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง กระบวนการนี้เรียกว่า “กระบวนการทางเชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็ม (PEM fuel processor)” ซึ่งประกอบด้วยสามส่วนหลักๆ โดยส่วนแรกทำหน้าที่กำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ส่วนที่สองทำหน้าที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนอยู่และส่วนที่สามทำหน้าที่ลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สรีฟอร์มเมตที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวส่วนใหญ่แล้วได้จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงแก๊สธรรมชาติ (C_1-C_4 ส่วนมากคือแก๊สมีเทน) จนไปถึงน้ำมันดีเซล ($C_{14}-C_{18}$) จากกระบวนการรีฟอร์มมิง โดยต้องการให้รีฟอร์มเมตที่ได้มีไฮโดรเจนผสมอยู่มากกว่าร้อยละ 40 โดยโมลโดยเทียบกับสภาวะที่แห้ง (dry basis) และมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากพอที่จะก่อให้เกิดอันตรายต่อเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็ม การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมตจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการยืดอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถถูกดูดซับได้ดีบนพื้นผิวของขั้วแอโนดที่มีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็ม (PEM fuel cell) อีกทั้งยังยับยั้งการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนไปเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอย่างรวดเร็ว

การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมตให้เหลือน้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้จึงมีบทบาทสำคัญสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง วิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพและได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายนั้นคือ การใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (selective or preferential oxidation of CO) ซึ่งสามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลงในระดับที่ไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จำเป็นต้องมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูง การเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงและทนต่อการเสื่อมสภาพในภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยา

ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังที่กล่าวมาข้างต้นแสดงในสมการที่ (1) ในขณะที่เดียวกันอาจเกิดปฏิกิริยาที่แสดงในสมการที่ (2) ซึ่งมีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของ CO



ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนไฮโดรเจนจากงานวิจัยที่ผ่านมาสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลัก ได้แก่

❧ ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะมีตระกูล (noble metal) เช่น Pt Pd Rh หรือ Ru ที่ถูกพวยบน Al_2O_3 SiO_2 หรือ ซีโอไลต์^[1-12] เป็นต้น (ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีความว่องไวสูงมากในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 250 °C แต่ในการเลือกเกิดปฏิกิริยากลับไม่เหมาะสมกับความต้องการเท่าที่ควร)

❧ ตัวเร่งปฏิกิริยาของทองที่ถูกพวยบนตัวรองรับหนึ่งหรือสองชนิด เช่น MnO_x FeO_x TiO_2 Al_2O_3 NiO MgO SnO_2 และ CeO_2 ^[12-19] เป็นต้น (ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีความว่องไวสูงมากที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C และทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากน้ำและ CO_2 แต่กลับว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 °C)

❧ ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ ซึ่งโดยพื้นฐานแล้วมีมากกว่าสองชนิด เช่น ออกไซด์ของ Cu Mn Co Ni Fe แบบเดี่ยวๆหรือแบบผสม และ CuO-CeO_2 ^[20-36] (จากการศึกษาในระยะแรกตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ที่ผ่านมายังมีความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาดำและไม่ทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งต่อมาได้มีการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 จนได้รับการยอมรับว่าสามารถทัดเทียมกับตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะมีตระกูลและตัวเร่งปฏิกิริยาของทองที่ถูกพวยบนตัวรองรับต่างๆได้ ซึ่งจากการศึกษาสมบัติและภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 พบว่า สามารถใช้งานได้ดีในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 100 ถึง 200°C และการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 เกิดได้ดีในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว)

จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามประเภทหลักพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรีย (CuO-CeO_2) มีความว่องไวที่ต่ำในช่วงอุณหภูมิการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงฟิวส์เซลล์และอ่อนไหวต่อภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในสายป้อนของแก๊สไฮโดรเจน ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนมากับ

สายป้อนของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ออกไซด์บนซีเรียที่สนับสนุนด้วยเฟอร์ริกออกไซด์ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม Cu-Ce-Fe-O เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ โดยศึกษาถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO และลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนของแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแก๊สเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สนับสนุนด้วยแอลฟาเฟอร์ริกออกไซด์
2. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งได้แก่ ผลของการปรับปรุงด้วยแก๊สออกซิเจนหรือแก๊สไฮโดรเจน อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียต่อเหล็ก อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรต ปริมาณคอปเปอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนของแก๊สไฮโดรเจน และศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

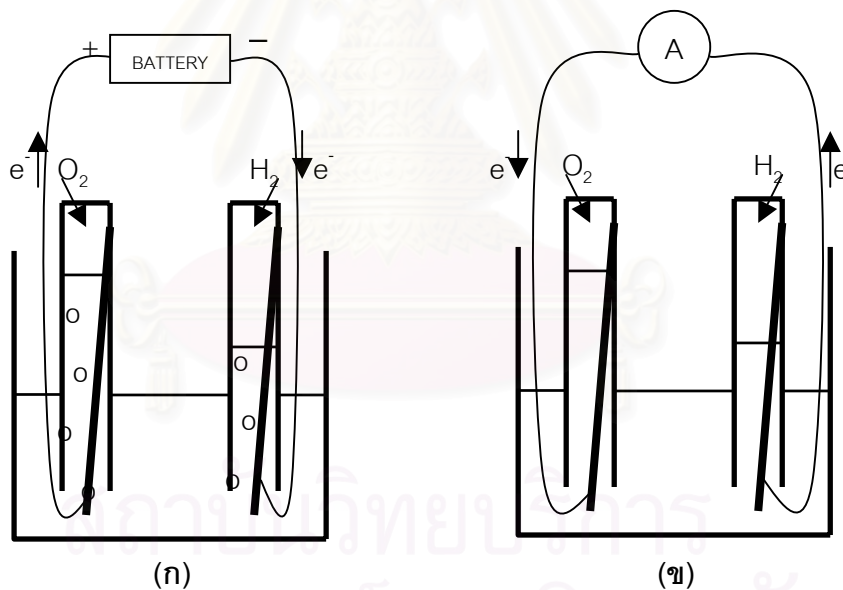
ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม Cu-Ce-Fe-O ที่มีประสิทธิภาพสูงต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยสามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนของแก๊สไฮโดรเจนของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (selective oxidation of CO; SOX)

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen Fuel Cells) ^[37]

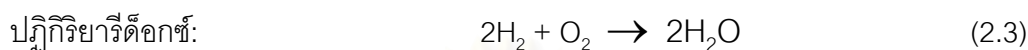
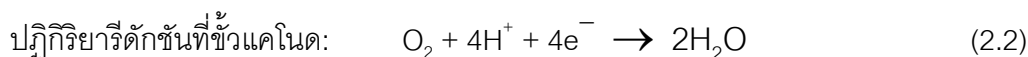
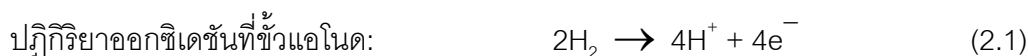
ในปี ค.ศ. 1839 ได้มีนักกฎหมายและนักวิทยาศาสตร์ที่ชื่อ วิลเลียม โกรฟ (William Grove) ได้ค้นพบเซลล์เชื้อเพลิงครั้งแรกซึ่งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่สามารถทำงานได้ง่าย ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ก) และ (ข) ซึ่งรูปที่ 2.1 (ก) น้ำจะถูกอิเล็กโทรไลซ์ไปเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนโดยการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป เรียกเซลล์นี้ว่า “เซลล์อิเล็กโทรไลติก (electrolytic cell)” ส่วนรูปที่ 2.1 (ข) แหล่งกำเนิดไฟฟ้าถูกแทนด้วยแอมมิเตอร์และมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากเกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจน เรียกเซลล์นี้ว่า “เซลล์กัลวานิก (galvanic cell)”



รูปที่ 2.1 (ก) การเกิดอิเล็กโทรไลซิสของน้ำ โดยน้ำจะถูกแยกด้วยไฟฟ้ากลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน (ข) มีกระแสไฟฟ้าเล็กน้อยเกิดขึ้นเนื่องจากการกลับมารวมตัวกันของแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน

สำหรับความหมายโดยทั่วไปของเซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์หรือเครื่องมือทางเคมีไฟฟ้า โดยทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าและความร้อน โดยที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของแก๊สไฮโดรเจนได้ผลิต

กัณฑ์เป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ส่วนที่ขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สออกซิเจนกับโปรตอนและอิเล็กตรอนได้ผลิตกัณฑ์เป็นน้ำ ดังแสดงในสมการ (2.1) และ (2.2)



จากที่กล่าวมาข้างต้นเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนทำให้เกิดแนวคิดในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้กระแสไฟฟ้าออกมาเพียงเล็กน้อยและทำงานได้ไม่ต่อเนื่อง ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงมีอยู่ด้วยกัน 6 ชนิด ซึ่งจำแบ่งตามชนิดของอิเล็กโตรไลต์มีอยู่ด้วยกัน 5 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 รายละเอียดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ^[37]

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ไอออนเคลื่อนที่	อิเล็กโตรไลต์	อุณหภูมิทำงาน	รายละเอียด
อัลคาไลน์ (AFC)	OH^-	KOH	50-200°C	ใช้ในยานพาหนะ เช่น ยานและกระสวยอวกาศ มีความหนาแน่นกำลังสูงและทนต่อภาวะที่มี CO_2
เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC)	H^+	$\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{SO}_3^{2-}$ (perfluorosulphonic acid PTFE copolymer)	30-100°C	ใช้ในยานพาหนะ ส่วนที่เคลื่อนที่ได้และระบบความร้อนและกำลังรวม (CHP systems) ที่ต่ำ มีความหนาแน่นกำลังสูง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ต้องเก็บรักษาในที่ชื้นและเป็นพิษต่อภาวะที่มี CO_2
เมทานอลโดยตรง (DMFC)	H^+	$\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{SO}_3^{2-}$ (perfluorosulphonic acid PTFE copolymer)	20-90°C	เหมาะสำหรับระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่เบา มีกำลังต่ำและทำงานเป็นเวลานาน มีความหนาแน่นกำลังปานกลาง มีประสิทธิภาพต่ำและใช้แพลทินัมในปริมาณมาก
กรดฟอสฟอริก (PAFC)	H^+	H_3PO_4	~220°C	ใช้ในระบบความร้อนและกำลังรวมขนาดใหญ่ 200 กิโลวัตต์ มีความหนาแน่นกำลังปานกลาง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และอ่อนไหวต่อ CO_2

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ไอออนเคลื่อนที่	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิทำงาน	รายละเอียด
โมลเทนคาร์บอเนต (MCFC)	CO_3^{2-}	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$	$\sim 650^\circ\text{C}$	เหมาะสำหรับระบบความร้อนและกำลังรวมขนาดกลางถึงใหญ่ ความจุมากถึงเมกกะวัตต์ มีความหนาแน่นกำลังต่ำ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและจำเป็นต้องนำ CO_2 กลับมาใช้ใหม่ (recycle)
ออกไซด์ของแข็ง (SOFC)	O^{2-}	$\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$	500-1000 $^\circ\text{C}$	เหมาะสำหรับระบบความร้อนและกำลังรวมทุกขนาดตั้งแต่ 2 กิโลจนถึงเมกกะวัตต์ มีความหนาแน่นกำลังปานกลางถึงสูงและรับได้กับ CO ในเชื้อเพลิง

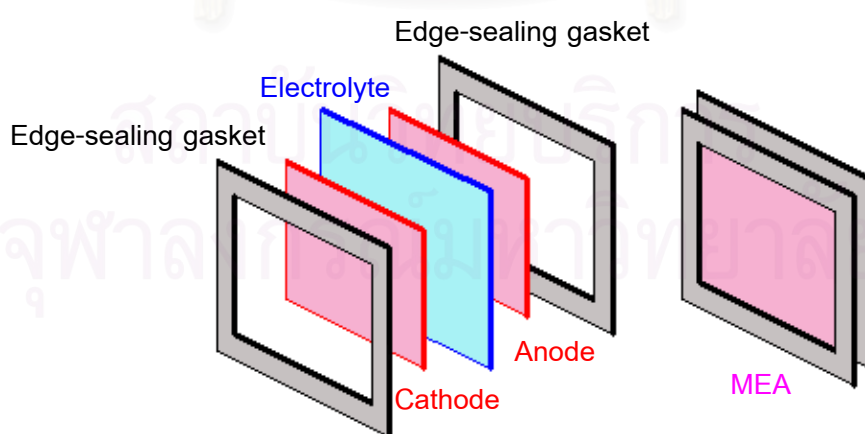
จากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน และเมทานอลโดยตรง สามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีขนาดเล็กและเคลื่อนย้ายได้สะดวกกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ และมีความหนาแน่นกำลังและประสิทธิภาพสูงกว่า และใช้ปริมาณแพลทินัมน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง ทำให้ปัจจุบันมีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนกันอย่างแพร่หลาย

เซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็ม (Proton Exchange Membrane Fuel Cells: PEMFC) ^[37]

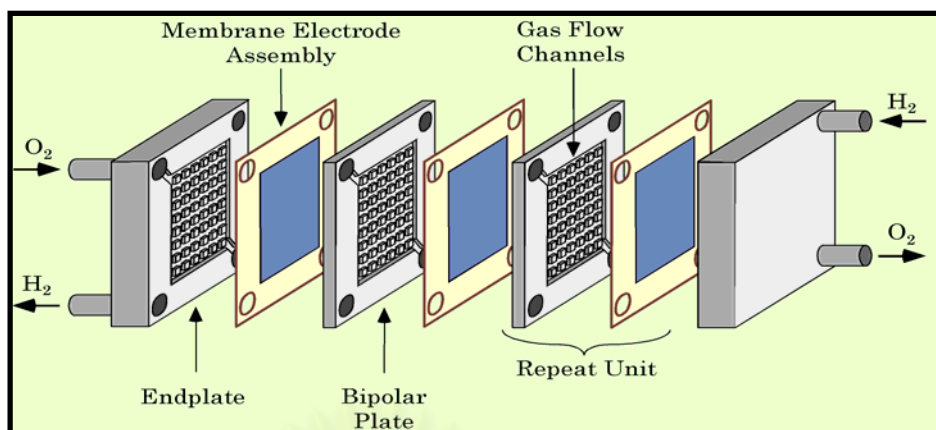
เซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็มหรือเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีชื่อเรียกอีกชื่อว่า “เซลล์เชื้อเพลิงแบบโพลีเมอร์แข็ง (solid polymer fuel cell: SPFC) ได้รับการพัฒนาครั้งแรกในปี ค.ศ. 1960 ที่ประเทศสหรัฐอเมริกาเพื่อใช้กับยานพาหนะทางอากาศขององค์การนาซ่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็มรุ่นแรกได้นำไปใช้ในยานอวกาศเจมินิของนาซ่าโดยมีอายุการใช้งานได้เพียง 500 ชั่วโมง ต่อมาในปี ค.ศ. 1967 ได้มีความร่วมมือกันพัฒนาเยื่อแผ่นโพลีเมอร์ชนิดใหม่ที่เรียกว่า “แนฟิออน (nafion)” ซึ่งได้รับการจดสิทธิบัตรจากบริษัทดูปอนต์และยังคงใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ในช่วงปี ค.ศ. 1970 ถึง 1979 และในช่วงต้นทศวรรษ ค.ศ. 1980 การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงได้ถูกระงับจนกระทั่งในช่วงกลางทศวรรษ ค.ศ. 1980 จนถึงต้นทศวรรษ ค.ศ. 1990 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้รับความสนใจและความเชื่อถือในการซื้อขายสำหรับระบบส่งกำลังแบบบอลลาร์ด (ballard power systems)

ในแวนโคเวอร์ ประเทศแคนาดา และในห้องปฏิบัติการแห่งชาติลอส-อลามอส (Los Alamos National Laboratory) ในสหรัฐอเมริกา

