

ออกซีเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น  
บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรีย

นางสาวภาณุมาศ วรรณโสม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

SELECTIVE CO OXIDATION IN H<sub>2</sub>-RICH STREAM OVER Cu-Ce  
COMPOSITE OXIDE CATALYST

Miss Panumas Wannasom

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น บนตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์เชิงประกอบของแดง-ซีเรีย
โดย	นางสาวภาณุมาศ วรรณโสม
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. อภาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุฒิชัย)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร. อภาภาณี เหลืองนฤมิตชัย)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เมษะปะบุตร)

ภาณุมาศ วรรณโสม : ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรีย. (SELECTIVE CO OXIDATION IN H<sub>2</sub>-RICH STREAM OVER Cu-Ce COMPOSITE OXIDE CATALYST)  
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปตี, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม:  
 รศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย, 98 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรียที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD BET TEM TPR และ FT-IR ผลการทดลองพบว่าการตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 และอุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 80 องศาเซลเซียสทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก (7.6 นาโนเมตร) พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง (158.1 ตารางเมตรต่อกรัม) มีการกระจายตัวของอนุภาคทองแดงออกไซด์ดี และมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 99.5 ที่ 150 องศาเซลเซียส เมื่อเติมแมงกานีสหรือโคบอลต์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O พบว่าที่อัตราส่วนของแดงต่อแมงกานีสและทองแดงต่อโคบอลต์ที่อัตราส่วน 5 ต่อ 1 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สมบูรณ์ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 51 และ 57 ในช่วงอุณหภูมิ 150-170 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อมีการเติมน้ำร้อยละ 10 คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 และทั้งน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วไปกระตุ้นโดยการเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 110 และ 300 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มขึ้นใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการใช้งาน จากผลการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรตลอดการทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....  
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา.....2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

# #5372302023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : SELECTIVE CO OXIDATION / 5%Cu-Ce-O CATALYST/ CO-PRECIPIATION

PANUMAS WANNASOM : SELECTIVE CO OXIDATION IN H<sub>2</sub>-RICH STREAM  
OVER Cu-Ce COMPOSITE OXIDE CATALYST.

ADVISOR : ASSOC.PROF.NUTTAYA PONGSTABODEE, Ph.D.,

CO-ADVISOR : ASSOC.PROF.APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 98 pp.

The aim of this research was to investigate the catalytic properties of Cu-Ce composite oxide catalyst prepared by co-precipitation method for selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream. The effect of pH condition and temperature during co-precipitating on catalytic performance were studied. The catalysts were characterized by XRD BET TEM TPR and FT-IR techniques. The experimental results showed that the 5%Cu-Ce-O catalysts prepared at pH 12 and at temperature of 80 °C expresses smaller particle (7.6 nm) with higher surface areas (158.1 m<sup>2</sup>/g), well-dispersed CuO species and highest activity with CO conversion of 99.5% at 150 °C. Complete CO conversion with selectivity of 51 % at 150-170 °C and 57% at 150 °C were achieved when promoting 5%Cu-Ce-O catalysts by adding Mn and Co at Cu to Mn ratio of 5:1 and at Cu to Co ratio of 5:1, respectively. When adding 10% H<sub>2</sub>O, 15%CO<sub>2</sub>, and 10% H<sub>2</sub>O-15%CO<sub>2</sub> in feed stream, the activities of 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O catalysts were then decreased. The regenerated catalyst showed the catalytic activities as same as that of the fresh catalyst. The stability of 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O catalysts was test for 1440 minutes at 150 °C.

Department:.....Chemical Technology... Student's Signature.....

Field of Study:..Chemical Technology... Advisor's Signature.....

Academic Year:.....2011..... Co-advisor's Signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาแนะแนวทางการดำเนินงานและให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีมาโดยตลอด รวมถึงให้การช่วยเหลือจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ประสิทธิภาพประสิทธิผลทำให้ความรู้ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงและมีความสมบูรณ์อย่างยิ่ง

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เมษะปะบุตร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะ แก้ไขข้อผิดพลาด และให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ รวมถึงอุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทำงานวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำและการช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ พร้อมให้คำแนะนำและการช่วยเหลือ ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ต่างๆในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัย

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค และวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ที่ให้การช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และคำปรึกษาต่างๆ ตลอดจนเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ท้ายสุดนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่อบรมเลี้ยงดูสั่งสอน ให้การสนับสนุน ให้ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไฮโดรเจน.....	4
2.1.1 ความหมายของไฮโดรเจน.....	4
2.1.2 การเผาไหม้.....	5
2.1.3 ข้อดีของพลังงานเชื้อเพลิงจากไฮโดรเจน.....	5
2.1.4 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สสังเคราะห์.....	6
2.1.5 ปฏิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์.....	9
2.1.6 กระบวนการเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง.....	10
2.1.7 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	11
2.1.8 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	12
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.2.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.2.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธุ์.....	17
2.2.2.1 สารว่องไว.....	17

2.2.2.2	ตัวรองรับหรือตัวพา.....	19
2.2.2.3	โปรโมเตอร์.....	19
2.2.3	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาริวิพพันธุ์.....	20
2.2.3.1	การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น.....	20
2.2.3.2	การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน.....	21
2.2.3.3	การดูดซับ.....	21
2.2.3.4	ปฏิกิริยาพื้นผิว.....	22
2.2.3.5	การคาย.....	23
2.2.3.6	การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.2.3.7	การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.2.4	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.2.4.1	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัว.....	25
2.2.4.2	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน.....	26
2.2.4.3	กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.2.4.4	การรีดิวส์เป็นโลหะ.....	28
2.2.5	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
2.2.5.1	สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
2.2.6	เทคนิควิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
2.2.6.1	การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนโดยใช้เทคนิคบีอีที.....	32
2.2.6.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	33
2.2.6.3	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	34
2.2.6.3.1	การเกิดรังสีเอกซ์.....	34
2.2.6.3.2	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	35
2.2.6.4	เทคนิคเกี่ยวกับการโปรแกรมอุณหภูมิ.....	39
2.2.6.4.1	เทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	40



	2.2.6.5 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FT-IR.....	40
	2.2.6.5.1 การประยุกต์การใช้ Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy.....	41
	2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	42
3	เครื่องมือและการทดลอง.....	47
	3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	47
	3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
	3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา..	47
	3.1.3 เทคนิควิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
	3.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในงานวิจัย.....	49
	3.2.1 สารเคมี.....	49
	3.2.2 แก๊ส.....	49
	3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการตกตะกอนร่วม.....	50
	3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
	3.5 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
	3.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ใหม่.....	52
	3.7 ตัวแปรที่ศึกษา.....	52
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	53
	4.1 ค่าความเป็นกรด-เบสขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
	4.2 คุณสมบัติในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
	4.3 อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อแมงกานีส และทองแดงต่อโคบอลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Ce-O และ Cu-Co-Ce-O ตามลำดับ.....	66
	4.4 การมีไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน.....	74
	4.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้งานใหม่.....	81
	4.6 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	83
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	84
	5.1 สรุปผลการทดลอง.....	84

5.2 ข้อเสนอแนะ.....	86
รายการอ้างอิง.....	87
ภาคผนวก.....	92
ภาคผนวก ก.....	93
ภาคผนวก ข.....	94
ภาคผนวก ค.....	95
ภาคผนวก ง.....	96
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	98

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	องค์ประกอบของแก๊สขาเข้าที่ศึกษา.....	51
4.1	พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดผลึกของตัวรองรับ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยค่าความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน.....	56
4.2	พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกของตัวรองรับ และขนาดทองแดงออกไซด์เฉลี่ย ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12.....	62
4.3	พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดผลึกของตัวรองรับ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆ.....	71
ง1	ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆโดยเทคนิคXRF.....	97

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	คุณสมบัติของแก๊สไฮโดรเจน.....	6
2.2	กระบวนการเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงแก๊ส ของเหลว และของแข็ง สำหรับ การผลิตไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต่างๆ.....	11
2.3	กราฟแสดงการเปรียบเทียบการแจกแจงพลังงานของอนุภาพ ก) เมื่อ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.4	กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา ก) เมื่อ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.5	แสดงการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น.....	20
2.6	การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน.....	21
2.7	การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.8	การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B.....	23
2.9	การทำปฏิกิริยาระหว่างอะตอมไนโตรเจนและไฮโดรเจนบนผิวหน้าตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	23
2.10	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา A) ลดลง B) เพิ่มขึ้น.....	30
2.11	การลดลงของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการคืนสภาพ.....	30
2.12	การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยเทคนิคบีอีที.....	33
2.13	แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	34
2.14	แสดงการเกิดรังสีเอกซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้น ของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมคาย รังสีเอกซ์ออกมา.....	35
2.15	ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของ รังสี.....	36
2.16	แสดงองค์ประกอบของเครื่องมือ Powder X-Ray Diffractometer.....	38
2.17	ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ แก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	39
3.1	แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48

ภาพที่	หน้า	
4.1	ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน.....	54
4.2	ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน ด้วยเทคนิค XRD: (ก) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9; (ข) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10; (ค) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12.....	57
4.3	ผลการวิเคราะห์ TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน: (ก) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9; (ข) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10; (ค)ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12.....	58
4.4	ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา5%Cu-Ce-O ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน: ■ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส; ▲อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม.....	61
4.5	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน: (ก) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส; (ข) อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส.....	63

ภาพที่	หน้า	
4.6	<p>ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านหรือ TEM ของอนุภาคระดับนาโน (ก) และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของทองแดงออกไซด์กับสัดส่วนที่เกิดขึ้น (ข) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส.....</p>	64
4.7	<p>ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านหรือ TEM ของอนุภาคระดับนาโน (ก) และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของทองแดงออกไซด์กับสัดส่วนที่เกิดขึ้น (ข) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส.....</p>	64
4.8	<p>ผลการวิเคราะห์ TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมแตกต่างกัน(—)อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส; (—)อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส.....</p>	65
4.9	<p>ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และ ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) ตาม อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของ คาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน:            ◆ 5%Cu-Ce-O; × 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O; + 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O;            * 5%(1:5)Cu-Mn-Ce-O; ■ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O; ● 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O; ▲ 5%(1:5)Cu-Co-Ce-O องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจน ร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม.....</p>	67
4.10	<p>ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติม แมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และ ทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆ :            (1) 5%Cu-Ce-O; (2) 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O; (3) 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O;            (4) 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O; (5) 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O; (6) 5%(1:5)Cu-Co-</p>	

ภาพที่	หน้า
	69
4.11	73
4.12	76
4.13	77

## ภาพที่

## หน้า

- 4.14 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบความแตกต่างของกระแสป้อนเข้า (—) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และ (-----) ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity), (▲) 0% H<sub>2</sub>O ; (■) 10% H<sub>2</sub>O องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจน 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม..... 78
- 4.15 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบความแตกต่างของสารป้อนเข้า (—)ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO Conversion) และ (-----)ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity), (▲) 0% CO<sub>2</sub>; (■) 15% CO<sub>2</sub> องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม..... 79
- 4.16 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบความแตกต่างของสารป้อนเข้า (—)ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO Conversion) และ (-----) ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity), (▲) 0% H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> (■) 10% H<sub>2</sub>O + 15%CO<sub>2</sub> องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม..... 80



ภาพที่	หน้า	
4.17	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ก่อนและหลังผ่านการกระตุ้น: (ก) กระแสป้อนเข้ามีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร ทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (ข) สภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้นทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ค) กระแสป้อนเข้ามีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (ง) สภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้น ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (จ) กระแสป้อนเข้ามีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และ (ช) สภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้น ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สภาวะอุดมคติประกอบด้วย: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม.....	82
4.18	ผลการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O โดยทำการทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส: (—) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO Conversion) และ (.....) ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) กระแสแก๊สป้อนเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม.....	83
ง1	ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR.....	96
ง2	ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงระหว่าง 1200 ถึง 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	96

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมีการใช้พลังงานหลากหลายประเภทในการทำกิจกรรมต่างๆ เช่น ใช้กระแสไฟฟ้า และพลังงานความร้อนในชีวิตประจำวัน ใช้พลังงานจากน้ำมัน (หรือที่เรียกว่าน้ำมันปิโตรเลียม) เป็นพลังงานขับเคลื่อนสำหรับเครื่องยนต์เช่น รถ เรือ เครื่องบิน เป็นต้น ส่วนใหญ่การผลิตไฟฟ้าที่ใช้ในบ้าน เป็นพลังงานที่ผลิตโดยผ่านการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลเช่นถ่านหินและก๊าซธรรมชาติ เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้ยังใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลในกระบวนการกลั่นน้ำมัน ซึ่งการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิดปัญหาด้านมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมไม่ว่าจะเป็นฝนกรด ทำให้เป็นอันตรายต่อแม่น้ำ พืช สัตว์ หรือแม้แต่อาคารบ้านเรือน นอกจากนี้เชื้อเพลิงฟอสซิลยังก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน ทำให้สภาพอากาศแปรปรวนในปัจจุบันอีกด้วย ความต้องการพลังงานในอนาคตจะยิ่งเพิ่มมากขึ้น และด้วยราคาน้ำมันดิบที่พุ่งสูงขึ้น และปริมาณการสะสมน้ำมันดิบทั่วโลกเริ่มลดน้อยลง ส่งผลให้ในปัจจุบันการพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ (Alternative fuels) ขึ้นมาใช้แทนที่น้ำมันดิบเป็นสิ่งที่ประเทศต่าง ๆ ทั่วโลก กำลังให้ความสนใจ และตัวอย่างของเชื้อเพลิงสำคัญที่ทั่วโลกกำลังให้ความสนใจเป็นอย่างมากคือ เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen) ซึ่งเมื่อนำไปใช้งานควบคู่กับเซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถทำหน้าที่เป็นพลังงานสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าและพลังงานยานพาหนะได้ โดยเชื้อเพลิงไฮโดรเจน สามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบตามธรรมชาติหลากหลาย ประเภท อาทิ วัสดุชีวมวล ก๊าซชีวภาพ ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน ข้อดีของไฮโดรเจนคือเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะเมื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงจะไม่ก่อให้เกิดมลพิษใดๆ รวมทั้งคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นต้นเหตุสำคัญของภาวะโลกร้อน

ไฮโดรเจนที่นำมาใช้ควบคู่กับเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีข้อจำกัดบางประการคือจะต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

ในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนประกอบด้วยขั้นตอนหลัก 3 วิธี คือ

(1) กระบวนการเปลี่ยนสภาพสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Steam reforming of hydrocarbon) เป็นการแตกตัวสารไฮโดรคาร์บอนเพื่อให้ได้ไฮโดรเจนออกมา

(2) กระบวนการเกิดปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ (Water Gas Shift, WGS) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์กับน้ำ เพื่อให้ลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อน ให้อยู่ในระดับไม่เกิน 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

(3) ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective oxidation) เป็นปฏิกิริยาเพื่อกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนในกระแสแก๊สไฮโดรเจนและต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อผ่านปฏิกิริยาส่วนนี้ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน เพื่อสามารถนำเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงได้

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพสูง ไม่ว่าจะเป็นการหาชนิดของตัวรองรับ ชนิดของตัวรองรับ ชนิดของสารเติมแต่ง (promoter) วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา รวมไปถึงสภาวะต่างๆที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรีย ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้น และเลือกใช้โคบอลต์และแมงกานีสเป็นสารเติมแต่ง เนื่องจากโคบอลต์และแมงกานีส มีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการปลดปล่อยออกซิเจนออกมาได้ง่ายขึ้น สามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีและมีความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรีย ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรีย ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-แมงกานีส-ซีเรียและตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-โคบอลต์-ซีเรีย โดยวิธีตกตะกอนร่วม
2. ศึกษาผลของความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ใน กระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

3. ศึกษาผลการใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารเติมแต่งของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรียต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

4. ศึกษาผลของตัวแปรเหล่านี้ต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของโลหะผสมโคบอลต์-ทองแดง อัตราส่วนโดยโมลของโลหะผสมแมงกานีส-ทองแดง และองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ห่าเข้าที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรีย ที่สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ ให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน

## บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ไฮโดรเจน

#### 2.1.1 ความหมายของไฮโดรเจน<sup>[1,2]</sup>

ไฮโดรเจน (Hydrogen) มาจากรากศัพท์ภาษาละติน "ไฮโดรเจเนียม (hydrogenium)" เป็นธาตุเคมี ในตารางธาตุมีสัญลักษณ์ H และมีเลขอะตอมเท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้อง และความดัน 1 บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่โมเลกุลมี 2 อะตอม ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ติดไฟง่าย ไม่เป็นโลหะ และมีอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (วาเลนซ์อิเล็กตรอน) ตัวเดียว ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดและเป็นองค์ประกอบของน้ำที่เป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่สุดของสิ่งมีชีวิตบนโลก เป็นโมเลกุลที่พบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ โดยบรรยากาศบนโลกมีแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 0.1 ส่วนในล้านส่วน มีความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลเท่ากับ 104 กิโลแคลอรี ต่อโมล ดังนั้นเมื่อต้องการให้ไฮโดรเจนโมเลกุลทำปฏิกิริยาจึงต้องใช้พลังงานเพื่อทำลายความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลดังกล่าว เช่น เพิ่มอุณหภูมิ หรือใช้สารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ไฮโดรเจนอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสอยู่กลาง ภายในนิวเคลียสประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน และมีอิเล็กตรอนวิ่งรอบนอกเหมือนธาตุอื่นๆ ไฮโดรเจนมี 3 ไอโซโทป ขึ้นกับจำนวนโปรตอนและจำนวนนิวตรอนที่ต่างกัน ดังนี้

- ไฮโดรเจน (Hydrogen) มีจำนวนโปรตอน 1 โปรตอน จำนวนนิวตรอน 1 นิวตรอน มีน้ำหนัก อะตอมเท่ากับ 1.0078
- ดิวเทอเรียม (Deuterium) มีจำนวนโปรตอน 2 โปรตอน จำนวนนิวตรอน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 2.0141
- ทริเทียม (Tritium) มีจำนวนโปรตอน 3 โปรตอน จำนวนนิวตรอน 1 นิวตรอน มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 3.0161

ลักษณะทั่วไปของไฮโดรเจนทั้ง 3 สถานะ คือ ไฮโดรเจนที่เป็นของแข็งจะไม่มีสี มีโครงสร้างผลึก hexagonal ปริมาตรต่อโมล (Molar Volume) เท่ากับ 2.56 cm<sup>3</sup>/mol ส่วนไฮโดรเจนที่เป็นของเหลวจะไม่มีสี มีค่าความหนืด (Viscosity) ต่ำ เคลื่อนที่ได้เร็ว ขณะที่ไฮโดรเจนที่เป็นแก๊สจะไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษ แก๊สไฮโดรเจน 1 ลิตร มีมวล 0.0898 กรัม



2) การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงดั้งเดิม ไม่ว่าจะมาจากยานพาหนะหรือแหล่งอุตสาหกรรมต่างๆก่อให้เกิดกลุ่มควันและฝุ่นละอองแต่พลังงานไฮโดรเจนไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศเหล่านี้ (ดังภาพที่ 2.1)

3) พลังงานไฮโดรเจนสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่ต้องใช้พลังงานดั้งเดิมได้ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับครัวเรือน เครื่องยนต์สันดาปภายใน เครื่องกังหันและเครื่องไอพ่น

4) ค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่ได้จากไฮโดรเจนจะมากกว่าค่าพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน และเชื้อเพลิงจากแอลกอฮอล์ เช่นเมทานอลและเอทานอลถึง 2.5 และ 5 เท่าตามลำดับ

5) แก๊สไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ในการผลิตไฟฟ้า ซึ่งอยู่ระหว่างการพัฒนาและคาดว่าจะนำมาใช้อย่างกว้างขวางในอนาคต



ภาพที่ 2.1 คุณสมบัติของแก๊สไฮโดรเจน<sup>[4]</sup>

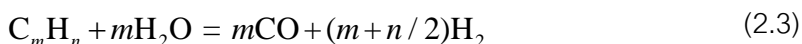
#### 2.1.4 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สสังเคราะห์<sup>[5]</sup>

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์มีหลายทางเลือกแตกต่างกันมากมาย ตัวอย่างเช่นกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์จากสารประกอบ

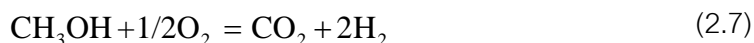
ไฮโดรคาร์บอนที่มีสถานะแก๊ส ของเหลว และแอลกอฮอล์ ได้แก่ Steam reforming, Partial oxidation, และ Autothermal reforming หรือ Oxidation steam reforming

สมการข้างล่างแสดงปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการต่างๆ จากเชื้อเพลิง 4 ชนิด ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ (CH<sub>4</sub>) และแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied petroleum gas, LPG) สำหรับการใช้งานที่ติดตั้งอยู่กับที่ (stationary applications) เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเหลว (C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>) และเมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) และแอลกอฮอล์อื่นๆ สำหรับการใช้งานในการเคลื่อนที่ (Mobile applications) และ Coal gasification สำหรับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตแก๊สสังเคราะห์และแก๊สไฮโดรเจนขนาดใหญ่ ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ (สมการที่ 2.2-2.15 และ 2.20-2.22) จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความจำเพาะและสภาวะที่เหมาะสม ขณะที่บางปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.16-2.19 และ 2.23 เป็นปฏิกิริยาที่ไม่พึงปรารถนา แต่มักเกิดขึ้นในสภาวะของปฏิกิริยา

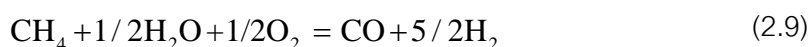
- Steam reforming



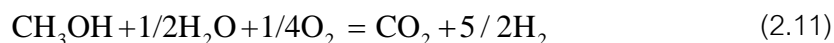
- Partial oxidation



- Autothermal reforming หรือ Oxidative steam reforming



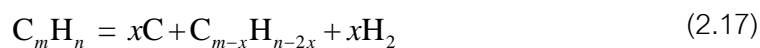




- Gasification of carbon (coal, coke)



- Carbon formation



- Water-gas shift



- Selective CO oxidation

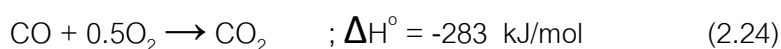


แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จาก reforming หรือ gasification จะมีสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) ขึ้นอยู่กับ feedstock และสภาวะของกระบวนการ เช่น สัดส่วน

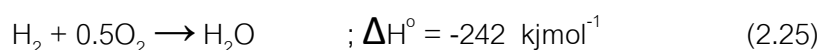
ไอน้ำต่อคาร์บอน และอุณหภูมิและความดันของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ (water-gas shift) สามารถเพิ่มสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $H_2/CO$ ) ในแก๊สสังเคราะห์จากถ่านหินให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงเหลวได้ และปฏิกิริยาดังกล่าวยังเป็นขั้นตอนสำคัญสำหรับการผลิตไฮโดรเจนในอุตสาหกรรมการผลิตไฮโดรเจน แอมโมเนีย และเมทานอล ที่มีการใช้แก๊สธรรมชาติหรือถ่านหินเป็น feedstock

### 2.1.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ (selective CO oxidation)<sup>[5]</sup>

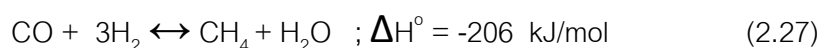
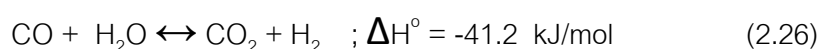
ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์จัดเป็นปฏิกิริยาที่ใช้กำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือปริมาณน้อยๆ ให้ความเข้มข้นระดับส่วนในล้านส่วน โดยทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรืออากาศที่อุณหภูมิประมาณ 40-180 องศาเซลเซียส โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษที่ซึ่งเมื่อผ่านปฏิกิริยานี้ ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน ดังสมการที่ 2.24



แต่ในขั้นตอนนี้ไม่สามารถทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ได้ เพราะไฮโดรเจนเกือบ 30 เปอร์เซ็นต์ สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เช่นเดียวกัน ดังสมการที่ 2.25



นอกเหนือจากสองปฏิกิริยาหลักข้างต้นมีปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่อาจเกิดขึ้นดังสมการข้างล่างนี้