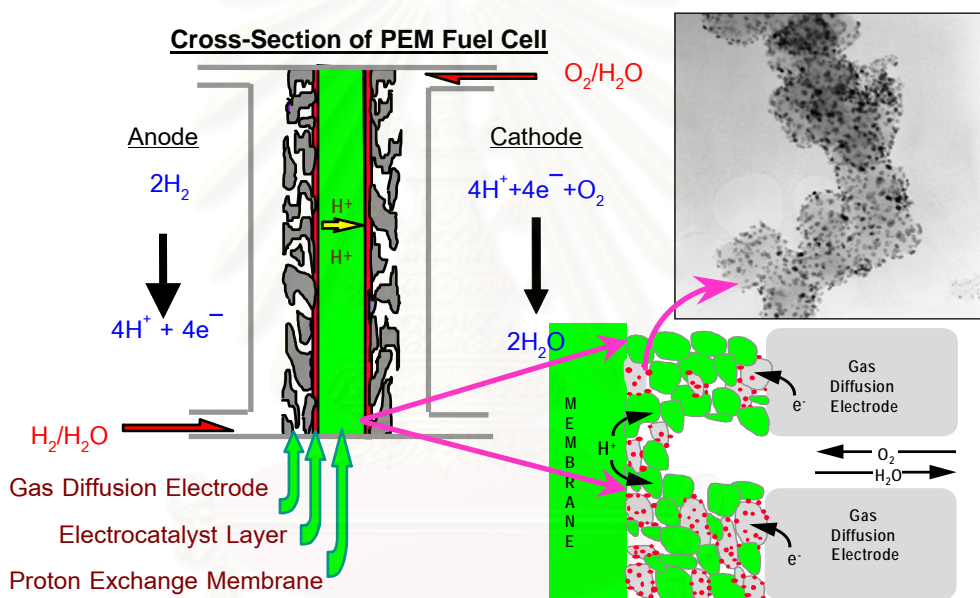
เซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเซลล์ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วที่ทำจากแผ่นคาร์บอนฉาบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน โดยประกบกับเยื่อแผ่นโพลีเมอร์ที่ทำจากแนฟธิออน แล้วประกบทับอีกชั้นด้วยปะเก็นฉนวน เรียกว่าส่วนประกอบนี้ว่า “เอ็มอีเอ (membrane electrode assembly)” ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.2 ในแต่ละเซลล์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ ประกอบด้วยเอ็มอีเอที่ประกบด้วยแผ่นประจุคู่ (bipolar plate) โดยต่อกันแบบอนุกรมเรียกว่า “สแต็ค (stack)” ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.3 การต่อแบบอนุกรมก็เพื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าให้เหมาะสมกับการใช้งานด้านต่างๆ ส่วนแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนจะถูกป้อนเข้าเซลล์ตรงบริเวณช่องของแผ่นประจุคู่และแพร่ผ่านเข้าสู่ขั้วอิเล็กโทรดเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อไป โดยแก๊สไฮโดรเจนจะเข้าทางขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจะวิ่งไปยังอุปรกรณ์ไฟฟ้าแล้วเข้าสู่ขั้วแคโทด ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนและเข้าสู่ขั้วแคโทด แก๊สออกซิเจนจะเข้าทางขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโปรตอนและอิเล็กตรอนกลายเป็นน้ำ โดยมีกระแสไฟฟ้าและความร้อนเกิดขึ้นในระหว่างเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบเดียวกับที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ดังแสดงในสมการ (2.1) และ (2.2) และปฏิกิริยารีดักชันในสมการ (2.3) นอกจากนี้ที่กล่าวมาข้างต้นแล้วภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะต้องมีระบบระบายความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงมีความร้อนเกิดขึ้นตลอดเวลา และต้องมีระบบควบคุมปริมาณน้ำในเซลล์ให้เหมาะสมเพื่อป้องกันไม่ให้น้ำท่วมเซลล์หรือเซลล์แห้ง ซึ่งก่อให้เกิดความเสียหายต่อเซลล์ได้



รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบของแอโนด/ อิเล็กโทรด/ แคโทดที่ประกบด้วยปะเก็นฉนวน เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สที่ผ่านเข้าและออกจากขั้วอิเล็กโทรด



รูปที่ 2.3 ลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงพื้เอมที่ต่อกันแบบอนุกรม [38]

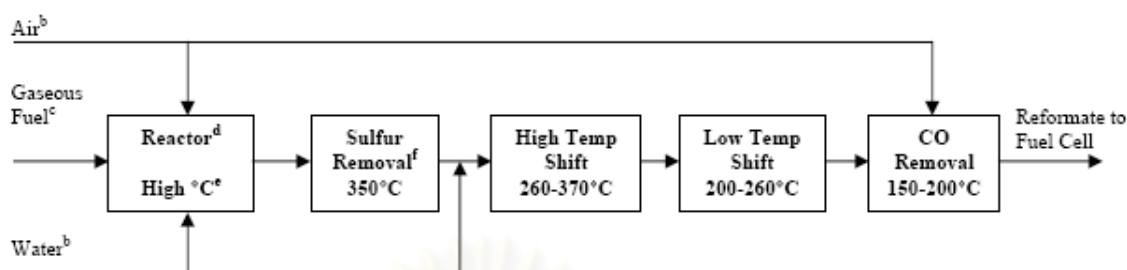


รูปที่ 2.4 ส่วนตัดขวางและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพื้เอม [39]

2.2 กระบวนการเชื้อเพลิง (Fuel Processor) [38]

กระบวนการทางเชื้อเพลิงคือ กระบวนการที่ใช้สำหรับเตรียมเชื้อเพลิงเพื่อนำเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ เชื้อเพลิงเหลวที่ผ่านกระบวนการทำให้เป็นไอหรือแก๊สธรรมชาติที่ผ่านการกำจัดซัลเฟอร์จำพวกไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (solid-oxide fuel cell) และโมลเทนคาร์บอเนต (molten carbonate fuel cell) ได้เลย ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid fuel cell) และเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือพื้เอม (proton exchange membrane fuel cell) จะต้องผ่านกระบวนการที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปแก๊ส

ไฮโดรเจนกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แล้วผ่านหน่วยลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนที่
จะป้อนเข้าสู่เซลล์ ซึ่งกระบวนการโดยรวมแสดงไว้ใน รูปที่ 2.5



- สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบโมลเทนคาร์บอเนตและออกไซด์แข็ง ไม่เกิดการเคลื่อนย้ายที่อุณหภูมิสูงและต่ำ (high & low temperature shift) หรือไม่ต้องกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
 - สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกและอัลคาไลน์แบบหมุนเวียน ไม่ต้องกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หลังจากการเคลื่อนย้ายที่อุณหภูมิต่ำ
 - สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือพีอีเอ็ม ต้องกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในทุกส่วนประกอบ
- เป็นไปได้ให้ใช้อากาศ น้ำและความร้อนของเชื้อเพลิงที่ปล่อยออกมาจากเซลล์เชื้อเพลิงและส่วนประกอบในชั้นขาออกอื่นๆ
- ต้องการส่วนที่ทำให้กลายเป็นไอ (vaporizer) สำหรับเชื้อเพลิงเหลว
- สำหรับกระบวนการทางเชื้อเพลิงออกซิเดชันบางส่วนที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ต้องกรน้ำ
- อุณหภูมิขึ้นกับเชื้อเพลิง ปริมาณซัลเฟอร์ในเชื้อเพลิงและชนิดของเตาปฏิกรณ์
- สามารถกำหนดที่ตั้งทั้งก่อน ภายในหรือหลังเตาปฏิกรณ์ สำหรับส่วนกำจัดซัลเฟอร์ชนิดเหลว (liquid desulphurizer) ต้องติดตั้งก่อนส่วนที่ทำให้กลายเป็นไอ

รูปที่ 2.5 กระบวนการทางเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [38]

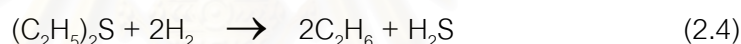
จากกระบวนการทางเชื้อเพลิงที่กล่าวข้างต้นสามารถแบ่งองค์ประกอบของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเพื่อป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็มออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ

2.2.1 ส่วนที่ทำหน้าที่กำจัดซัลเฟอร์ (Desulphurizer) [37]

แก๊สธรรมชาติและปิโตรเลียมเหลวจะมีสารประกอบซัลเฟอร์อินทรีย์ปนอยู่ ซึ่งต้องกำจัดออกเป็นอันดับแรกในกระบวนการทางเชื้อเพลิงให้มีปริมาณน้อยกว่า 0.2 ส่วนในล้านส่วนของเชื้อเพลิง เนื่องจากสารประกอบซัลเฟอร์ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงหรือ steam reformer เสื่อมสภาพลง ทั้งยังมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

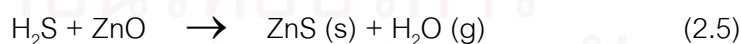
ในกระบวนการเคลื่อนย้ายน้ำและแก๊สหรือ water gas shift ทำให้อายุการใช้งานสั้นลง สารประกอบซัลเฟอร์อินทรีย์ที่มีอยู่ในแก๊สธรรมชาติส่วนใหญ่มาจากการเติมลงไปโดยบริษัทที่มีผลประโยชน์ทางด้าน การป้องกันอันตราย ปีโตรเลียมส่วนใหญ่อยู่ในรูปสารประกอบอะโรมาติกตามธรรมชาติ ส่วนในแก๊สโซลีนจะมีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในรูปสารอินทรีย์ 300 ถึง 400 ส่วนในล้านส่วน ทางด้านการคมนาคมเพื่อลดปริมาณมลพิษทางอากาศจึงมีการจำกัดปริมาณซัลเฟอร์ในเชื้อเพลิงแก๊สโซลีนและดีเซลระหว่าง 30 ถึง 80 ส่วนในล้านส่วนของเชื้อเพลิงที่ประเทศสหรัฐอเมริกาในปี ค.ศ. 2004

ในส่วนของการออกแบบระบบกำจัดซัลเฟอร์จะต้องดำเนินการด้วยความระมัดระวัง ซึ่งถ้าในโรงเซลล์เชื้อเพลิงมีแหล่งเชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นสูงจะดำเนินการโดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนปริมาณเล็กน้อยกลับหลังจากผ่านกระบวนการนี้เพื่อเข้าเตาปฏิกรณ์กำจัดซัลเฟอร์ด้วยไฮโดรเจนหรือ hydrodesulphurization (HDS) ในเตาปฏิกรณ์นี้สารประกอบอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์อยู่จะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของนิกเกิลผสมโมลิบดีนัมหรือโคบอลต์ผสมโมลิบดีนัม เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนหรือ hydrogenolysis ดังสมการ (2.4)



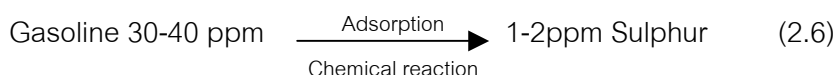
อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส และถ้ามีปริมาณไฮโดรเจนมากเกินไปจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นอย่างสมบูรณ์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาการดูดซับบนออกไซด์ของสังกะสีกลายเป็นซัลไฟด์ของสังกะสี ดังสมการ (2.5) สำหรับเชื้อเพลิงเหลวจะทำการดูดซับและปฏิกิริยาเคมีในการลดปริมาณซัลเฟอร์ ดังสมการ (2.6)

ส่วนกำจัดซัลเฟอร์ชนิดแก๊ส (gas phase desulphurisation):



(2 ถึง 3 กิโลกรัมของออกไซด์ของสังกะสีถูกใช้สำหรับการใช้งานรถยนต์ในแต่ละปี)

ส่วนกำจัดซัลเฟอร์ชนิดเหลว (liquid fuel desulphurisation):

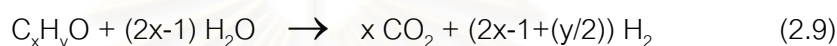
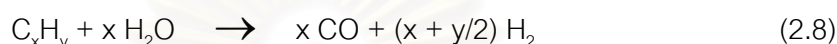


(สำหรับเชื้อเพลิงที่มีปริมาณซัลเฟอร์สูงจะใช้ปฏิกิริยาดังสมการ (2.5) ในการกำจัดซัลเฟอร์แทน)

2.2.2 ส่วนที่ทำหน้าที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงให้อยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Fuel Conversion) ^[37] ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 3 วิธีที่นิยมใช้กันคือ

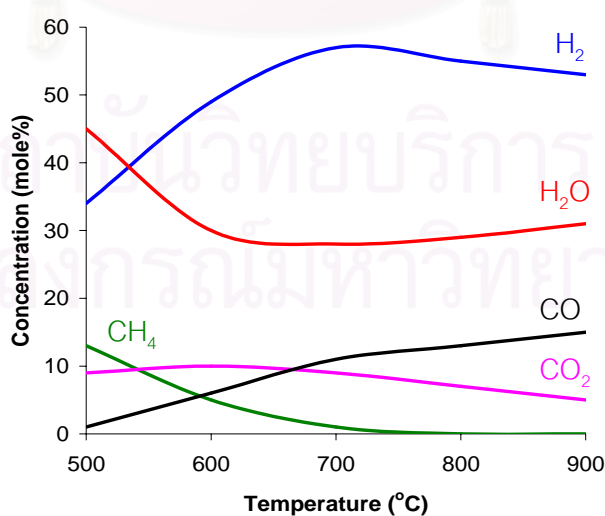
2.2.2.1 สตีมีรีฟอร์มมิง (Steam Reforming)

สตีมีรีฟอร์มมิงเป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการเจริญเติบโตเต็มที่ในอุตสาหกรรมผลิตแก๊สไฮโดรเจนขนาดใหญ่ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาพื้นฐานสำหรับมีเทนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดังสมการ (2.7) (2.8) และ (2.9)



สมการ (2.7) และ (2.8) เป็นปฏิกริยาการเติมออกซิเจนและปฏิกริยาดูดความร้อน ซึ่งจำเป็นต้องให้ความร้อนเข้าไปในการเกิดปฏิกริยา และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 700 องศาเซลเซียสจะเกิดปฏิกริยาการเกิดไฮโดรเจนได้ดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยรายละเอียดเพิ่มเติมมีดังต่อไปนี้

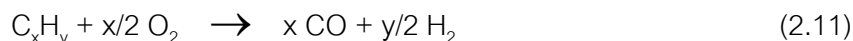
- ตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ ได้แก่ CuO/ZnO CuO/SiO₂ และ CuO/ZnO/SiO₂ เป็นต้น
- อุณหภูมิที่ใช้สำหรับเมทานอลและเอทานอล 250 ถึง 260 องศาเซลเซียสและมากกว่า 300 องศาเซลเซียสตามลำดับ
- ประโยชน์ของกระบวนการสตีมีรีฟอร์มมิงคือ สามารถผลิตไฮโดรเจนในปริมาณมากที่สุด แต่ข้อเสียคือ เกิดการถ่ายโอนความร้อนทางอ้อม



รูปที่ 2.6 ความเข้มข้นที่สมดุลของแก๊สดังต้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงเทียบกับอุณหภูมิ ^[37]

2.2.2.2 ออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation)

อีกทางเลือกหนึ่งนอกเหนือจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่เปลี่ยนมีเทนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงคือ “ออกซิเดชันบางส่วน”



ออกซิเดชันบางส่วนสามารถทำได้ที่อุณหภูมิสูงโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้ดีกว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือไม่จำเป็นต้องกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ออกไปก่อน ออกซิเดชันบางส่วนสามารถทำให้ปีโตรเลียมหนักเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถถ่ายโอนความร้อนได้โดยตรง แต่กระบวนการนี้ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนปริมาณน้อย เกิดการเกาะกลุ่มกันของคราบเขม่า ลดอุณหภูมิภายในระบบและควบคุมปฏิกิริยาได้ยาก

2.2.2.3 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิ่ง (Auto-thermal Reforming)

ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิ่งเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในกระบวนการทางเชื้อเพลิง ไอน้ำและตัวออกซิไดส์ (ออกซิเจนหรืออากาศ) จะถูกป้อนเข้าเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกับเชื้อเพลิงและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและสตีมีรีฟอร์มมิ่งในเวลาเดียวกัน ซึ่งออกซิเดชันบางส่วนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและสตีมีรีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน จึงไม่จำเป็นต้องป้อนหรือดึงความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ Joensen และ Rostrup-Nielsen (2002)^[40] ได้เสนอว่าไอน้ำที่เติมในของผสมเชื้อเพลิงกับตัวออกซิไดส์ผ่านเตาปฏิกรณ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิทำงานและความดันที่เหมาะสมสามารถหาขอบเขตของปฏิกิริยาสตีมีรีฟอร์มมิ่งที่ต้องการได้ ต่อมา Dvorak (1998)^[41] ได้ทดลองหาอัตราเร็วที่สัมพันธ์กันของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและสตีมีรีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน โดยสมมติว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่าปฏิกิริยาสตีมีรีฟอร์มมิ่ง ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลช่วยสนับสนุนกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางอ้อมของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic partial oxidation) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมช่วยสนับสนุนกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางตรงของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สตีมีรีฟอร์มมิ่งและปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย (shift reaction) ควบคู่กันไป นอกจากนี้ในบางกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำทั้งไอน้ำและตัวออกซิไดส์ป้อนเข้ากับเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนแบบระดับชั้น (shell partial oxidation) ซึ่งเตาปฏิกรณ์ได้รับการออกแบบให้บรรจุตัวเร่ง-

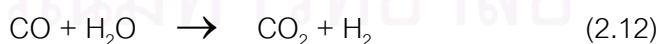
ปฏิกิริยาในกลุ่มแพลทินัมทางด้านบนของเตาปฏิกรณ์ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จำกัดด้วยการถ่ายโอนโดยมวล ส่วนทางด้านล่างของเตาปฏิกรณ์เกิดปฏิกิริยาสตีมีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายทำให้เกิดแก๊สเข้าสู่สมดุล ต่อมาได้มีการพัฒนากระบวนการออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไม่ถูกจำกัดด้วยการถ่ายโอนโดยมวลและเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและสตีมีฟอร์มมิงโดยไม่ขาดหรือสูญเสียความร้อน

ข้อดีของกระบวนการออกซิเดชันสตีมีฟอร์มมิงและออกซิเดชันบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ใช้ปริมาณไอน้ำน้อยกระบวนการรีฟอร์มมิงทั่วไปและความร้อนทั้งหมดสำหรับใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงขึ้นอยู่กับการเผาไหม้บางส่วนของเชื้อเพลิง ซึ่งหมายความว่าไม่จำเป็นต้องใช้ส่วนควบคุมการสะสมความร้อน ทำให้ง่ายต่อการออกแบบระบบ

2.2.3 ส่วนที่ทำหน้าที่ลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Reduction) ^[37] ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 2 วิธีคือ

2.2.3.1 การเคลื่อนย้ายที่อุณหภูมิสูงและอุณหภูมิต่ำ (High Temperature & Low Temperature Shift Reaction)

แก๊สรีฟอร์มเมตที่ได้จากกระบวนการสตีมีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิขาออก 800 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 75 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 15 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์ในภาวะที่แห้ง สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็มมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วนของแก๊สตั้งต้น ผลลัพธ์ที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปเมทานอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสจะมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุดเพียง 0.1 เปอร์เซ็นต์ โดยขึ้นอยู่กับความดันและปริมาณน้ำที่ใช้ ซึ่งมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าสตีมีฟอร์มมิงมาก ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายแสดงในสมการ (2.12)



เริ่มแรกแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการสตีมีฟอร์มมิงจะถูกลดอุณหภูมิลงและผ่านเข้าเตาปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการเคลื่อนย้ายที่อุณหภูมิสูงในช่วง 400 ถึง 500 องศาเซลเซียสคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของเหล็กและโคโรเมียม จากนั้นแก๊สจะถูกลดอุณหภูมิอีกครั้งก่อนผ่านกระบวนการครั้งที่สองที่อุณหภูมิต่ำในช่วง 200 ถึง 250 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของคอปเปอร์ ซึ่งที่อุณหภูมินี้แก๊สผสมจะเหลือ

ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 0.25 ถึง 0.5 เปอร์เซ็นต์หรือมากที่สุดคือ 1 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและคอปเปอร์ยังได้รับความสนใจในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมในเตาปฏิกรณ์ของกระบวนการเคลื่อนย้ายสำหรับระบบเซลล์เชื้อเพลิงในระดับกิโลวัตต์ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีข้อเสียคือ อ่อนไหวหรือเป็นพิษเมื่อสัมผัสกับซัลเฟอร์และในภาวะที่ถูกรีดิวซ์สามารถถูกติดไฟได้เองเมื่อสัมผัสกับอากาศ ต่อมามีการพัฒนาโดยหันมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะพื้นฐานและโลหะมีค่าเพื่อที่จะสามารถทำงานได้ดีที่อัตราการป้อนแก๊สสูงและอุณหภูมิต่ำ ซึ่งพบว่าโลหะพื้นฐานมีราคาถูกกว่าโลหะมีค่าแต่ทนต่อภาวะที่มีซัลเฟอร์และการถูกติดไฟได้เองเมื่อสัมผัสกับอากาศได้น้อยกว่า โลหะพื้นฐานบางชนิดไม่เกิดการถูกติดไฟได้เองและมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าแต่อายุการใช้งานกลับสั้นกว่าโลหะมีค่า ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะมีค่าตัวอย่างเช่น แพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียที่ได้รับการพัฒนาโดยเนกซ์เทค (Nextech) ประเทศสหรัฐอเมริกาในปี ค.ศ. 2002 หรือทองบนตัวรองรับซีเรียในปีเดียวกันโดยนักวิทยาศาสตร์ที่ชื่อ Andreeva (2002) ^[42] ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองไม่เกิดการถูกติดไฟได้เองเมื่อสัมผัสกับอากาศ และสามารถทนต่อซัลเฟอร์แต่ด้วยราคาที่สูงและเก็บรักษาได้ไม่นานจึงไม่ค่อยนิยมใช้กันในปัจจุบัน

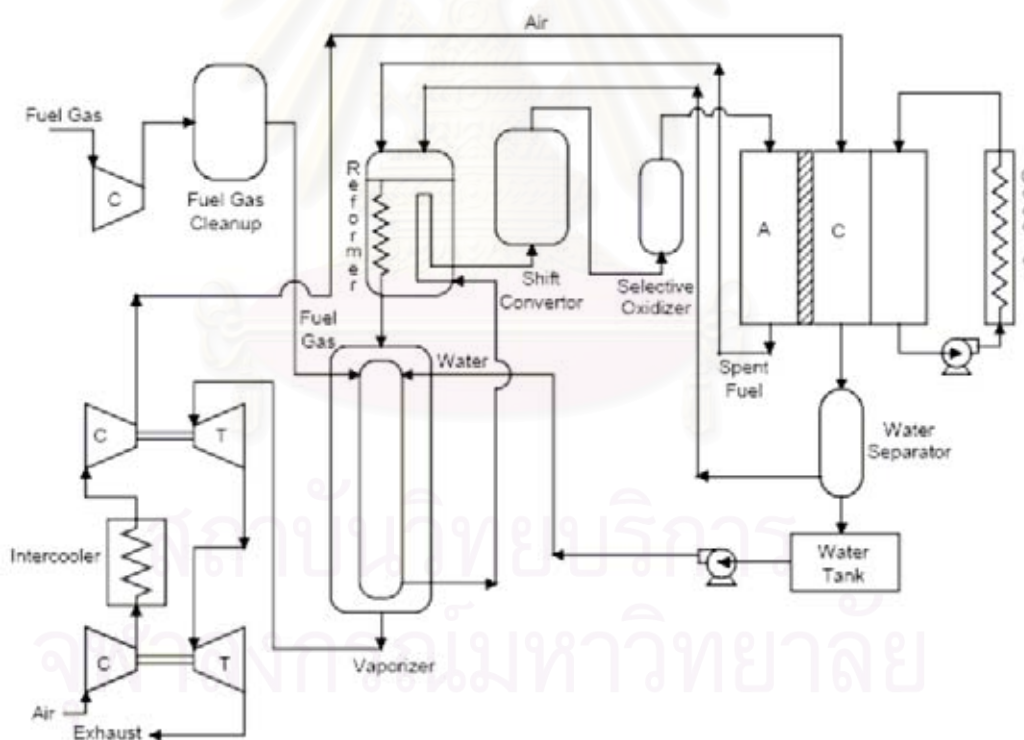
2.2.3.2 การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective Oxidation of CO)

หลังจากที่ผ่านกระบวนการเคลื่อนย้ายหรือ WGS แล้ว แก๊สผสมจะประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 ถึง 75 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 15 ถึง 25 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้อากาศเป็นแหล่งให้แก๊สออกซิเจน ซึ่งให้ผลดีในการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเนื่องจากใช้อัตราส่วนในช่วงเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 100:1 ไปจนถึง 50,000:1 เกิดปฏิกิริยาขึ้นอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในสมการ (1.1) โดยมีสมการ (1.2) เข้ามาขัดขวาง

การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยที่สุด (น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วนของแก๊สเชื้อเพลิงตั้งต้น) เป็นสิ่งที่สำคัญมากต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอม ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์ ซึ่งมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และยังมีผลต่ออายุการใช้งานของเซลล์อีกด้วย อย่างไรก็ตามกระบวนการทางเชื้อเพลิงยังคงมีการพัฒนาอยู่อย่างต่อเนื่องในทุกๆส่วนของกระบวนการ ซึ่งในรูปที่ 2.7 เป็นตัวอย่างหนึ่งของการออกแบบกระบวนการทางเชื้อเพลิงที่มีใช้อยู่ในปัจจุบัน

ตารางที่ 2.2 ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ล

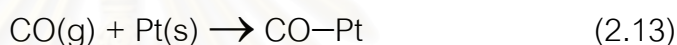
คาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมต (ส่วนในล้านส่วน: ppm)	มิลลิโวลต์ที่ 400 มิลลิแอมป์ ต่อตารางเซนติเมตร เฉพาะแพลทินัม	มิลลิโวลต์ที่ 400 มิลลิแอมป์ต่อ ตารางเซนติเมตร แพลทินัมผสมรูทีเนียม
0	700	690
5	600	640
20	280	600
95	180	540
316		360
962		290 (จากการคาดคะเน)



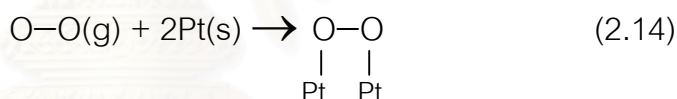
รูปที่ 2.7 การออกแบบกระบวนการทางเชื้อเพลิงที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ล [38]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ^[43]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันส่วนใหญ่แล้วจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะมีค่า (precious metal) เช่น แพลทินัมและทอง ซึ่งเป็นองค์ประกอบและเป็นตัวเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบหลายขั้นตอน แต่สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการของ Langmuir-Hinshelwood กล่าวคือ โมเลกุลของแก๊สต่างๆจะถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชั้นเดียว (monolayer) และโมเลกุลของแก๊สต่างๆที่ถูกดูดซับจะไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดแบบแข่งขันกันระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สออกซิเจน ดังแสดงไว้ในสมการ (2.13) และ (2.14) เริ่มแรกจะเกิดการดูดซับแบบเคมี (chemisorption) ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตำแหน่งว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะยกตัวอย่างเป็นแพลทินัม



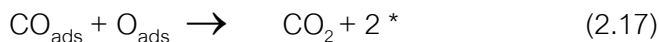
ในขณะเดียวกันโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะถูกดูดซับในบริเวณตำแหน่งว่างข้างเคียงกับตำแหน่งว่างที่ถูกดูดซับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไว้



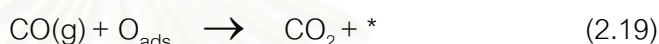
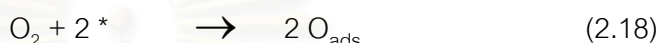
โลหะมีค่าอย่างแพลทินัมมีสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จำเป็นสำหรับกระบวนการดังกล่าวที่เกิดขึ้นรวมถึงสามารถดูดซับแบบเคมีได้ดีทั้งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สออกซิเจน โดยต้องหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของแก๊สออกซิเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อให้เกิดการดูดซับบนตำแหน่งว่างของแก๊สทั้งสองชนิดที่ติดเทียมกัน อย่างไรก็ตามการใช้โลหะมีค่าบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียวไม่เพียงพอกับความต้องการของกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและยังสิ้นเปลืองโดยเปล่าประโยชน์ จึงจำเป็นต้องมีตัวรองรับ (supports) เข้ามาช่วยในการกระจายอนุภาคของโลหะมีค่าเหล่านี้ให้มีความว่างและการเลือกเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น

2.3.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ^[36]

ออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามหลักการของ Langmuir-Hinshelwood



ในบางครั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเป็นไปตามหลักการของ Eley-Rideal ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงกับออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้

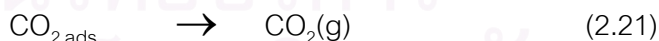


โดย * คือ ตำแหน่งว่างที่ว่างอยู่บนพื้นผิวสัมผัสของโลหะ

O_{ads} และ CO_{ads} คือ ออกซิเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่างบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์^[36]

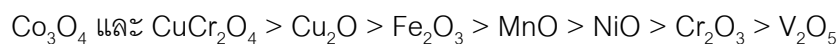
ออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ของโลหะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามหลักการของ Langmuir-Hinshelwood จากการเสนอของ Mars และ van Krevelen (1954)^[44]



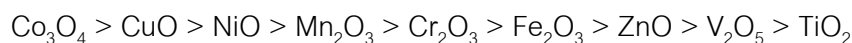
โดย * คือ ตำแหน่งว่างที่ขาดออกซิเจน และ

O_{cat} คือ ออกซิเจนบริเวณแลตทิซพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface lattice oxygen)

Shelef และคณะ (1968)^[45] ได้แสดงให้เห็นว่า ความว่างในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จากมากไปน้อยดังแสดงต่อไปนี้

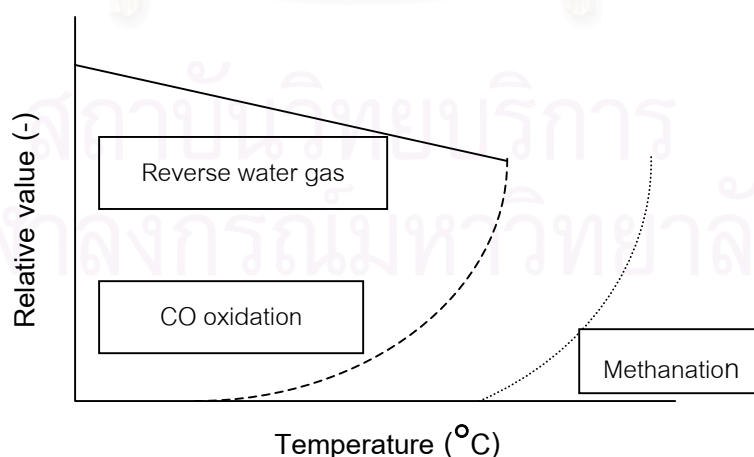


ต่อมา Boreskov (1982)^[46] ได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ซึ่งพบว่า ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน เรียงลำดับความว่องไวจากมากไปน้อยตามที่แสดงต่อไปนี้



2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์^[47] มีสมบัติดังนี้ คือ

1. มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงในขณะป้อนกระแสเชื้อเพลิงด้วยอัตราเร็วสูง
2. ทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิขาออกของกระบวนการเคลื่อนย้ายที่อุณหภูมิต่ำหรือ LTS (low temperature shift reaction) กับอุณหภูมิเข้าของเซลล์เชื้อเพลิง พีอีเอ็ม
3. สามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีโดยไม่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจน
4. ทำงานได้ดีโดยใช้ปริมาณแก๊สออกซิเจนน้อยกว่าหรือเท่ากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
5. ไม่เกิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (methanation) ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายน้ำและแก๊สแบบผันกลับ (reverse water gas shift) ที่อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งผลของอุณหภูมิที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 2.8
6. ทนต่อภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นระยะเวลานาน



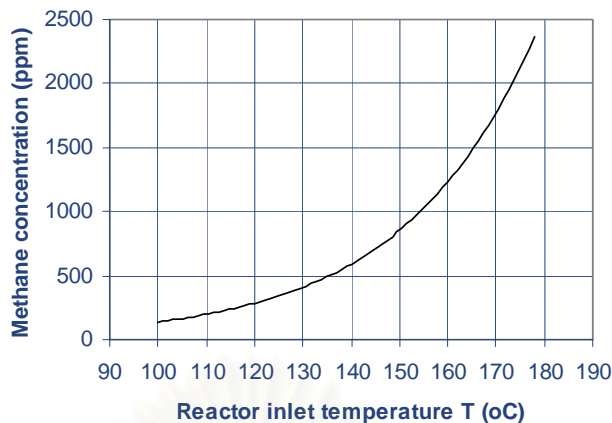
รูปที่ 2.8 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2.3.4 แนวทางในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Alternatives) ^[43]

มีบทความงานวิจัยอยู่บางฉบับที่กล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมสำหรับปฏิกิริยาเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (selective CO oxidation) ^[48] โดยใช้คุณสมบัติในการทำงานในช่วง 140 ถึง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งมากกว่าอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ จึงจำเป็นต้องทำการลดอุณหภูมิก่อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์ รูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดมีเทน (methanation) ที่ว่องไว รูปที่ 2.9 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณของมีเทนที่ได้โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมที่ 5 เปอร์เซ็นต์บนตัวรองรับอะลูมินาในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากรีฟอร์มเมตที่ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 50 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.3 เปอร์เซ็นต์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 15 เปอร์เซ็นต์ในภาวะแห้ง (dry basis) และที่อุณหภูมิสูงขึ้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะช่วยสนับสนุนให้แก๊สตั้งต้นเกิดเป็นมีเทนได้ดียิ่งขึ้น

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการนำโลหะอัลคาไลมาช่วยเสริมแก่รูทีเนียมในอัตราส่วนอัลคาไลต่อรูทีเนียมเท่ากับ 1:7 เป็นผลทำให้คุณสมบัติในการทำงานสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลงเหลือประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งการใช้สายป้อนเชื้อเพลิงที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมที่เป็นตัวอ้างอิง หลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้วยังคงเหลือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ 250 ส่วนในล้านส่วน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมที่ถูกสนับสนุนด้วยลิเทียมและโพแทสเซียมจะเหลือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าเพียง 69 และ 22 ส่วนในล้านส่วนตามลำดับ ในบางกรณีอุณหภูมิจะถูกควบคุมให้อยู่ในช่วงแคบๆ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดมีเทนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สสายป้อน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมบนตัวรองรับอะลูมินาได้ถูกใช้ในกระบวนการการเกิดมีเทนแบบเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO-selective metanation) ^[49].