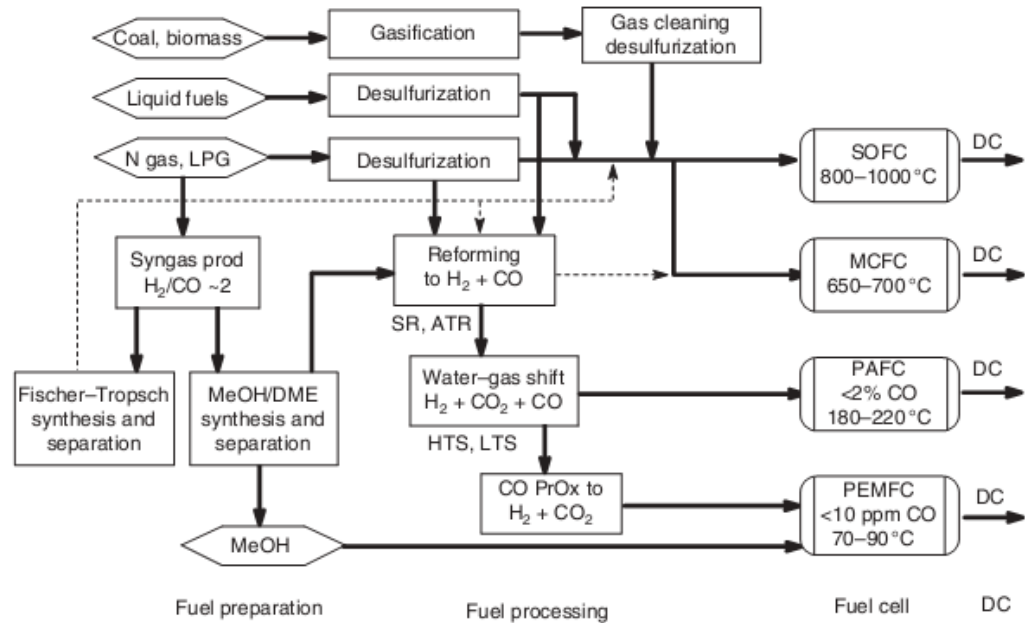


ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันส่วนใหญ่ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสถานะแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นนั้น ปัจจุบันได้มีการแบ่งเป็น 3 ประเภทหลักๆ ดังนี้<sup>[6,7]</sup>

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับหนึ่งหรือสองชนิดของออกไซด์ เช่น  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ ZnO
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ เช่น Cu, Ce, Mn, Co และ Ni ซึ่งจะทำให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวหรือมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นร่วมด้วย
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูลต่างๆ เช่น Pt, Ir, Pd, Ru และ Rh โดยใช้ตัวรองรับเป็น CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นต้น

### 2.1.6 กระบวนการเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง<sup>[5]</sup>

ในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ดังภาพที่ 2.2 โดยปกติเซลล์เชื้อเพลิงทำงานได้โดยไม่มีการสันดาปของเชื้อเพลิง และมีส่วนที่เคลื่อนที่น้อย จึงทำให้เป็นที่น่าสนใจทั้งในแง่พลังงานและสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพมากกว่าสองถึงสามเท่าของเครื่องยนต์สันดาปภายในสำหรับการแปลงเชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า บนพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงทั่วไปจะแบ่งเป็น 5 ชนิด ซึ่งมีความแตกต่างกันในองค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์และช่วงอุณหภูมิในการดำเนินการและขั้นตอนการพัฒนาที่แตกต่างกัน เซลล์เชื้อเพลิงเหล่านี้คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (alkaline fuel cells, AFCs) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid fuel cells, PAFCs) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว (molten carbonate fuel cell, MCFCs), เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel cell, SOFCs) เซลล์เชื้อเพลิงทุกชนิดมีการแยกปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและแคโทด และมีแลกเปลี่ยนไอออนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ ขณะที่อิเล็กโทรนเคลื่อนที่รอบวงจรรายนอก อีกคุณสมบัติที่เหมือนกันคือขั้วไฟฟ้า (electrodes) ต้องมีรูพรุน เพราะแก๊สจะต้องติดต่อกับขั้วไฟฟ้กับอิเล็กโทรไลต์ในเวลาเดียวกัน



ภาพที่ 2.2 กระบวนการเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงแก๊ส ของเหลว และของแข็ง สำหรับการผลิตไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต่างๆ<sup>[5]</sup>

ไฮโดรเจน แก๊สสังเคราะห์ หรือรีฟอร์มเมท (แก๊สสังเคราะห์ไฮโดรเจนเข้มข้นจากเชื้อเพลิงรีฟอร์มมิ่ง) และเมทานอล เป็นเชื้อเพลิงหลักสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง รีฟอร์มเมทสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงอุณหภูมิสูง เช่น SOFC และ MCFC ซึ่งเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งหรือของเหลว หรือแก๊ส จะต้องมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงอุณหภูมิต่ำ เช่น PEMFC และ PAFC ในขณะที่แก๊สธรรมชาติหรือเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ จะใช้ในระบบ PAFC และรีฟอร์มเมทจะต้องผ่านกระบวนการโดยปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ (water-gas shift) เซลล์เชื้อเพลิง PAFC สามารถทนคาร์บอนมอนอกไซด์ 1-2% และเมื่อนำมาใช้ใน PEMFC แก๊สผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ ซึ่งจะต้องมีกระบวนการต่อไปเพื่อลดคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน

### 2.1.7 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า (electrode) 2 ขั้วประกบติดกับสารอิเล็กโทรไลต์ การผลิตกระแสไฟฟ้าทำโดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าที่ ขั้วลบ (แอโนด) และผ่านแก๊สออกซิเจนเข้าไปที่ ขั้วบวก(แคโทด) ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาโลหะบนขั้วไฟฟ้า และเกิดการแตกตัวเป็น โปรตอน(H<sup>+</sup>) และอิเล็กตรอนออกมาอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะนำไปใช้เป็น

พลังงานสำหรับอุปกรณ์ต่างๆ ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ ขั้วแคโทด เพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนกลายเป็นโมเลกุลน้ำ(H<sub>2</sub>O) ออกมาในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด ออกซิเจนจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ ขั้วแคโทดและเคลื่อนที่ผ่านทางอิเล็กโทรไลต์ซึ่งใช้ออกซิเจนไฮดรอกไซด์เป็นตัวเคลื่อนที่ (charge carrier) ในอิเล็กโทรไลต์บางชนิดอาจใช้ไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ (OH) เป็นตัวเคลื่อนที่ก็ได้

### 2.1.8 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง<sup>[8]</sup>

1) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ มีข้อดี คือ ทนความร้อนและเคมี เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังสามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิดแม้แต่น้ำมันเชื้อเพลิง แต่ต้องกำจัดกำมะถันในน้ำมันออกให้เหลืออยู่น้อยที่สุดก่อน อย่างไรก็ตาม จำเป็นต้องใช้โลหะแพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และตัวเซลล์ยังมีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์ชนิดอื่นและจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี

2) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นเมมเบรนในการแลกเปลี่ยนไฮดรอกไซด์ เป็นตัวนำโปรตอนที่ดี ของเหลวที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือน้ำ จึงมีการกัดกร่อนน้อย และข้อดีคือเซลล์ชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึม แต่มีข้อเสีย คือต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูงเท่านั้น และโลหะแพลทินัมและแผ่นเมมเบรนมีราคาสูง

3) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เซลล์ชนิดนี้ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิกเช่นเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นต้น มีข้อดี คือเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่สภาวะอุณหภูมิสูงมากจึงไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิด เพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี แต่ มีข้อด้อย คือต้องเสียเวลาในการอุ่นเครื่องนานและจำเป็นต้องสร้างผนังหนาเพื่อป้องกันความร้อนที่แผ่ออกมา

4) เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) อิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความเข้มข้นของ 85%wt KOH ในเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิสูง (250°C) หรือความ

เข้มข้น 35-50%wt KOH สำหรับการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (<120°C) ข้อเสียคือ จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ซึ่งมีราคาแพงมากและต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีราคาแพง ทำให้การใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จำกัดอยู่เฉพาะงานในด้านอวกาศเท่านั้น

5) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate) ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารลิเทียมคาร์บอเนต หรือ โซเดียมคาร์บอเนต หรือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต ที่หลอมเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์สามารถประยุกต์ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าได้หลายชนิด เช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สธรรมชาติ แก๊สโพรเพน น้ำมันดีเซล เป็นต้น แต่ มีข้อเสียคือ ที่สภาวะอุณหภูมิสูงจะมีการกัดกร่อนค่อนข้างมากจึงไม่เหมาะกับการใช้งานขนาดเล็ก

6) เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนสารเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol) เป็นเซลล์ที่เพิ่งถูกพัฒนาขึ้นมาจากแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอนเซลล์ เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอลได้โดยไม่ต้องผ่านสารเข้าระบบรีฟอร์มเมอร์ ซึ่งแตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นที่จะทำงานโดยการป้อนไฮโดรเจนเข้าระบบ โดยตรงเซลล์ชนิดนี้ทำงานที่สภาวะอุณหภูมิต่ำกว่า จึงเหมาะสมที่จะพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น คอมพิวเตอร์แล็ปท็อป โทรศัพท์มือถือ หรือ นำมาใช้กับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าแบบเติมเมทานอลด้วย

7) เซลล์เชื้อเพลิงแบบระบบหมุนเวียนน้ำ (Regenerative) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานแบบหมุนเวียนน้ำในระบบ น้ำจะถูกแยกด้วยไฟฟ้าที่ผลิตจากเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ได้ จะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงป้อนระบบเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าออกมา ซึ่งนอกจากกระแสไฟฟ้าแล้วยังได้ ความร้อน และ น้ำเป็นผลผลิตผลร่วมด้วย น้ำที่ได้จะถูกนำไปแยกด้วยกระแสไฟฟ้าอีก ครั้งดังนั้นน้ำจึงถูกหมุนเวียนอยู่ในระบบปิดตลอด ซึ่งหากมีความสมบูรณ์ก็จะเป็นแหล่งพลังงานสะอาดอย่างแท้จริงอีกแหล่งหนึ่ง ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ยังอยู่ในขั้นการวิจัยและพัฒนาโดยองค์การนาซาและสถาบันอื่นๆทั่วโลกอย่างต่อเนื่อง

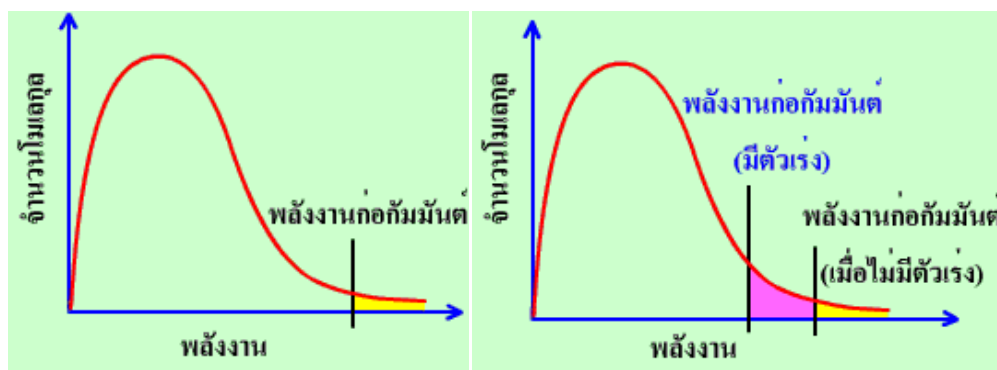
8) เซลล์เชื้อเพลิงแบบสังกะสี-อากาศ (Zinc-Air) เซลล์เชื้อเพลิงสังกะสี-อากาศใช้โลหะสังกะสีเป็นขั้วแอโนดเชื้อเพลิงที่ใช้คือแก๊สไฮโดรเจน หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนก็ได้ ขั้วแคโทด เป็นอากาศและใช้แผ่นกรองสำหรับแยกแก๊สออกซิเจนออกมาจากอากาศ เพื่อป้อนเข้าระบบเซลล์ชนิดนี้ใช้สารโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิการทำงานของ

ระบบอยู่ในช่วงประมาณ 700 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อดีคือโลหะสังกะสีที่ใช้ทำขั้วแอโนด มีราคาต่ำเซลล์ทำงานได้โดยไม่ต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยา และยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายภาพแบบ ตั้งแต่แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์จนถึงน้ำมันเชื้อเพลิง แต่เซลล์ชนิดนี้จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแผ่นสังกะสีใหม่เรื่อยๆ เนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีทำให้โลหะสังกะสีเปลี่ยนเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

ปัญหาสำคัญในการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้คือการเก็บไฮโดรเจนเนื่องจากไฮโดรเจนเป็นก๊าซที่เบามากความหนาแน่นต่ำและต้องใช้อุณหภูมิต่ำกว่า -170 องศาเซลเซียส จึงจะเก็บไว้ได้หากเก็บไว้ในถัง ซึ่งจำเป็นต้องมีขนาดใหญ่ หรือมีน้ำหนักมาก แต่ได้มีการคิดค้นเทคโนโลยีการเก็บไฮโดรเจนที่เรียกว่า ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon Nanotube) คือเก็บอะตอมของไฮโดรเจนในช่องว่างของอะตอมของคาร์บอนที่เรียงตัวกันคล้ายๆ ท่อวิธีนี้สามารถเก็บได้ประมาณ 4-10% ของน้ำหนักและท่อคาร์บอนนาโนนี้ก็เบามากทำหน้าที่คล้ายฟองน้ำ ที่ดูดซับน้ำหรือไฮโดรเจนอยู่ระหว่างอะตอมจะใช้งานก็เพิ่มความกดดันและ ความร้อน

## 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[9]</sup>

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นหรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด่วนหรือไม่ก็ได้ แต่สุดท้ายแล้วจะต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในสภาพเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักเกิดขึ้นโดยเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งต้องใช้ทฤษฎีการชน และกราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวล-โบลซ์มันน์ ในการอธิบายดังภาพที่ 2.3



(ก)

(ข)

ภาพที่ 2.3 กราฟแสดงการเปรียบเทียบการแจกแจงพลังงานของอนุภาพ<sup>[9]</sup>

ก) เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา    ข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 2.3 กราฟการแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา จะสังเกตได้ว่า สิ่งที่เปลี่ยนไปก็คือ ตำแหน่งของพลังงานก่อกัมมันต์เลื่อนมาทางซ้ายมากขึ้น จำนวนอนุภาคทางขวาของพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสให้อนุภาคเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เป็นตัวลดหรือทำให้พลังงาน ก่อกัมมันต์ลดลง แต่เป็นวิถี (pathway) หรือเส้นทางเลือกซึ่งมีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์เดิม ที่กล่าวเช่นนี้เพราะอนุภาคที่มีพลังงานสูง(อยู่แล้ว)ก็ยังสามารถชนกัน แล้วเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะเดิมที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ถ้าพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จะเป็นดังตัวอย่างต่อไปนี้

สมมติว่าปฏิกิริยามีค่าคงที่ของปฏิกิริยา (rate constant) เป็น  $k$  และมีพลังงานก่อกัมมันต์เป็น  $E_a$  ดังสมการ

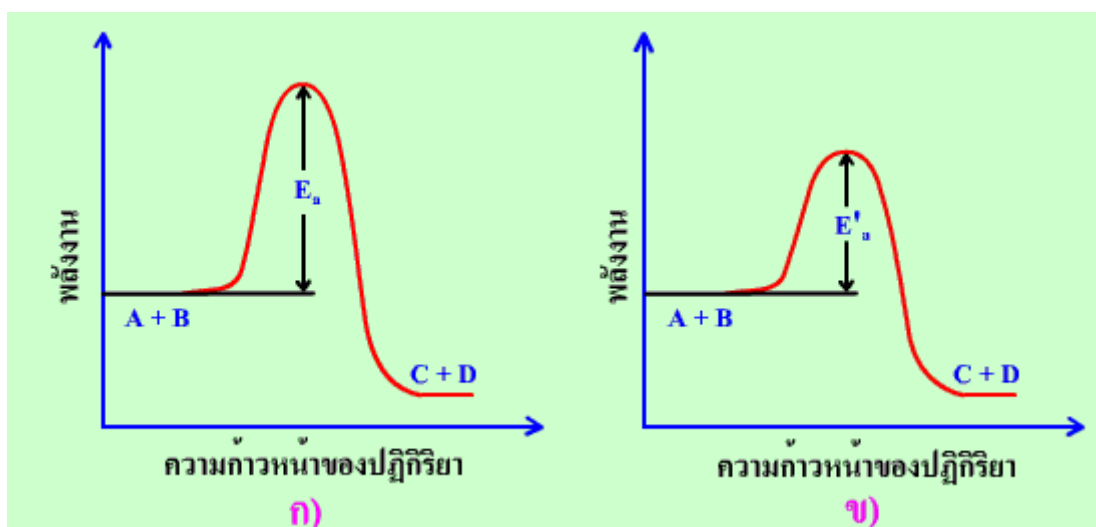


ถ้าใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปด้วย จะได้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเป็น  $k_c$  ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่อัตราเมื่อถูกเร่ง (catalytic rate constant)





อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่พลังงานรวมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา<sup>[9]</sup>

ก) เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 2.4 จะเห็นได้ว่า พลังงานก่อกัมมันต์  $E_a$  ลดลงเป็น  $E'_a$  และพลังงานก่อกัมมันต์ลดลงทั้งปฏิกิริยาที่เกิดไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาที่เกิดไปข้างหน้าและปฏิกิริยาที่เกิดย้อนกลับ

### 2.2.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[10]</sup>

การแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภท คือ

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เรียกว่าเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่ง

สำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆอย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

## 2.2.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไว เพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว หรืออาจมีองค์ประกอบที่ช่วยสนับสนุนการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โพรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.2.2.1 สารว่องไว

สารว่องไวสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

1) โลหะ เป็นสารที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่าง คือ นิกเกิลและแพลเลเดียม ทองแดงและเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนแตกตัวได้ทันทีบน แพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดง

จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ซึ่งลำดับแอกติวิตีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ในโลหะบางชนิดจะลดลงดังนี้

แพลเลเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักถูกเปลี่ยนสภาพเป็นออกไซด์ที่มีความเสถียรสูงในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยามีเพียงโลหะหมู่แพลตทินัมเท่านั้น (ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เออร์เดียม แพลตทินัม ทอง และ เงิน) ที่มีความต้านทานในการเกิดออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลตทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนัก

ออกซิเจนจะถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้า เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

2) โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอนซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับกับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสถานะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเพื่อเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงบนอะตอมของออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรดแต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

4) โลหะและกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำหน้าที่สองอย่าง(Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน

### 2.2.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือมีพื้นที่ผิวหน้าสูง แม้ว่าบางครั้งอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยเป็นระบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส (Multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา (Silica,  $\text{SiO}_2$ ) หรืออะลูมินา (Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolites) ไทเทเนีย ( $\text{TiO}_2$ ) ซึ่งเราต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ สมบัติทั่วไปของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

- 1) ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- 2) ต้องมีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
- 3) มีเสถียรภาพ ทนต่อสภาวะต่างๆได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนนํากลับมาใช้ใหม่
- 4) มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับจุดประสงค์การใช้งานด้วยการมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปอาจเกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง
- 5) มีราคาถูก ซึ่งช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาค่า หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

### 2.2.2.3 โปรโมเตอร์

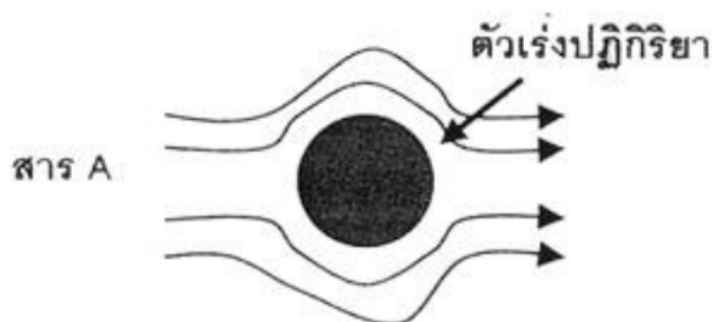
เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.2.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารที่จะเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็น สารผลิตภัณฑ์ การคายออกจากผิวหน้าของสารผลิตภัณฑ์ การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจาก ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนสุดท้ายคือ ขั้นตอนการแพร่ภายนอกของสาร ผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนต่างๆ มีรายละเอียดดังนี้

#### 2.2.3.1 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion)

เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจากกระแสของสารตั้งต้น ไปยังผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion) ดังภาพที่ 2.5 ขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี



ภาพที่ 2.5 แสดงการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น<sup>[10]</sup>

จากภาพที่ 2.5 แสดงให้เห็นว่าค่าคงตัวของ การแพร่ภายนอก ( $k_{\text{ext.diff.}}$ ) จะขึ้นกับพฤติกรรมของการไหลและสภาพของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ 2.30 สมการนี้จะใช้ได้เมื่อปฏิกิริยาที่ผิวหน้าเกิดขึ้นเร็วมาก

$$k_{\text{ext.diff.}} = k_g S_{\text{ext}} \quad (2.30)$$

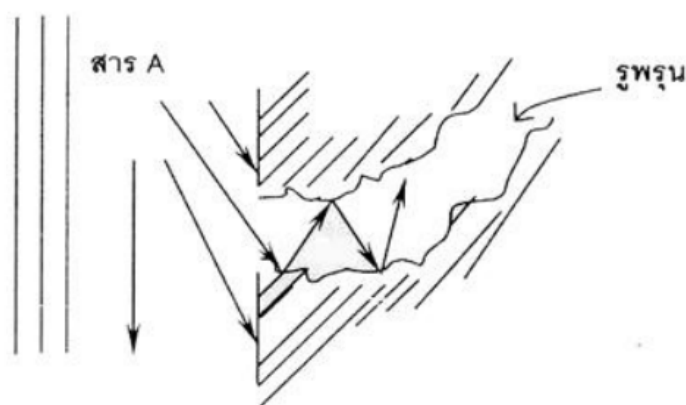
โดยที่ค่า  $k_g$  คือค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายโอนมวล (Mass transfer coefficient) มีหน่วยเป็น cm/s ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความเร็วในการไหล คุณสมบัติของสารตั้งต้นที่ ไหลผ่านและสภาวะขณะไหลผ่านเช่น อุณหภูมิ ความดัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากเลขเชอร์วูด (Sherwood number, Sh)

ค่า  $k_{\text{ext.diff.}}$  คือค่าคงตัวของ การแพร่ภายนอก และ

ค่า  $S_{ext}$  คือพื้นที่ผิวภายนอกของอนุภาคต่อปริมาตรของอนุภาค

### 2.2.3.2 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion)

เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2.6 เนื่องจากรูพรุนมีขนาดเล็กมากและไม่มีภาพทรงที่ชัดเจน แน่นจนตลอดรูพรุน ทำให้ระหว่างการแพร่แบบนี้จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนของโมเลกุลกับผนังของรูพรุน ขั้นตอนนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน



ภาพที่ 2.6 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน<sup>[10]</sup>

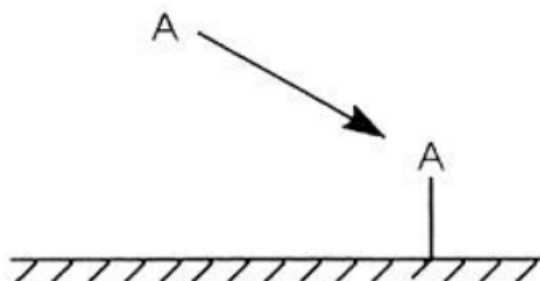
ค่าคงตัวของการแพร่สู่ภายในรูพรุนหาได้จากสมการที่ 2.31 เมื่อ  $k_s$  คือค่าคงตัวของการแพร่ต่อหน่วยของพื้นที่ผิว ซึ่งคำนวณตามสมการมีขนาดรูพรุนเป็นตัวกำหนด ค่า  $k_{int.diff.}$  คือค่าคงตัวของการแพร่ภายใน ค่า  $S_{int}$  คือพื้นที่ผิวภายในของอนุภาคต่อปริมาตรของอนุภาค และค่า  $\eta$  คือประสิทธิภาพของการแพร่ (Diffusion effectiveness)

$$k_{int.diff.} = k_s S_{int} \eta \quad (2.31)$$

### 2.2.3.3 การดูดซับ (Adsorption)

เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้ โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เสมอ นั่นคือเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นในที่นี้เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในที่นี้เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) ดังตัวอย่างในภาพที่ 2.7 ซึ่งเป็นการดูดซับของสาร A บนผิวหน้า

การดูดซับนี้ทำให้เกิดการจับของสารตั้งต้นเป็นชั้นเดียวหรือโมโนเลเยอร์ (Monolayer) ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา



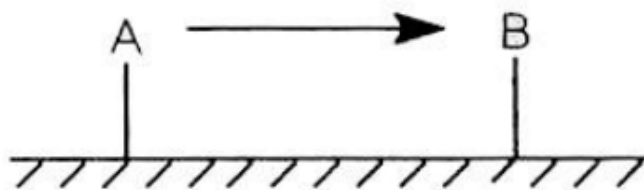
ภาพที่ 2.7 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[10]</sup>

$$k_{ads} = \frac{r_{ads}}{(1-\theta_A)P_A} \quad (2.32)$$

ค่าคงตัวของ การดูดซับหาได้จากสมการที่ 2.32 เมื่อ  $k_{ads}$  คือค่าคงตัวของ การดูดซับ จะขึ้นกับความถี่ที่สารตั้งต้นวิ่งชนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสมบัติทางกายภาพที่ขึ้นกับทั้งอุณหภูมิและความดัน โดยความน่าจะเป็นที่สารจะจับติดกับผิวหน้าหรือการเกิดพันธะเคมีจะขึ้นกับค่าเอนทัลปี (Enthalpy) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการดูดซับ (Activation energy of adsorption) และความแข็งแรงของการดูดซับด้วย ปัจจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ภาพร่างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารแต่ละตัว  $r_{ads}$  คืออัตราการดูดซับ  $\theta_A$  คือ พื้นที่ที่ A ปกคลุมต่อพื้นที่ผิวทั้งหมดหรือ surface coverage และ  $P_A$  คือความดันที่แก๊ส A ดูดซับลงบนพื้นผิวโดยไม่เกิดการแตกตัว

#### 2.2.3.4 ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction)

หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ เช่น ในภาพที่ 2.8 โมเลกุล A เปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล B ซึ่งเป็นลักษณะของปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization)



ภาพที่ 2.8 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B<sup>[10]</sup>

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ อะตอมหรือโมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่ติดกันเคลื่อนที่มาพบกันและรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหม่ ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี การดูดซับต้องไม่แข็งแรงเกินไป เพราะถ้าการดูดซับแข็งแรงมากการเคลื่อนที่ของสารไปพบกันจะเกิดได้ยาก ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย ตัวอย่างเช่นการรวมตัวกันของอะตอมไนโตรเจนกับไฮโดรเจนที่ผิวหน้าในการสังเคราะห์แอมโมเนีย ทำให้เกิดเป็นหมู่ -NH บนผิวหน้าดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 การทำปฏิกิริยาระหว่างอะตอมไนโตรเจนและไฮโดรเจนบนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[10]</sup>

### 2.2.3.5 การคาย (Desorption)

เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคาย



### 2.2.3.6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น อย่างไรก็ตามถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ก็จะมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกัน

### 2.2.3.7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนนี้ก็เป็นเสมือนการย้อนกลับของขั้นตอนที่การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์และอาจมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกันในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์

กระบวนการขั้นตอนทั้ง 7 จะเกิดขึ้นสมบูรณ์บนตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นรูพรุน แต่เมื่อใดก็ตามที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่หรือมีรูพรุนที่น้อยมากๆ จนนับไม่ได้ว่ามีรูพรุนปรากฏอยู่ ทำให้การแพร่หรือการถ่ายโอนมวลเกิดได้อย่างรวดเร็ว จนถึงได้ว่ากระบวนการโดยรวมไม่มีขั้นตอนที่การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน และ การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[10]</sup>

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับกรรมวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธ์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมจะต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีเป็นสิ่งที่มีการพิจารณามากที่สุด แต่สมบัติทางด้านกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน คือ

- พื้นที่ผิว (surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความว่องไวสูงจะต้องมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในจะมีค่าอยู่ในช่วง 10 m<sup>2</sup>/g ถึง 1000 m<sup>2</sup>/g อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายขนาดของรูพรุนอาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่กระจายซึ่งมีผลกระทบต่อความง่ายของสารตั้งต้นที่ไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ ทำให้ส่งผลต่ออัตราเร็วและการเลือก

ของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดเร็วจะต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (พื้นที่ผิวต่ำ)

- ความคงทน (stability) มีความทนต่อความร้อน สารพิษ ทนต่อสภาวะการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ และความแปรปรวนในสภาวะของกระบวนการ
- สมบัติเชิงกล (mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็ง (hardness) ทนต่อแรงกระแทกและแรงอัด

#### 2.2.4.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัว (Impregnation Method)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินาลงในสารละลายเกลือของโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบฝังตัวสามารถแบ่งเป็น 2 วิธี คือ

1) การฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่บนตัวรองรับจะรู้จักต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกหากทำในห้องปฏิบัติการ

2) การฝังตัวชนิดแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to incipient wetness) เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไปในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้จะต้องมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การแจกแจงของเกลือในโลหะชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอเมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับแล้วปล่อยให้แห้งไว้ในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว หลังจาก 1 ชั่วโมงผ่านไป การแจกแจงของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้การแจกแจงของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัดเนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วขั้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบให้แห้ง ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกันเมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไปเนื่องจากความดันแคปิลารีจะดันให้สารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ด้วยเหตุนี้ในการอบแห้ง ปริมาณความร้อนที่ให้ต้องเป็นไปอย่างช้าๆ โดยให้อุณหภูมิค่อยๆ เพิ่มขึ้นประมาณ 3 – 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที การระเหยจะเป็นไปอย่างช้าๆ

#### 2.2.4.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน (Precipitation Method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบฝังตัว แต่มีข้อได้เปรียบที่ที่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงได้ ซึ่งวิธีการแบบฝังตัวทำไม่ได้ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนมีอยู่ 2 วิธี คือ

- 1) การตกตะกอนแบบธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว วิธีการทำได้โดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายพวกอัลคาไลไฮดรอกไซด์ (alkaline hydroxide) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide) หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต (ammonium carbonate) ซึ่งจะเกิดตะกอนออกมาในภาพของโลหะออกไซด์ (metal oxide) หรือโลหะคาร์บอเนต (metal carbonate) ที่สามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ได้เมื่อให้ความร้อน

2) การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) เช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนแบบธรรมดา แต่แทนที่จะใช้โลหะเกลือเพียงอย่างเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อนเรียกว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์” (catalyst precursor) เช่นถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ คือ  $\text{Me}_6^{2+} \text{Al}_2^{3+} (\text{OH})_{16} \text{CH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  เมื่อ Me คือ ชนิดของโลหะบนตัวรองรับ ในการเตรียมโลหะบนตัวรองรับอื่นๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์จะมีลักษณะของสูตรที่แตกต่างกันออกไป

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

การเลือกโลหะเริ่มต้นจะต้องเป็นประเภทหาง่ายและละลายน้ำได้ดี ในบางกรณีต้องหลีกเลี่ยงการนำธาตุที่อาจเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายหรือทำให้เกิดความยากในกระบวนการต่อไป ตัวอย่างเช่น กรดที่ออกมาจากคลอไรด์ระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสุดท้ายสามารถมีฤทธิ์กัดกร่อนได้หาโลหะที่หลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายอาจเป็นสาเหตุทำให้เกิดหมู่ที่แสดงความเป็นกรดที่ไม่ต้องการขึ้นมา และสารประกอบไซโตเดียมจะช่วยให้เกิดการรวมตัวที่อุณหภูมิสูง

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับจะไม่สามารถใช้โลหะซัลเฟตได้เนื่องจากสามารถถูกรีดิวซ์ไปเป็นซัลไฟด์ซึ่งเป็นสารพิษสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะปกติจะเลือกใช้เกลือไนเตรท เพราะละลายน้ำได้ดี หาง่าย ราคาถูก แต่จะต้องควบคุม  $\text{NO}_x$  ที่เกิดขึ้น สารประกอบอินทรีย์อย่างเช่น ฟอรัมเตหรือออกซาลेटก็อาจใช้ได้ถึงแม้ราคาจะแพงมากกว่าและส่วนที่หลุดออกมาจากการสลายตัวเมื่อให้ความร้อนอาจดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการเสื่อมสภาพไปบางส่วน

#### 2.2.4.3 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การล้าง (Washing) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้ไม่จำเป็นต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัว

2) การทำให้แห้ง (Drying) สามารถทำได้ทั้งในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศแต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมงเพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างทั้งหมดแล้ว

3) การจัดภาพ (Forming) การที่จะจัดภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นลักษณะแบบใดพิจารณาโดยความสมดุลของปัจจัยหลายอย่าง ประกอบด้วย สมบัติการไหลของของผสม และมีความแข็งแรงเพียงพอ โครงสร้างของรูเปิด และความว่องไวสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้าย รวมทั้งด้านราคาด้วย ภาพทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็กๆ (granule) ทรงกลม (sphere) เม็ดแบน (tablet) วงแหวน (ring) หรือทรงกระบอก (cylinder)

4) การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) การเผาที่อุณหภูมิสูงมีเหตุผลหลายประการ คือ

- เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (binder) และสารหล่อลื่นของตาย รวมทั้งอ็อกไซด์และอ็อกไซด์ที่ไม่เสถียรและระเหยได้ง่ายที่ได้เติมในขั้นตอนต้นๆ แต่ไม่เป็นที่ต้องการใน ตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายที่เตรียมได้

- อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (excessive sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุจำกัดการแพร่กระจาย (diffusional limitation) อันเนื่องมาจากขนาดของรูพรุนเล็กลง

แต่สาเหตุที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนภาพเกลือให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยทั่วไปการ เลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของ reactor

ปัญหาที่พบบ่อยระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมิเนียม,  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$  โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับอะลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดโลหะอะลูมิเนียม เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำจะมีโอกาสเกิดอะลูมิเนียมมากกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

#### 2.2.4.4 การรีดิวส์เป็นโลหะ (Reduction to metal)

การเปลี่ยนภาพโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดิวส์สามารถทำได้ทั้งใน reactor หรือเตาเผาที่อุณหภูมิสูง (calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะหลังการรีดิวส์ว่าโลหะนั้นว่องไว

แค้ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดิวส์มีความว่องไวสูง สามารถถูกติดไฟได้เอง ควรทำการรีดิวส์ใน reactor แต่ถ้าทำไม่ได้ควรเพิ่มความระมัดระวังในการรีดิวส์เป็นอย่างมาก

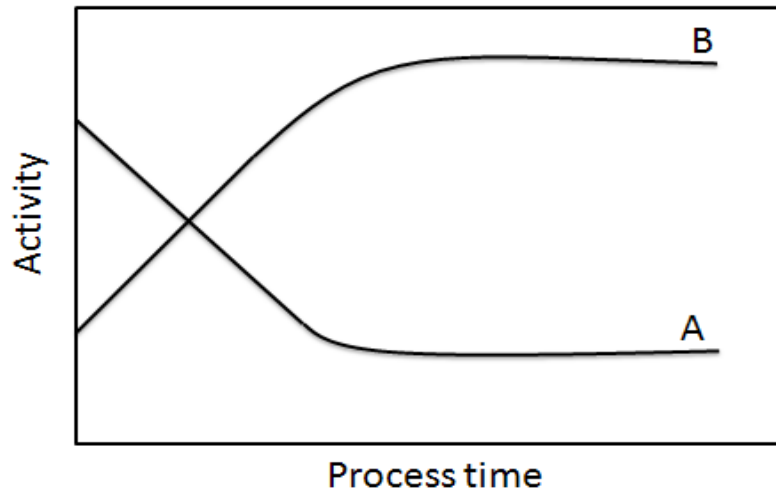
การรีดิวส์โลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นแก๊สไฮโดรเจนเพียงอย่างเดียวหรือผสมแก๊สไนโตรเจนลงไปด้วย (เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย) นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอเพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วการเกิดรีดักชันโดยเกิด Hydroxylate ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้รีดิวส์โลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางธาตุ รวมทั้ง ทองแดง เงิน ทอง รีนเนียม โคโรเนียม วานาเดียม แทนทาลัม โทเทเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300 – 600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดในการรีดิวส์ต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ใน reactor

## 2.2.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

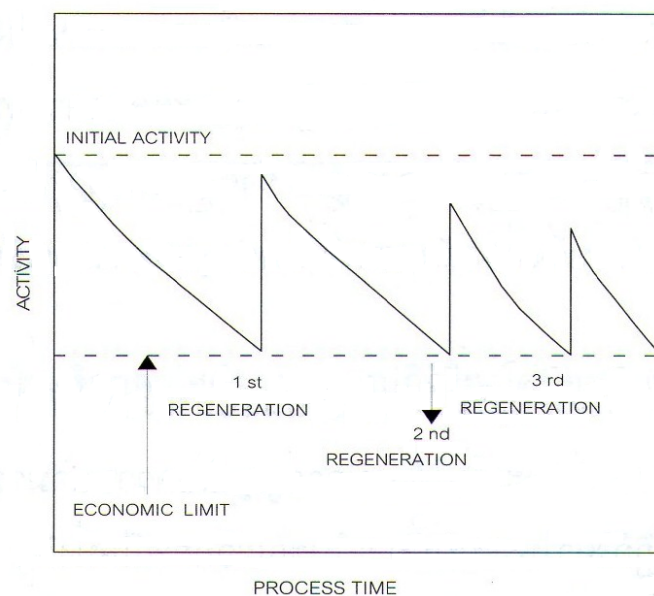
เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้งานไปเรื่อยๆ มีโอกาสที่จะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคือความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ อาจเกิดจากสภาวะสิ่งแวดล้อมจากระบบ จึงต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อสัมผัสกับสารตั้งต้น ผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ 2 ทิศทาง ดังภาพที่ 2.10 จากเส้นกราฟ A จะเห็นได้ว่าการสูญเสียความสามารถในการเปลี่ยนปฏิกิริยาจนในที่สุดเข้าสู่สมดุลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้นๆ ในขณะที่อีกกรณีหนึ่ง คือจากเส้นกราฟ B ก็มันสภาพอาจเปลี่ยนไปในทางที่มากขึ้นลักษณะเช่นนี้เกิดขึ้นบ้าง ซึ่งจำเป็นต้องตีความหมายให้ถูกต้องขึ้นกับปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษาเนื่องจากกรณีนี้จะพบเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนสภาพของเฟส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชอบที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ



ภาพที่ 2.10 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา A) ลดลง B) เพิ่มขึ้น<sup>[10]</sup>

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหมดไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสภาพของมัน ถ้าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิมต้องนำตัวเร่งผ่านกระบวนการคืนสภาพ (Regeneration process) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสภาพให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่เร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้ง ภาพที่ 2.11 แสดงให้เห็นถึงความพยายามที่จะคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเห็นได้ว่าการคืนสภาพจะถูกทำขึ้นเมื่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาถึงจุดต่ำสุด



ภาพที่ 2.11 การลดลงของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการคืนสภาพ<sup>[10]</sup>

### 2.2.5.1 สาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล ผลเชิงความร้อน และผลเชิงเคมี แต่ในทางปฏิบัตินับว่าเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน ซึ่งชนิดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังนี้

#### 1) การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

แม้ว่าเม็ดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาจำเพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมักเป็นสาเหตุสืบเนื่อง คืออาจเกิดจากการแตกหรือเกิดผงอนุภาคและนำไปสู่การอุดตันการไหล (Plugging) ซึ่งมีผลต่อการเพิ่มความดันลด ( $\Delta P$ ) ในระบบ หรือเกิดช่องการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์ (Channeling) นำไปสู่การสะสมของความร้อนเฉพาะที่ (Hot spot) ซึ่งเป็นผลร่วมของความร้อน และการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา

#### 2) การเสื่อมสภาพเนื่องมาจากการเกิดความเป็นพิษบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning)

การเกิดความเป็นพิษบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning) เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารพิษอันตราย (Poison) บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีอย่างแข็งแรง (Strong chemisorptions) ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพิษอันตรายดังกล่าวนั้นอาจมีการปนเปื้อนในสารป้อน (Feed) ซึ่งพิษอันตรายนี้จะส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้น และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นปฏิกิริยาแทนเนื่องจากผลทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนไป คำว่าสารพิษอันตรายในที่นี้จึงหมายถึงสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

พิษอันตรายมีความแตกต่างจากตัวยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitor) เนื่องจากพิษอันตรายจะเป็นสารที่ปฏิสัมพันธ์รุนแรงต่อพื้นผิวกระตุ้นและยากต่อการคืนสภาพ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพแบบยากต่อการผันกลับได้ ขณะที่ตัวยับยั้งปฏิกิริยามีแรงกระทำที่อ่อนกว่าคืนกลับได้ง่ายกว่า

#### 3) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก

สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน หรือ  $CO_x$  มักมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reactions) เกิดขึ้น ทำให้กลุ่มของคาร์บอนที่ปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นผิว



กระตุ้นแบบกายภาพ (Physical) ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เราเรียกกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณถ่านโค้กหากมีมากถึง 15–20% บนตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีผลต่อปฏิกิริยา

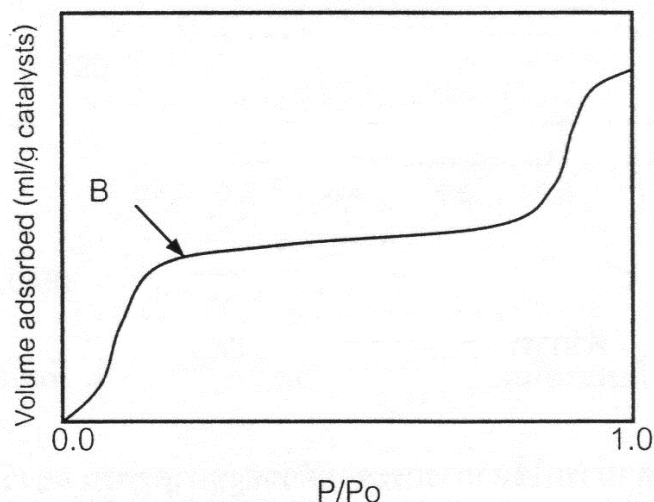
#### 4) การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซินเทอริง

ซินเทอริง (Sintering) เป็นการลดลงของพื้นผิวกัมมันต์โดยมีการปรับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลทางด้านความร้อนและทางกายภาพ ซินเทอริงสามารถเกิดได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับซึ่งเป็นการเคลื่อนมารวมกัน (Migration) ของผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือการกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาดของอนุภาคความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ สภาวะดำเนินการสารปนเปื้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ เป็นต้น

### 2.2.6 เทคนิควิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[10]</sup>

#### 2.2.6.1 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนโดยใช้เทคนิคบีอีที (BET)

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษาภาพร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้วางองค์ประกอบกัมมันต์ (ส่วนว่องไว) ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer-Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับของ  $N_2$  ดังกราฟในภาพที่ 2.12 จะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวเป็นแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับบนพื้นผิวเป็นแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาณของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 2.12 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยเทคนิคบีอีที<sup>[10]</sup>

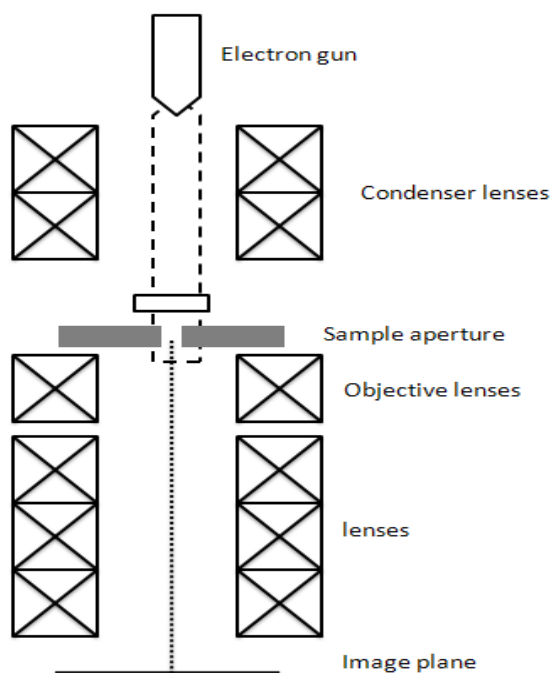
### 2.2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ภาพที่ 2.13 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron, Microscopy, TEM) ที่อยู่ในห้องสุญญากาศลักษณะการทำงาน ของ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lenses) การทำงานของเครื่องมือ เริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง (Condensor lenses) กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกัน เข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มของแสงที่ผ่านออกมา จะขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดการฉายภาพ (Projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron Optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่าภาพสนามสว่าง (Bright field Image) ส่วนภาพสนามมืด (Dark field image) นั้นจะได้จากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ TEM และ SEM

สภาวะการทำงานของ TEM ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 keV ความเป็นสุญญากาศ  $10^{-6}$  bar และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ  $3 \times 10^5$  ถึง  $10^6$  เท่า

ลักษณะความเปรียบต่างหรือคอนทราสต์ (Contrast) ของภาพจาก TEM เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมา โดยจะมีผลมาจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่างรวมถึงการเลี้ยวเบนและการเกิดแทรกสอดด้วย ตัวอย่างเช่นอนุภาคในภาพ TEM จะแสดงคอนทราสต์ที่น้อยกว่าอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการถ้ามันอยู่ในทิศทางที่ทำให้

เกิดการเลี้ยวเบน (Bragg Diffraction) ได้ดี เนื่องจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะไม่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดภาพ การเอียงเพื่อปรับมุมของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนแทรกซ์มากขึ้น



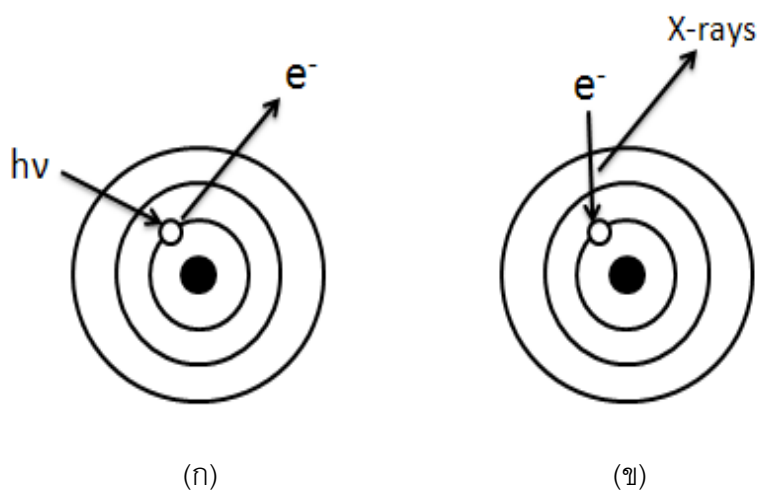
ภาพที่ 2.13 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)<sup>[10]</sup>

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวัด TEM อาจทำได้โดยการผสมตัวอย่างกับตัวทำละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารนั้น เช่น แอลกอฮอล์ เดเตรคอลลอโรมีเทน แล้วนำมากระจายบนแผ่นวางตัวอย่าง เช่น กริดทองแดง (Copper grid) ทำให้แห้งด้วยแก๊สเฉื่อย ก่อนนำเข้าสู่ช่องใส่ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์

### 2.2.6.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)

#### 2.2.6.3.1 การเกิดรังสีเอกซ์

เมื่อยิงอนุภาคพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอน หรือรังสีเอกซ์ ประจุมุมไปกระทบกับอนุภาคที่เป็นเป้าทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงในของอะตอมอนุภาคที่เป็นเป้า หลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น (ภาพที่ 2.14ก) ที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง อยู่อย่างรวดเร็ว แต่การที่จะต้องเข้ามาแทนที่ที่จะต้องคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในภาพของความร้อนและรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 2.14ข)



ภาพที่ 2.14 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนใน ชั้นของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมคายรังสีเอกซ์ออกมา<sup>[10]</sup>

### 2.2.6.3.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-crystal X-Ray Diffraction)

#### 1) Powder X-Ray Diffraction

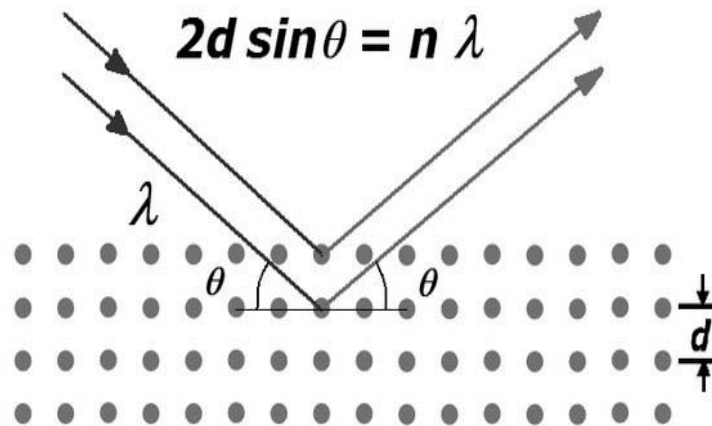
สามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอกซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิฤภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรืออสัณฐาน เทคนิค Powder X-Ray Diffraction นี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยารวพันธ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งวิฤภาคของวัสดุได้

#### 2) Single- crystal X-Ray Diffraction หรือ X-ray

##### Crystallography

สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวกันของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยารวพันธ์นั้น ตัวเร่งจะไม่ใช่ผลึกเดี่ยว จึงไม่กล่าวถึงในรายละเอียดของเทคนิคนี้