มีบทความเกี่ยวกับงานวิจัยอีกหลายฉบับที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีแก๊สไฮโดรเจนอยู่ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ได้แก่ทอง แพลทินัม แพลทินัมผสมรูทีเนียม รูทีเนียม โรเดียมและคอปเปอร์ ซึ่งเป็นโลหะที่ว่องไวและกระจายตัวบนตัวรองรับที่ต่างกันไป ต่อมาได้มีการเปรียบเทียบความว่องไวของโลหะมีค่าบนตัวรองรับอะลูมินาโดย Oh และ Sinkevitch (1993) ^[50] ซึ่งโลหะมีค่าจะมีตำแหน่งที่ดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่เหล็กออกไซด์จะเป็นตัวสนับสนุน ^[2] ที่ช่วยในการสลายของโมเลกุลออกซิเจน และผลที่เกิดขึ้นไม่ทำให้เกิดการดูดซับบนตำแหน่งดูดซับแบบแข่งขันกัน ตารางที่ 2.3 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยากับสภาวะต่างๆในงานวิจัยที่เคยศึกษามา



รูปที่ 2.9 ผลผลิตของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมที่ 5 เปอร์เซนต์บนตัวรองรับอะลูมินา (ในภาวะแห้งที่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3000 ส่วนในล้านส่วน แก๊สไฮโดรเจน 50 เปอร์เซนต์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 15 เปอร์เซนต์และคลดด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยเติมไอน้ำ 25 เปอร์เซนต์ที่ 30000 ชั่วโมง⁻¹ และอัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.5) ^[43]

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ^[43]

โลหะวงไว	ตัวรองรับ	สภาวะในการทดสอบ	อ้างอิง
แพลทินัม	อะลูมินา	75%H ₂ 1%CO และ 1%O ₂	[2]
แพลทินัมผสม	อะลูมินาบน	0.1%CO 20%H ₂ 500-1500ppmO ₂ และ	[6]
เหล็ก	โมโนลิต	10%H ₂	
แพลทินัม	ซีโอไลต์	1%CO 0.25-2.5%O ₂ ใน H ₂	[10]
ทอง	แกมมาอะลูมินา	48%H ₂ 1%CO และ 0.5%O ₂	[14]
ทอง	ซีเรีย	1%CO 0.5-2%O ₂ 2%CO ₂ 2:6%H ₂ O 40%H ₂ ในอีเลียม	[17]
ทอง	เพอร์ริกออกไซด์	75%H ₂ 1%CO และ 1%O ₂	[18]
คอปเปอร์	ซีเรีย	1%CO 0.5%O ₂ , 50%H ₂ และ 15%CO ₂ (เติม 10%H ₂ O)	[20]
รูทีเนียม	อะลูมินา	24%CO ₂ 0.5%CO ในอัตราส่วน H ₂ -O ₂ /CO เท่ากับ 2 ตามที่เสนอไว้	[48]
แพลทินัมผสม	อะลูมินา	0.5%CO 0.5%O ₂ , 5/19%CO ₂	[51]
รูทีเนียม		15/51/74%H ₂ และ 6/7%H ₂ O	
โรเดียม	อะลูมินา	CO ≤ 0.56% และ O ₂ /CO ประมาณ 2 ใน H ₂	[52]

2.4 ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Supports) ^[43]

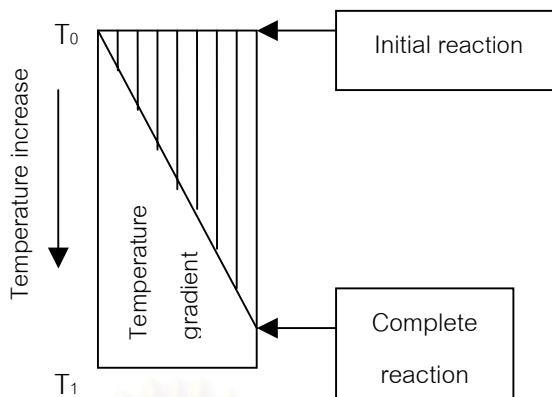
วิธีการหลัก 3 วิธีในการนำตัวรองรับมาใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ การทำให้อยู่ในรูปของอนุภาค รวงผึ้งและตัวถ่ายโอนความร้อนแบบเคลื่อนที่ผิว

2.4.1 การทำให้อยู่ในรูปของอนุภาค (Particulates)

ลักษณะของตัวรองรับขึ้นอยู่กับรูปร่างได้แก่ อนุภาค (particulate) เม็ดยา (tablet) ทรงกลม (sphere) กลีบรี (extrudate) และผง (powder) สำหรับใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่แล้วจะมีอยู่ 2 วิธีคือ การฝังตัว (impregnation) และการตกตะกอน (precipitation) ขนาดอนุภาคของผลึกโลหะ อันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับและชนิดของโลหะกับตัวรองรับที่ใช้มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน และหลังจากที่มีการปรับปรุงสภาวะการเตรียมโดยการรีดิวซ์หรือออกซิไดซ์จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีขึ้น ตัวรองรับที่ใช้กันส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา ทิทาเนียและเฟอริกออกไซด์ เป็นต้น นอกจากนี้ตัวรองรับที่เลือกใช้จะต้องมีความเสถียรและทนต่อสภาวะต่างๆ เช่น ทนต่อแรงกระแทก แรงเสียดสีและการสึกกร่อนได้ดี เพื่อไม่ให้เกิดการลดลงของความดัน (pressure drop) ภายในเตาปฏิกรณ์

2.4.2 การทำให้อยู่ในรูปของรวงผึ้ง (Monoliths)

รวงผึ้งหรือ Monolith เป็นวัสดุที่ทำมาจากเซรามิกหรือโลหะที่มีพื้นที่ผิวสูง สามารถทนต่อแรงกระแทกได้ดีและมีความเสถียรสูงแต่ไม่ทนต่อการเสียดสี รวงผึ้งแบบเซรามิกที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถใช้งานได้ดีในช่วงของอะเดียบาติกที่ไม่เกิดการสูญเสียหรือได้รับความร้อนจากสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเซรามิกนำความร้อนได้ดี และมีการแผ่ผ่านความร้อนเพิ่มขึ้นจากบนลงล่างตามแนวยาวของรวงผึ้ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะนำความร้อนได้ดีกว่ารวงผึ้ง เป็นผลให้ปฏิกิริยาค่อยๆ เกิดขึ้นจนสมบูรณ์ตามทิศทางที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งในกรณีดังกล่าวไม่จำเป็นต้องมีตัวหล่อเย็น การควบคุมอุณหภูมิเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อรักษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาและจำกัดปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นเช่นเดียวกับกระบวนการเคลื่อนย้ายแก๊สและน้ำแบบผันกลับ (reverse water gas shift) การเกิดมีเทน (methanation) และการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (SOX)



รูปที่ 2.10 อิทธิพลของการผ่านความร้อนบนตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบรวงผึ้ง

2.4.3 การทำให้อยู่ในรูปของตัวแลกเปลี่ยนความร้อนแบบเคลือบที่ผิว (Coated Heat Exchanger)

มีลักษณะคล้ายรวงผึ้งแต่ที่ผิวของตัวแลกเปลี่ยนความร้อนแบบเคลือบที่ผิวสามารถแลกเปลี่ยนความร้อนได้ดี จึงสามารถลดอุณหภูมิลงได้เร็วและรักษาปฏิกิริยาในช่วงที่ต้องการได้ ส่วนราคาและการเกาะติดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผิวของโลหะก็เท่ากับรวงผึ้ง แต่อายุการใช้งานต่ำกว่า จึงไม่ค่อยนิยมใช้

2.5 สิ่งที่ต้องพิจารณาสำหรับการออกแบบกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน^[43]

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสายป้อนจากกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงที่ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 50 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 20 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์และดูลด้วยแก๊สไนโตรเจน สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของตัวแปรต่อไปนี้ ซึ่งได้แก่ อัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ความเร็วในการป้อนแก๊สและอุณหภูมิที่ใช้งาน โดยมีการศึกษาถึงตัวแปรดังกล่าวที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินาที่บรรจุในรวงผึ้งและสนับสนุนด้วยเหล็ก (Fe promoted Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst)^[6]

2.5.1 อิทธิพลของอัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (O₂/CO ratio)

ปริมาณของออกซิเจนที่ต้องการทางทฤษฎีสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ให้ผลของอัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.5 ซึ่งในความจริงแล้วปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่ระดับของตัวออกซิโดส์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น

เมื่อเราป้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีความเข้มข้นประมาณ 1000 ส่วนในล้านส่วนจะพบว่าประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่านั้นที่ถูกใช้ภายใต้ภาวะดังกล่าว ซึ่งผลที่ได้สัมพันธ์กับปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งออกซิเจนส่วนหนึ่งที่เหลืออยู่จะเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน และแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณออกซิเจนขึ้นเป็นสองเท่า (อัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1) การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรวงผึ้งที่อุณหภูมิทำงาน 90 องศาเซลเซียสและความเร็วในการป้อนแก๊ส 20000 ชั่วโมง⁻¹ เป็นสิ่งที่เราต้องการที่ขึ้นกับค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ ซึ่งการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเข้าและอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจน นอกจากนี้อัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ยังมีผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ เมื่ออัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปเป็น 1 ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาลดลงจาก 65 ไปเป็น 50 เปอร์เซ็นต์

2.5.2 อิทธิพลของความเร็วในการป้อนแก๊ส (Space Velocity)

จากการทดสอบความเร็วในการป้อนแก๊สที่เพิ่มขึ้นที่ 20000 38000 และ 80000 ชั่วโมง⁻¹ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1000 ส่วนในล้านส่วน แก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์และน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรวงผึ้งพบว่า ที่ความเร็วต่ำประมาณ 20000 ชั่วโมง⁻¹ มีการใช้ออกซิเจนแทบจะสมบูรณ์ ในขณะที่ความเร็วประมาณ 38000 ชั่วโมง⁻¹ พบว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ลดลงเหลือ 60 เปอร์เซ็นต์และออกซิเจนที่ถูกใช้ลดลงเหลือ 95 เปอร์เซ็นต์ และที่ความเร็ว 80000 ชั่วโมง⁻¹ พบว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ลดลงเหลือ 42 เปอร์เซ็นต์และออกซิเจนถูกใช้ลดลงเหลือ 60 เปอร์เซ็นต์ จากผลการทดสอบทำให้ทราบว่า การเพิ่มความเร็วทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงโดยไม่ส่งผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยา

2.5.3 อิทธิพลของอุณหภูมิทำงาน (Process Temperature)

ปริมาณออกซิเจนที่ใช้มีความสัมพันธ์ผกผันกับระยะเวลาขณะใช้งาน เมื่อใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลานานความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากการเสื่อมสภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอง และเมื่ออุณหภูมิใช้งานเพิ่มขึ้นการใช้ออกซิเจนก็จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากแก๊สดังต้นมีพลังงานจลน์ในตัวเพิ่มขึ้น จึงเอาชนะพลังงานกระตุ้น (activation energy) ได้โดยง่ายและเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่าที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงอย่างเดียว จะปรากฏปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนขึ้นซึ่งเข้ามา

แข่งขันกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อยลง ขณะที่ปริมาณแก๊สออกซิเจนกลับถูกใช้ไปมากขึ้น ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน ตารางที่ 2.4 แสดงตัวอย่างของผลของทั้งสามตัวแปรที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในการบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตารางที่ 2.4 ผลของภาวะในการทำงานที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ^[43]

	ค่าการเลือกเกิด ปฏิกิริยาของ คาร์บอนมอนอกไซด์	ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์	ข้อคิดเห็น
อุณหภูมิทำงาน (T)	มีความสัมพันธ์ใน ทิศทางตรงกันข้าม	มีความสัมพันธ์ใน ทิศทางตรงกันข้าม	เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การดูดซับ ของคาร์บอนมอนอกไซด์แทน ไฮโดรเจนลดลง
ความเร็วในการป้อน แก๊ส (VHSV)	ไม่เปลี่ยนแปลง	มีความสัมพันธ์ใน ทิศทางตรงกันข้าม	ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่อ ความเร็วในการป้อนแก๊สเพิ่มขึ้น และเวลาที่แก๊สอยู่ในกระบวนการ ลดลง ที่ความเร็วในการป้อน แก๊สต่ำ ค่าการเปลี่ยนของการ เคลื่อนย้ายแก๊สและน้ำแบบผัน กลับจะถูกจำกัด
อัตราส่วนของ ออกซิเจนต่อ คาร์บอนมอนอกไซด์	มีความสัมพันธ์ใน ทิศทางตรงกันข้าม	เพิ่มขึ้นจนสูงสุดแล้ว ลดลงเรื่อยๆ	ออกซิเจนที่มากเกินไปทำ ปฏิกิริยากับไฮโดรเจน อุณหภูมิ ของตัวเร่งปฏิกิริยาในเบดเพิ่มขึ้น ทำให้คาร์บอนมอนอกไซด์ช้า ออกออกมามากขึ้น เนื่องจาก ว่องไวต่อการเกิดการเคลื่อนย้าย แก๊สและน้ำแบบผันกลับที่ ความเร็วในการป้อนแก๊สต่ำ

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และคณะ (2002)^[9] ได้ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของเหล็กออกไซด์ในการช่วยสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ พบว่า เหล็กออกไซด์ช่วยทำให้เกิดแก๊สออกซิเจนว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจน และการมีเหล็กออกไซด์อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการดูดซับบนตำแหน่งว่องไวคู่แบบไม่เกิดการแข่งขัน (non-competitive dual site adsorption) อีกทั้งเข้าไปแทรกและเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับอนุภาคโลหะแพลทินัมที่ว่องไว ทำให้มีอิเล็กตรอนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากบนพื้นผิวของอนุภาคโลหะแพลทินัม ต่อมา Kahlich และคณะ (2003)^[2] ยังพบอีกว่าเหล็กออกไซด์จะเป็นตัวสนับสนุนที่ช่วยในการสลายตัว (dissociation) ของโมเลกุลออกซิเจนและไม่ทำให้เกิดการดูดซับบนตำแหน่งแบบแข่งขัน (non-competitive site adsorption)

Avgouropoulos และคณะ (2002)^[12] ได้ทำการศึกษาโดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดได้แก่ Pt/γ-Al₂O₃, Au/α-Fe₂O₃ และ CuO/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก (wet impregnation) ตกตะกอนร่วม (coprecipitation) และโซลเจล (sol-gel) พบว่าการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำอยู่ในสายป้อนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/α-Fe₂O₃ มีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ (80 ถึง 120 องศาเซลเซียส) โดยขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่เกิดการสัมผัส (contact time) และปริมาณของแก๊สสององค์ประกอบที่มีอยู่ในสายป้อน ในขณะที่ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิดังกล่าวพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/γ-Al₂O₃ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Au/α-Fe₂O₃ อ่อนไหวมากที่สุดต่อภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/γ-Al₂O₃ ทนต่อการเสื่อมสภาพในภาวะดังกล่าวได้ดีที่สุด นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/α-Fe₂O₃ ยังสูญเสียความว่องไวส่วนหนึ่งไปในระหว่าง 80 ชั่วโมงแรกภายใต้สภาวะของการเกิดปฏิกิริยา แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/γ-Al₂O₃ และ CuO/CeO₂ หลังจากทำการทดลองไปแล้ว 7 ถึง 8 วัน ยังคงเสถียรต่อสภาวะดังกล่าวได้เป็นอย่างดี

Avgouropoulos และ Ioannides (2003)^[24] ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเผาไหม้ยูเรียไนเตรต (urea-nitrate combustion) พบว่าเป็นวิธีที่ง่ายและใช้เวลาอันสั้นสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียที่มีขนาดของผลึกในระดับนาโนเมตรได้เป็นอย่างดี ซึ่งที่อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรต (urea/nitrate ratio) เท่ากับ 4.17 และอัตราส่วนของคอปเปอร์ต่อ

ผลรวมของคอปเปอร์กับซีเรียม (Cu/(Cu+Ce) ratio) เท่ากับ 0.15 เป็นสมภาวะที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและเลือกสรร CO ในปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีที่สุด โดยการเพิ่มแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเข้าไปในสายป้อนของไฮโดรเจน มีผลไปยับยั้งการเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน แต่ไม่มีผลต่อการเลือกสรรแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรีย

Liu และคณะ (2004)^[25] ได้เสนอแนวคิดใหม่ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับการทำให้เกิดเจลยูเรีย (urea gelation/co-precipitation) ซึ่งพบว่าความว่องไวและการเลือกสรรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีดังกล่าวดีกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยวิธีอื่นดังที่รายงานไว้ ซึ่งจากการเตรียมที่ร้อยละ 5 โดยอะตอมของคอปเปอร์เพียงพอที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงสุดและไม่เกิดการหน่วงปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส ในทางกลับกันกับพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้อ่อนไหวต่อน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าและอุณหภูมิที่ต้องการเพื่อการใช้งานอยู่ที่ 165 องศาเซลเซียส สำหรับค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ร้อยละ 99 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา (selectivity) ร้อยละ 65

Marbán และ Fuertes (2004)^[26] ได้ศึกษาวิธีการใหม่ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ผสมซีเรียที่ว่องไวและเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนไฮโดรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีดังกล่าวมีความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส (มีความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 165 องศาเซลเซียส) ถึงแม้ว่าจะประสบปัญหาจากการเสื่อมสภาพลงอย่างช้าๆของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการสูญเสียตำแหน่งว่องไว (active sites) โดยเกิดรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และแมงกานีสออกไซด์บนซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีเดียวกันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรีย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ผสมซีเรียยังมีขนาดเล็ก โดยในอนุภาคหนึ่งๆประกอบด้วยผลึกของซีเรียตั้งแต่ 2 ถึง 40 นาโนเมตร

Ratnasamy และคณะ (2004)^[27] ได้ศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมตที่มีไฮโดรเจนเข้มข้น ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรีย (CuO-CeO₂) คอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียผสม

เซอร์โคเนีย ($\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) และคอปเปอร์ออกไซด์บนเซอร์โคเนีย (CuO-ZrO_2) โดยมีตัวรองรับที่มีพื้นผิวสูงในช่วง 117 ถึง 172 ตารางเมตรต่อกรัมและเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จากการศึกษพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 และ $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZrO_2 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนักพบว่า จะเกิดการยับยั้งการเกิดออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อน้ำอยู่ในสายป้อนรีฟอร์มเมต ซึ่งน้ำมีผลเล็กน้อยต่อการเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจน นอกจากนี้ปริมาณและความสามารถในการเกิดรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับที่แตกต่างกันมีความสัมพันธ์ต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโดยเพิ่มขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZrO_2 น้อยกว่าหรือเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ และน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ตามลำดับ

Parinyaswan (2004) ^[11] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของแพลทินัมและแพลเลเดียมบนตัวรองรับซีเรีย จากผลการทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ที่อัตราส่วนแพลทินัมต่อแพลเลเดียมเท่ากับ 1:7 และปริมาณโลหะที่ใช้ของแพลทินัมและแพลเลเดียมเท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์ แก๊สออกซิเจน 0.5 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 4 เปอร์เซ็นต์ แก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์และดูลด้วยแก๊สฮีเลียม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด (ที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดเท่ากับ 98 และ 85 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ)

Avgouropoulos และคณะ (2005) ^[28] ได้ทำการศึกษาถึงผลของวิธีการเตรียมที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียพบว่าการมีอยู่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงผสมทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกวิธีลดลง ในขณะที่กระแสเชื้อเพลิงผสมที่มีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำจะทำให้ระดับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ยูเรียไนเตรต (urea-nitrates combustion) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับที่เตรียมด้วยวิธี citrate-hydrothermal และสูงกว่าการฝังตัว (impregnation) และตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ตามลำดับ

บทที่ 3

เครื่องมือและการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

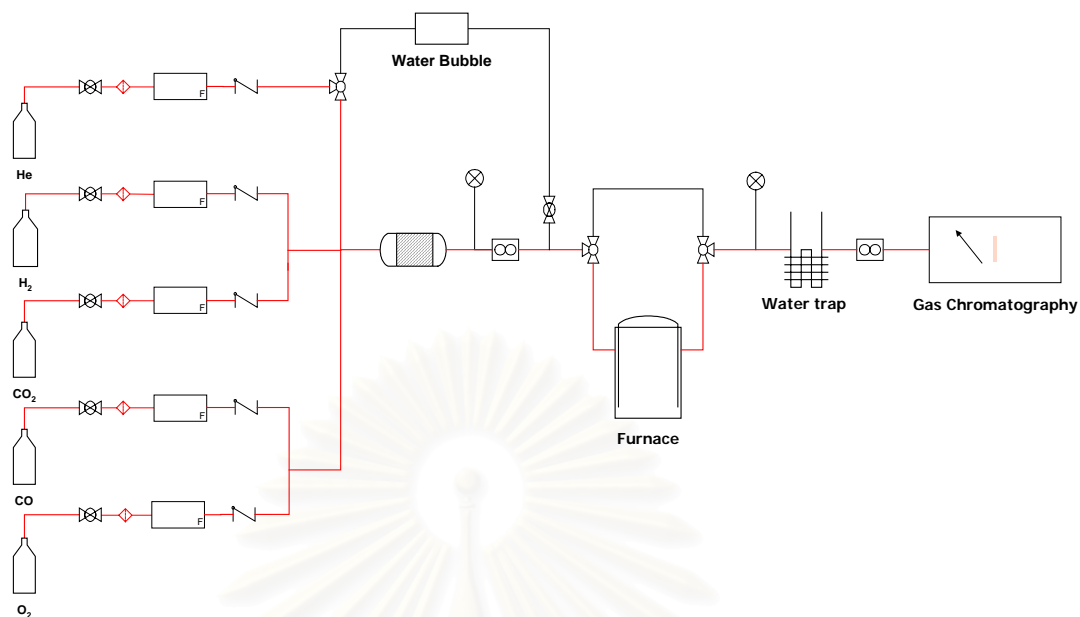
3.1.1 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของงานวิจัยนี้แสดงในรูป 3.1 ซึ่งประกอบด้วย

- 3.1.1.1 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (mass flow meter) จากบริษัท AALBORG รุ่น GFC1715
- 3.1.1.2 ตัวผสมแก๊ส (gas mixer) เป็นท่อทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 เซนติเมตร
- 3.1.1.3 ตัวให้ความชื้น (water bubble)
- 3.1.1.4 เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) เป็นแก้วรูปตัวยูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 6 มิลลิเมตร
- 3.1.1.5 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
- 3.1.1.6 ตัวดักจับน้ำ (water trap)
- 3.1.1.7 เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (flow meter)
- 3.1.1.8 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) รุ่น Agilent Technologies 6890N
- 3.1.1.9 ท่อและวาล์ว (pipes and valves) จากบริษัท Swagelok

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.2.1 เตาเผา (furnace)
- 3.1.2.2 เตาอบ (oven)
- 3.1.2.3 บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 3.1.2.4 ชามระเหย (evaporating dish)
- 3.1.2.5 กระบอกตวง (graduated cylinder) ขนาด 10 และ 50 มิลลิลิตร
- 3.1.2.6 แท่งแก้วคนสาร (stirring rod)
- 3.1.2.7 หลอดหยด (dropper)



รูปที่ 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.7.2.8 ช้อนตักสาร (spatula)

3.7.2.9 โถดูดความชื้น (desiccator)

3.7.2.10 ขวดน้ำปราศจากไอออน (de-ionized water bottle)

3.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

3.1.3.1 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือเอ็กซ์อาร์ดี (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) รุ่น RINT-2200

3.1.3.2 เครื่องมือวิเคราะห์การดูดซับและหลุดออกของแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption/desorption measurement) รุ่น Autosorp-1 Gas Sorption System จาก Quantachrome Corporation

3.1.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือทีอีเอ็ม (transmission electron microscope; TEM)

3.1.3.4 เครื่องศึกษาการเกิดรีดักชันหรือทีพีอาร์ (temperature programmed reduction; TPR)

3.2 แก๊สและสารเคมี

3.2.1 แก๊ส

- 3.2.1.1 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียมจากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.1.2 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.1.3 แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูง 99.99 เปอร์เซ็นต์จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.1.4 แก๊สออกซิเจน 10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียมจากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.1.5 แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์สูง 99.99 เปอร์เซ็นต์จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.1.6 แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์สูง 99.99 เปอร์เซ็นต์จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)

3.2.2 สารเคมี

- 3.2.2.1 คอปเปอร์ไนเตรต จากบริษัท Merck จำกัด
- 3.2.2.2 ซีเรียมนิเตรต จากบริษัท Merck จำกัด
- 3.2.2.3 ไอรอนไนเตรต จากบริษัท Merck จำกัด
- 3.2.2.4 ยูเรีย จากบริษัท Fluka Chemie A.G จำกัด
- 3.2.2.5 ซิตริกแอซิด จากบริษัท Merck จำกัด

3.3 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ 2 วิธีคือ การเผาไหม้ยูเรียไนเตรต (urea-nitrate combustion) ^[24, 28] และ ซิตเรตแบบขั้นเดียว (single-step citrate) ^[26] รายละเอียดมีดังนี้

3.3.1 การเผาไหม้ยูเรียไนเตรต

1. ผสมคอปเปอร์ไนเตรต ซีเรียมนิเตรต ไอรอนไนเตรตและยูเรียในอัตราส่วนที่เหมาะสมในชามระเหย
2. เติมน้ำปราศจากไอออนในปริมาณน้อยที่สุดเพื่อละลายสารผสมดังกล่าว
3. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ปลดปล่อยให้เย็นตัวและเก็บในโถดูดความชื้น

3.3.2 ซิเตรตแบบขั้นเดียว

1. ผสมคอปเปอร์ไนเตรต ซีเรียมไนเตรต ไอรอนไนเตรตและซิงก์แอซิด ในอัตราส่วนที่เหมาะสมในชามระเหย
2. เติมน้ำปราศจากไอออน
3. นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ปล่อยให้เย็นตัวและเก็บในโถดูดความชื้น

3.4 วิธีการดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะมีตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอยู่ 5 ตัวแปร แก๊สผสมที่ใช้ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์ แก๊สออกซิเจน 1 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์และดูลด้วยแก๊สฮีเลียม ผ่านเข้าเตาปฏิกรณ์ด้วยอัตราเร็ว 50 มิลลิลิตรต่อนาที ช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือตั้งแต่ 50 ถึง 225 องศาเซลเซียสและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาทีก่อนการทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งรายละเอียดมีดังนี้

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก

เปรียบเทียบอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1:0 1:0.5 0.5:1 และ 0:1 ผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาผลของตัวแปรต่อไป

3.4.2 อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรต

เปรียบเทียบอัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1.5 2.4 3.3 และ 4.2 ผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาผลของตัวแปรต่อไป

3.4.3 อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก

เปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.10 0.15 และ 0.20 ผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาผลของตัวแปรต่อไป

3.4.4 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เปรียบเทียบวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ 2 วิธีคือ การเผาไหม้ยูเรียในเตอตรและซีเตอตรแบบขั้นเดียว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตอตร และอัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็กที่ให้ผลดีที่สุดจากข้อ 3.4.1 ถึง 3.4.3 ผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาผลของตัวแปรต่อไป

3.4.5 การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนไฮโดรเจน

เปรียบเทียบการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อนไฮโดรเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุดจากข้อ 3.4.1 ถึง 3.4.4 แก๊สผสมที่ใช้ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์ แก๊สออกซิเจน 1 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์ และดิวต์ด้วยแก๊สฮีเลียมเช่นเดียวกับตัวแปรที่ศึกษาข้างต้น เพียงเพิ่มแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้ามา 25 เปอร์เซ็นต์หรือน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์หรือทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่ 25 เปอร์เซ็นต์และ 10 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

3.4.6 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำมาทดลองในช่วงเวลา 800 นาที

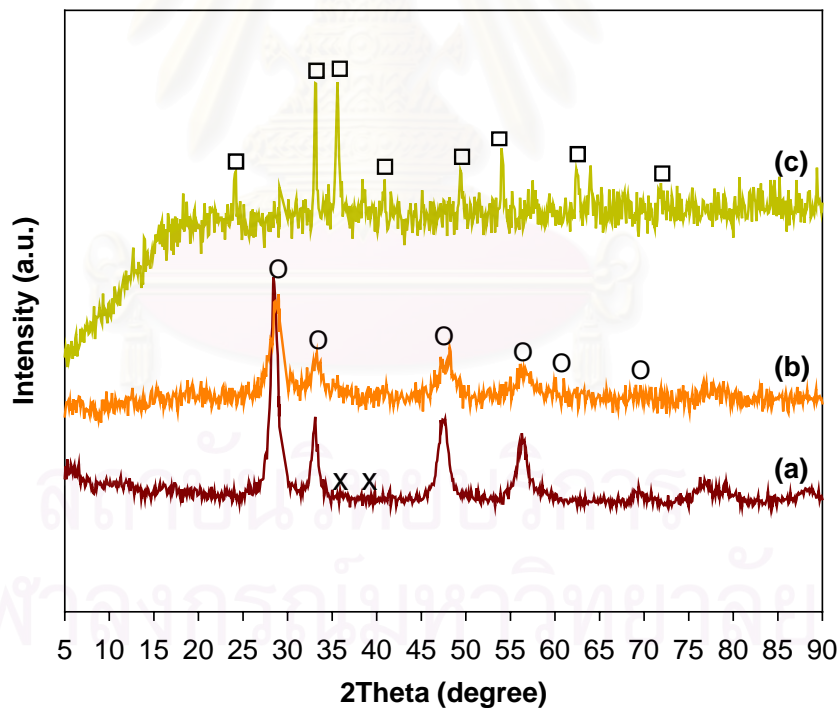
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

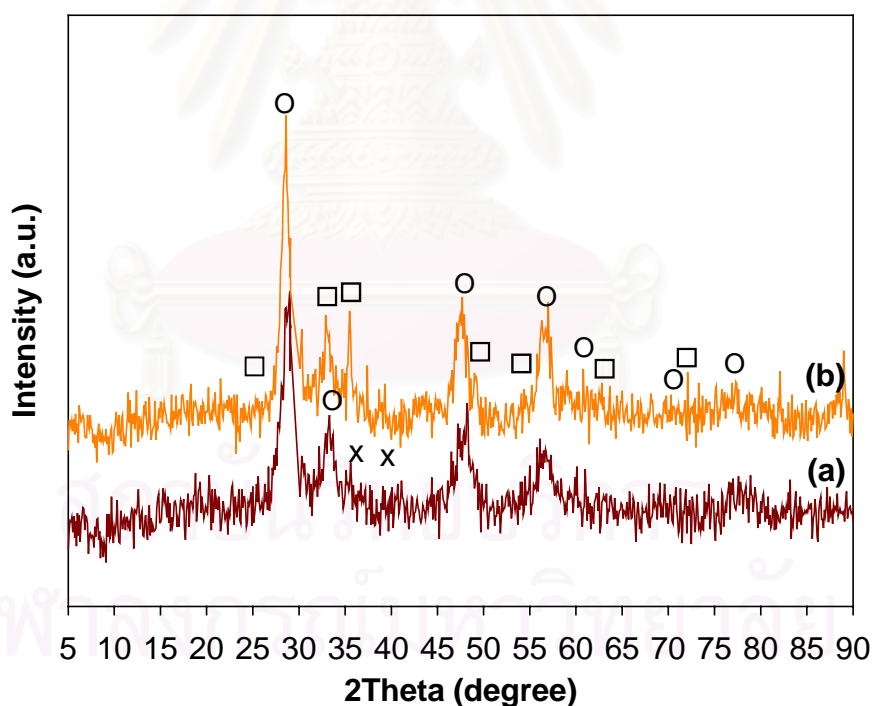
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะและพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียที่สนับสนุนด้วยเฟอร์ริกออกไซด์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียและเหล็ก (Cu-Ce-Fe-O composite-oxide catalysts) ที่มีผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยหัวข้อที่จะศึกษาคือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียและเหล็ก อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรต อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียและเหล็ก วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนไฮโดรเจนและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ

4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.1 รูปแบบของเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรีย (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียและเหล็ก (b) และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนเฟอร์ริก-ออกไซด์ (c) ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต ซึ่ง (O) คือ ซีเรียหรือ CeO_2 (□) คือ เฟอร์ริก-ออกไซด์หรือ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ (X) คือ คอปเปอร์ออกไซด์หรือ CuO

รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์เอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจนและเตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กที่ต่างกันพบว่า มีพีคของซีเรียมและเฟอร์ริกออกไซด์ปรากฏ (พีคของซีเรียมที่ 2 θ เท่ากับ 29 33.5 48 57 60 และ 70 องศาและพีคของเฟอร์ริกออกไซด์ที่ 2 θ เท่ากับ 24 33 35.5 40.5 49.5 54 61.5 และ 64 องศา) แต่ไม่ปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ 2 θ เท่ากับ 35.5 และ 39 องศา ซึ่งการที่ไม่พบพีคของคอปเปอร์ออกไซด์มีผลในทางบวกคือ อนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์จะอยู่ในสถานะที่กระจายตัวได้ดีหรือขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็กเกินไปจนไม่สามารถตรวจจับได้จากเครื่องมือวิเคราะห์หรือเกิดเป็นสารละลายของแข็ง^[24, 28] และจากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวพบว่า ผลึกของทั้งซีเรียมและเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก (Cu-Ce-Fe-O catalysts) มีขนาดเล็กกว่าเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์และเหล็ก (Cu-Fe-O catalyst) แสดงให้เห็นว่าการรวมตัวของซีเรียมและเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดขนาดผลึก และผลจากตารางที่ 4.2 พบว่า การรวมตัวขององค์ประกอบทั้งสองยังช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและปริมาตรของรูพรุน



รูปที่ 4.2 รูปแบบของเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก หรือ Cu-Ce-Fe-O ที่ปรับปรุงภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน โดยเตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต (a) และที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว (b) ซึ่ง (O) คือ ซีเรียมหรือ CeO_2 (□) คือ เฟอร์ริกออกไซด์หรือ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ (X) คือ คอปเปอร์ออกไซด์หรือ CuO

รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์เอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ซีเรียมและเหล็ก ที่ปรับปรุงภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจนโดยเตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาและซีเตรตแบบชั้นเดียว เมื่อเปรียบเทียบการมีอยู่ของพีคการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเตรียมทั้งสองวิธีดังกล่าวพบว่า พีคของการเบี่ยงเบนของเฟอริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ซีเรียมและเหล็กที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตานั้นกว้าง ทำให้ทราบว่าผลึกของเฟอริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็ก จึง่วงไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการของ Scherrer ดังแสดงในตารางที่ 4.2 นอกจากนี้พื้นที่ผิวสัมผัสจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดและความกว้างของรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงในตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่า อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตมีอิทธิพลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมด

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีต่างกันพบว่า ขนาดผลึกของเฟอริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา (มีขนาดเท่ากับ 23.62 นาโนเมตร) มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}^*$ ที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว (มีขนาดเท่ากับ 31.07 นาโนเมตร) ผลที่ได้ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาอาจจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}^*$ ที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาและ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}^*$ ที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียวมีขนาดผลึกของซีเรีย (มีขนาดเท่ากับ 18.25 และ 14.27 นาโนเมตรตามลำดับ) จากตารางที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 1.5 มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนอื่น และเมื่อเพิ่มปริมาณยูเรียที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าขนาดผลึกของซีเรียลดลง ขณะที่ขนาดผลึกของเฟอริกออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต เนื่องจากเมื่อใช้ปริมาณยูเรียเพิ่มขึ้นจะทำให้ระยะเวลาที่เกิดการเผาไหม้สั้นลง โอกาสที่อนุภาคซีเรียจะเกิดซินเทอริงลดลง ทำให้อนุภาคซีเรียมีขนาดเล็ก แต่อาจส่งผลให้เฟอริกไนเตรตเกิดปฏิกิริยากับยูเรียไปเป็นเฟอริกออกไซด์ได้ไม่เต็มที่ในเวลาอันสั้น ทำให้อนุภาคของเฟอริกออกไซด์มีขนาดใหญ่