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ทำให้อรังสีเอกซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี<sup>[10]</sup>

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม  $\theta$  กับผิวหน้าของของแข็งซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (In phase) จะทำให้อรังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน (Out of phase) รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูด (Amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่า หรือไม่เห็นอะไรเลยหากเกิดการหักล้างแบบสมบูรณ์

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.33

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.33)$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg's Equation โดย

$n$  คือจำนวนเต็มซึ่งเรียกว่าอันดับของการสะท้อน (Order of reflection)

$\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้  $d$  คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

$\theta$  คือมุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

ถ้าเราสามารถวัดมุม  $2\theta$  ซึ่งเป็นมุมระหว่างรังสีที่เกิดการแทรกสอดกับรังสีตกกระทบ เราสามารถหาค่า  $d$  ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดได้

แผนภาพเครื่องมือ แสดงไว้ในภาพที่ 2.16 รายละเอียดและส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องมือมีดังนี้

#### 1) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-Ray tube)

สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือ หลอดรังสีเอกซ์ หรือหลอดคูลิดจ์ (Coolidge tube) ซึ่งภายในบรรจุแคโทด เป็นขดลวดให้ความร้อน แอโนดคือ โลหะที่เป็นเป้า ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี กล่าวคือ มีสภาพการนำความร้อนสูง มีจุดหลอมเหลวสูง เมื่อให้กระแสแก่แคโทดจนมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกจากแคโทดพุ่งเข้าชนแอโนด ทำให้อิเล็กตรอนวงในของแอโนดหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในภาพรังสีเอกซ์ และความร้อน

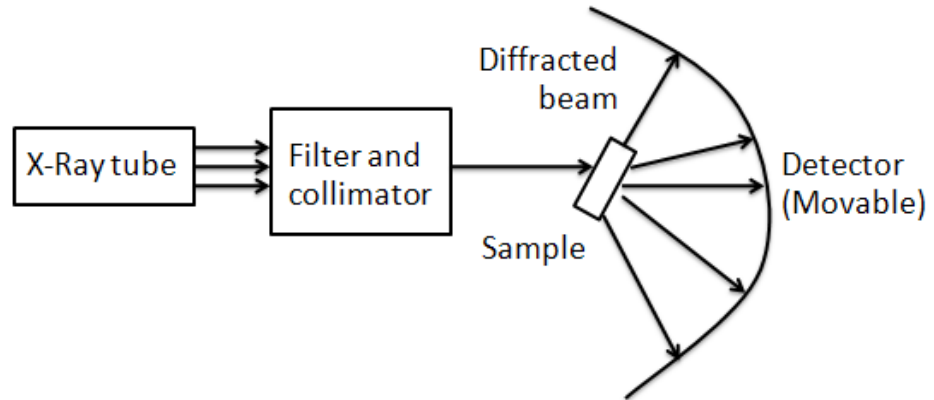
โลหะที่นิยมใช้เป็นแอโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่ หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดี

#### 2) อุปกรณ์สำหรับเลือกความยาวคลื่น

อาจจะเป็นโมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) หรือแผ่นกรองแสง เป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ ส่วนประกอบอีกอย่างหนึ่งคือตัวทำขนาน (Collimator) ทำหน้าที่บังคับทิศทางของรังสีให้ขนานกันตลอดจนตกกระทบกับตัวอย่าง

#### 3) ที่ใส่ตัวอย่างและฐานวาง

อาจเป็นพลาสติก หรือโลหะก็ได้ ส่วนฐานวางอาจเป็นแท่งที่ไม่เคลื่อนที่ หรือเป็นแท่งที่สามารถหมุนได้



ภาพที่ 2.16 แสดงองค์ประกอบของเครื่องมือ Powder X-Ray Diffractometer<sup>[10]</sup>

ตัวตรวจวัดรังสีจะเคลื่อนที่ได้ และสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้

และสามารถคำนวณหาขนาดของผลึกได้จากสมการของ Debye-Scherrer ดังสมการที่ 2.34

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta}\text{COS}\theta_{\max}} \quad (2.34)$$

โดยที่  $L_{hkl}$  คือขนาดของผลึก (นาโนเมตร)

$K$  คือค่าคงที่ Debye-Scherrer = 0.9

$\lambda_{k\alpha 1}$  คือความยาวคลื่นของ X-rays (นาโนเมตร)

$\beta_{2\theta}$  คือความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของพีคที่สนใจ (เรเดียน)

$\theta_{\max}$  คือมุม Bragg ของการสะท้อนของรังสี (เรเดียน)

โดยทั่วไปแล้วจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ค่า  $\beta_{2\theta}$  และค่า  $\theta_{\max}$  จะมีค่าอยู่ในหน่วยขององศา ดังนั้นต้องทำการเปลี่ยนค่าให้อยู่ในภาพของเรเดียน ดังแสดงในสมการที่ 2.35

$$\text{Rad} = \frac{\text{Deg} \times \pi}{180} \quad (2.35)$$

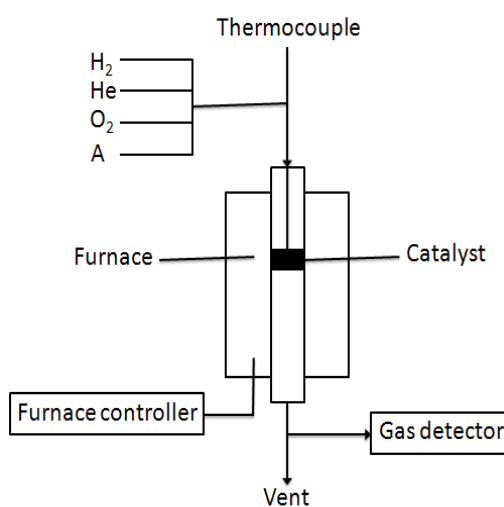
เมื่อ *Red* คือค่าในหน่วยเรเดียน

*Deg* คือค่าในหน่วยองศา

#### 2.2.6.4 เทคนิคเกี่ยวกับการโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Techniques)

หลักการของเทคนิคนี้คือวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยเทคนิคนี้สามารถประยุกต์ใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับและผลึกเดี่ยว

องค์ประกอบของเครื่องมือสำหรับเทคนิคนี้แสดงไว้ในภาพที่ 2.17 โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษาเช่น แก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจน แก๊ส A ซึ่งเป็นแก๊สใดๆที่ต้องการศึกษา โดยแก๊สเหล่านี้จะถูกเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม อาร์กอน หรือไนโตรเจน การไหลของแก๊สจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหล ก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในเตาให้ความร้อนซึ่งต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิ การเพิ่มของอุณหภูมิส่วนใหญ่จะเพิ่มขึ้นในลักษณะเส้นตรงด้วยอัตราประมาณ 0.1 ถึง 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที ตัวตรวจจับแก๊สอาจเป็น เครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector หรือ TCD) หรืออาจเป็นเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี หรือเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจน หรือออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือแก๊สที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิ หรือเวลา



ภาพที่ 2.17 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม<sup>[10]</sup>



#### 2.2.6.4.1 เทคนิครีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction, TPR)

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมกันหรือซินเทอริง หรืออาจจะไม่เกิดในสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์  $MO_n$  เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังสมการที่ 2.36



กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนั้น ขั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะ แล้วอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกซับบนผิวหน้าจะเป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้น อัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นอยู่กับความเร็วของการดูดซับไฮโดรเจน และความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เกิดขึ้น

#### 2.2.6.5 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FT-IR)

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของโมเลกุลของสารได้ทั้งในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส โดยศึกษาแทรนซิชันของการสั่นหรือการหมุนของฟังก์ชันของโมเลกุลในสารนั้นๆ ด้วยการยิงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าไปที่โมเลกุลของสาร แล้วเกิดการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดของโมเลกุลที่ทำให้เกิดการแทรนซิชันของการสั่นของโมเลกุลและมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล ซึ่งปกติแล้วโมเลกุลโดยทั่วไปจะมีการสั่นของอะตอมภายในโมเลกุลอยู่ตลอดเวลา เมื่อความถี่ของการสั่นมีค่าเท่ากับค่าของอินฟราเรดที่ฉายมายังโมเลกุล โมเลกุลก็จะดูดกลืนรังสีและถูกกระตุ้นให้เกิดการสั่นหรือการหมุน การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อรังสีหรือแสงที่มีค่าพลังงานที่พอดีที่จะทำให้เกิดการแทรนซิชันได้ และจะต้องเกิดการควบคู่ (Coupling) ที่พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าที่เกิดจากรังสีที่ให้กับโมเลกุลที่จะดูดกลืน ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการสั่นและจะทำให้โมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป การสั่นของอะตอมที่ยึดกันด้วยพันธะเคมีจะเกิดการสั่น 2 ลักษณะคือ

1) การสั่นแบบยืด (Stretching vibrations) เป็นการสั่นที่เกิดจากความยาวของพันธะระหว่างอะตอมเปลี่ยนแปลง อาจยืดยาวขึ้นหรือหดสั้นลง มี 2 แบบ คือ การสั่นแบบยืดมีสมมาตร (Symmetric vibrations) และการสั่นแบบยืดไม่มีสมมาตร (Asymmetric vibrations)

2) การสั่นแบบงอ (Bending vibrations) หรือการสั่นแบบบิดภาพ (deformations) เป็นการสั่นที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงมุมระหว่างพันธะ

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าอินฟราเรดเป็นคลื่นที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.78-1000 มิลลิเมตร อยู่ระหว่างช่วงคลื่นวิสิเบิลและช่วงคลื่นไมโครเวฟ แบ่งเป็น 3 ช่วง ประกอบด้วย

- Near-IR, NIR มีช่วงความยาวคลื่น 0.78-2.5 ไมโครเมตร เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล ให้การดูดกลืนแบบ weak absorption band ใช้ประโยชน์ในการทำปริมาณวิเคราะห์ของหมู่ฟังก์ชันและการศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล

- Middle-IR, MIR มีช่วงความยาวคลื่น 2.5-50 ไมโครเมตร ช่วงนี้จะขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจะให้เกิดดูดกลืน (peak absorption) และ finger print ของโครงสร้างโมเลกุล สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก และเป็นช่วงที่มีการใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์เป็นส่วนใหญ่

- Far-IR, FIR มีช่วงความยาวคลื่น 50-100 ไมโครเมตร ช่วงนี้มักเกิดจากการสั่นหรือการหมุนของโครงสร้างโมเลกุล จึงไม่ค่อยได้ใช้ในการวิเคราะห์

#### 2.2.6.5.1 การประยุกต์การใช้ Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy

สำหรับการนำ FT-IR spectroscopy มาใช้งานในการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้น สามารถใช้กับสารที่เป็นได้ทั้งของแข็ง ของเหลว หรือ แก๊ส การวิเคราะห์ตัวอย่างใช้เวลาไม่นานและไม่สิ้นเปลืองสารเคมี จึงนิยมนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการวิเคราะห์ เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพ หรือเพื่อการยืนยันสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณา เปรียบเทียบจากอินฟราเรด สเปกตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับตัวอย่างที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน พิคต่อพิค ถ้าตรงกันเหมือนกันย่อมแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน เช่นการวิเคราะห์ชนิดหมึกพิมพ์ บนแผ่นกระดาษ สารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร ตัวอย่างโพลีเมอร์ แผ่นพลาสติก เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในงานวิจัยด้านต่างๆ เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของสาร เช่น งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา ด้านโพลีเมอร์ หรืองานวิจัยด้านสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

### 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และคณะ(2008)<sup>[11]</sup> ศึกษาอิทธิพลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แบบ impregnation, co-precipitation และ inverse coprecipitation สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนซีเรีย พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี co-precipitation มีขนาดอนุภาคที่เล็กโดยมีขนาดผลึกซีเรียเท่ากับ 5.4 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM เท่ากับ 6.5 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 132 ตารางเมตรต่อกรัม และมีการกระจายตัวของ  $\text{CuO}_x$  สูง และมีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน จึงส่งเสริมการเพิ่มความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีอื่น โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 99 ในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง 145 องศาเซลเซียส ในทางตรงกันข้ามการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี inverse coprecipitation ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินจากค่าความเป็นกรด-เบสเปลี่ยนอย่างรวดเร็วในกระบวนการตกตะกอนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-CeO}_2$  มีขนาดอนุภาคใหญ่

Qiang และคณะ(2007)<sup>[12]</sup> ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Mesoporous ceria ( $\text{meso-CeO}_2$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ Mesoporous ceria ( $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{meso-CeO}_2$ ) ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธี surfactant-templated เพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{meso-CeO}_2$  ที่มีปริมาณ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ร้อยละ 10 หรือมากกว่า มีความว่องไวและการเลือกเกิดสูง สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้น นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยายังแสดงความสามารถในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิที่กว้างจาก 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{non-mesoporous CeO}_2$  พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ Mesoporous ceria มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า และโคบอลต์ออกไซด์มีการกระจายตัวสูงบนตัวรองรับ  $\text{meso-CeO}_2$  อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อป้อนน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสแก๊สเข้าพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์จะไปบดบังในส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ในกระแสแก๊สเข้าที่มีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพ

ลดลงมากที่สุด รองลงมาคือในกระแสแก๊สขาเข้าที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และในกระแสแก๊สขาเข้าที่มีไอน้ำตามลำดับ

Guo และ Liu(2008)<sup>[13]</sup> ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  ที่ถูกปรับปรุงโดย  $\text{MnO}_x$  ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน (co-precipitation) เพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Co:Ce:Mn ที่ 8:1:1 มีความว่องไวได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำคือ 80 องศาเซลเซียสและให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงคือร้อยละ 98.2 สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 180 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเติม  $\text{MnO}_x$  ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  ทำให้อุณหภูมิของโคบอลต์ออกไซด์และนาโนซีเรียผสมเป็นเนื้อเดียวกัน โคบอลต์ออกไซด์เกิดการกระจายตัวได้ดีและมี valence state สูง จึงช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม Co-Ce-Mn มีความว่องไวสูงสำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kang et al. พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงเนื่องจาก  $\text{Co}_3\text{O}_4$  มีการกระจายตัวดี และมี valence state สูง

Peng และคณะ(2011)<sup>[14]</sup> ศึกษาออกไซด์ผสมของ  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  เพื่อใช้เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจน พบว่าเมื่อเติมแมงกานีสลงใน  $\text{CeO}_2$  ในปริมาณที่เหมาะสมคือที่อัตราส่วนโดยโมลของแมงกานีสต่อซีเรียเท่ากับ 0.1 ต่อ 0.9 เพื่อให้เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของออกซิเจนและเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{CuO}$  และ  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกดูดซับที่ตำแหน่ง  $\text{Cu}^{1+}$  บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวรองรับ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $7\%\text{CuO/Ce}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $7\%\text{CuO/CeO}_2$  โดยจะให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 90 – 95 องศาเซลเซียส

Valdeses-Solis และคณะ(2010)<sup>[15]</sup> ศึกษาประสิทธิภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธี SACOP (Silica aquagel confined co-precipitation) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่สภาวะอุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ที่สังเคราะห์ด้วยเดียวกัน ในทุกช่วงอุณหภูมิ คืออุณหภูมิ 100 ถึง 200 องศาเซลเซียส และการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีการเสื่อมสภาพช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ซึ่งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากการรีดักชันของ  $\text{Cu(II)}$  เป็น  $\text{Cu(I)}$  ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

Li และคณะ(2010)<sup>[16]</sup> ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์ (Pt-Co) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้น ผลการทดลองพบว่าการเติมโคบอลต์ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ซึ่งจะสามารถลดคาร์บอนมอนอกไซด์จากร้อยละ 1 ให้เหลือน้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน จากการวิเคราะห์พบว่าการเติมโคบอลต์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นสารประกอบระหว่างโลหะในภาพของ  $\text{Pt}_3\text{Co}$  ซึ่งจะสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของขนาดอนุภาคเฉลี่ย และจากผลของการทำงานร่วมกันของ  $\text{Co}^0$  และ  $\text{Co}^{x+}$  อาจจะเป็นอีกเหตุผลสำหรับความว่องไวที่สูงขึ้น เมื่อทำการทดลองความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}_3\text{Co}$  โดยทำงานต่อเนื่อง 100 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความเสถียรตลอดระยะเวลาทดสอบ โดยให้ค่าความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ออกมาเท่ากับแก๊สขาออกต่ำกว่า 4 ส่วนในล้านส่วน

Wu และคณะ(2010)<sup>[17]</sup> ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธี chelating-impregnation และ incipient wetness impregnation ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ที่สังเคราะห์โดยวิธี chelating-impregnation มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี incipient wetness impregnation ซึ่งจะมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าร้อยละ 99.5 ที่ช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 150 องศาเซลเซียส เนื่องจากทองแดงออกไซด์กระจายตัวดีบนตัวรองรับ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี incipient wetness impregnation มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง และทำการศึกษาความต้านทานน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปน

มากับกระแสป้อนเข้าของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  โดยกระแสป้อนเข้าประกอบด้วย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร สมดุลด้วยไนโตรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม  $\text{CuO}$  ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีความเสถียรภาพ โดยจะให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ตลอดการทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 1600 นาที ที่อุณหภูมิ 140 ถึง 150 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 85 ถึง 75 ตามลำดับ

Zhang และคณะ(2011)<sup>[18]</sup> ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}_3\text{O}_4$  โดยการเติม  $\text{MnO}_x$  ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Mn/Co}$  เท่ากับ 1/8 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น โดยจะมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 56 ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จะมีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 90 เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 75 องศาเซลเซียส และจะมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 125 ถึง 175 องศาเซลเซียส เมื่อทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Mn-Co-O}$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  โดยทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Mn-Co-O}$  มีความเสถียรตลอดการทดสอบ เนื่องจาก  $\text{MnO}_x$  จะฟอร์มตัวกับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  กลายเป็นสารละลายของแข็ง  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ทำให้ปริมาณของออกซิเจนในการดูดซับกับคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}_3\text{O}_4$  มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากเกิดการฟอร์มตัวของคาร์บอนเพิ่มขึ้น จากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Mn-Co-O}$  ที่กระแสป้อนเข้ามีน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร พบว่าหลังจาก 40 นาทีผ่านไปค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเรื่อยๆ เนื่องจากน้ำจะไปขัดขวางส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์จะไปแข่งขันกับคาร์บอนมอนอกไซด์ในการจับกับออกซิเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากนี้ คาร์บอนไดออกไซด์ยังทำให้เกิดสารประกอบคาร์บอนเพิ่มขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลง

Meng และคณะ(2011)<sup>[19]</sup> ศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบส และปริมาณทองบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/MnO}_x\text{-CeO}_2$  ต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธี ultrasonic assistance โดยศึกษาผล

ของค่าความเป็นกรด-เบส ระหว่าง 7.0 ถึง 11.0 และปริมาณทองระหว่างร้อยละ 0.5 ถึง 5.0 โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au(1.0)/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-10.0 โดยมีปริมาณทองร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนักถูกเตรียมด้วยค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10.0 มีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดใน โดยจะให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 90.9 และค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 47.8 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากผลึกของทองมีขนาดเล็ก ทองมีการกระจายตัวสูง และปริมาณออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสูง จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au(1.0)/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-10.0 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น

Chung และ Yeh(2008)<sup>[20]</sup> ศึกษาอิทธิพลของค่าความเป็นกรด-เบสในการตกตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ไฮเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสในการตกตะกอน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลการทดลองพบว่าที่ตกตะกอนด้วยค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงคือมีค่ามากกว่าร้อยละ 99 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 88 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสสูงจะมีขนาดอนุภาคผลึกของซีเรียเล็กเท่ากับ 4.2 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวสูงเท่ากับ 214 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้การตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด-เบสสูงจะทำให้ความเข้มข้นของนิวเคลียสของซีเรียและส่วนของ Cu<sup>+</sup> ตำแหน่งว่องไวสูงขึ้น ทำให้ความสามารถในการรีดักชันของ Cu<sup>+</sup>O เพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง

## บทที่ 3

### เครื่องมือและการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

##### 3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1.1 ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 10 50 100 250 600 และ 1000 มิลลิลิตร

3.1.1.2 กระจกตวง (graduated cylinder) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

3.1.1.3 แท่งแก้วคนสาร (stirring rod)

3.1.1.4 หลอดหยด (dropper)

3.1.1.5 ช้อนตักสาร (spatula)

3.1.1.6 กระดาษชั่งสาร

3.1.1.7 กระดาษกรอง เบอร์ 42 บริษัท Whatman™

3.1.1.8 ไมโครปิเปต (Micropette) บริษัท Traff Lab

3.1.1.9 เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer) รุ่น C-MAG HS7 บริษัท IKA®

3.1.1.10 เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.1.1.11 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)

3.1.1.12 อินดิเคเตอร์ชนิดกระดาษ (pH-Indicator) บริษัท Merck

3.1.1.13 นาฬิกาจับเวลา

3.1.1.14 ตู้อบแห้ง (Drying oven) รุ่น Ecocell บริษัท MMM Group

3.1.1.15 เตาเผา (Muffler furnace) รุ่น ESF12/10 บริษัท Carbolite

3.1.1.16 ครอบตสาร

3.1.1.17 น้ำปราศจากไอออน (น้ำดีไอ)

##### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

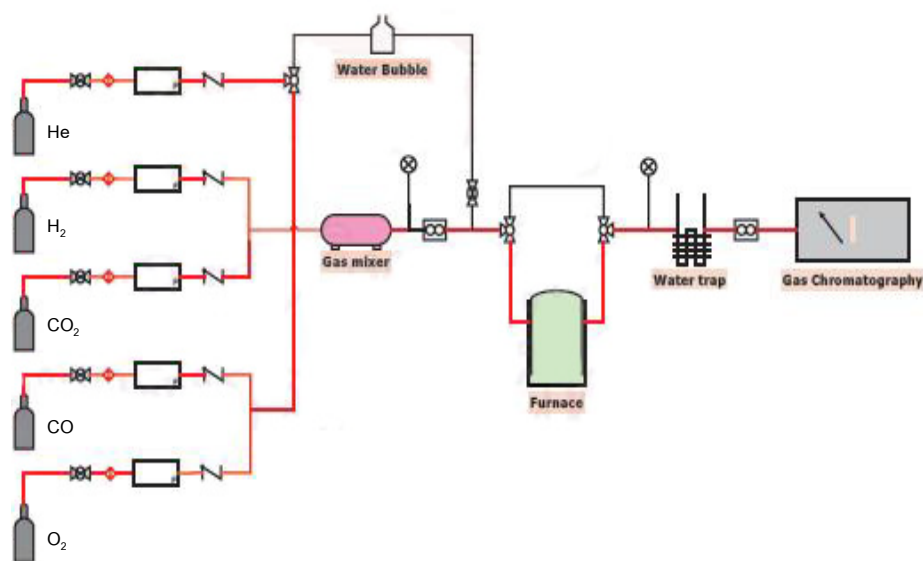
องค์ประกอบของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นของงานวิจัยนี้แสดงดังภาพ 3.1 ซึ่งประกอบด้วย

3.1.2.1 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller) รุ่น GFC 1715 บริษัท AALBORG

3.1.2.2 อุปกรณ์การผสมแก๊ส (Gas mixer)



- 3.1.2.3 อุปกรณ์ให้น้ำแก๊ส (water bubble)
- 3.1.2.4 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
- 3.1.2.5 เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) เป็นหลอดแก้วภาชนะ  
ด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 6 มิลลิเมตร
- 3.1.2.6 อุปกรณ์ดักจับไอน้ำ (Water trap)
- 3.1.2.7 เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (flow meter)
- 3.1.2.8 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC) รุ่น Agilent  
Technologies 6890N
- 3.1.2.9 อุปกรณ์ ท่อและวาล์ว (pipes and valves) เพื่อประกอบเป็นชุดทดสอบ  
ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.1.2.10 ควอตซ์วูล (Quartz wool)



ภาพที่ 3.1 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.1.3 เทคนิควิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือเอ็กซ์อาร์ดี (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS Diffraktometer D8 เพื่อศึกษาองค์ประกอบ และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.3.2 เทคนิควิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนโดยใช้การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption/desorption measurement, BET) รุ่น ASAP 2020 Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ micrometrics เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.1.3.3 เทคนิควิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือที่ชื่อเอ็ม (Transmission electron microscopy; TEM) รุ่น FEI ยี่ห้อ TECNAI T20 เพื่อศึกษาขนาดอนุภาค และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.1.3.4 เครื่องมือวิเคราะห์การเกิดรีดักชันหรือทีพีอาร์ (Temperature program reduction; TPR) รุ่น Autochem II Chemisorption Analyzer ยี่ห้อ micrometrics เพื่อศึกษาอุณหภูมิในการ เกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.1.3.6 เครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์หรือเอฟทีไออาร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) รุ่น Spectrum One ยี่ห้อ Perkin Elmer เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 3.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในงานวิจัย

### 3.2.1 สารเคมี

- 3.2.1.1 ซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) จากบริษัท Merck
- 3.2.1.2 ทองแดง (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) จากบริษัท Merck
- 3.2.1.3 โคบอลต์ (II) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) จากบริษัท Asia pacific specialty chemicals limited.
- 3.2.1.4 แมงกานีส (II) ไนเตรทเตตระไฮเดรต ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) จากบริษัท Panreac
- 3.2.1.5 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) จากบริษัท Carlo erba reagent
- 3.2.1.6 เอทานอล (Ethanol) จากบริษัท Merck

### 3.2.2 แก๊ส

- 3.2.2.1 แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.2.2 แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)

- 3.2.2.3 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.2.4 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 10% โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
- 3.2.2.5 แก๊สออกซิเจน 5% โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)

### 3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการเตรียมสารละลาย

- สารละลายซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
- สารละลายทองแดง (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
- สารละลายโคบอลต์ (II) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
- สารละลายแมงกานีส (II) ไนเตรทเตตระไฮเดรต ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร

#### 3.3.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1.1 ผสมสารละลายซีเรียมไนเตรท ทองแดงไนเตรท โคบอลไนเตรท หรือแมงกานีสไนเตรท ในอัตราส่วนที่กำหนด ใส่ลงในปิกเกอร์ แล้วนำไปตั้งที่เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อนจน สารละลายมีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และควบคุม อุณหภูมิคงที่ที่ 80 องศาเซลเซียส

3.3.1.2 ตกตะกอนสารละลายโดยการค่อยๆหยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร จนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 12 จะพบว่าตะกอนตกอย่างสมบูรณ์

3.3.1.3 กวนสารผสมที่ได้ในข้อ 3.3.1.2 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

3.3.1.4 นำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่งน้ำล้างมีค่าการนำไฟฟ้าและค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับน้ำปราศจากไอออนก่อนล้าง

3.3.1.5 ล้างด้วยเอทานอล แล้วนำไปกรอง

3.3.1.6 นำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.1.7 นำตะกอนที่ผ่านการอบแห้งแล้ว ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.1 กรัม ใส่ลงในหลอดแก้วภาพด้วย โดยมี คิวททซ์ดูดกั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดไปกับแก๊สป้อน แล้วต่อเข้ากับท่อปรับวาล์วให้แก๊สเข้าผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.2 เปิดแก๊สสังเคราะห์เข้า โดยวัดองค์ประกอบแก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีควบคุมอัตราการไหลของแก๊สที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที

3.4.3 ปรับอุณหภูมิเตาในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 50–190 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 2.5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.4.4 วัดองค์ประกอบของแก๊สขาออกหลังจากผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีอีกครั้ง

### 3.5 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที ตามองค์ประกอบของแก๊สขาเข้าดังตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบแก๊สขาเข้าที่ศึกษา

H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
40	1	1	-	-
40	1	1	15	-
40	1	1	-	10
40	1	1	15	10

\* สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม และ space velocity 30,000 ml h<sup>-1</sup>g<sub>(cat)</sub><sup>-1</sup>

### 3.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ใหม่

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วผ่านแก๊สออกซิเจน 5% โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทดสอบความว่องไวของปฏิกิริยา

### 3.7 ตัวแปรที่ศึกษา

3.7.1 ค่าความเป็นกรด-ด่างในการตกตะกอน ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ 9 10 และ 12

3.7.2 อุณหภูมิในการตกตะกอน ได้แก่อุณหภูมิ 50 และ 80 องศาเซลเซียส

3.7.3 อัตราส่วนโดยโมลของโลหะผสม Co-Cu และ Mn-Cu โดยศึกษาอัตราส่วนของ Co-Cu และ Mn-Cu ที่ 5:1 1:1 และ 1:5

3.7.4 อุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยา คือช่วงอุณหภูมิ 50-190 องศาเซลเซียส

3.7.5 องค์ประกอบของแก๊สเข้าดังตารางที่ 3.1

## บทที่ 4

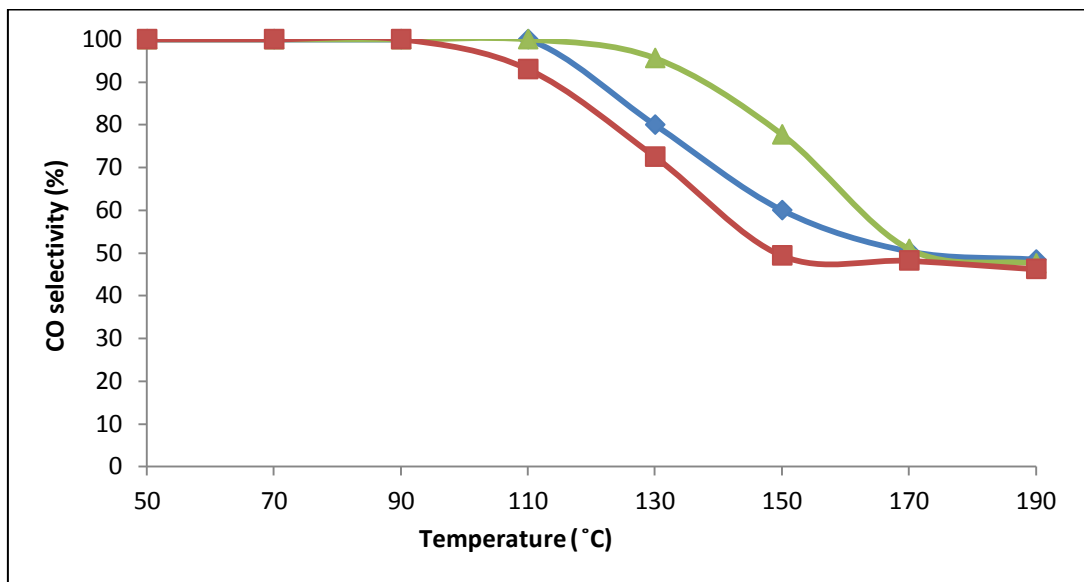
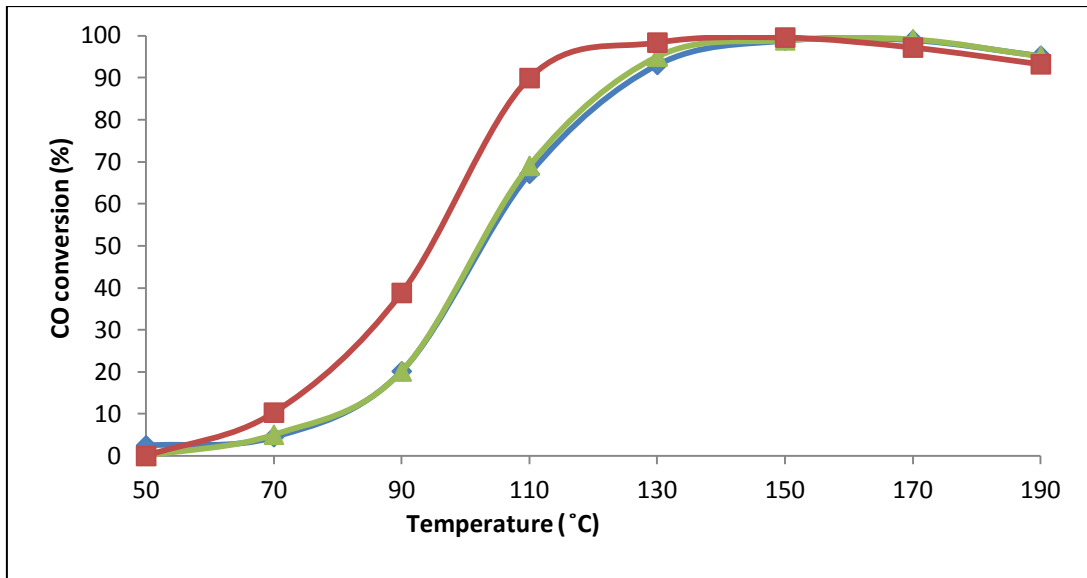
### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาทดสอบความว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรคาร์บอนมอนอกไซด์และวิเคราะห์หาคุณลักษณะ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เชิงประกอบทองแดง-ซีเรีย (5%Cu-Ce-O) โดยมีแมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารเติมแต่ง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน และทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ ตามลำดับ รวมถึงศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยากระทำที่ช่วงอุณหภูมิ 50-190 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ และค่าความเร็วเชิงสเปซ (space velocity) เท่ากับ 30,000 มิลลิลิตรต่อชั่วโมงต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการไหลของแก๊สป้อนเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที องค์ประกอบของแก๊สป้อนคือ แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรายงานในเทอมของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และ ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity)

#### 4.1 ค่าความเป็นกรด-เบส ขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารช่วยในการตกตะกอน ที่ระดับความเป็นกรด-เบสต่างกัน 3 ระดับคือ ความเป็นกรด-เบสที่ 9 ความเป็นกรด-เบสที่ 10 และความเป็นกรด-เบสที่ 12 แสดงในภาพที่ 4.1 จะเห็นว่าที่ค่าความเป็นกรด-เบสทุกระดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดจุดหนึ่งแล้วจะค่อยๆลดลง และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงจนคงที่ ทั้งนี้เนื่องมาจากแก๊สไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนแข่งกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น<sup>[21]</sup>



ภาพที่ 4.1 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $5\% \text{Cu-Ce-O}$  ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน:  $\blacklozenge$  ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9;  $\blacktriangle$  ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10;  $\blacksquare$  ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่ถูกเตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 จะให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 99.5 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 49.4 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการตกตะกอนร่วมที่ระดับความเป็นกรด-เบสที่ 10 และ 9 ตามลำดับ โดยให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเพียงร้อยละ 98.9 และ 98.8 ตามลำดับ ณ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จึงสามารถกล่าวได้ว่าค่าความเป็นกรด-เบสในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสต่างกัน โดยเทคนิค  $N_2$  adsorption/desorption ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อเพิ่มระดับความเป็นกรด-เบสในขณะทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O จากค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 เป็นค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10 และ 12 จะมีผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O เพิ่มขึ้นจาก 115.3 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 146.4 และ 158.1 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเมื่อปริมาณความเข้มข้นของเบสเพิ่มมากขึ้น จะเป็นการเพิ่มจำนวน  $OH^-$  มากขึ้นทำให้มีการตกตะกอนได้เร็วขึ้น ส่งผลทำให้มีขนาดอนุภาคเล็กลง พื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น<sup>[22]</sup> ฉะนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า จึงแสดงค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 และ 10 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า



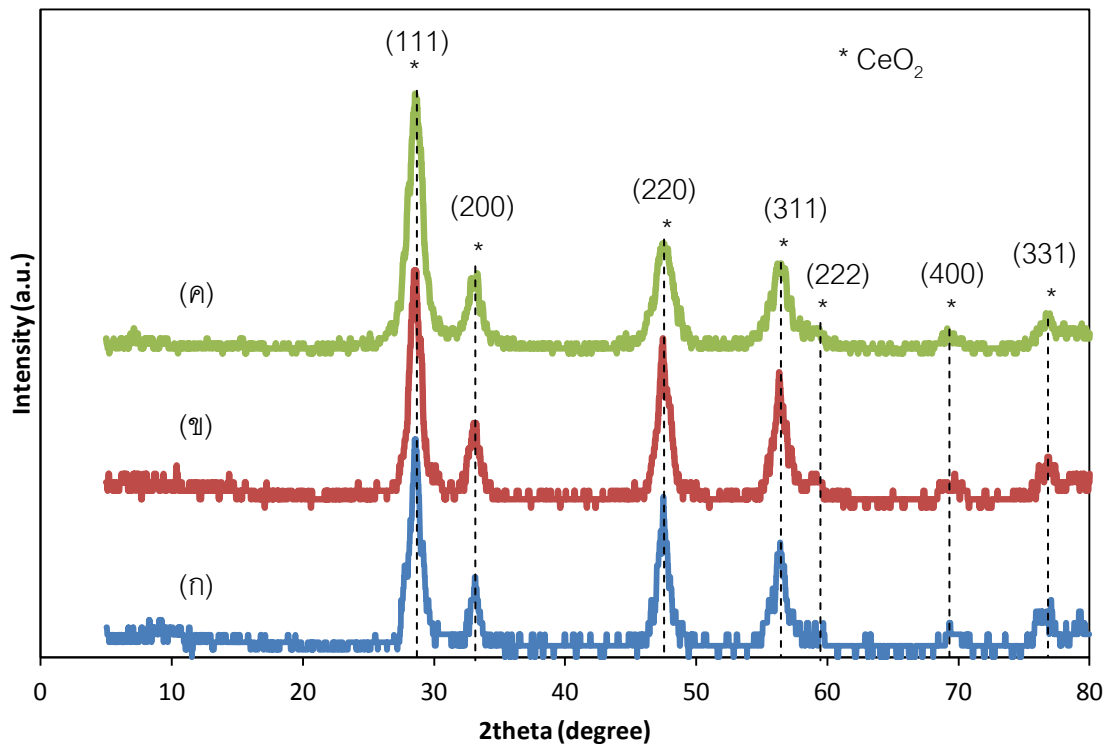
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดผลึกของตัวรองรับ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยค่าความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความเป็นกรด-เบส	พื้นที่ผิวจำเพาะ <sup>๑</sup> (m <sup>2</sup> /g)	ขนาดผลึกซีเรีย <sup>๒</sup> (nm)
5%Cu-Ce-O	9	115.3	9.3
5%Cu-Ce-O	10	146.4	7.7
5%Cu-Ce-O	12	158.1	7.6

<sup>๑</sup> หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption/desorption

<sup>๒</sup> คำนวณขนาดผลึกซีเรียที่ระนาบ 111โดยใช้สมการ Debye Scherrer

นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงพีคที่เป็นลักษณะผลึกของซีเรียที่เป็นชนิดฟลูออไรต์ออกไซด์<sup>[11,23,24,25]</sup> ซึ่งปรากฏ พีค อยู่ 7 ระนาบ คือระนาบ (111) (200) (220) (311) (222) (400) และ (331) ที่ตำแหน่ง 2 Theta คือ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 69.5 และ 76.8 ตามลำดับ แต่ไม่ปรากฏพีค 2 Theta ของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.6 และ 38.7 เนื่องจากทองแดงออกไซด์ มีการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับที่เป็นซีเรียหรือขนาดผลึกมีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจจับได้จากเครื่องมือวิเคราะห์

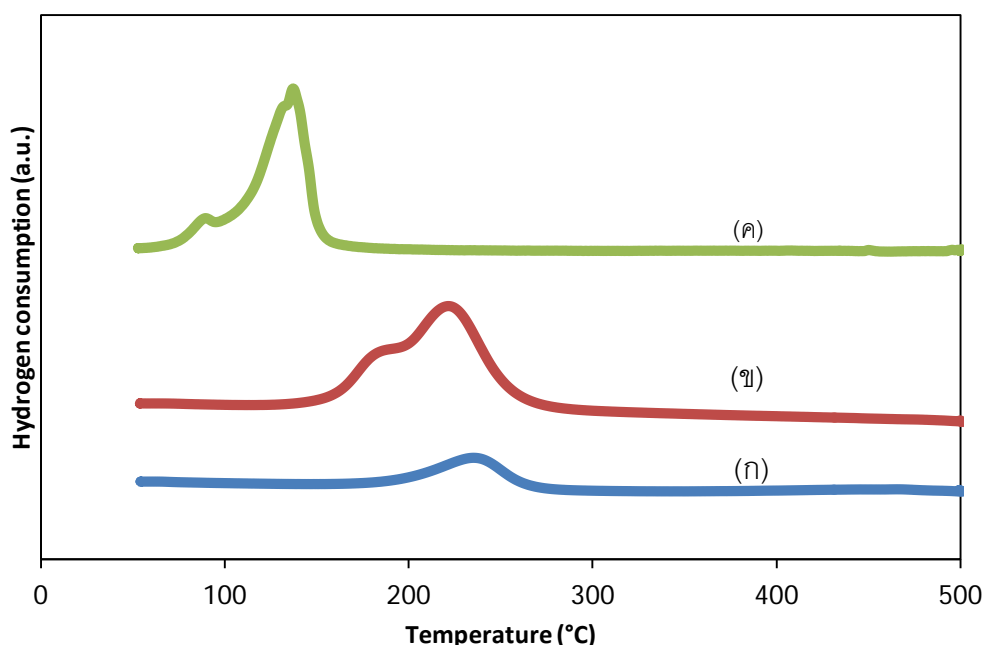


ภาพที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน ด้วยเทคนิค XRD: (ก) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9; (ข) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10; (ค) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12

จากนั้นทำการคำนวณขนาดผลึกซีเรียที่ระนาบ (111) โดยใช้สมการ Debye Scherrer ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อเพิ่มระดับความเป็นกรด-เบสในขณะที่ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O จากค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 เป็นค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10 และ 12 จะมีขนาดผลึกของซีเรียลดลงจาก 9.3 นาโนเมตร เป็น 7.7 และ 7.6 นาโนเมตร ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 ซึ่งมีค่าความเป็นเบสต่ำ ส่งผลทำให้ซีเรียไฮดรอกไซด์เกิดการตกตะกอนอย่างช้าๆ ทำให้ขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ ในขณะที่เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 มีปริมาณเบสเพิ่มมากขึ้นทำให้การตกตะกอนของซีเรียไฮดรอกไซด์เร็วขึ้น จึงทำให้ขนาดผลึกซีเรียมีขนาดเล็กลง สอดคล้องกับการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยพบว่าขนาดผลึกซีเรียเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ส่งผลทำให้ค่าความว่องไวของปฏิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์มาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย Chung และคณะ(2008)<sup>[20]</sup> ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยค่าความเป็นกรด-เบสแตกต่างกันโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการ

ตกตะกอน พบว่าที่ค่าความเป็นกรด-เบสสูง จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงและมีขนาดผลึกของซีเรียต่ำ ซึ่งการตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด-เบสสูงจะทำให้ความเข้มข้นของนิวเคลียสของซีเรียและส่วนของ Cu<sup>1+</sup> ตำแหน่งว่องไวสูงขึ้น (อะตอม Cu ที่เชื่อมระหว่าง CuO-CeO<sub>2</sub>) ทำให้ความสามารถในการรีดักชันของ Cu<sup>1+</sup>O เพิ่มมากขึ้น เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น

จากผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้เทคนิค TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.3 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 แสดงช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันในช่วง 220 ถึง 260 องศาเซลเซียส และมียอดพีค 1 ยอด อยู่ที่อุณหภูมิ 235 องศาเซลเซียส แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ถูกเตรียมที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10 พบช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 163 ถึง 254 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 2 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 185 และ 220 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 พบช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 85 ถึง 156 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 2 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 90 และ 137 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



ภาพที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน: (ก) ระดับ

ความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9; (ข) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 10; (ค) ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12

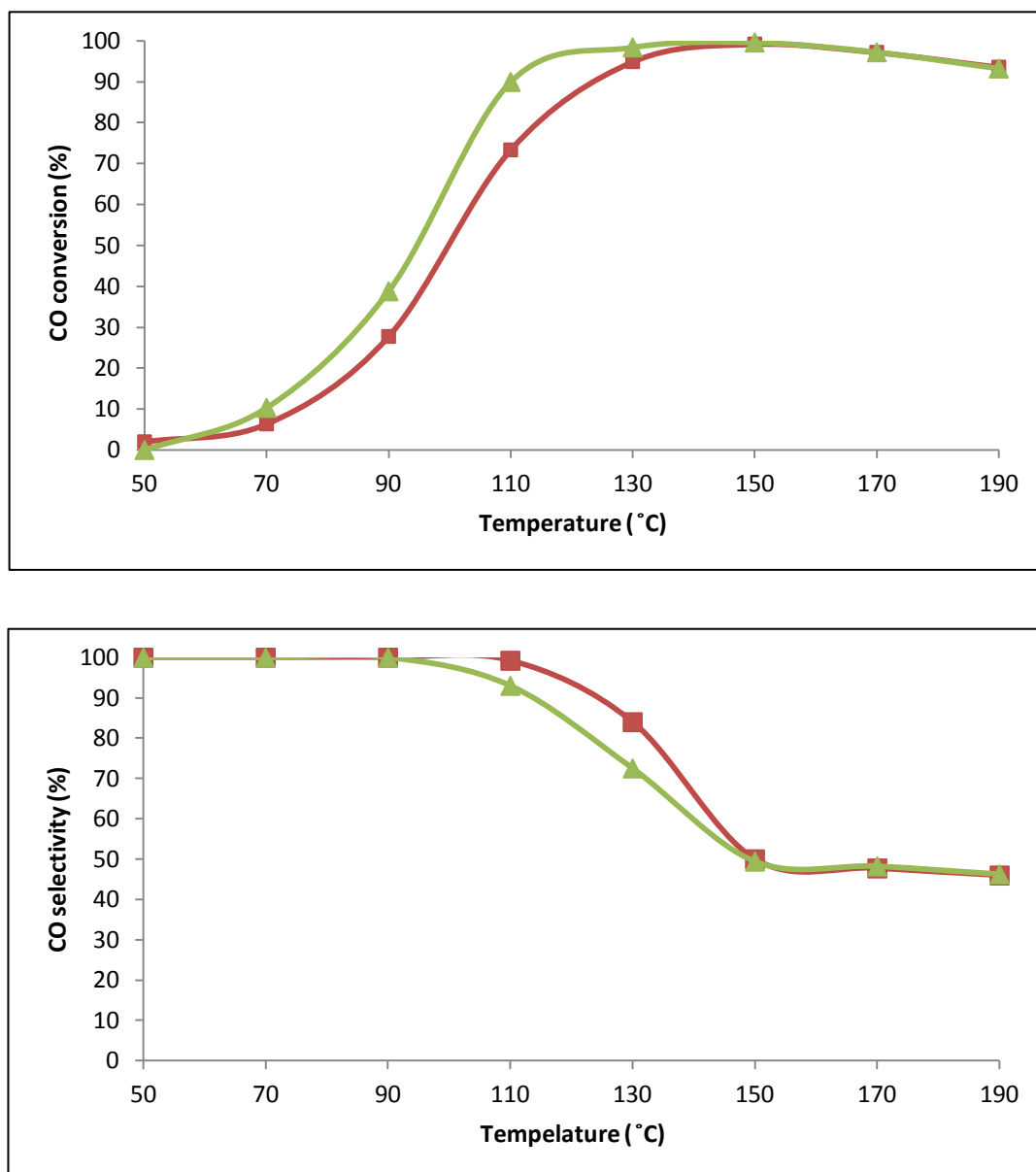
โดยพีคที่อุณหภูมิต่ำแสดงถึงพีค  $\alpha$  ซึ่งเป็นการรีดักชันของ CuO ซึ่งจะทำปฏิกิริยาที่แข็งแกร่งกับ CeO<sub>2</sub> และเป็นพีคของทองแดงออกไซด์ที่กระจายตัวได้ดี ส่วนพีคที่อุณหภูมิสูงแสดงถึงพีค  $\beta$  ซึ่งเป็นการรีดักชันของ CuO ที่มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับซีเรียมน้อย<sup>[22]</sup> Ying และคณะ(2007)<sup>[26]</sup> อธิบายว่าพีคที่อุณหภูมิต่ำเกิดจากการรีดักชันของ CuO ไปเป็น Cu<sup>+</sup> และพีคที่อุณหภูมิสูงเกิดจากการรีดักชันของ Cu<sup>+</sup> ไปเป็น Cu<sup>0</sup> (โลหะทองแดง) จากภาพที่ 4.3 เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ช่วงอุณหภูมิจะเลื่อนไปที่ช่วงอุณหภูมิต่ำคือช่วงอุณหภูมิ 85 ถึง 156 องศาเซลเซียส แสดงว่าเกิดไฮโดรเจนรีดักชันได้ง่าย และมีพีคหลักอยู่ 2 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส แสดงพีค  $\alpha$  และอุณหภูมิ 137 องศาเซลเซียส แสดงพีค  $\beta$  ตามลำดับ แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 จะช่วยให้ทองแดงออกไซด์เกิดการกระจายตัวได้ดี ดังนั้นจึงส่งผลทำให้อุณหภูมิในการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันต่ำ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียม ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 และ 10 สอดคล้องกับผลการทดลองในภาพที่ 4.1 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่ำ หมายถึงแก๊สไฮโดรเจนมีความสามารถถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี และเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่าย

#### 4.2 อุณหภูมิในขณะที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลความไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 โดยใช้อุณหภูมิ 2 ระดับคือ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 4.4 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมโดยใช้ อุณหภูมิแตกต่างกันทำให้ผลความไวที่มีลักษณะเหมือนกัน กล่าวคือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มมากขึ้นถึงจุดจุดหนึ่งแล้วจะค่อยๆลดลง และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงจนคงที่ ทั้งนี้เนื่องมาจากแก๊สไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนแข่งกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด

เท่ากับร้อยละ 99.5 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 49.4 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงกว่าเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 99.2 ณ อุณหภูมิเดียวกัน คือ 150 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน โดยเทคนิค  $N_2$  adsorption/desorption แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O จากอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจาก 155.6 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 158.1 ตารางเมตรต่อกรัม ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะเป็นการเร่งพลังงานจลน์ ทำให้เบสแตกตัวได้เร็วขึ้นจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอนได้เร็วขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและขนาดอนุภาคมีขนาดเล็ก ฉะนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียม ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าจึงแสดงค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียม ณ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับผลการทดลองในภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน: ■ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส; ▲ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตรแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

**ตารางที่ 4.2** พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกของตัวรองรับ และขนาดทองแดงออกไซด์เฉลี่ย ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ณ ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (°C)	พื้นที่ผิวจำเพาะ <sup>ก</sup> (m <sup>2</sup> /g)	ขนาดผลึกซีเรีย <sup>ข</sup> (nm)	ขนาดทองแดงออกไซด์เฉลี่ย (nm)
5%Cu-Ce-O	50	155.6	8.1	4.1
5%Cu-Ce-O	80	158.1	7.6	3.2

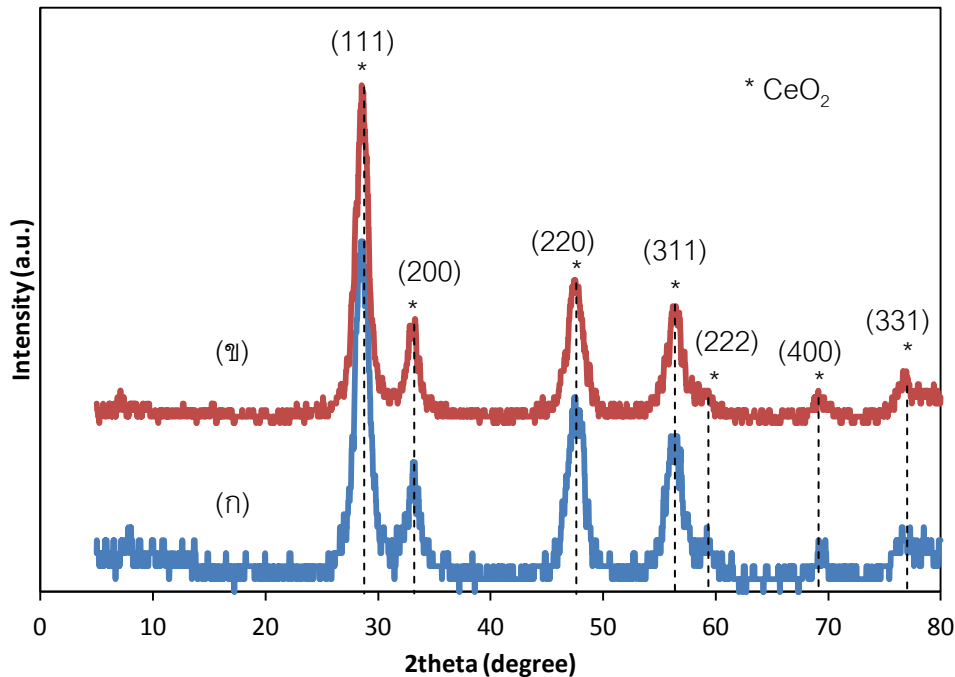
<sup>ก</sup> หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption/desorption

<sup>ข</sup> คำนวณขนาดผลึกซีเรียที่ระนาบ 111 โดยใช้สมการ Debye Scherrer

นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมแตกต่างกัน ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงพีคที่เป็นลักษณะผลึกของซีเรียที่เป็นชนิดฟลูออไรต์ออกไซด์<sup>[11,23,24,25]</sup> ซึ่งปรากฏ พีคอยู่ 7 ระนาบ คือระนาบ (111) (200) (220) (311) (222) (400) และ (331) ที่ตำแหน่ง 2 Theta คือ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 69.5 และ 76.8 ตามลำดับ แต่ไม่ปรากฏพีค 2 Theta ของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.6 และ 38.7 เนื่องจากทองแดงออกไซด์ มีการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับที่เป็นซีเรียหรือขนาดผลึกมีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจจับได้จากเครื่องมือวิเคราะห์

การคำนวณขนาดผลึกซีเรียที่ระนาบ (111) โดยใช้สมการ Debye Scherrer ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส มีขนาดผลึกซีเรียเท่ากับ 7.6 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดผลึกซีเรียเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาค 8.1 นาโนเมตร เนื่องจากว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะเป็นการเร่งพลังงานจลน์ ทำให้เบสแตกตัวได้เร็วขึ้นจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ขนาดผลึกมีขนาดเล็กสอดคล้องกับการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยพบว่าขนาดผลึกซีเรียเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส มีค่าความว่องไวของปฏิกิริยา

ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ที่มีขนาดผลึกซีเรียสูง สอดคล้องกับผลการทดลองในภาพที่ 4.4

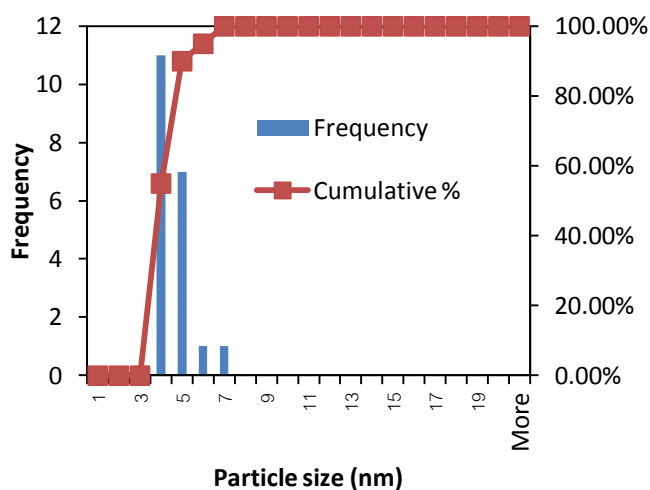
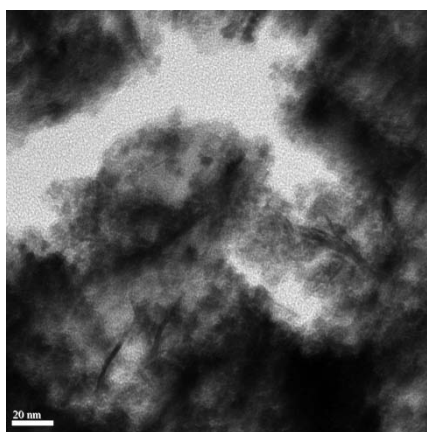


ภาพที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน: (ก) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส; (ข) อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านหรือ TEM ของอนุภาคระดับนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 แสดงในภาพที่ 4.6(ก) อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส และในภาพที่ 4.7(ก) อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสมีการกระจายตัวของทองแดงออกไซด์ได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นทองแดงออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแท่งมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ ซึ่งการกระจายตัวที่ไม่ดีเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ขนาดของทองแดงออกไซด์เฉลี่ย แสดงในภาพที่ 4.6 (ข) อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส และในภาพที่ 4.7(ข) อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิขณะเตรียม 80 องศาเซลเซียส จะมีขนาดของทองแดงออกไซด์เฉลี่ย เท่ากับ 3.2 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่



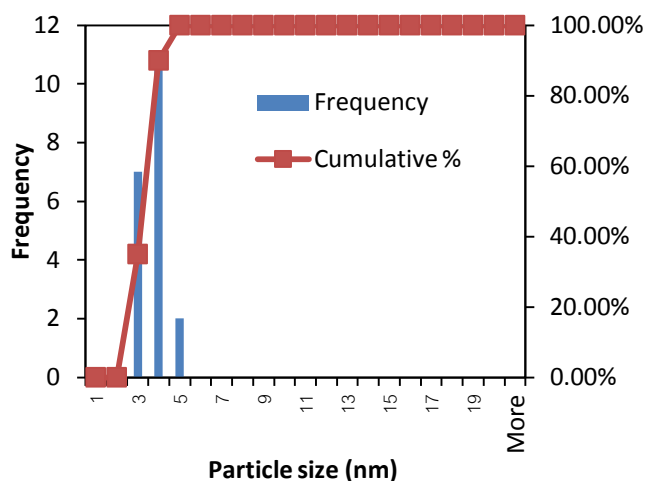
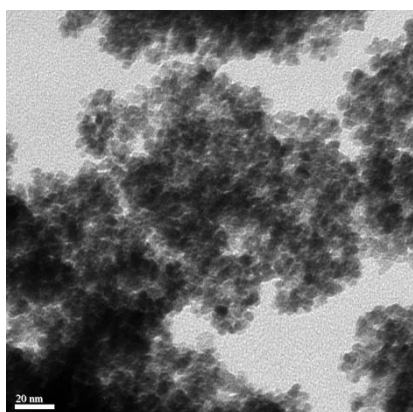
อนุภาคนิว 50 องศาเซลเซียส โดยมีขนาดอนุภาคทองแดงออกไซด์เฉลี่ย 4.1 นาโนเมตร สอดคล้องกับพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดผลึกซีเรีย โดยพบว่าขนาดอนุภาคเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง



(ก)

(ข)

ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านหรือTEM ของอนุภาคระดับนาโน (ก) และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของทองแดงออกไซด์กับสัดส่วนที่เกิดขึ้น (ข) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส



(ก)

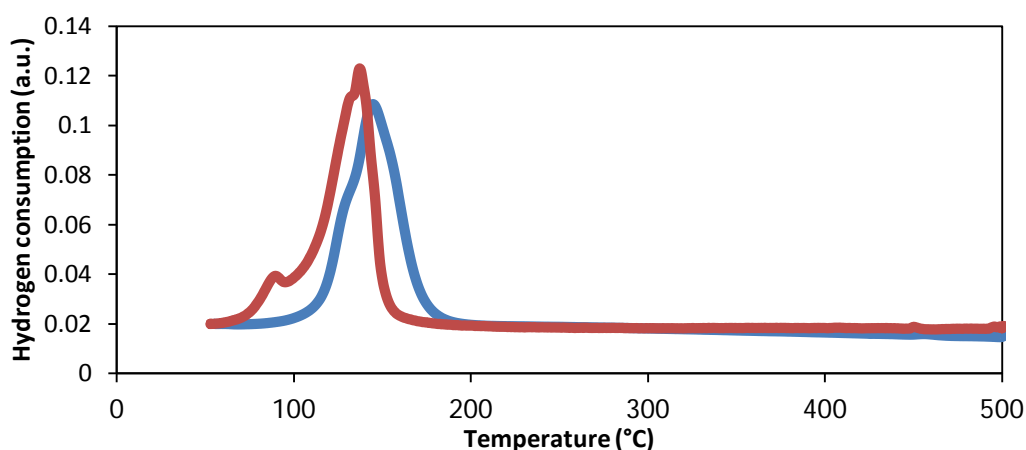
(ข)

ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านหรือTEM ของอนุภาคระดับนาโน (ก) และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของทองแดงออกไซด์กับสัดส่วนที่เกิดขึ้น (ข) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส

จากผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคTPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน แสดงในภาพที่ 4.8 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 85 ถึง 156 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 2 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 90 (พีค  $\alpha$ ) และ 137 (พีค  $\beta$ ) องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 114 ถึง 180 องศาเซลเซียส โดยมีพีค 1 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีค  $\beta$  หมายถึงพีคของทองแดงออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ สอดคล้องกับผลของ TEM ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันจะเลื่อนไปที่ช่วงอุณหภูมิต่ำคืออยู่ในช่วง 85 ถึง 156 องศาเซลเซียส แสดงว่าเกิดไฮโดรเจนรีดักชันได้ง่าย จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาข้างต้นจึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในการศึกษาผลของตัวแปรอื่นต่อไป

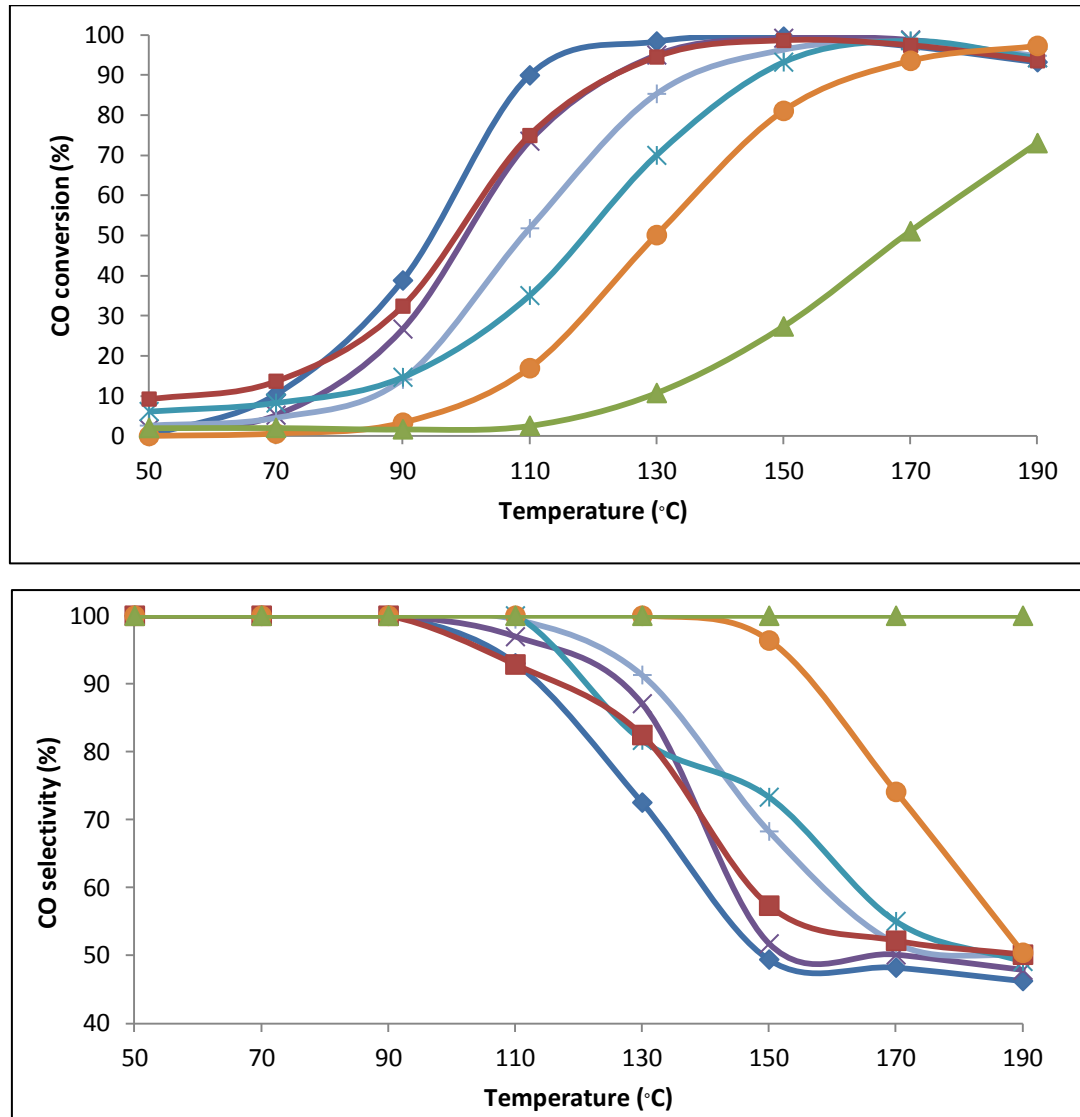


ภาพที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ TPR โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิขณะเตรียมแตกต่างกัน: (—) อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส; (—) อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

### 4.3 อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อแมงกานีส และทองแดงต่อโคบอลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Ce-O และ Cu-Co-Ce-O ตามลำดับ

ผลความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Cu-Mn-Ce-O และ Cu-Co-Ce-O โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อแมงกานีส และทองแดงต่อโคบอลต์ ดังนี้ 1:0 5:1 1:1 และ 1:5 ปริมาณรวมของโลหะผสมมีค่าเท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แสดงในภาพที่ 4.9 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มมากขึ้นจนถึงจุดจุดหนึ่งแล้วจะค่อยๆลดลง และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงจนคงที่ ทั้งนี้เนื่องมาจากแก๊สไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนแข่งกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 100 หรือสามารถที่จะกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 51 ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-170 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 100 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 57 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ซึ่งมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 99.5 และ 49.4 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ถึงแม้ว่าจากภาพที่ 4.9 ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O จะมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O ที่ช่วงอุณหภูมิ 70-130 องศาเซลเซียส แต่พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าร้อยละ 99 ซึ่งถือว่าสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกไปได้น้อยซึ่งอาจไม่สามารถนำมาใช้งานได้โดยตรงในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O 5%(1:5)Cu-Mn-Ce-O 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O และ 5%(1:5)Cu-Co-Ce-O มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่ถึงร้อยละ 99 ทุกช่วงอุณหภูมิ เมื่อพิจารณาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O สูงถึงร้อยละ 100 และมีการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา

5%Cu-Ce-O เนื่องจากแมงกานีสและโคบอลต์มีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนสูงจึงทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O

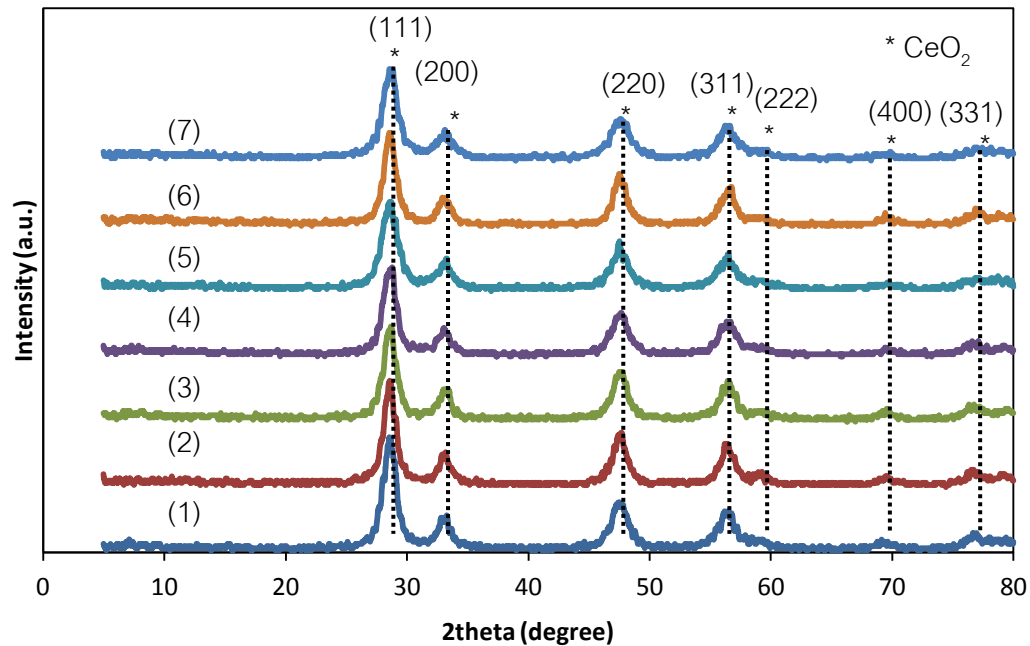


ภาพที่ 4.9 ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน: ◆ 5%Cu-Ce-O; × 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O; + 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O; \* 5%(1:5)Cu-Mn-Ce-O; ■ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O; ● 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O; ▲ 5%(1:5)Cu-Co-Ce-O องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร

แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วย แก๊สฮีเลียม

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O กับ 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O กับ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O พบว่าเมื่อเติมแมงกานีสหรือโคบอลต์จะทำให้ปริมาณของทองแดงลดน้อยลง แต่ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึงร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่ถึงร้อยละ 100 ในทุกช่วงอุณหภูมิ ดังนั้นปริมาณของทองแดงที่เพิ่มขึ้นจึงไม่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงกล่าวได้ว่าเมื่อเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยปรับปรุงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ถึงแม้ว่าปริมาณทองแดงทั้งหมดจะมีค่าน้อยลง

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่เติมแมงกานีสและโคบอลต์ด้วยอัตราส่วนโดย โมลของทองแดงต่อแมงกานีสและทองแดงต่อโคบอลต์ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค XRD แสดงในภาพที่ 4.10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงพีคที่เป็นลักษณะผลึกของซีเรียที่เป็นชนิดฟลูออไรต์ออกไซด์<sup>[11,23,24,25]</sup> ซึ่งปรากฏพีคอยู่ 7 ระนาบ คือระนาบ (111) (200) (220) (311) (222) (400) และ (331) ที่ตำแหน่ง 2 Theta คือ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 69.5 และ 76.8 ตามลำดับ แต่ไม่ปรากฏพีค 2 Theta ของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.6 และ 38.7<sup>[27]</sup> พีคของแมงกานีสออกไซด์ที่ตำแหน่ง 13.6 และ 37.3<sup>[14]</sup> และพีคของโคบอลต์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 36.8 65.2 และ 59.4 เนื่องจากทองแดงออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์มีการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับที่เป็นซีเรียหรือขนาดผลึกมีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจจับได้จากเครื่องมือวิเคราะห์หรือแมงกานีสออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์มีปริมาณน้อยเกินไปจึงไม่สามารถสามารถตรวจจับได้ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์



ภาพที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆ: (1) 5%Cu-Ce-O; (2) 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O; (3) 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O; (4) 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O; (5) 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O; (6) 5%(1:5)Cu-Co-Ce-O; (7) 5%(1:5)Cu-Mn-Ce-O

จากตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดผลึกของตัวรองรับซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 158.1 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนทองแดงต่อแมงกานีส และทองแดงต่อโคบอลต์ ในอัตราส่วน 5:1 ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเติมแมงกานีสจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจาก 158.1 เป็น 182.9 ตารางเมตรต่อกรัม และ เมื่อเติมโคบอลต์จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจาก 158.1 เป็น 163.7 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น แต่เมื่อปริมาณของแมงกานีสและโคบอลต์เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเนื่องจากปริมาณของแมงกานีสและโคบอลต์มากเกินไปจะส่งผลต่อการกระจายตัวของทองแดง

ออกไซด์ทำให้ทองแดงเกาะกลุ่มกันบนตัวรองรับซีเรีย ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งการเกาะกลุ่มกันของทองแดงบนตัวรองรับซีเรียไม่เป็นผลดีกับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ดังแสดงในภาพที่ 4.9

เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคผลึกซีเรียที่ระนาบ (111) โดยคำนวณจากสมการ Debye Scherrer แสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O มีขนาดผลึกของซีเรียเท่ากับ 7.2 และ 7.4 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีขนาดผลึกซีเรียใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีขนาดผลึกซีเรียเท่ากับ 7.6 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O 5%(1:5)Cu-Mn-Ce-O 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O และ 5%(1:5)Cu-Co-Ce-O ซึ่งมีขนาดผลึกซีเรียเท่ากับ 8.1 8.0 7.8 และ 7.8 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่า ไม่ว่าจะใช้อัตราส่วนใด ขนาดผลึกซีเรียจะมีขนาดใกล้เคียงกัน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ดังแสดงในภาพที่ 4.9

**ตารางที่ 4.3** พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดผลึกของตัวรองรับ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อแมงกานีส และทองแดงต่อโคบอลต์	พื้นที่ผิวจำเพาะ <sup>n</sup> (m <sup>2</sup> /g)	ขนาดผลึกซีเรีย <sup>ข</sup> (nm)
5%Cu-Ce-O	1:0	158.1	7.6
Cu-Mn-Ce-O	5:1	182.9	7.2
Cu-Mn-Ce-O	1:1	170.4	8.1
Cu-Mn-Ce-O	1:5	154.1	8.0
Cu-Co-Ce-O	5:1	163.7	7.4
Cu-Co-Ce-O	1:1	147.6	7.8
Cu-Co-Ce-O	1:5	138.7	7.8

<sup>n</sup> หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption/desorption