ตารางที่ 4.1 สัญลักษณ์ที่ใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีเตรียม	อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ของซีเรียมและเหล็ก	อัตราส่วนยูเรีย ต่อไนเตรต	อัตราส่วน Cu/(Cu+Ce+Fe)
Cu _{0.15} Ce	UNC	1:0	2.375	0.15
Cu _{0.15} Fe	UNC	0:1	2.375	0.15
Cu _{0.15} Ce _{0.5} Fe	UNC	0.5:1	2.375	0.15
Cu _{0.15} CeFe _{0.5}	UNC	1:0.5	2.375	0.15
Cu _{0.10} CeFe _{0.5}	UNC	1:0.5	2.375	0.10
Cu _{0.20} CeFe _{0.5}	UNC	1:0.5	2.375	0.20
Cu _{0.15} CeFe _{0.5} *	SSC	1:0.5	-	0.15

โดย

* คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว

UNC คือ วิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต

SSC คือ วิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว

ตารางที่ 4.2 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียหรือ Cu-Ce-O ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนเฟอร์ริกออกไซด์หรือ Cu-Fe-O และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ซีเรียมและเหล็กหรือ Cu-Ce-Fe-O

ตัวเร่งปฏิกิริยา	U/N	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	W _p (nm)	ขนาดผลึก (nm)	
					CeO ₂ ^f	α-Fe ₂ O ₃ ^g
Cu _{0.15} CeFe _{0.5}	2.4	34.33	0.1004	51.25	18.25	23.62
Cu _{0.15} CeFe _{0.5} *	2.4	-	-	-	14.27	31.07
Cu _{0.15} Ce	2.4	19.45	0.0273	158.58	13.13	-
Cu _{0.15} Fe	2.4	12.91	0.0662	35.23	-	27.06
Cu _{0.15} CeFe _{0.5} ^a	1.5	18.18	0.1129	28.84	23.72	9.65
Cu _{0.15} CeFe _{0.5} ^b	3.3	36.55	0.0984	34.33	14.93	29.49
Cu _{0.15} CeFe _{0.5} ^c	4.2	33.19	0.0794	40.03	7.82	11.19
Cu _{0.10} CeFe _{0.5}	2.4	-	-	-	24.15	23.28
Cu _{0.20} CeFe _{0.5}	2.4	-	-	-	20.82	19.07

โดย

S_{BET} คือ พื้นที่ผิวสัมผัสจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

V_p คือ ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

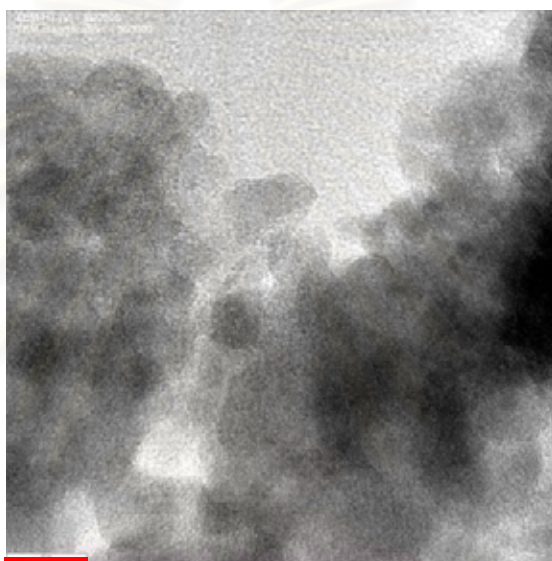
W_p คือ ความกว้างรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

U/N คือ อัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต

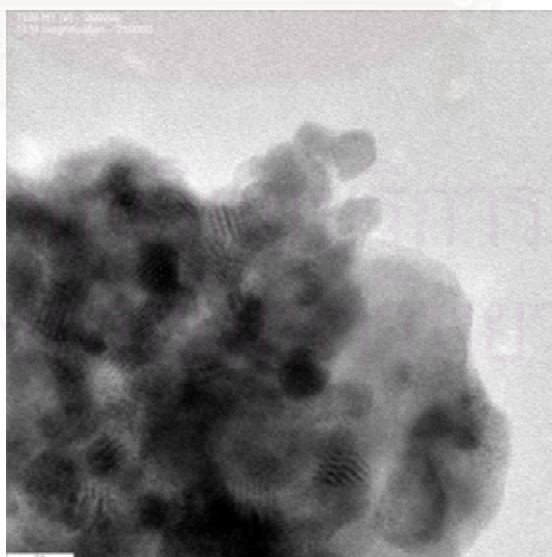
^a ^b และ ^c คือ ที่อัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 1.5 3.3 และ 4.2 ตามลำดับ

^f และ ^g คือ พีคการกระจายของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29 และ 33 ดีกรีตามลำดับ

(a)



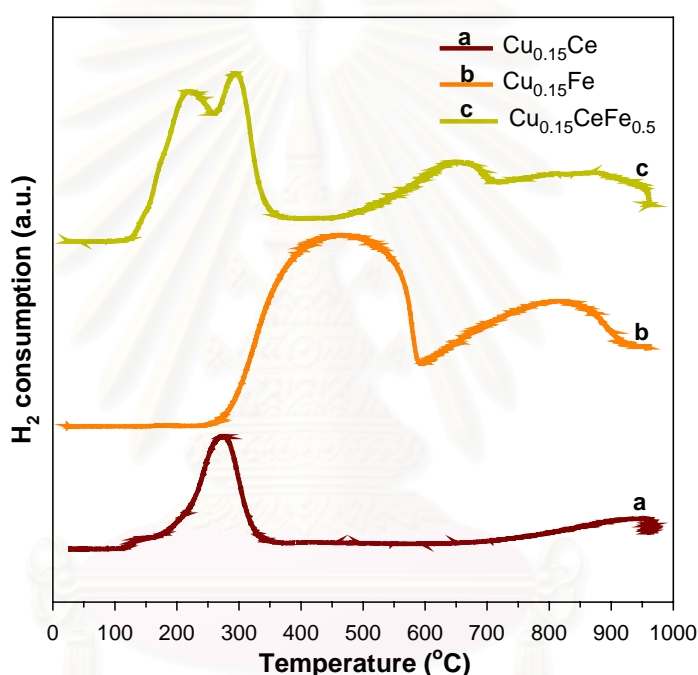
(b)



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O โดยเตรียมด้วยวิธีต่างกัน กำลังขยายสามแสนเท่า และสเกลที่กำกับไว้เท่ากับ 10 นาโนเมตร ซึ่ง

(a) $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต และ (b) $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}^*$ เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กเท่ากับ 1:0.5

รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือที่ไอเอ็มของอนุภาคระดับนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็กที่ปรับปรุงภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน พบว่า เฟสทั้งสามของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียและเฟอร์ริกออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีในตัวเร่งปฏิกิริยา และองค์ประกอบทั้งสามมีขนาดเล็กมาก จนไม่สามารถกำหนดขอบเขตที่แน่นอนได้

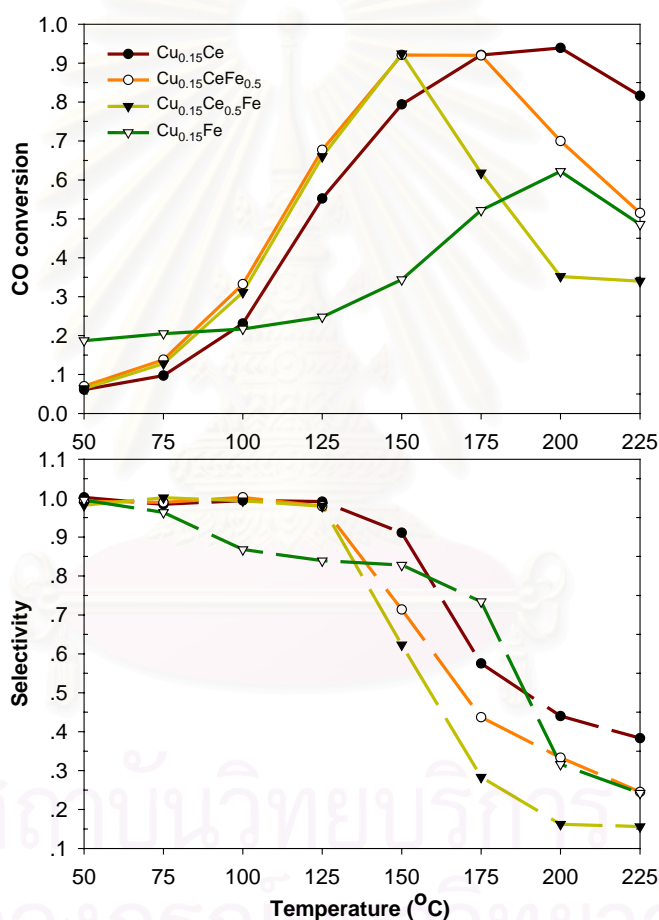


รูปที่ 4.4 กราฟของทีพีอาร์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}$ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.15

รูปที่ 4.4 แสดงกราฟของทีพีอาร์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}$ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ มีพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวได้ดี (ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$ (ที่อุณหภูมิ 142 องศาเซลเซียส) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ มีความว่องไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Avgouropoulos และ Ioannides (2003)^[24] Zou และคณะ (2005)^[29] และ Luo

และคณะ (1997) ^[30] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}$ มีพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$ ทำให้มีความว่องไวต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด ดังกล่าว อนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวได้ดีมีประโยชน์มากต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ^[53] ส่วนการเกิดรีดักชันของเฟอร์ริกออกไซด์จะเกิดขึ้นสองระยะ ที่ช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 600 องศาเซลเซียสและ 600 ถึง 950 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Apostolescu และคณะ (2005) ^[54]

4.2 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก



รูปที่ 4.5 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา โดยเปลี่ยนค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก

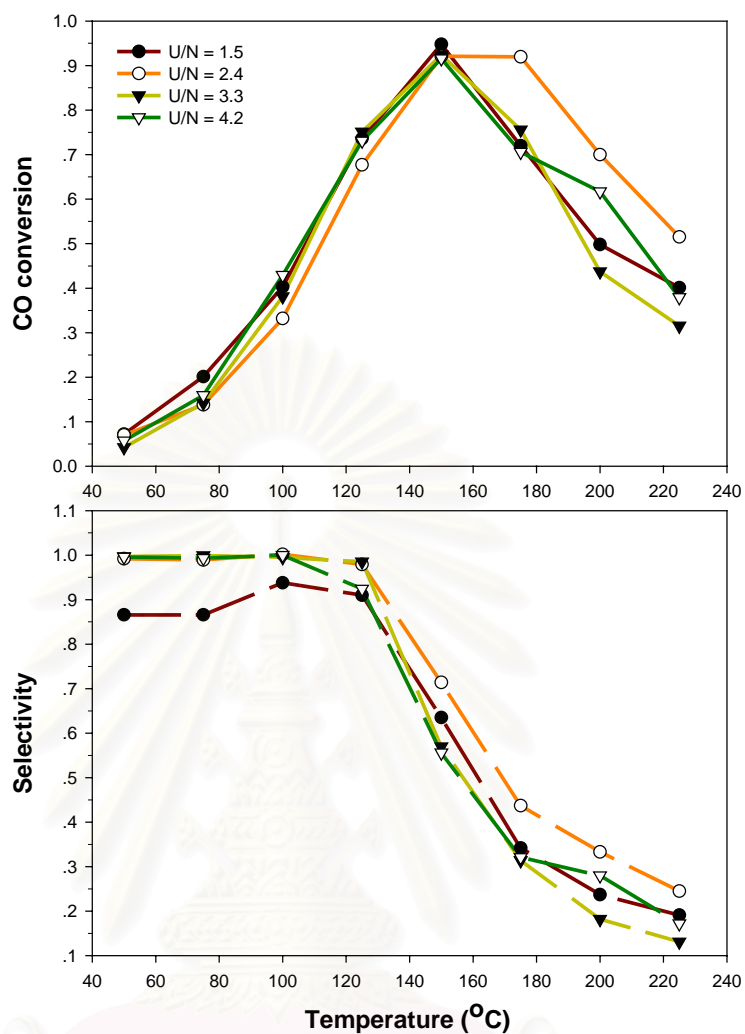
จากรูปที่ 4.5 พบว่า การเติมเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-O ทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนไปทางอุณหภูมิต่ำ โดยค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}$ มีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าอยู่ประมาณ 1.00 ที่อุณหภูมิต่ำ แสดงว่าไม่เกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจน จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้แสดงให้เห็นว่าเฟอร์ริกออกไซด์ดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทอง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนเฟอร์ริกออกไซด์มีความว่องไวสูงที่อุณหภูมิต่ำ [12, 18]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับตำแหน่งว่องไว (active site) บริเวณส่วนต่อประสาน (interface) ระหว่างทั้งสามองค์ประกอบ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กที่ต่างกัน โดยยึดอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Fe})$ ที่ 0.15 และอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรตที่ 2.4 ภายใต้ภาวะการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ จากที่กล่าวมาข้างต้นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสและการเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกเมื่อผสมซีเรียมเข้ากับเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กที่ 1:0.5 จะมีประสิทธิภาพสูงสุด ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}$ พบว่ามีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นมากที่อุณหภูมิต่ำและมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นมากที่อุณหภูมิสูง จากผลที่กล่าวมาข้างต้นสามารถกล่าวได้ว่าเฟอร์ริกออกไซด์ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาที่ว่องไว [9] หรือเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนกลุ่มของเฟอร์ริกออกไซด์ [56-57] และเลือกอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กที่ 1:0.5 ในการศึกษาผลของตัวแปรต่อไป

4.3 ผลของอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต

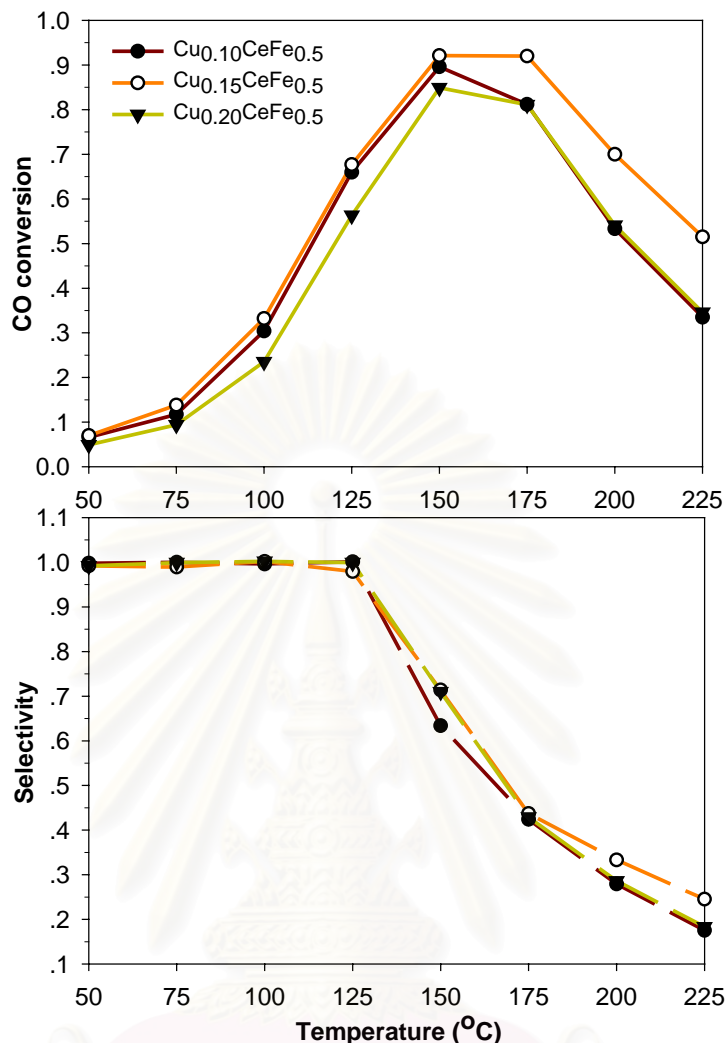
ในการศึกษาผลของอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรตจะทำการเปลี่ยนค่าตัวแปรจาก 1.5 ถึง 4.2 โดยยึดค่าอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Fe})$ ไว้ที่ 0.15 และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กที่ 1:0.5 จากรูปที่ 4.6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มีความว่องไวสูงสุดที่อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.4 และจากตารางที่ 4.2 พบว่า อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตมีผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.4 มีขนาดรูพรุนกว้างกว่าที่อัตราส่วนอื่น โอกาสที่แก๊สตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะสามารถแพร่ผ่านเข้าหรือออกจากรูพรุนเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจึงว่องไวที่อัตราส่วนดังกล่าวโดยมีความว่องไวสูงกว่าที่อัตราส่วนอื่น จากผลที่กล่าวมาข้างต้นจึงเลือกอัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.4 ในการศึกษาผลของตัวแปรต่อไป



รูปที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่ง-ปฏิกิริยาออกไซด์ผสม Cu-Ce-Fe-O ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต โดยเปลี่ยนอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต

4.4 อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O ที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ที่ต่างกันภายใต้ภาวะการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงไว้ในรูปที่ 4.7 ซึ่งจากการทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Fe})$ molar ratio) เท่ากับ 0.15 ให้ความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด ที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.92 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.71 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในขณะที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.10 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.10}\text{CeFe}_{0.5}$ และ 0.20 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.20}\text{CeFe}_{0.5}$ ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.90 และ 0.85 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.63 และ 0.71 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มพบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.10 0.15 และ 0.20 จะมีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเข้าใกล้ 1.00 ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50 ถึง 125 องศาเซลเซียส ซึ่งหมายถึงไม่เกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกจะพบว่าค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะลดลงจาก 1.00 ที่ 125 องศาเซลเซียสไปเป็นน้อยกว่า 0.25 ที่ 225 องศาเซลเซียส ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ที่ใช้มากกว่าจะช่วยสนับสนุนการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรีย ^[30, 34, 58] อย่างไรก็ดีตามเมื่อใช้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นอีกกลับทำให้คอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรวมกลุ่มกันและสูญเสียตำแหน่งที่ว่องไวสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ไป ในขณะที่เฟอร์ริกออกไซด์จะช่วยสนับสนุนในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และเฟอร์ริกออกไซด์

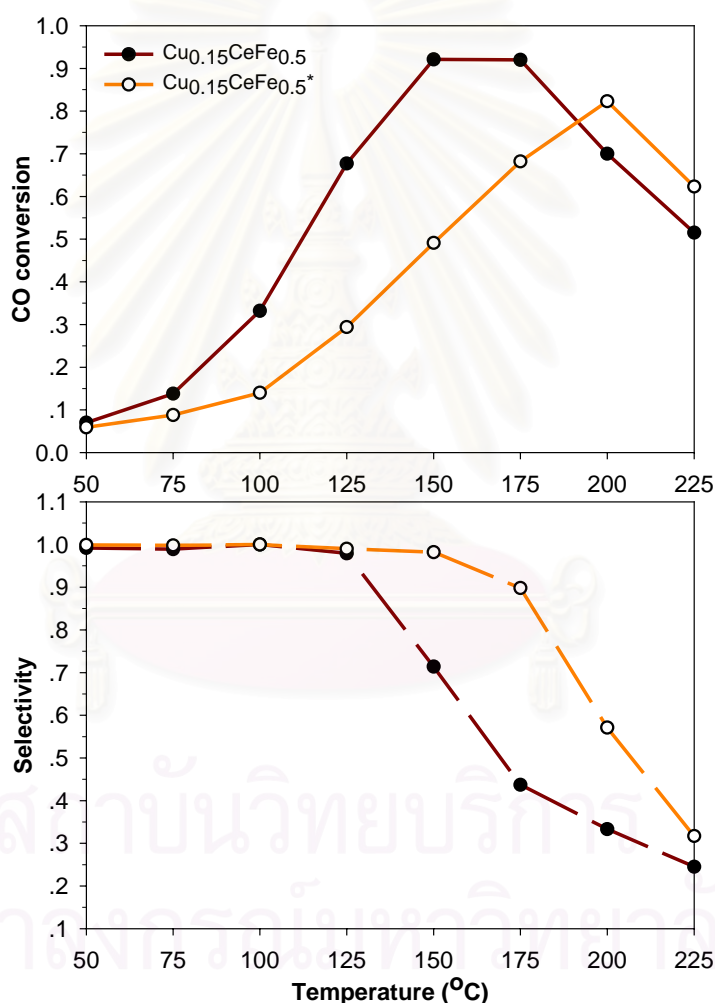


รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม Cu-Ce-Fe-O ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ Cu/(Cu+Ce+Fe)

4.5 ผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรตมีความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบขั้นเดียวที่อุณหภูมิต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรตมีความว่องไวสูงสุดและการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่สูง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรตมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.2 จากผลการวิเคราะห์ด้วยเอ็กซ์อาร์ดีแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้

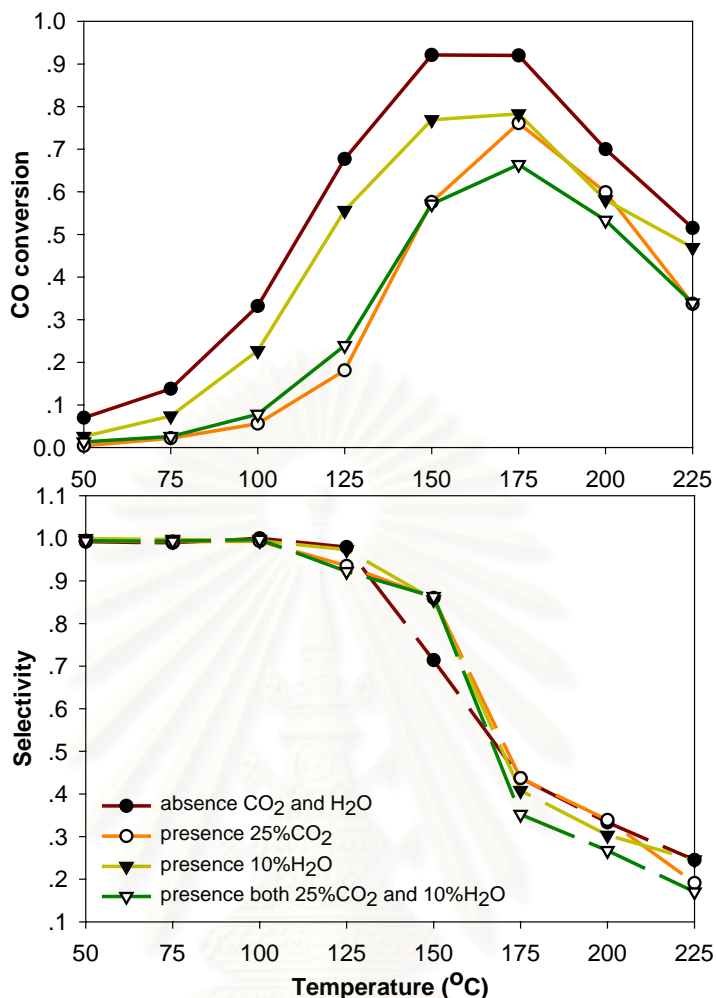
ยูเรียไนเตรตมีขนาดผลึกของเฟอร์ริกออกไซด์เล็กกว่าที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรตมีความว่องไวกว่าที่อุณหภูมิต่ำ วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลมากต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์^[28] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}^*$ ที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียวมีขนาดผลึกซีเรียเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ทำให้มีความว่องไวกว่าที่อุณหภูมิสูง ซึ่งความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งระหว่างอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวได้ดีกับอนุภาคของซีเรียและเฟอร์ริกออกไซด์



รูปที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม Cu-Ce-Fe-O ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต ($\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$) และที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบชั้นเดียว ($\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}^*$)

4.6 การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนไฮโดรเจน

หลังจากกระบวนการรีฟอร์มมิงจะพบว่าแก๊สรีฟอร์มเมตที่มีไฮโดรเจนเข้มข้นสูงจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ 20 ถึง 25 เปอร์เซ็นต์และไอน้ำเป็นองค์ประกอบ จากรูปที่ 4.9 แสดงผลของการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ 25 เปอร์เซ็นต์หรือน้ำอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์ และมีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์และน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์ในสายป้อนไฮโดรเจนที่มีต่อความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา ซึ่งผลการทดสอบพบว่า ความว่องไวมีแนวโน้มที่ต่ำลงมากที่สุด ในภาวะที่มีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำอยู่ในสายป้อน ในขณะที่การมีอยู่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในสายป้อนแทบไม่มีผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยา โดยมีค่าเข้าใกล้ 1.00 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งมีสาเหตุจากน้ำในสายป้อนเข้าไปบล็อกที่ตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าทำปฏิกิริยาที่บริเวณตำแหน่งดังกล่าวได้น้อยลง^[29] มีผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และจากรูปที่ 4.9 ยังพบอีกว่า การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในสายป้อนมีผลต่อการลดลงของความว่องไวมากกว่าน้ำ^[35] เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเข้าไปยึดเกาะที่ตำแหน่งว่องไวได้อย่างแข็งแรงหรือเกิดการฟอร์มตัวในรูปคาร์บอนเนตของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวของโลหะออกไซด์^[59] เป็นเหตุให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลที่กล่าวมาข้างต้น แสดงให้เห็นว่า องค์ประกอบของแก๊สรีฟอร์มเมตที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นองค์ประกอบมีผลทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

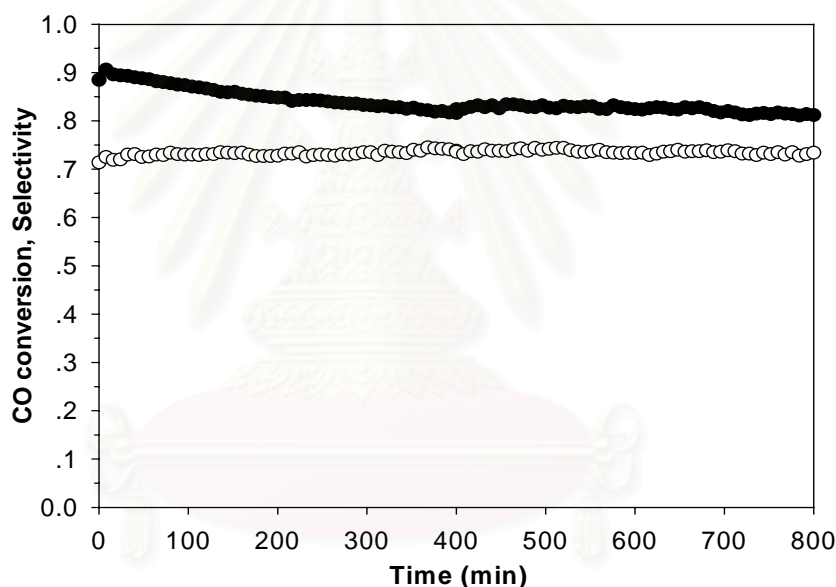


รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตอรต ในภาวะที่ไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์หรือน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์และภาวะที่มีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์และน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์

4.7 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

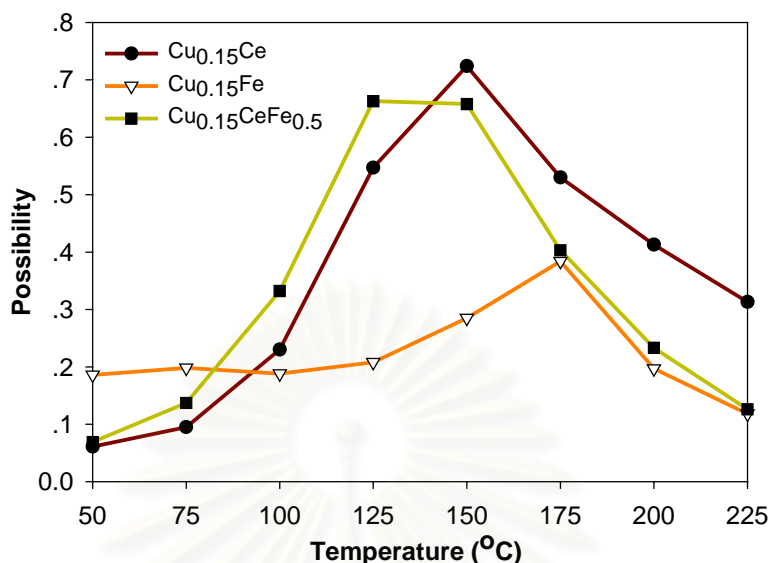
ในหัวข้อนี้จะศึกษาความเสถียรหรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตอรตภายใต้บรรยากาศของแก๊สผสม (1%CO 1%O₂ และ 40%H₂ ในแก๊สฮีเลียม) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงในเชิงเส้นตรงจาก 0.90 ที่เวลาเริ่มต้นไปเป็น 0.82 เมื่อเวลาผ่านไป 400 นาที ขณะที่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงโดยคงที่ที่ประมาณ 0.82 จากนั้นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอน-

มอนอกไซด์จะคงที่ที่ประมาณ 0.84 ในช่วงเวลาหนึ่ง จากนั้นจะลดลงเพียงเล็กน้อยและมีแนวโน้มที่จะคงที่ต่อไป ส่วนค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาคงที่ตลอดช่วงการทดลองนี้ การลดลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากเกิดการบล็อกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนที่เป็นแก๊สตั้งต้นถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งดังกล่าวได้น้อยลง สำหรับค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นสัดส่วนกันโดยตลอด กล่าวคือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่องไวจะขัดขวางการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเท่าๆกัน และจากการทดสอบภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในหัวข้อ 4.6 พบว่า แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงมากกว่าน้ำ



รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตา โดย สัญลักษณ์ปิด หมายถึง ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และสัญลักษณ์เปิด หมายถึง ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

4.8 ผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.11 ค่าความเป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมสามชนิด ได้แก่ Cu_{0.15}Ce Cu_{0.15}Fe และ Cu_{0.15}CeFe_{0.5} สำหรับกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

จากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียที่สนับสนุนด้วยเฟอร์ริกออกไซด์ (Cu_{0.15}CeFe_{0.5}) กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการสนับสนุนจากเฟอร์ริกออกไซด์ (Cu_{0.15}Ce และ Cu_{0.15}Fe) ค่าผลได้หรือค่า Yield คือค่าที่ได้จากผลคูณของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา ซึ่งค่าผลได้เป็นเครื่องยืนยันประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 4.12 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.15}Fe มีค่าผลได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 85 องศาเซลเซียสและมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.15}CeFe_{0.5} ที่อุณหภูมิสูงกว่า 175 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.15}Ce มีค่าผลได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.15}CeFe_{0.5} มีค่าผลได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นในช่วงอุณหภูมิ 85 ถึง 140 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.15}CeFe_{0.5} มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นในช่วงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีซีเอ็ม

จากตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.5 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.5 ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียและเหล็กที่เตรียมได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยอื่น พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีอุณหภูมิที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.5 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.5 คือ 112 องศาเซลเซียสและ 1.00 ตามลำดับในภาวะที่ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

อยู่ในสายป้อน และที่อุณหภูมิ 144 องศาเซลเซียสและค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.88 ในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำอยู่ในสายป้อน ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็กที่เตรียมได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียมาจากงานวิจัยอื่น แม้ว่าจะใช้อัตราส่วน W/F และปริมาณแก๊สออกซิเจนในสายป้อนน้อยกว่า และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนในปริมาณที่มากกว่างานวิจัยอื่น (มากกว่าถึง 10 เปอร์เซ็นต์) แต่พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็กที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพด้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียเพียงเล็กน้อย โดยมีอุณหภูมิที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.5 ในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียจากงานวิจัยของ Avgouropoulos และคณะ^[24] แต่มีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.5 น้อยกว่า อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็กมีความว่องไว้น้อยกว่า แต่เลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนเฟอร์ริกออกไซด์และซีเรีย

รายการ	Avgouropoulos และคณะ ^[12]			Panzer และคณะ ^[19]	Avgouropoulos และคณะ ^[24]	งานวิจัยนี้
ตัวเร่งปฏิกิริยา	แพลทินัม	ทอง	คอปเปอร์ออกไซด์	ทอง	คอปเปอร์ออกไซด์	คอปเปอร์ออกไซด์
ตัวรองรับ	อะลูมินา	เฟอร์ริกออกไซด์	ซีเรีย	ซีเรีย	ซีเรีย	ซีเรียผสมเฟอร์ริกออกไซด์
วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	ฝังตัว	ตกตะกอนร่วม	โซลเจล	ตกตะกอนร่วม	เผาไหม้ยูเรียและไนเตรต	เผาไหม้ยูเรียและไนเตรต
แก๊สดังต้น	1%CO 1.25%O ₂ 50%H ₂ 15%CO ₂ 10%H ₂ O ในฮีเลียม			1%CO 1.5%O ₂ 48%H ₂ 24%CO ₂ ในฮีเลียม	1%CO 1.25%O ₂ 50%H ₂ 15%CO ₂ 10%H ₂ O ในฮีเลียม	1%CO 1%O ₂ 40%H ₂ 25%CO ₂ 10%H ₂ O ในฮีเลียม
อัตราส่วน W/F (กรัม.วินาทีต่อมิลลิลิตร)	0.144			0.03	0.144	0.12
อุณหภูมิ/เวลาที่ใช้เผา (องศาเซลเซียส/ชั่วโมง)	300/2	400/2	650/4	500/4	550/1	550/1
อุณหภูมิที่ค่าการเปลี่ยน ของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 0.5	105 125 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)	70	140 73 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)	มากกว่า 80 น้อยกว่า 80 (ไม่มี CO ₂)	155 80 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)	144 112 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)
ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา ที่ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่า กับ 0.5	0.40 0.37 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)	0.75	1.00 1.00 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)	น้อยกว่า 0.40 มากกว่า 0.40 (ไม่มี CO ₂)	1.00 1.00 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)	0.90 1.00 (ไม่มี CO ₂ และ H ₂ O)