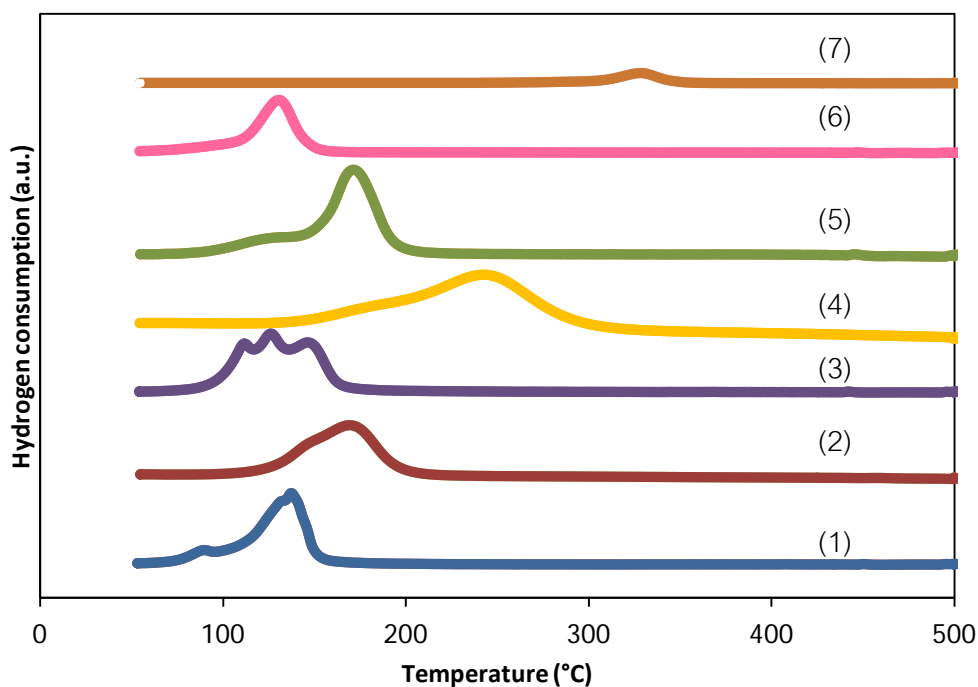
<sup>ข</sup> คำนวณขนาดผลึกซีเรียที่ระนาบ 111 โดยใช้สมการ Debye Scherrer

เมื่อพิจารณาผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคTPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆ แสดงในภาพที่ 4.11 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 85 ถึง 156 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 2 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 90 และ 137 องศาเซลเซียส พีคของทองแดงออกไซด์จะเกิดไฮโดรเจนรีดักชันในช่วง 80-300 องศาเซลเซียส<sup>[26]</sup> โดยพีคที่อุณหภูมิต่ำเกิดจากการรีดักชันของ CuO ไปเป็น Cu<sup>+</sup> และพีคที่อุณหภูมิสูงเกิดจากการรีดักชันของ Cu<sup>+</sup> ไปเป็น Cu<sup>0</sup> (โลหะทองแดง)<sup>[26]</sup> ตามลำดับ เมื่อเติมแมงกานีสในอัตราส่วนทองแดงต่อแมงกานีส 5 ต่อ 1 ในตัวเร่งปฏิกิริยาให้กลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O จะเห็นพีคปรากฏ 3 พีค อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 87 ถึง 170 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีคอยู่ที่อุณหภูมิ 110 (พีค  $\alpha_1$ ) 125 (พีค  $\alpha_2$ ) และ 146 (พีค  $\beta$ ) องศาเซลเซียส



ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 122 ถึง 197 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 1 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 169 (พีค  $\beta$ ) องศาเซลเซียส ซึ่งจะไม่พบพีคไฮโดรเจนรีดักชันของแมงกานีสออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส ที่เกิดจากการรีดักชันของ  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}^{[13]}$  ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(1:5)Cu-Mn-Ce-O ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 156 ถึง 295 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 1 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 242 องศาเซลเซียส อาจเป็นพีคที่เกิดจากการรวมกันระหว่างพีคของทองแดงออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์จึงทำให้เกิดการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิที่สูง เมื่อเติมโคบอลต์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 96 ถึง 154 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 1 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 129 (พีค  $\alpha$ ) องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 99 ถึง 201 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีค 2 พีคอยู่ที่อุณหภูมิ 125 (พีค  $\alpha$ ) และ 174 (พีค  $\beta$ ) องศาเซลเซียส ซึ่งไม่พบพีคไฮโดรเจนรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 250-600 องศาเซลเซียส ที่เกิดจากการรีดักชันของ  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{[29,30]}$  ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(1:5)Cu-Co-Ce-O ช่วงอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรเจนรีดักชันอยู่ในช่วง 290 ถึง 337 องศาเซลเซียส โดยมียอดพีคอยู่ที่อุณหภูมิ 328 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีคไฮโดรเจนรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์เนื่องมาจากอัตราส่วนโคบอลต์ที่มากเกินไป ส่งผลทำให้โคบอลต์เข้าไปบดบังในส่วนของทองแดงออกไซด์ ทำให้ทองแดงออกไซด์เกิดการรีดักชันได้ยาก ดังนั้นจึงไม่พบพีคที่เกิดจากการรีดักชันของทองแดงออกไซด์ ซึ่งพีค  $\alpha_1$  และ  $\alpha_2$  เป็นพีคของทองแดงออกไซด์ที่มีการกระจายตัวดีและเป็นไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ที่ทำปฏิกิริยาแข่งแรงกับตัวรองรับ<sup>[31,32]</sup> ส่วน พีค  $\beta$  เป็นการรีดักชันของ CuO ที่มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับซีเรียมน้อย ดังนั้นจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีพีคของทองแดงออกไซด์ที่กระจายตัวได้ดีและสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจึงส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น สอดคล้องกับภาพที่ 4.9 ซึ่งอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สูงจะหมายถึงแรงยึดเหนี่ยวภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานมากเพื่อให้ออกซิเจนหลุดออกจึงจะเกิดการรีดิวซ์ได้ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่ำจะหมายถึงแก๊สไฮโดรเจนมีความสามารถที่จะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่าย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O อาจมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะและทองแดง

ที่แข็งแรงเกิดการรวมตัวเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) ทำให้ออกซิเจนมีแรงยึดเหนี่ยวกับซีเรียต่ำ ทำให้ออกซิเจนสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ดังนั้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เกิดไฮโดรเจนรีดักชันได้ง่าย<sup>[14,33]</sup>



**ภาพที่ 4.11** ผลการวิเคราะห์ TPR ด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆ: (1) 5%Cu-Ce-O; (2) 5%(1:1)Cu-Mn-Ce-O; (3) 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O; (4) 5%(1:5)Cu-Mn-Ce-O; (5) 5%(1:1)Cu-Co-Ce-O; (6) 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O; (7) 5%(1:5)Cu-Co-Ce-O

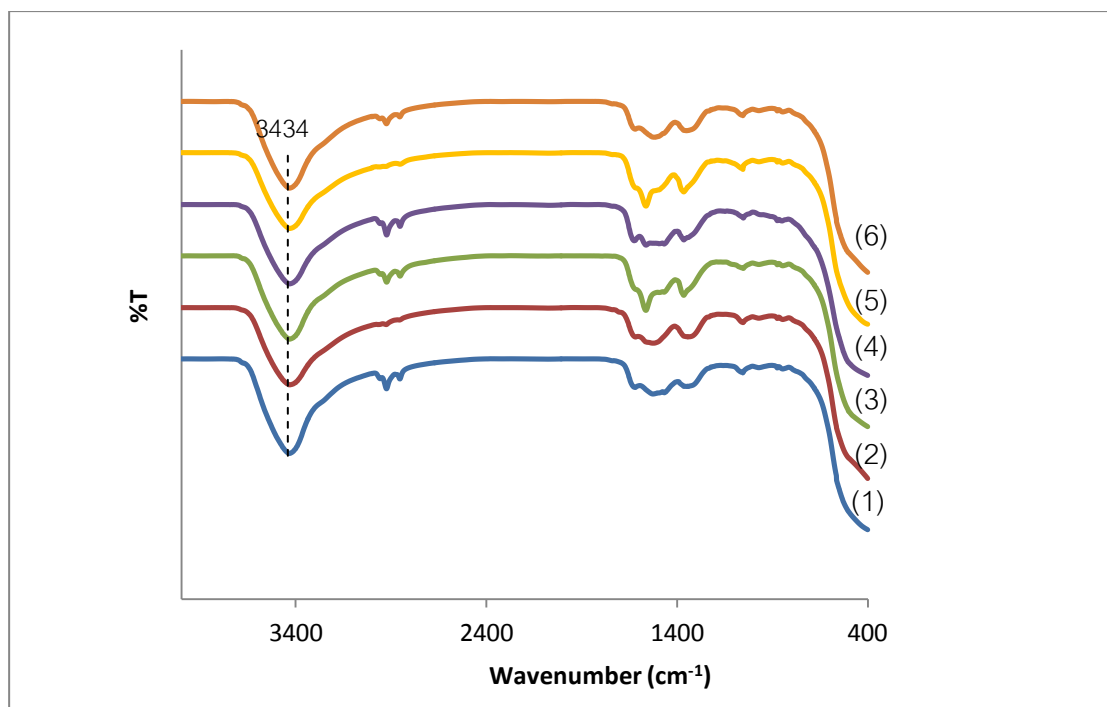
เมื่อพิจารณาจากวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆข้างต้น สามารถบ่งชี้ได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ลงในอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมคือ 5:1 ทองแดงต่อแมงกานีส และ 5:1 ทองแดงต่อโคบอลต์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีขนาดอนุภาคผลึกของตัวรองรับซีเรียใกล้เคียงกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR ยังพบว่าเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย ดังนั้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 182.9 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดอนุภาคผลึกซีเรียเท่ากับ 7.2 นาโนเมตร ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าและมีขนาดอนุภาคผลึกของซีเรียใกล้เคียงตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 163.7 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดอนุภาคผลึกซีเรียเท่ากับ 7.4 นาโนเมตร และเมื่อพิจารณาการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีความสามารถในการรีดักชันได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O ดังนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 อนุกรม 80 องศาเซลเซียสไปศึกษาผลของตัวแปรต่อไป

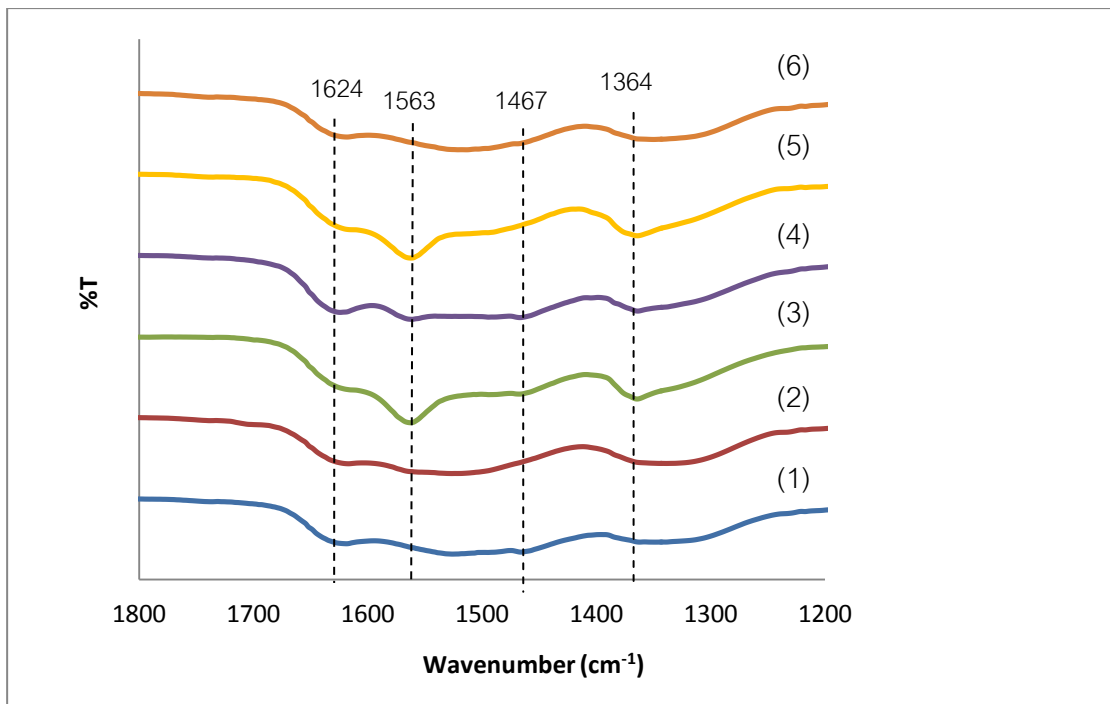
#### 4.4 การมีไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน

จากภาพที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 อนุกรม 80 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค FT-IR ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในสภาวะต่างๆ ดังนี้ สภาวะอุดมคติซึ่งประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม สภาวะที่มีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร ในกระแสแก๊สป้อนเข้า สภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ในกระแสแก๊สป้อนเข้า สภาวะที่มีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตรและคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ในกระแสแก๊สป้อนเข้า และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจนร้อยละ 5 โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียมที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาสองชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ จากการวิเคราะห์ผล FT-IR พบว่าจะเกิดพีคขึ้นสองช่วงคือ ช่วงแรกเป็นพีคที่เกิดขึ้นระหว่าง 2800 ถึง 3600  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของหมู่ฟังก์ชันของกลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyls oxide) จากภาพที่ 4.12 จะเกิดพีคที่ตำแหน่ง 3434  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[34]</sup> โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและผ่านการกระตุ้นจะมีความเข้มของพีคสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว ส่วนพีคที่สองจะเกิดขึ้นระหว่าง 1200 ถึง 1800  $\text{cm}^{-1}$  เป็นพีคของหมู่ฟังก์ชันของประกอบคาร์บอนेट ดังภาพที่

4.13 จะเห็นพีคที่เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอเนต (Carbonate group) 3 ตำแหน่งด้วยกันคือ ตำแหน่งพีค  $1364\text{ cm}^{-1}$  และ  $1467\text{ cm}^{-1}$  เป็นตำแหน่งของโมโนเดนเทตคาร์บอเนต (Monodentate carbonate) ส่วนตำแหน่งพีค  $1563\text{ cm}^{-1}$  เป็นตำแหน่งของไบเดนเทตคาร์บอเนต (bidentate carbonate)<sup>[34,35]</sup> หมู่คาร์บอเนตเกิดขึ้นเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ และถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิวในการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง<sup>[30,34]</sup> ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดน้อยลงด้วย จากภาพที่ 4.13 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยเฉพาะเมื่อกระแสป้อนมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และกระแสป้อนมีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร จะมีความเข้มพีคของสารประกอบคาร์บอเนตสูง แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วไปกระตุ้นจะพบว่าพีคของสารประกอบคาร์บอเนตมีความเข้มลดลง เนื่องจากว่าสารประกอบคาร์บอเนตได้หลุดออกไปจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการกระตุ้น นอกจากนี้ยังพบพีคของไอน้ำที่ตำแหน่ง  $1624\text{ cm}^{-1}$ <sup>[34,36]</sup> ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานใช้งานแล้วโดยเฉพาะเมื่อกระแสป้อนมีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และกระแสป้อนมีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตรและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร จะมีความเข้มของพีคไอน้ำสูง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วไปกระตุ้นจะพบว่าพีคของไอน้ำมีความเข้มลดลง เนื่องจากในขั้นตอนการกระตุ้นใช้อุณหภูมิค่อนข้างสูงจึงทำให้น้ำหลุดออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

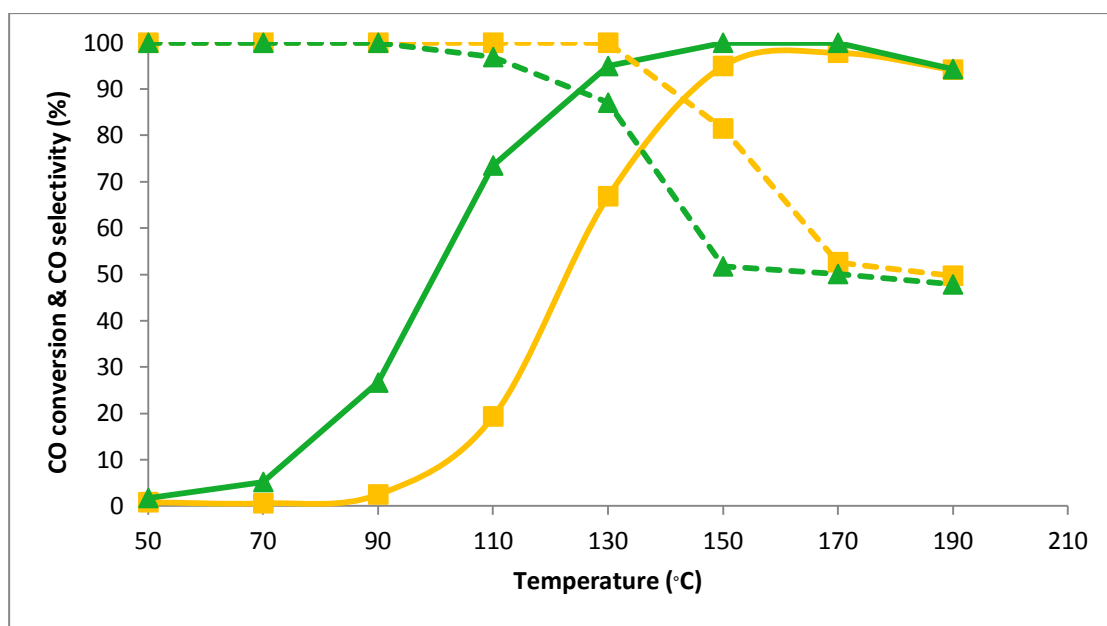


ภาพที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR: (1) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน; (2) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะอุดมคติ; (3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร; (4) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะที่มีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร; (5) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะที่มีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร; (6) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่



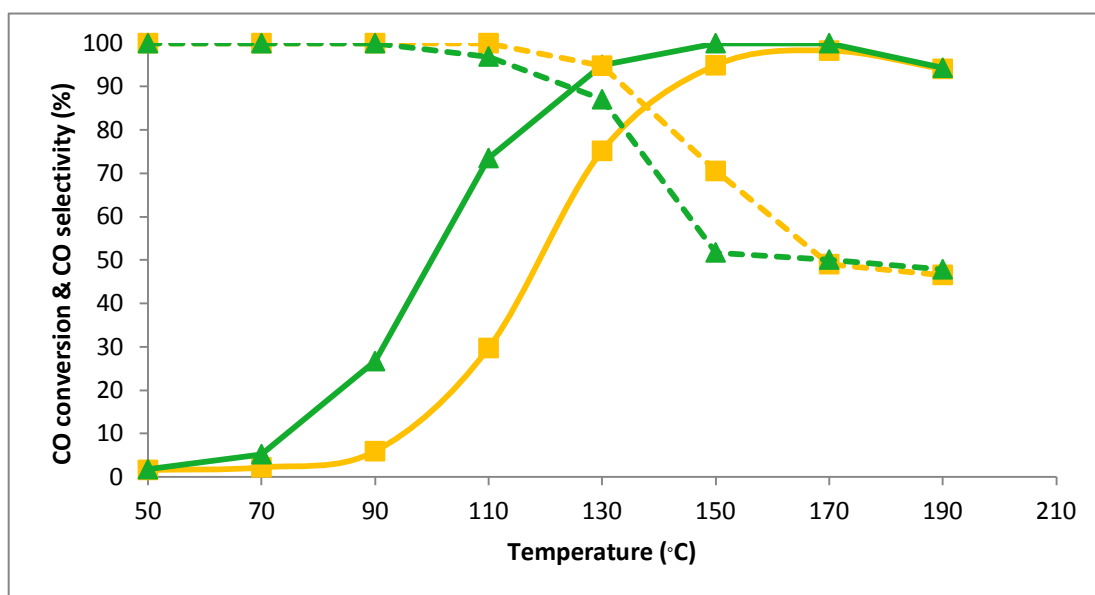
ภาพที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงระหว่าง 1200 ถึง 1800  $\text{cm}^{-1}$ : (1) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน; (2) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะอุดมคติ; (3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร; (4) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะที่มีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร; (5) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในสภาวะที่มีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร; (6) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

ภาพที่ 4.14 แสดงถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบกับกระแสป้อนเข้าโดยทำการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไอน้ำเป็นร้อยละ 10 โดยปริมาตร พบว่าเมื่อเพิ่มไอน้ำในกระแสป้อนจะทำให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 150 องศาเซลเซียส จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเมื่อมีไอน้ำที่กระแสป้อนจะทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นลดลง เนื่องจากน้ำจะถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ไปขัดขวางส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโดยจะเกิดการฟอร์มตัวเป็น  $\text{CO-H}_2\text{O}$  บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลง<sup>[37,38]</sup> แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นจนใกล้เคียงกับสภาวะที่ไม่มีไอน้ำ และพบว่าที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเกือบ 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิสูงจะช่วยให้การกำจัดไอน้ำ ทำให้โมเลกุลของไอน้ำถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยลง



ภาพที่ 4.14 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบความแตกต่างของกระแสป้อนเข้า (—)ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และ (----)ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity), (▲) 0% H<sub>2</sub>O ; (■) 10% H<sub>2</sub>O องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

ภาพที่ 4.15 แสดงถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบกับกระแสป้อนเข้าโดยทำการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นร้อยละ 15 โดยปริมาตร พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระแสป้อนมีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นร้อยละ 15 โดยปริมาตร มีค่าลดน้อยลงเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดการแข่งขันกันเพื่อที่จะดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเกิดคาร์บอนเนตขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[18,37,38]</sup> ดังผลการวิเคราะห์ FT-IR แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นจนใกล้เคียงกับสภาวะที่ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน และพบว่าที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเกือบ 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิสูงเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้คาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากันได้<sup>[21]</sup>

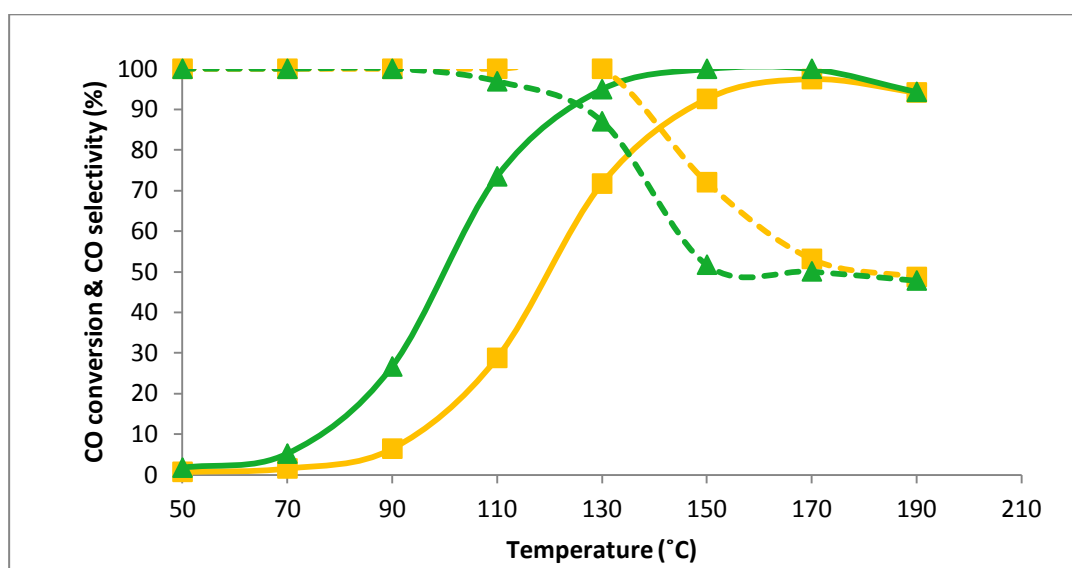


ภาพที่ 4.15 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบความแตกต่างของสารป้อนเข้า (—)ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และ (----) ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity), (▲) 0% CO<sub>2</sub>; (■) 15% CO<sub>2</sub> องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม



ภาพที่ 4.16 แสดงถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบกับกระแสป้อนเข้าโดยทำการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไอน้ำเป็นร้อยละ 10 โดยปริมาตรและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นร้อยละ 15 โดยปริมาตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระแสป้อนมีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระแสป้อนไม่มีทั้งไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะไปขัดขวางในส่วนของว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลง นอกจากนี้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังแข่งขันกันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[18,38]</sup> อีกด้วย

ส่วนค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยานั้นจะขึ้นอยู่กับค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้น<sup>[37]</sup>

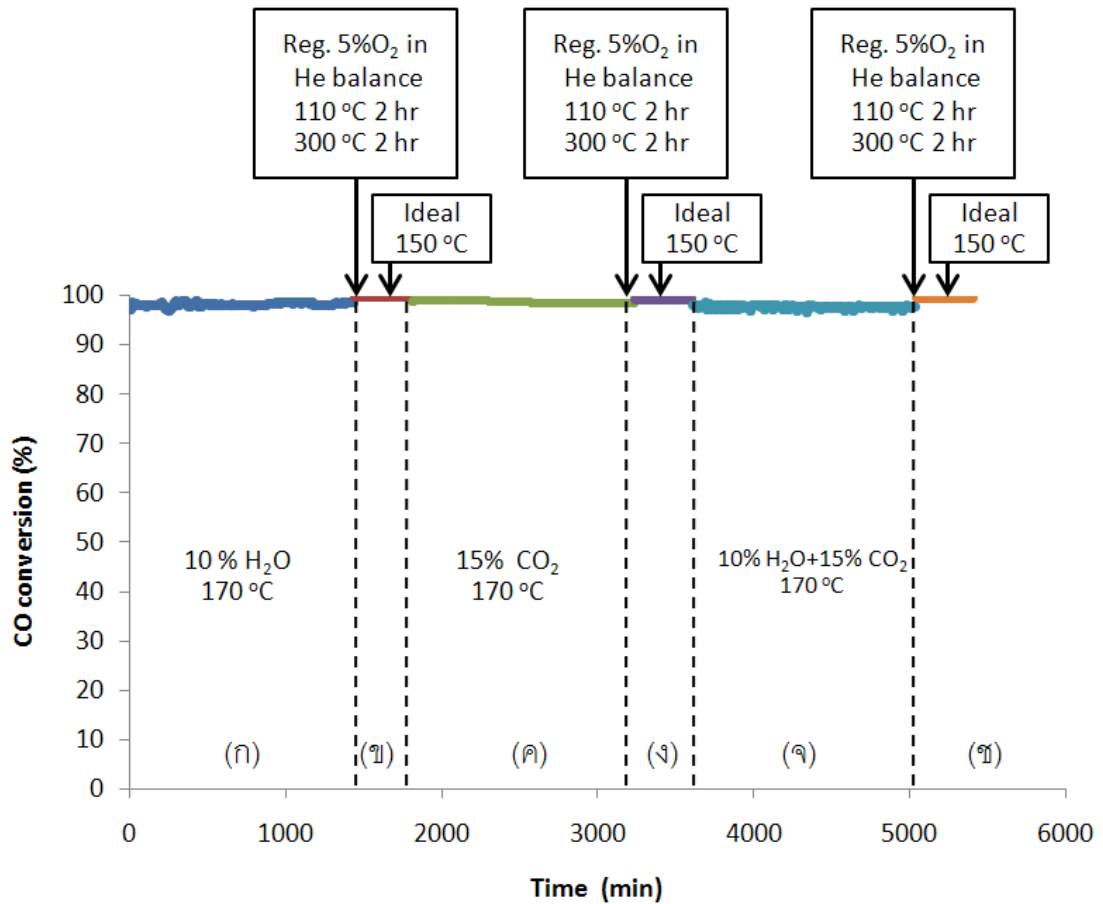


ภาพที่ 4.16 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เปรียบเทียบความแตกต่างของสารป้อนเข้า (—)ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และ (----)ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity), (▲) 0% H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> (■) 10% H<sub>2</sub>O + 15%CO<sub>2</sub> องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

#### 4.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้งานใหม่

การกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่กระทำโดยใช้แก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียมในการกระตุ้น โดยจะทำ 2 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกคือเปิดแก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม อัตราการไหลของแก๊สป้อนเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการกำจัดไอน้ำออกไปก่อน เพื่อป้องกันการพังของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ขั้นตอนที่สองปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเกิดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจะเกิดการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปแบบที่ไม่ต้องการ ดังนั้นต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อที่จะเปลี่ยนรูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของออกไซด์ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังเป็นการกำจัดหมู่คาร์บอนตออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4.13 การวิเคราะห์ FT-IR จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นจะมีความเข้มของพีคคาร์บอนเตลดน้อยลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว

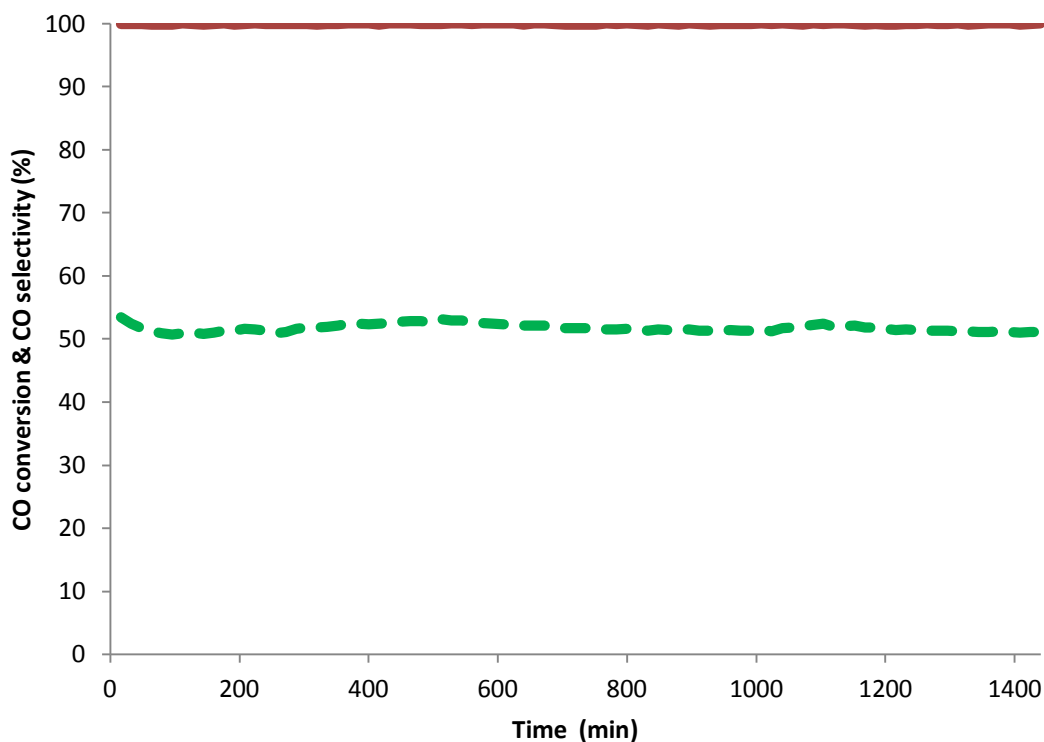
ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่ถูกใช้งานแล้วที่กระแสป้อนเข้าต่างกันและถูกกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้งานใหม่ แสดงดังภาพที่ 4.17 พบว่า (ก) (จ) คือการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระแสป้อนเข้ามีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และมีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ตามลำดับ โดยทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ทำงานต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น ในขณะที่ (ค) คือการทดสอบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ตามลำดับ โดยทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ทำงานต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดน้อยลงเรื่อยๆทีละน้อย แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านการกระตุ้นจากภาพที่ 4.17 (ข) (ง) (ข) โดยทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ทำงานต่อเนื่องเป็นเวลา 360 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้นเกือบร้อยละ 100 ดังเดิม ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้นสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้นใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการใช้งาน



ภาพที่ 4.17 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ก่อนและหลังผ่านการกระตุ้น: (ก) กระแสป้อนเข้ามีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร ทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (ข) สภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้นทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ค) กระแสป้อนเข้ามีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส (ง) สภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้น ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (จ) กระแสป้อนเข้ามีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ทดลองที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และ (ช) สภาวะอุดมคติหลังการกระตุ้น ทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สภาวะอุดมคติประกอบด้วย: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

#### 4.6 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เป็นเวลา 1440 นาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าคือ แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม แสดงในภาพที่ 4.18 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 51 ตลอดการทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที



ภาพที่ 4.18 ผลการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O โดยทำการทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส: (—) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO conversion) และ (---) ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (% CO selectivity) กระแสแก๊สป้อนเข้า: แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม เพื่อลดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ ค่าความเป็นกรด-เบสและอุณหภูมิขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของโลหะผสมแมงกานีส-ทองแดง อัตราส่วนโดยโมลของโลหะผสมโคบอลต์-ทองแดง องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ฯเข้าที่มีคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อตัวเร่งปฏิกิริยา การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ และความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสในการตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 10 และ 12 พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 และ 10 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 มีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงและมีขนาดผลึกซีเรียต่ำ และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR พบว่ามีการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 และ 10 ดังนั้นจึงเลือกการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ไปทำการทดลองต่อไป ต่อมาเมื่อทำการทดสอบอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 และ 80 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสมีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงและมีขนาดผลึกของซีเรียต่ำ เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR พบว่ามีการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากมีการกระจายตัวของทองแดงบนตัวรองรับซีเรียดี ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการทดลองข้างต้นพบว่าสภาวะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อคุณลักษณะและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำการศึกษาต่อไป โดยทำการทดสอบการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ลงในตัวเร่ง

ปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O เพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของทองแดงต่อแมงกานีส และทองแดงต่อโคบอลต์ พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อแมงกานีส 5 ต่อ 1 คือตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 100 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 51 ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-170 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อโคบอลต์ 5 ต่อ 1 คือตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 100 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 57 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนอื่น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคTPR ยังพบว่าเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O และ 5%(5:1)Cu-Co-Ce-O พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง และเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์สูง ดังนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ระดับความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ไปศึกษาผลของตัวแปรต่อไป คือองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์เข้าที่มีคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต่อตัวเร่งปฏิกิริยา การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ และความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

พิจารณากระแสป้อนที่มีไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตร กระแสป้อนที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร และกระแสป้อนมีทั้งไอน้ำร้อยละ 10 โดยปริมาตรและคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยปริมาตร พบว่ามีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระแสป้อนไม่มีทั้งไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะไปขัดขวางในส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลง นอกจากนี้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังแข่งขันกันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่กระทำโดยใช้แก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียมในการกระตุ้น โดยจะทำ 2 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกคือเปิดแก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม อัตราการไหลของแก๊สป้อนเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ขั้นตอนที่สองปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพด้วยวิธีดังกล่าวสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้นใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการใช้งาน

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O เป็นเวลา 1440 นาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 100 และค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาร้อยละ 51 ตลอดการทดสอบต่อเนื่องเป็นเวลา 1440 นาที

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาและในงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นว่าปัจจัยต่างๆ ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อคุณลักษณะและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีพื้นที่ผิวมาก และมีอนุภาคขนาดเล็ก เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นแล้วว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้อุณหภูมิและค่าความเป็นกรด-เบสในการตกตะกอนที่เหมาะสมจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง นอกจากนี้การเติมสารเติมแต่งลงในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่พอเหมาะจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นเช่นกัน

## รายการอ้างอิง

- [1] Wikipedia. **Hydrogen**[Online]. Available from: <http://th.wikipedia.org/wiki>  
[2012, March 19]
- [2] Nida. **Hydrogen**[Online]. Available from:  
<http://journal.nida.ac.th/journal/attachments/a337.pdf> [2012, March 19]
- [3] Industrial management engineering, King Mongkut's university of technology north Bangkok. **Hydrogen**[Online]. Available from: <http://www.kmitnbxmie8.com/index>  
[2012, March 19]
- [4] World energy network. **Why hydrogen energy now?** [Online]. Available from:  
[http://www.enea.or.jp/WE-NET/suiso/suiso1\\_e.html](http://www.enea.or.jp/WE-NET/suiso/suiso1_e.html) [2012, March 19]
- [5] K. Liu, C. Song, V. Subramani. **Hydrogen and syngas production and purification technologies**. John Wiley & Sons, 2010.
- [6] R. Padilla, M. Benito, L. Rodriguez, A. Serrano-Lotina, L. Daza. Platinum supported catalysts for carbon monoxide preferential oxidation. **Journal of Power Sources** 192(2009) 114-119.
- [7] H.P. Bideberripe, J.M. Ramallo-López, S.J.A. Figueroa, M.A. Jaworski, M.L. Casella, G.J. Siri. Ge-Modified Pt-SiO<sub>2</sub> catalyst used in preferential CO oxidation (CO-PROX). **Catalyst Communication** 12(2011) 1280-1285.
- [8] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach. **Hydrogen as a future energy carrier**. John Wiley & Sons, 2008.
- [9] Mahidol. **Catalyst**[Online]. Available from: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/kinetics/catalyst.htm> [2012, March 20]
- [10] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์, กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [11] Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. Influence of preparation methods on CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. **Journal of Natural Gas Chemistry** 17(2008) 125-129.



- [12] G. Qiang, W. Meiling, L. Yuan, B. Xue. Mesoporous CeO<sub>2</sub>-Supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts for CO Preferential Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gases. **Chinese Journal of Catalysis** 28(2007) 953-957.
- [13] Q. Guo, Y. Liu. MnO<sub>x</sub> modified Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases. **Applied Catalysis B: Environmental** 82(2008) 19-26.
- [14] C.T. Peng, H.K. Lia, B.J. Liaw, Y.Z. Chen. Removal of CO in excess hydrogen over CuO/Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts. **Chemical Engineering Journal** 172(2011) 452-458.
- [15] T. Valdés-Solís, I. López, G. Marbán. Copper manganite as a catalyst for the PROX reaction. Deactivation studies. **International Journal of Hydrogen Energy** 35(2010) 1879-1887.
- [16] H. Li, X. Yu, S.T. Tu, J. Yan, Z. Wang. Catalytic performance and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt-Co catalyst coatings for preferential CO oxidation in micro-reactor. **Applied Catalysis A: General** 387(2010) 215-223.
- [17] Z. Wu, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, J. Ding, L. Huang, J. Wang. CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream over a CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst with high H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> tolerance. **Fuel** (2010) In press.
- [18] Q. Zhang, X. Liu, W. Fan, Y. Wang. Manganese-promoted cobalt oxide as efficient and stable non-noble metal catalyst for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> stream. **Applied Catalysis B: Environmental** 102(2011) 207-214.
- [19] M. Meng, Y. Tu, T. Ding, Z. Sun, L. Zhang. Effect of synthesis pH and Au loading on the CO preferential oxidation performance of Au/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared with ultrasonic assistance. **International Journal of Hydrogen Energy** 36(2011) 9139-9150.
- [20] L.C. Chung, C.T. Yeh. Synthesis of highly active CuO-CeO<sub>2</sub> nanocomposites for preferential oxidation of carbon monoxide at low temperatures. **Catalysis Communications** 9(2008) 670-674.

- [21] อีระทัศน์ ศักดิ์วีระวรรณ. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซีเรียโดยการพอกพูนกับการตกตะกอนสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [22] Z. Liu, S. Yang, R. Zhou, X. Zheng. Influence of pH values in the preparation of CuO-CeO<sub>2</sub> on its catalytic performance for the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. **Journal of Natural Gas Chemistry** 19(2010) 313-317.
- [23] S. Xu, D. Sun, H. Liu, X. Wang, X. Yan. Fabrication of Cu-doped cerium oxide nanofibers via electrospinning for preferential CO oxidation. **Catalysis Communications** 12(2011) 514-518.
- [24] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO. **Applied Catalysis B: Environmental** 56(2005) 87-93.
- [25] E.B. Fox, S. Velu, M.H. Engelhard, Y.H. Chin, J.T. Miller, J. Kropf, C. Song. Characterization of CeO<sub>2</sub>-supported Cu-Pd bimetallic catalyst for the oxygen-assisted water-gas shift reaction. **Journal of Catalysis** 260(2008) 358-370.
- [26] H.C. Yang, F.W. Chang, L.S. Roselin. Hydrogen production by partial oxidation of methanol over Au/CuO/ZnO catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 276(2007) 184-190.
- [27] F.B. Derekaya, C. Kutar, Ç. Güldür. Selective CO oxidation over ceria supported CuO catalysts. **Materials Chemistry and Physics** 115(2009) 496-501.
- [28] Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 267(2007) 137-142.
- [29] Z. Zhao, R. Jin, T. Bao, H. Yang, X. Lin, G. Wang. Mesoporous Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> composites as novel alternative carriers of supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub> stream. **International Journal of Hydrogen Energy** 37(2012) 4774-4786.

- [30] J.Y. Luo, M. Meng, X. Li, X.G. Li, Y.Q. Zha, T.D. Hu, Y.N. Xie, J. Zhang. Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  and  $\text{Pd/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts: Synthesis, Characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis** 254(2008) 310-324.
- [31] Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. Preferential oxidation of CO in excess hydrogen over a nanostructured  $\text{CuO-CeO}_2$  catalyst with high surface areas. **Catalysis Communications** 9(2008) 2183-2186.
- [32] A.G. Cortés, Y. Márquez, J.A. Alatorre, G. Díaz. Selective CO oxidation in excess of  $\text{H}_2$  over high-surface area  $\text{CuO/CeO}_2$  catalysts. **Catalysis Today** 133-135(2008) 743-749.
- [33] T. Bao, Z. Zhao, Y. Dai, X. Lin, R. Jin, G. Wang, T. Muhammad. Supported  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts on modified activated carbon for CO preferential oxidation in  $\text{H}_2$ -rich gases. **Applied Catalysis B: Environmental** 119-120(2012) 62-73.
- [34] G. Marbán, I. López, T.V. Solís. Preferential oxidation of CO by  $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$  nanocatalysts prepared by SACOP. Mechanisms of deactivation under reactant stream. **Applied Catalysis A: General** 361(2009) 160-169.
- [35] D. Gamarra, A.M. Arias. Preferential oxidation of CO in rich  $\text{H}_2$  over  $\text{CuO/CeO}_2$ : Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Catalysis** 263(2009) 189-195.
- [36] Y. Denkwitz, B. Schumacher, G. Kucerová, R.J. Behm. Activity, stability, and deactivation behavior of supported  $\text{Au/TiO}_2$  catalysts in the CO oxidation and preferential CO oxidation reaction at elevated temperatures. **Journal of Catalysis** 267(2009) 78-88.
- [37] J.W. Park, J.H. Jeong, W.L. Yoon, C.S. Kim, D.K. Lee, Y.K. Park, Y.W. Rhee. Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals. **International Journal of Hydrogen Energy** 30(2005) 209-220.

- [38] Z. Zhao, X. Lin, R. Jin, G. Wang, T. Muhammad.  $MO_x$  (M = Mn, Fe, Ni or Cr) improved supported  $Co_3O_4$  catalysts on ceria-zirconia nanoparticulate for CO preferential oxidation in  $H_2$ -rich gases. **Applied Catalysis B: Environmental** 115-116(2012) 53-62.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาตรสารละลายทองแดงออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

**ตัวอย่าง** ต้องการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ปริมาณ 2 กรัม

วิธีการคำนวณ :

ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม มี CeO<sub>2</sub> 95 กรัม : CuO 5 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม มี CeO<sub>2</sub> 1.9 กรัม : CuO 0.1 กรัม

ดังนั้นปริมาณ 5% CuO เท่ากับ 0.1 กรัม

มวลโมเลกุลของ CuO เท่ากับ 79.54 และ มวลโมเลกุลของ (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) เท่ากับ 241.6

คิดเป็น 0.1/79.54 เท่ากับ 0.00126 โมล

เตรียมสารละลาย (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) ให้เท่ากับ 0.1 โมลต่อลิตร

$$\text{จาก } N = \frac{CV}{1000}$$

$$0.00126 = \frac{0.1V}{1000}$$

$$V = 12.6 \text{ ml}$$

### ภาคผนวก ข

#### 1. การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

#### 2. การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

โดยที่

$CO \text{ conversion}(\%)$  = ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$CO \text{ selectivity}(\%)$  = ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

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

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

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

### ภาคผนวก ค

การคำนวณหาขนาดผลึกขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค XRD ด้วยสมการ Scherrer's equation

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

โดยที่

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

$K$  = ค่าคงที่ของสเคอร์เรอร์ (Scherrer's constant) มีค่าเท่ากับ 0.9

$\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (X-ray wave length) มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม

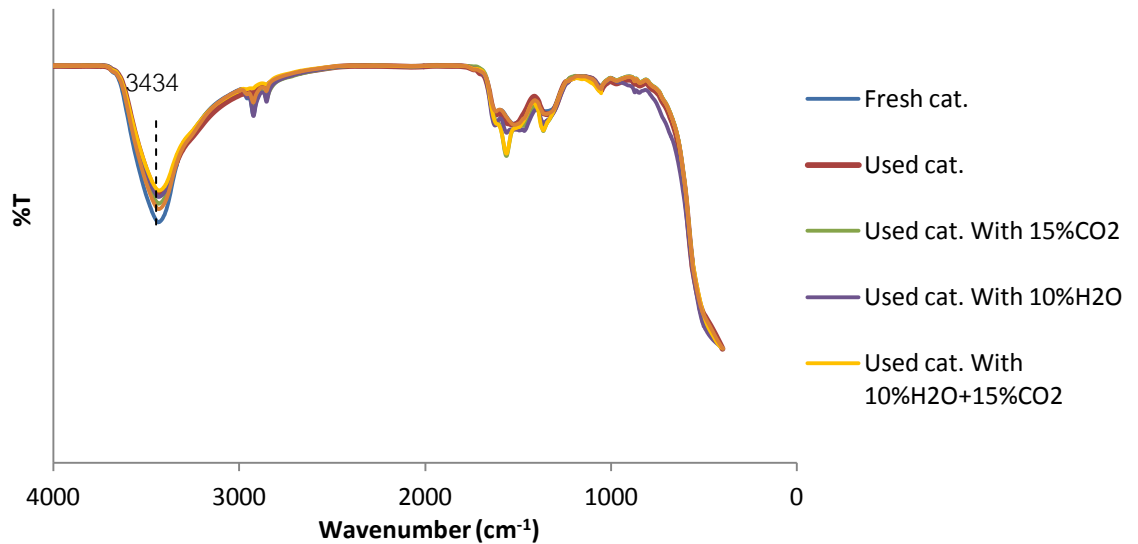
$B_d$  = ความกว้างของพีค (angular width of peak) ในตำแหน่งของ  $2\theta$

$\theta$  = มุมที่ตกกระทบบนผิวผลึก (Bragg's angle of reflection) มีหน่วยเป็น เรเดียน

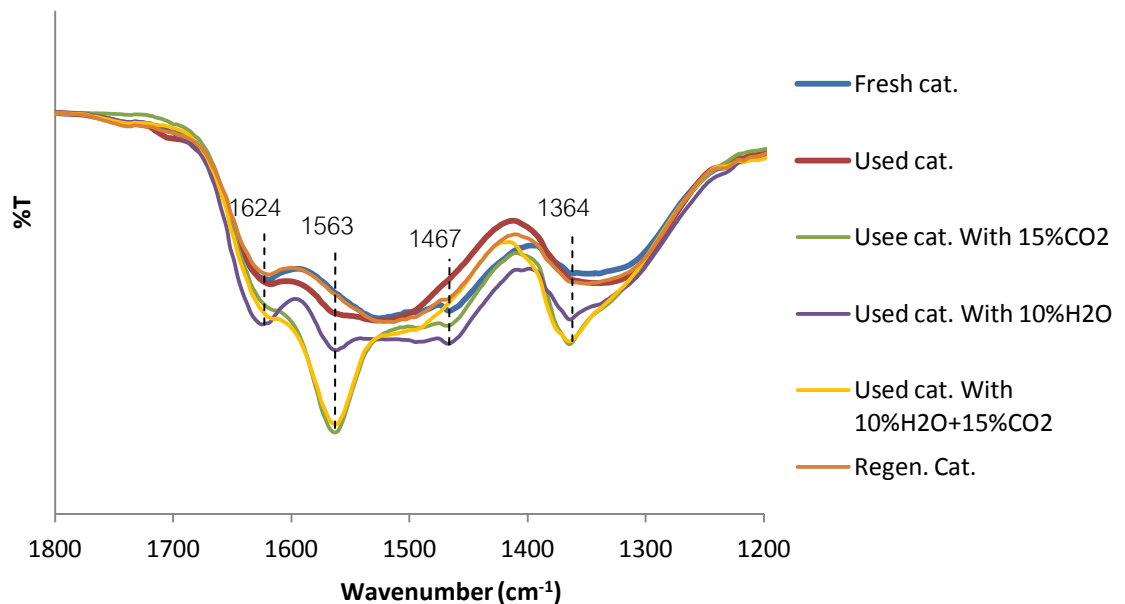


## ภาคผนวก ง

## การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ ง1 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR



ภาพที่ ง2 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%(5:1)Cu-Mn-Ce-O ที่ไม่ผ่านการใช้งาน และผ่านการใช้งานในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงระหว่าง 1200 ถึง 1800  $\text{cm}^{-1}$

**ตารางที่ ง1** ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu-Ce-O ที่มีการเติมแมงกานีสและโคบอลต์ในอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงและแมงกานีส และทองแดงและโคบอลต์ในอัตราส่วนต่างๆโดยเทคนิค XRF

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของ ทองแดงต่อแมงกานีส และทองแดงต่อโคบอลต์	ปริมาณสารประกอบร้อยละโดยน้ำหนัก		
		CuO	MnO <sub>x</sub>	CoO <sub>x</sub>
5%Cu-Ce-O	1:0	5.984	-	-
Cu-Mn-Ce-O	5:1	3.922	0.822	-
Cu-Mn-Ce-O	1:1	2.435	2.651	-
Cu-Mn-Ce-O	1:5	0.754	4.129	-
Cu-Co-Ce-O	5:1	3.090	-	0.585
Cu-Co-Ce-O	1:1	2.051	-	2.353
Cu-Co-Ce-O	1:5	0.958	-	3.932

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวภาณุมาศ วรรณโสม เกิดวันที่ 13 สิงหาคม 2530 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี  
วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
ปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553