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงลักษณะเฉพาะและตัวแปรที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-ออกไซด์บนซีเรียที่สนับสนุนด้วยเฟอร์ริกออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาสำหรับการศึกษาเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในองค์ประกอบของแก๊สสายป้อนรีฟอร์มเมตที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้น เฟอร์ริกออกไซด์สามารถช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรีย (Cu-Ce-O) ที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตมีผลมากต่อพื้นที่ผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรตเพิ่มขึ้นจาก 1.5 ไปเป็น 3.3 พบว่า พื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้นจาก 18.18 ไปเป็น 36.55 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนลดลงจาก 0.1129 ไปเป็น 0.0984 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม การให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ที่มากกว่าจะช่วยสนับสนุนให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียได้ดียิ่งขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามการให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปส่งผลให้เกิดการสูญเสียตำแหน่งว่องไวไป เนื่องจากเกิดการรวมกลุ่มกันของคอปเปอร์ออกไซด์ที่กระจายตัวได้ดี ซึ่งที่อัตราส่วน $Cu/(Cu+Ce+Fe)$ เท่ากับ 0.15 จะให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.93 ในขณะที่อัตราส่วน $Cu/(Cu+Ce+Fe)$ เท่ากับ 0.10 และ 0.20 จะให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.90 และ 0.85 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ส่วนการสนับสนุนของเฟอร์ริกออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนซีเรียช่วยเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขึ้นกับปริมาณเฟอร์ริกออกไซด์ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียต่อเหล็กเท่ากับ 1:0.5 ให้ประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบวิธีการเตรียมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบขั้นเดียว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาที่มีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.93 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบขั้นเดียวมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.83 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเอ็กซ์อาร์ดีพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาที่มีขนาดผลึกของเฟอร์ริกออกไซด์เล็กกว่าที่เตรียมด้วยวิธีซีเตรตแบบขั้นเดียว (23.62 และ 31.07 นาโนเมตรตามลำดับ) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียในเตาที่มีความว่องไวกว่า และการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในสายป้อนมีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากการบดบังที่ตำแหน่งว่องไวบนพื้นผิวของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ อยู่ในสายป้อน ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ มีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสลดลงจาก 0.93 ไปเป็น 0.78 0.58 และ 0.57 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเพิ่มขึ้นจาก 0.73 ไปเป็น 0.85 0.85 และ 0.85 ตามลำดับ

จากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปตัวแปรที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเท่ากับ 0.93 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิดังกล่าวเท่ากับ 0.73 ได้ดังนี้

- อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็ก เท่ากับ 1:0.5
- อัตราส่วนของยูเรียต่อไนเตรต เท่ากับ 2.4
- อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก เท่ากับ 0.15
- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียไนเตรต
- ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำอยู่ในแก๊สสายป้อนไฮโดรเจน

ข้อเสนอแนะและแนวทางสำหรับการศึกษาในระดับต่อไป

ในระดับต่อไปควรมีการศึกษาและออกแบบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากงานวิจัยนี้ให้มีประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อให้นำมาใช้ได้จริงในกระบวนการทางเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น การออกแบบเตาปฏิกรณ์ให้สามารถลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วนหรือไม่มีเหลืออยู่ในสายป้อนเลย การปรับภาวะในการเกิดปฏิกิริยาให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาตัวสนับสนุนอื่นที่มีประสิทธิภาพไม่ด้อยไปกว่าเฟอร์ริกออกไซด์ เป็นต้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. Schubert, M.M., Kahlich, M.J., and Gasteiger, H.A. et al. Oxidation of CO in H₂-CO mixtures catalyzed by platinum: alkali effects on rates and selectivity. Journal of Power Sources. 84 (1999): 175-182.
2. Kahlich, M.J., Gasteiger, H.A., and Behm, R.J. Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃. Journal of Catalysis. 171 (1997): 93-105.
3. Watanabe, M., Igarashi, H., Suzuki, M., sasaki, Y., and Uchida, H. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite. Applied Catalysis A. 159 (1997): 159-169.
4. Snytnikov, P.V., Sobyenin, V.A., Belyaev, V.D., Tsyrunnikov, P.G., Shitiva, N.B., and Shlyapin, D.A. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts. Applied Catalysis A. 239 (2003): 149-156.
5. Son, I.H., and Lane, A.M. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by Ce for Preferential Oxidation of CO in H₂. Catalysis Letters. 76 (2001): 151-154.
6. Korotkikh, O., and Farrauto, R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications. Catalysis Today. 62 (2000): 249-254.
7. Lee, S.H., Han, J., and Lee, K.Y. Development of 10-kWe preferential oxidation system for fuel cell vehicles. Journal of Power Sources. 109 (2002): 394-402.
8. Son, I.H., Shamsuzzoha, M., and Lane, A.M. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by New Pretreatment for Low-Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells. Journal of Catalysis. 210 (2002): 460-465.
9. Lui, X., Kolotkikh, O., and Farrauto, R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst. Applied Catalysis A. 226 (2002): 293-303.
10. Watanabe, M., Uchida, H., Igarashi, H., and Suzuki, M. Pt Catalyst Supported on Zeolite for Selective Oxidation of CO in Reformed Gases. Chemical Letters. 1, (1995): 21-22.
11. Parinyaswan, A. SELECTIVE CARBON MONOXIDE OXIDATION IN HYDROGEN FEED FOR PEM FUEL CELL. M.S. Thesis, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2004.

12. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, Ch., Batista, J., Hocevar, S., and Matralis, H.K. A comparative study of Pt/ α -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. Catalysis Today. 75 (2002): 157-167.
13. Lin, S.D., Bollinger, M., and Vannice, M.A. Low-temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts. Catalysis Letters. 17 (1993): 245–262.
14. Bethke, G.K., and Kung, H.H. Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/ γ -Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A. 43 (2000): 194-195.
15. Schubert, M.M., Plzak, V., Garche, and Behm, R.J. Activity, Selectivity, and Long-Term Stability of Different Metal Oxide Supported Gold Catalysts for the Preferential CO Oxidation in H₂-Rich Gas. Catalysis Letters. 76, (2001): 143-150.
16. Grisel, R.J.H., and Niewwenhug, B.E. Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts. Journal of Catalysis. 199 (2001): 48-59.
17. Luengnaruemitchai, A., Osuwan, O., and Gulari, E. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst. International Journal of Hydrogen Energy. 29 (2004): 429-435.
18. Kahlich M., Gasteiger A., and Behm R. Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃. Journal of Catalysis. 82 (1999): 430-440.
19. Panzera, G., Modafferi V., Candamano, S., Donato, A., Frusteri, F., and Antonucci, P.L. CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application. Journal of Power Sources. 135 (2004): 177-183.
20. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H.K., Batislis, Hocevar, S. CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. Catalysis Letters. 73 (2001): 33-40.
21. Teng, Y., Sakurai, H., Ueda, A., and Kobayashi, T. Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. 24 (1999): 355-358.
22. Xia, G.G., Yin, Y.G., Willis, W.S., Wang, J.Y., and Suib, S.L. Efficient Stable Catalysts for Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation. Journal of Catalysis. 185 (1999): 91-105.

23. Dudfield, C.D., Chen, R., and Adcock, P.L. A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application. International Journal of Hydrogen Energy. 26 (2001): 763-775.
24. Avgouropoulos, G., and Ioannides, T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. Applied Catalysis A. 244 (2003): 155-167.
25. Lui, Y., Fu, Q., and Stephanopoulos, M.F. Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts. Catalysis Today. 93-95 (2004): 241-246.
26. Marbán, G., and Fuertes, A.B. Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. Applied Catalysis B. 57 (2004): 43-53.
27. Ratnasamy, P., Srinivas, D., Satyanarayana, C.V.V., Manikandan, P., Senthil Kumaran, R.S., Sachin, M., and Shetti, V.N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system. Journal of Catalysis. 221 (2004): 455-465.
28. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., and Matralis, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO. Applied Catalysis B. 56 (2005): 87-93.
29. Zou, H., Dong, X., and Lin, W. CO Selective Oxidation in Hydrogen-Rich Gas over Copper-Series Catalysts. Journal Natural Gas Chemistry. 14 (2005): 29-34.
30. Luo, M.F., Zhong, Y.J., Yuan, X.X., Zheng, X.M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation. Applied Catalysis A General. 162 (1997): 121-131.
31. Zhang, J.J., Li, N., Liu, Y.Y., and Lin, B.X. Doping effect of CuO on CeO₂ for CO oxidation. Chinese Chemical Letter. 9 (1998): 873-876.
32. Ratnasamy, P., Srinivas, D., Satyanarayana, C.V.V., Manikandan, P., Senthil Kumaran, R.S., Sachin, M., and Shetti, V.N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system. Journal of catalysis. 221 (2004): 455-465.

33. Sedmak, G., Hočevár, S., and Levec, J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst. Journal of Catalysis. 213 (2003): 135-150.
34. Wang, J., Tsai, D., and Huang, T. Synergistic Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation over Copper Oxide Supported on Samaria-Doped Ceria. Journal of Catalysis. 208 (2002): 370-380.
35. Bae, C.M., Ko, J.B., and Kim, D.H. Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts. Catalysis Communication. 6 (2005): 507-511.
36. Jansson, J. Low temperature CO oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃. Journal of catalysis. 194 (2000): 55-60.
37. Larminie, J., and Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained. 2nd ed. England: John Wiley & Sons Inc., 2003.
38. EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation. Fuel Cell Handbook. 6th Ed. DE-AM26-99FT40575, 2000.
39. VandenBussche, K.M., Abdo, S., Chen, Q., Holmgren, J.S., and Oroskar, A.R. Catalysis for CO Management in Fuel Processing. UOP LLC, Des Plaines, IL. ARO Workshop on Fuel Processing, 2000.
40. Joensen, F., and Rostrup-Nielsen, J.R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. Journal of Power Sources. 105(2) (2002): 195-201.
41. Dvoruk, K., van Nusselrooy, P.F.M.T., Vasalos, I.A., Berger, R.J., Olsbye, U., Verykios, X.E., Roberts, M.P., Hildebrandt, U., and Hageman, R. Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. Report of EU Contract JOF3-CT95-0026, 1998.
42. Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Ilieva, L., Falara, P., Bourlinos, A., and Travlos, A. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts. Catalysis Today. 72 (2002): 61-67.
43. Shore, L., and Farrauto, R.J. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Tech. and App, USA: John Wiley & Sons Ltd., 2003.
44. Mars, P., and van Krevelen, D.W. Oxidations carried out by Means of Vanadium Oxide Catalysts. Chemical Engineer & Science. 3 (1954): 41-59.

45. Shelef, M., Otto, K., and Gandhi, H. The oxidation of CO by O₂ and by NO on supported chromium oxide and other metal oxide catalysts. Journal of Catalysis. 12 (1968): 361-375.
46. Borek, G.K. in "Catalysis: Science and Technology" (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds.). Springer-Verlag, Berlin. 3 (1982): 39.
47. Satyanarayana, C.V.V. Development of Innovative Catalysts for PEM Fuel Processors. National Seminar on "Creating Infrastructure for Adoption of Fuel cell Technology", NTPC, Noida.
48. Recupero V., Antonucci V., Pino L., and Neninatti S. Development of a compact clean-up reactor based on the selective oxidation of CO. Proceedings 2000 Fuel Cell Seminar. (2000): 71.
49. Keulen A.V. Carbon monoxide removal from reformed hydrogen streams for fuel cell vehicles. WO 9813294 (4/2/1998).
50. Oh, S., and Sinkevitch R. Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation. Journal of Catalysis. 142 (1993): 254-262.
51. Wild P.D., Verhaak M., and Bakker D. Catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen containing gases. WO 00/17097 (3/30/2000).
52. Cohn J. Process for selectively removing carbon monoxide from hydrogen-containing gases. US 3,216,782 (11/9/1965).
53. Larsson, P-O., and Andersson, A. Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethyl acetate and ethanol. Applied Catalysis B Environmental. 24 (2000): 175-192.
54. Apostolescu, N., Geiger, B., Hizbullah, K., Jan, M.T., Kureti, S.D., Reichert. D., Schott, F., and Weisweiler, W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts. Applied Catalysis B Environmental. 62 (2005): 104-114.
55. Liu, W., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal-fuolite Oxide Composite Catalysts. Journal of Catalysis. 153 (1995) 304-316.

56. Reddy, B.V., Rasouli, F., Hajaligol, M.R., and Khanna, S.N. Novel mechanism for oxidation of CO by Fe_2O_3 clusters. Fuel. 83 (2004): 1537-1541.
57. Reddy, B.V., Rasouli, F., Hajaligol, M.R., and Khanna, S.N. Novel pathway for CO oxidation on a Fe_2O_3 cluster. Chemical and Physical Letters. 384 (2004): 242-245.
58. Xiaoyuan, J., Guanglie, L., Renxian, Z., Jianxin, M., Yu, C., and Xiaoming, Z. Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and microstructure of CuO/CeO₂ catalysts. Applied Surface Science. 173 (2001): 208-220.
59. Schubert, M.M., Venugopal, A., Kahlich, M.J., Plzak, V., and Behm, R.J. Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/ α -Fe₂O₃. Journal of Catalysis. 222 (2004): 32-40.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

ก1 การคำนวณในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$x_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \quad (ก1.1)$$

$$s = \frac{[O_2]_{CO}}{[O_2]_{CO} + [O_2]_{H_2}} \quad (ก1.2)$$

โดย

$$[O_2]_{CO} = 0.5([CO]_{in} - [CO]_{out}) \quad (ก1.3)$$

$$[O_2]_{CO} + [O_2]_{H_2} = [O_2]_{in} - [O_2]_{out} \quad (ก1.4)$$

x_{CO} = ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion)

s = ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ (selectivity)

$[CO]_{in}$ = ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสมตั้งต้นหรือขาเข้า

$[CO]_{out}$ = ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์หรือขาออก

$[O_2]_{CO}$ = ปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[O_2]_{H_2}$ = ปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน

$[O_2]_{in}$ = ปริมาณของแก๊สออกซิเจนในแก๊สผสมตั้งต้นหรือขาเข้า

$[O_2]_{out}$ = ปริมาณของแก๊สออกซิเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์หรือขาออก

ก2 การคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา (Scherrer's equation)

$$D_b = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \quad (ก2.1)$$

D_b = ขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (mean crystallite diameter) มีหน่วยเป็น อังสตรอม (Å)

K = ค่าคงที่ของสเคอร์เรอร์ (Scherrer's constant) มีค่าเท่ากับ 0.9

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (X-ray wave length) มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม

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

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

ก3 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก (Cu/(Cu+Ce+Fe) molar ratio: z) และอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต (Urea/nitrate ratio: U/N)

$$z = \frac{\left(\frac{w_{Cu}}{AW_{Cu}} \right)}{\left(\frac{w_{Cu}}{AW_{Cu}} + \frac{w_{Ce}}{AW_{Ce}} + \frac{w_{Fe}}{AW_{Fe}} \right)} \quad (ก3.1)$$

$$U/N = \frac{\left(\frac{w_{urea}}{MW_{urea}} \right)}{\left(\frac{w_{Cu(II)nitrate}}{MW_{Cu(II)nitrate}} + \frac{w_{Ce(III)nitrate}}{MW_{Ce(III)nitrate}} + \frac{w_{Fe(III)nitrate}}{MW_{Fe(III)nitrate}} \right)} \quad (ก3.2)$$

z = อัตราส่วนโดยโมลาร์ของคอปเปอร์ต่อผลรวมของคอปเปอร์ ซีเรียมและเหล็ก

U/N = อัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต

w_{Cu} = น้ำหนักที่ชั่งได้ของ Cu ใน $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ มีหน่วยเป็น กรัม (g)

w_{Ce} = น้ำหนักที่ชั่งได้ของ Ce ใน $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ มีหน่วยเป็น กรัม (g)

w_{Fe} = น้ำหนักที่ชั่งได้ของ Fe ใน $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ มีหน่วยเป็น กรัม (g)

AW_{Cu} = น้ำหนักอะตอมของ Cu มีค่าเท่ากับ 63.546 กรัมต่อโมล (g/mole)

AW_{Ce} = น้ำหนักอะตอมของ Ce มีค่าเท่ากับ 140.12 กรัมต่อโมล (g/mole)

AW_{Fe} = น้ำหนักอะตอมของ Fe มีค่าเท่ากับ 55.847 กรัมต่อโมล (g/mole)

$w_{Cu(II)nitrate}$ = น้ำหนักที่ชั่งได้ของ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ มีหน่วยเป็น กรัม (g)

$w_{Ce(III)nitrate}$ = น้ำหนักที่ชั่งได้ของ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ มีหน่วยเป็น กรัม (g)

$w_{Fe(III)nitrate}$ = น้ำหนักที่ชั่งได้ของ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ มีหน่วยเป็น กรัม (g)

$MW_{Cu(II)nitrate}$ = น้ำหนักโมเลกุลของ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ มีค่าเท่ากับ 241.6 กรัมต่อโมล (g/mole)

$MW_{Ce(III)nitrate}$ = น้ำหนักโมเลกุลของ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ มีค่าเท่ากับ 434.23 กรัมต่อโมล (g/mole)

$MW_{Fe(III)nitrate}$ = น้ำหนักโมเลกุลของ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ มีค่าเท่ากับ 404 กรัมต่อโมล (g/mole)

MW_{urea} = น้ำหนักโมเลกุลของ $CO(NH_2)_2$ มีค่าเท่ากับ 44.056 กรัมต่อโมล (g/mole)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกัมพล ศิริชัยประเสริฐ เกิดเมื่อวันที่ 15 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2525 ที่ อำเภอเมือง จังหวัดอุดรธานี สำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2546 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2547



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย