ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Al

น.ส.ศรุดา จันทร์โสภณพงศ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2563
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SELECTIVE CO OXIDATION IN H_2-RICH STREAM OVER Cu-Mn-Al CATALYSTS

Miss Saruda Chansoponpong

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
FACULTY OF SCIENCE
Chulalongkorn University
Academic Year 2020
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ใน กระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Al
โดย	น.ส.ศรุดา จันทร์โสภณพงศ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

-- คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

-- ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

-- อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี)

-- กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา)

-- กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ศรุดา จันทร์โสภณพงศ์ : ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Mn-Al. (SELECTIVE CO OXIDATION IN H_2-RICH STREAM OVER Cu-Mn-Al CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี

พลังงานไฮโดรเจนได้รับการคาดหมายเป็นแหล่งพลังงานใหม่ในอนาคต ปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการหลักในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในปัจจุบัน แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ยังมีแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เจือปนอยู่มาก ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการลดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวรองรับซีเรีย ซึ่งเป็นตัวรองรับให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM, XRD, N_2 physisorption และ H_2-TPR พบว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ลักษณะสัณฐานแบบแท่งนาโน (nanorods) ส่งผลให้อนุภาคของทองแดงออกไซด์มีการกระจายตัวดีที่สุด จากนั้นนำไปศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาโดยรายงานในรูปของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน เมื่อเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย แสดงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าชนิดอื่น โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนร้อยละ 96.2 และ 43.6 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคทองแดงออกไซด์และพื้นผิวของตัวรองรับเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนที่ร้อยละ 100 และ 68.8 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในระบบส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลง

สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต ....
ปีการศึกษา	2563	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ....

6172068323 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Cerium oxide, CuO, PROX-CO

Saruda Chansoponpong : SELECTIVE CO OXIDATION IN H_2-RICH STREAM OVER Cu-Mn-Al CATALYSTS. Advisor: Prof. NATTAYA PONGSTABODEE, Ph.D.

Hydrogen was projected to be a new energy resource in the future, recently steam reforming reaction was main process for hydrogen production. However, the hydrogen product obtained from this process was also highly contaminated with carbon monoxide. Therefore, the preferential oxidation of carbon monoxide was an important reaction to reduce the concentration of carbon monoxide in H_2 rich stream. This research investigated the preparation parameters of CeO_2 supports which affected the catalytic performance. The catalysts were characterized by FE-SEM, XRD, N_2 physisorption and H_2-TPR. The results implied that CeO_2 supports which synthesized by 15M of NaOH solution and calcined at 400°C exhibited nano-rods structure, resulting in the best dispersion of CuO species on the supports. The catalytic activities were carried out by CO conversion and O_2 selectivity. Loading 20 wt% of CuO to CeO_2 supports showed CO conversion and O_2 selectivity of 96.2% and 43.6% at 180°C, respectively. Adding 1 wt% of Al_2O_3 as promotor provided higher CO conversion of 100% at 200°C with 68.8% O_2 selectivity due to the increase of the interaction between CuO species and surface of supports. Furthermore, the presence of CO_2 and H_2O in feedstock gas had negative effects on the catalytic performance.

Field of Study:	Chemical Technology	Student's Signature ....
Academic Year:	2020	Advisor's Signature ....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ศาสตรจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลักที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็น ข้อมูล และแนวทางอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย ตลอดจนตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์, รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ รองศาสตราจารย์ ดร. ชนาธิป สามารถ กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย สำหรับคำแนะนำและข้อเสนอแนะ ตลอดจนความช่วยเหลือด้านการแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ ขอขอบพระคุณอาจารย์ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ ทุกท่านที่ได้ให้ความรู้ทางด้านวิชาการแก่ผู้วิจัย ขอขอบคุณสมาชิกกลุ่มงานอาจารย์ณัฐธยาน์ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ แนวทาง ความรู้ ตลอดจนกำลังใจให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาเคมีเทคนิคที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ เครื่องมือวิเคราะห์ รวมถึงการดำเนินการด้านเอกสารต่าง ๆ ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนทุนการทำวิจัยและห้องปฏิบัติการในการทำวิจัย ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ นิสิตปริญญาโท-เอกทุกคน ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ ความช่วยเหลือ มิตรภาพ ตลอดจนกำลังใจแก่ผู้เขียน สุดท้ายนี้ผู้เขียนขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว ตลอดจนเพื่อนสนิทที่มอบความรัก ความเข้าใจ คำแนะนำ และกำลังใจที่สำคัญและสนับสนุนผู้ทำวิจัยเสมอมาโดยตลอดจนสำเร็จการเป็นวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ศรุดา จันทร์โสภณพงศ์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .... ค

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .... ง

กิตติกรรมประกาศ .... จ

สารบัญ .... ฉ

สารบัญภาพ .... ญ

สารบัญตาราง .... ฑ

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ 1

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 3

1.3 ขอบเขตงานวิจัย 3

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 3

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 5

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 6

2.1 แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (carbon monoxide, CO) 6

2.1.1 แหล่งที่มาของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ 7

2.1.2 ผลกระทบของการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ 8

2.2 พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen Energy) 10

2.3 การผลิตแก๊สไฮโดรเจน 12

2.3.1 ปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (steam reforming reaction) 14

2.3.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน (partial oxidation reaction) 15

2.3.3 ปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (autothermal reforming reaction) 15

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3.4 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water-gas shift reaction) 16
2.3.5 การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในรีฟอร์มเมตแก๊ส 17
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) 20
2.4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา 22
2.6 ซีเรียมออกไซด์ (cerium (IV) oxide, CeO_2) 23
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 24
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 25
บทที่ 3 วิธีการทดลอง 30
3.1 สารเคมี 30
3.2 วัสดุและอุปกรณ์ 31
3.3 เครื่องมือ 32
3.4 วิธีการทดลอง 32
3.4.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย 32
3.4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 35
3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับซีเรีย 37
3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 39
3.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) 39
3.5.2 เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen physisorption) 40
3.5.3 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบรีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR) 41
3.5.4 เทคนิคภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 42
3.6 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (Catalytic activities tests) 43
บทที่ 4 การศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับซีเรีย 46

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 46
4.1.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน 46
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 49
4.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน 52
4.1.4 การวิเคราะห์ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน 55
4.2 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ 57
4.2.1 การเปรียบเทียบตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น 57
4.2.2 ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย 59
4.2.3 อุณหภูมิในการเผาในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย 61
บทที่ 5 การศึกษาอิทธิพลของทองแดงออกไซด์และตัวสนับสนุน 63
5.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 63
5.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 63
5.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน 65
5.1.3 การวิเคราะห์ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน 68
5.2 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ 70
5.2.1 ปริมาณทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของตัวรองรับ 70
5.2.2 การเติมตัวสนับสนุน 73
5.2.3 การมีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ 76
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 79
6.1 สรุปผลการทดลอง 79

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

6.2 ข้อเสนอแนะ 80

บรรณานุกรม.. 81

ภาคผนวก.. 86

ประวัติผู้เขียน.. 95

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ ณ จุดสมดุลถูกคำนวณที่อุณหภูมิและอัตราส่วนเริ่มต้นระหว่างน้ำกับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่แตกต่างกัน [2] 2

รูปที่ 2.1 โครงสร้างและขนาดพันธะของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ [6-8] 7

รูปที่ 2.2 แหล่งที่มาของการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ [6] 8

รูปที่ 2.3 ผลกระทบของการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ต่อสุขภาพของมนุษย์ [6] 9

รูปที่ 2.5 ลักษณะและความเป็นไปได้ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีพลังงานไฮโดรเจน [7] 12

รูปที่ 2.6 การผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งต่าง ๆ [8] 13

รูปที่ 2.7 เงื่อนไขในการทำงานของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน ปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ [9] 16

รูปที่ 2.8 แผนภาพการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำและการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน [9] 17

รูปที่ 2.9 การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [12] 21

รูปที่ 2.10 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (ก) เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [12] 22

รูปที่ 2.11 แสดงความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (a) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (b) [15] 23

รูปที่ 2.12 (a) โครงสร้างผลึกเชิงอุดมคติของซีเรีย และ (b) โครงสร้างเชิงผลึกของซีเรียที่มีช่องว่างออกซิเจน 1 ตำแหน่งพร้อมกับการสร้างอนุภาค Ce^{3+} 2 ตำแหน่ง [19] 24

รูปที่ 2.13 ลักษณะสัณฐานของ CeO_2 [23] 26

รูปที่ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล 34

รูปที่ 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีการเคลือบแบบฝังเปียก 36

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 3.3 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก 38

รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ประเทศสหรัฐอเมริกา [28] 39

รูปที่ 3.5 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน ยี่ห้อ Micromeritric ASAP 2020 [29] 40

รูปที่ 3.6 เครื่องดูดซับทางเคมี ยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II 2920 [30] 42

รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน ยี่ห้อ HITACHI SU-8010 [31] 43

รูปที่ 3.8 แผนภาพจำลองวิธีการทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา 44

รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 AT [32] 45

รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน (a) ตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น (b) 5 โมลาร์, (c) 10 โมลาร์ และ (d) 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (e) 500 องศาเซลเซียส และ (f) 600 องศาเซลเซียส 48

รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า 50

รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของ (a) ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรีย 51

รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพันธ์ของ (a) ตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า, ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นที่ 5, 10 และ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นที่ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรีย 54

รูปที่ 4.5 ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส 57

รูปที่ 4.6 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวรองรับซีเรียทางการค้า ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียทางการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น 59

รูปที่ 4.7 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5, 10 และ 15 โมลาร์.. 61

รูปที่ 4.8 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ เผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส. 62

รูปที่ 5.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, อะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และแมงกานีสออกไซด์ร่วมกับอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก 65

รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่างแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย 67

รูปที่ 5.3 ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก , ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย.. 70

รูปที่ 5.4 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย 73

รูปที่ 5.5 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, อะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนร่วมแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย 76

รูปที่ 5.6 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร 78

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3. 1 ชื่อชนิดตัวรองรับจากการสังเคราะห์ตัวรองรับด้วยพารามิเตอร์ต่าง ๆ........................ 34

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย.. 36

ตารางที่ 3.3 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนันสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 15 โมลาร์ เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส....................................... 38

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์คำนวณจากพีคลักษณะเฉพาะ (characteristic peak) บนระนาบ (111) 51

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 55

ตารางที่ 5.1 ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์และทองแดงออกไซด์คำนวณจากลักษณะพีคเฉพาะ (characteristic peak) ของระนาบ (111) และระนาบ (-111) 65

ตารางที่ 5.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 68

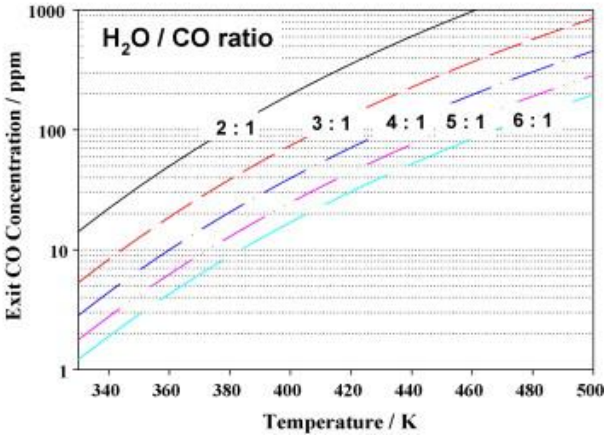
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

การเพิ่มจำนวนประชากรและการขยายตัวอย่างต่อเนื่องของเศรษฐกิจ ส่งผลให้ความต้องการในการใช้พลังงานมีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่เนื่องจากพลังงานที่ใช้กันอย่างแพร่หลายเป็นพลังงานฟอสซิลซึ่งใช้แล้วหมดไปและมีอยู่จำกัด จึงทำให้เกิดความกังวลเกี่ยวกับการขาดแคลนพลังงาน พลังงานฟอสซิลเป็นแหล่งพลังงานหลักตั้งแต่สมัยปฏิวัติอุตสาหกรรมทั้งที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะการเพิ่มขึ้นของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สเรือนกระจก (greenhouse gas, GHG) ประเภทอื่นในชั้นบรรยากาศซึ่งเป็นสาเหตุหลักของภาวะโลกร้อน (global warming) [1] ทำให้มีการแสวงหาแหล่งพลังงานอื่นเพื่อทดแทนพลังงานฟอสซิล พลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานรูปแบบหนึ่งที่ได้รับการคาดหมายให้เป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในอนาคต แก๊สไฮโดรเจนเป็นแหล่งเชื้อเพลิงหลักที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตรอน ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนนี้ได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของสารไฮโดรคาร์บอน (steam reforming reaction) และตามด้วยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water-gas shift reaction, WGS) ในการเปลี่ยนรูปแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นแก๊สไฮโดรเจน แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและถูกจำกัดทางด้านอุณหพลศาสตร์ นอกจากนี้แก๊สผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่ได้จากแก๊สสารตั้งต้นขาเข้าที่อัตราส่วนเริ่มต้นระหว่างน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 พบว่ากระแสไฮโดรเจนเข้มข้นที่ได้จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ยังมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์หลงเหลืออยู่ประมาณร้อยละ 0.5 - 2.0 โดยปริมาตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 1.1 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ ณ จุดสมดุลถูกคำนวณที่อุณหภูมิและอัตราส่วนเริ่มต้นระหว่างน้ำกับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่แตกต่างกัน [2]

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น การลดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระแสผลิตภัณฑ์จากกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์ สามารถทำได้ 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ 1. ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรร (preferential oxidation reaction) และ 2. ปฏิกิริยามีเทเนชัน (methanation) โดยปฏิกิริยาที่งานวิจัยนี้สนใจที่จะนำมาใช้ในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น (CO-PROX) เนื่องจากเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ ค่าใช้จ่ายต่ำ และไม่จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อลดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เช่นเดียวกันกับปฏิกิริยามีเทเนชัน [3] โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้ซีเรียมออกไซด์หรือซีเรีย (cerium(IV) oxide, CeO_2) เป็นตัวรองรับ เนื่องด้วยซีเรียเป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (fluorite cubic structure) ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวรีดอกซ์ที่ดี กล่าวคือสามารถเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนในชั้นวาเลนต์อิเล็กตรอนระหว่าง Ce^{3+} และ Ce^{4+} ได้ โดยการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยออกซิเจนและมีช่วงว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) เกิดขึ้น ส่งผลให้ออกซิเจนสามารถเคลื่อนย้ายไปมาภายในโครงสร้างได้อย่างเป็นอิสระ ทำให้ซีเรียเป็นตัวรองรับที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูง [4] และเลือกใช้ทองแดงเป็นตัวว่องไว เนื่องจากทองแดงมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังไม่สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จนมีความเข้มข้น 10 พีพีเอ็มได้จึงสนใจปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย โดยการเติมตัวสนับสนุนแมงกานีส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

และอะลูมิเนียม เนื่องจากแมงกานีสสามารถช่วยให้โลหะทองแดงเกิดการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น และอะลูมิเนียมช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-อะลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรีย

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาการเตรียมตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ Cu-Mn-Al/CeO_2 ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) และปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น และค่าการเลือกสรรแก๊สออกซิเจน เช่น ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิในการเผา องค์ประกอบของโลหะออกไซด์ และผลของการมีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสแก๊สขาเข้า รวมถึงวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.4.1 ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัย และข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 เตรียมตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อตัวรองรับ ดังนี้

- ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH): 5, 10 และ 15 โมลาร์
- อุณหภูมิในการเผา (calcination temperature): 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

1.4.3 ทำการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ (CuO) และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) โดยศึกษาปัจจัยดังต่อไปนี้

- ปริมาณของทองแดงออกไซด์: ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ปริมาณของตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์: ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ปริมาณของตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์: ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ปริมาณของตัวสนับสนุนร่วมแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์: ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.4 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO conversion) และค่าการเลือกสรรแก๊สออกซิเจน (O_2 selectivity) โดยทดสอบปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 40-200 องศาเซลเซียส และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตร จากนั้นวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ด้วยเครื่องออนไลน์แก๊สโครมาโตรกราฟี (online gas chromatography, GC)

1.4.5 วิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

- การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction, XRD)
- การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ โดยใช้เทคนิคทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมด้วยแก๊สไฮโดรเจน (temperature programed reduction of H_2, H_2-TPR)
- การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ขนาดเส้นผ่านศูนย์รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption)
- การศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM)

1.4.6 วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง สรุปผล และเขียนเล่มวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

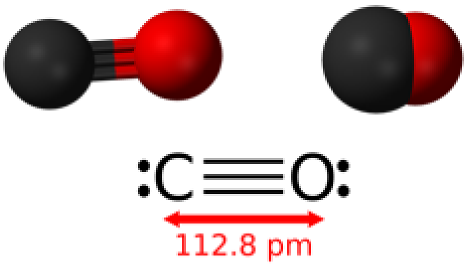
ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-อะลูมิเนียมบนตัวรองรับซีเรีย สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์และภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจนเหลือความเข้มข้นของคาร์บอนมอนออกไซด์ไม่เกิน 10 พีพีเอ็ม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (carbon monoxide, CO)

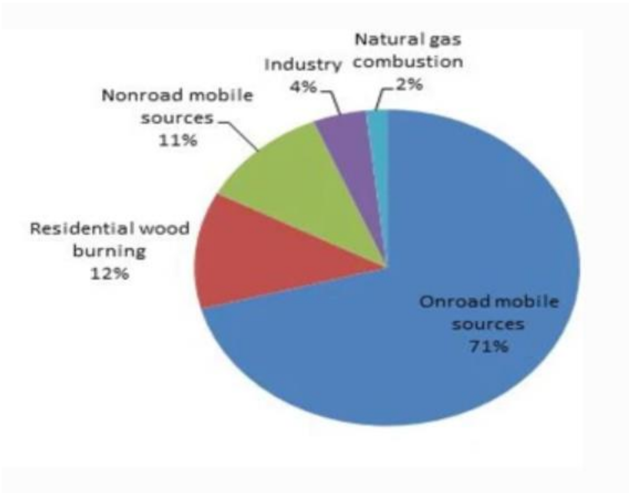
แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (carbon monoxide, CO) เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไวไฟ และมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 28 ซึ่งมีความหนาแน่นน้อยกว่าอากาศ โดยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน 1 อะตอม และอะตอมของออกซิเจน 1 อะตอม ที่ทำพันธะสามระหว่างอะตอมและมีความยาวพันธะเท่ากับ 112.8 พิโคเมตร (picometre, pm) ดังแสดงรูปที่ 2.1 มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวที่ 82 องศาเคลวินและ 68 องศาเคลวิน ตามลำดับ อะตอมของคาร์บอนและออกซิเจนมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนชั้นนอกสุดเท่ากับ 10 ซึ่งตามกฎออกเตตแล้วอะตอมของคาร์บอนและออกซิเจนจะสร้างพันธะสาม (triple bond) ซึ่งกันและกัน และแชร์อิเล็กตรอนจำนวน 6 อิเล็กตรอนในออบิทัลของทั้งสามพันธะโดยจะมีการแชร์อิเล็กตรอนร่วมกัน 4 อิเล็กตรอนมาจากอะตอมของออกซิเจนและอีก 2 อิเล็กตรอนที่เหลือมาจากอะตอมของคาร์บอน อิเล็กตรอนที่เหลืออีก 2 อิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจนจะเข้าไปเติมในออบิทัลของพันธะทำให้เกิดเป็นพันธะที่เกิดจากขั้ว (dipole bond) ขึ้น ซึ่งพันธะที่เกิดจากขั้วนี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชันจากอะตอมออกซิเจนไปอะตอมของคาร์บอน (C⟵O polarization) ระหว่างโมเลกุล โดยมีประจุลบขนาดเล็กบนอะตอมของคาร์บอนและประจุบวกขนาดเล็กบนอะตอมของออกซิเจน นอกจากนี้ออบิทัลของทั้งสองพันธะที่เหลือ ออบิทัลของแต่ละพันธะจะถูกบรรจุด้วย 1 อิเล็กตรอนจากอะตอมของคาร์บอนและ 1 อิเล็กตรอนจากอะตอมของไฮโดรเจน เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ที่มีโพลาไรเซชันย้อนกลับจากอะตอมของคาร์บอนไปอะตอมของออกซิเจน (reverse C⟶O polarization) เนื่องจากออกซิเจนจะมีค่าอิเล็กโทรเนกาทีฟมากกว่าคาร์บอน โมเลกุลของคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นโมเลกุลแบบไม่สมมาตร เนื่องจากออกซิเจนมีความหนาแน่นมากกว่าคาร์บอน และมีความเป็นประจุบวกเล็กน้อยเมื่อเทียบกับคาร์บอนที่มีประจุเป็นลบ [5]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างและขนาดพันธะของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ [6-8]

2.1.1 แหล่งที่มาของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์

แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เมื่อทำการเผาไหม้บางส่วนกับอากาศจะผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นสารรีดิวซ์ที่ยอดเยี่ยม การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สามารถเกิดขึ้นเองได้ในธรรมชาติและเกิดจากการกระทำของมนุษย์ ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในธรรมชาติมีปริมาณเพียง 0.2 พีพีเอ็ม ซึ่งความเข้มข้นนี้ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ กิจกรรมของมนุษย์ที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มากที่สุด ได้แก่ อุตสาหกรรม และการคมนาคม แหล่งที่มาของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ยานพาหนะมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มากที่สุดในสิ่งแวดล้อม ในแหล่งชุมชนเมืองยานพาหนะต่าง ๆ มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มากกว่า 90% ของการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ทั้งหมด และการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของยานพาหนะในช่วงฤดูหนาวเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยะสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับการปล่อยในช่วงฤดูร้อน แหล่งที่มาอื่น ๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์รวมถึง อุตสาหกรรมการผลิต การเผาไหม้ของไม้ ไฟป่า เป็นต้น



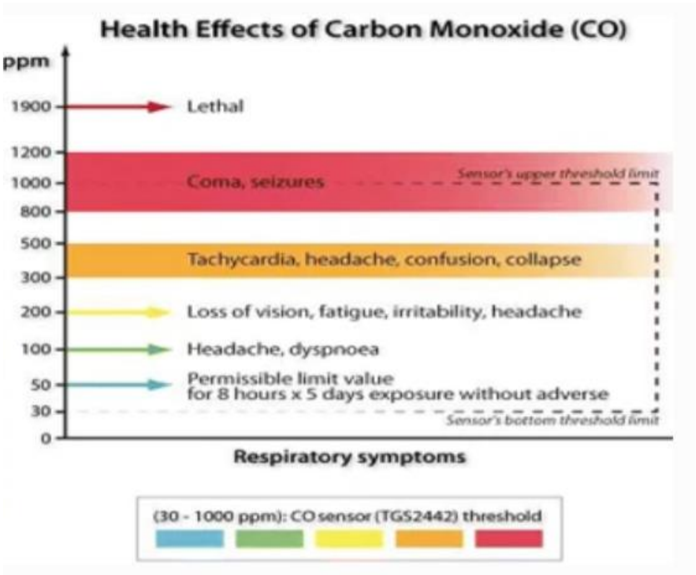
รูปที่ 2.2 แหล่งที่มาของการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ [6]

2.1.2 ผลกระทบของการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์

การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จากแหล่งต่าง ๆ ส่งผลกระทบอย่างมากต่อมนุษย์ สัตว์ พืช และสิ่งแวดล้อม

ผลกระทบต่อสุขภาพ

แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ส่งผลต่อระบบหมุนเวียนเลือดของมนุษย์และสัตว์เป็นอย่างมาก เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มีความสามารถในการจับกับฮีโมโกลบิน (hemoglobin, Hb) มากกว่าแก๊สออกซิเจน 210 เท่า เป็นคาร์บอกซีฮีโมโกลบิน (carboxyhemoglobin, CoHb) เมื่อปริมาณของคาร์บอกซีฮีโมโกลบินสูงกว่า 50% สมองจะถูกทำลายอย่างถาวรซึ่งเป็นสาเหตุของการเสียชีวิต เมื่อแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จับกับฮีโมโกลบินเพิ่มขึ้น ทำให้แก๊สออกซิเจนสามารถจับกับฮีโมโกลบินได้น้อยลง ทำให้ระบบหายใจล้มเหลว มีผลต่อระบบประสาท เกิดอาการปวดหัวและเวียนศีรษะ อาการที่แสดงหลังได้รับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ผลกระทบของการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ต่อสุขภาพของมนุษย์ [6]

ผลกระทบต่อพืช

แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ส่งผลต่อการงอกของเมล็ดและการเจริญของรากที่ผิดปกติ ความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นสาเหตุของอาการใบม้วนงอ การลดลงของขนาดใบและยับยั้งการเจริญเติบโตของคลอโรฟิลล์ (chlorophyll) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 นอกจากนี้แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ยังส่งผลกระทบต่อระบบการหายใจระดับเซลล์ของพืชและสามารถลดจำนวนผลผลิตทางการเกษตรได้อีกด้วย การได้รับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นเวลานานส่งผลต่อความยาวที่ลดลงของรากแรก (primary roots) และลดระยะห่างระหว่างเมล็ดกับปลายใบอีกด้วย การได้รับแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของพืชส่งผลให้ใบพืชซีดจาง เหี่ยว และเกิดการสูญเสียของรูปร่าง การสะสมของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในอากาศส่งผลโดยตรงกับลักษณะทางกายภาพและการเจริญเติบโตของพืช นอกจากนี้ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลต่อผลผลิตทางการเกษตรและคุณภาพของอาหารอีกด้วย

รูปที่ 2. ผลกระทบของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ต่อพืช

ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นแก๊สเรือนกระจกที่ไม่คงทน แต่ส่งผลกระทบทางอ้อมต่อการเกิดภาวะโลกร้อน แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลอิสระ (hydroxy, OH) ที่อยู่ในบรรยากาศได้ ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในสิ่งแวดล้อมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ระดับชั้นโอโซนลดลงและเกิดภาวะโลกร้อน ในชั้นบรรยากาศมีระดับความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์อยู่ที่ 15 – 30 พีพีเอ็ม และการแผ่รังสีของดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลกส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สเรือนกระจกสู่สิ่งแวดล้อม [6]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

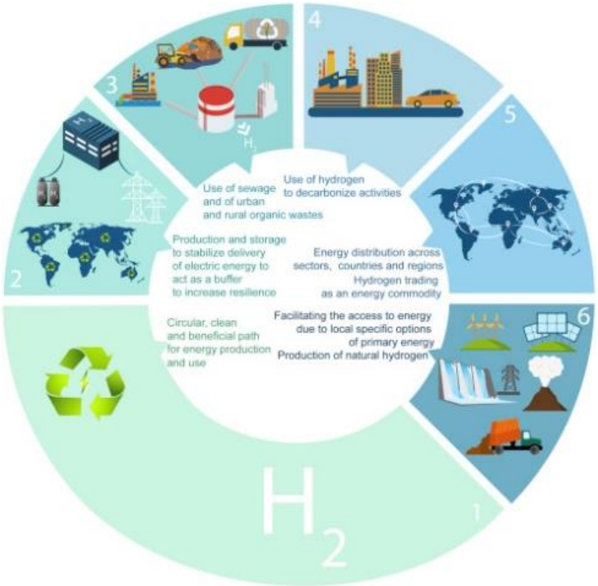
2.2 พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen Energy)

พลังงานไฮโดรเจนเป็นการใช้ประโยชน์จากแก๊สไฮโดรเจนและสารประกอบไฮโดรเจนในการผลิตพลังงานเพื่อให้มีการใช้ประโยชน์อย่างทั่วถึงและมีประสิทธิภาพสูงสุด โดยครอบคลุมไปถึงเรื่องสิ่งแวดล้อม ประโยชน์ต่อสังคมและการแข่งขันทางเศรษฐกิจ การริเริ่มใช้พลังงานไฮโดรเจนอย่างแพร่หลายเกิดจากสังคมเมืองที่มีความกังวลเกี่ยวกับการผลิตและการใช้พลังงาน และการใช้ประโยชน์อย่างสูงสุดของเชื้อเพลิงรูปแบบเดิมจนก่อให้เกิดของเสียเป็นจำนวนมาก

การเปลี่ยนแปลงจากการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นฐานของเศรษฐกิจสู่การใช้พลังงานไฮโดรเจนเป็นฐานหลัก ต้องมีวิธีการใหม่ ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งประกอบด้วย

- ต้องเป็นวิธีการที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ สะอาด และมีประโยชน์สำหรับการผลิตและการใช้พลังงาน
- มีการใช้พลังงานทดแทนอย่างแพร่หลาย เช่น
    - การผลิตและการจัดเก็บแก๊สไฮโดรเจนต้องมีเสถียรภาพเพียงพอในการจัดส่งพลังงานไฟฟ้า และต้องมีการควบคุมพลังงานทดแทนอย่างต่อเนื่อง
    - การผลิตและการจัดเก็บแก๊สไฮโดรเจนเพื่อทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ เพิ่มความยืดหยุ่นของพลังงานในระดับประเทศหรือภูมิภาค
- การใช้สิ่งปฏิกูลและขยะอินทรีย์ในชุมชนและชนบทสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สหรือสารประกอบที่อุดมด้วยไฮโดรเจน
- การใช้ไฮโดรเจนในการสลายคาร์บอน (decarbonization) ในภาคส่วนต่าง ๆ เช่น
    - ในอุตสาหกรรม เช่น จัดหาพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อน จัดหาวัตถุดิบทดแทนโดยปฏิกิริยาไฮโดรเจนกับชีวมวล
    - การจัดหาพลังงานเช่นการผสมพลังงานความร้อน/ความเย็น ไปยังอาคารและครัวเรือนต่าง ๆ ซึ่งเป็นการแนะนำการผลิตไฟฟ้าและพลังงานความร้อนแบบกระจาย
    - การขนส่งรวมถึงรถบรรทุกขนาดเล็ก รถบรรทุกขนาดใหญ่ และรถยนต์สำหรับการใช้งานภาคพื้นดิน การเดินเรือ และการบิน
- การกระจายพลังงานข้ามภาคส่วนประเทศและภูมิภาคโดยการใช้แก๊สและสารประกอบไฮโดรเจน และเป็นผู้ให้บริการและยังซื้อขายไฮโดรเจนเป็นสินค้าพลังงาน
- อำนวยความสะดวกในการเข้าถึงพลังงานในประเทศหรือภูมิภาคต่าง ๆ เนื่องจากทางเลือกเฉพาะของแหล่งพลังงานปฐมภูมิและวัตถุดิบในการผลิตไฮโดรเจนและการผลิตไฮโดรเจนในท้องถิ่น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



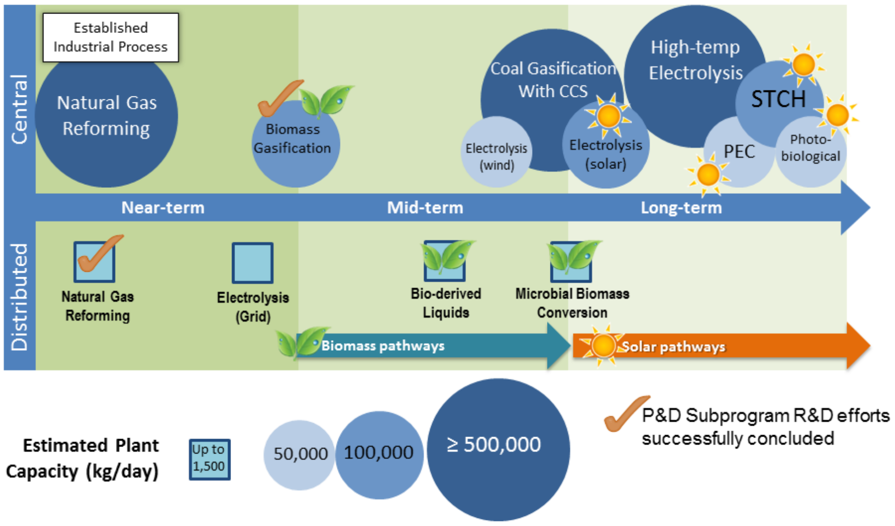
รูปที่ 2.4 ลักษณะและความเป็นไปได้ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีพลังงานไฮโดรเจน [7]

การใช้พลังงานไฮโดรเจนจัดเป็นการใช้พลังงานสะอาดที่ปราศจากการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และง่ายต่อการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้า นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังให้ผลได้พลังงานสูงหรือประมาณ 122 กิโลจูลส์ต่อกรัม มากกว่าเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนถึง 2.75 เท่า ซึ่งพลังงานไฮโดรเจนได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ที่มีการสันดาปและรถยนต์ไฟฟ้าเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนมีสภาวะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันปกติ ทำให้ง่ายต่อการขนส่งและจัดเก็บมากกว่าเชื้อเพลิงเหลว [7]

2.3 การผลิตแก๊สไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนสามารถผลิตจากทรัพยากรต่าง ๆ มากมาย รวมไปถึง พลังงานนิวเคลียร์ แก๊สธรรมชาติและถ่านหิน ชีวมวล และแหล่งพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ หรือพลังงานความร้อนใต้พิภพ การผลิตไฮโดรเจนสามารถทำได้หลากหลายเทคนิค แสดงดังรูปที่ 2.6 โดยแบ่งได้เป็น ใช้วิธีทางความร้อน เช่น การเปลี่ยนรูปของแก๊สธรรมชาติ (reforming reaction) หรือการทำแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวล (biomass gasification) ใช้วิธีอิเล็กโทรไลต์ (electrolytic) หรือใช้วิธีโฟโตไลติกส์ (photolytic) เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 2.5 การผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งต่าง ๆ [8]

ในปัจจุบันไฮโดรเจนส่วนมากผลิตจากกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของแก๊สธรรมชาติ ซึ่งกระบวนการนี้ส่งผลให้เกิดการปล่อยแก๊สเรือนกระจก โดยการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของแก๊สธรรมชาติคิดเป็นร้อยละ 50 ของความต้องการใช้ไฮโดรเจนทั่วโลก นอกจากนี้ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จาก การเปลี่ยนน้ำมันหรือแนปทาจากโรงกลั่นหรือผลิตภัณฑ์แก๊สข้างเคียงจากอุตสาหกรรมเคมีคิดเป็นร้อยละ 30 ของความต้องการใช้ไฮโดรเจน ไฮโดรเจนร้อยละ 18 ผลิตมาจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหิน ร้อยละ 3.9 มาจากกระบวนการอิเล็กโทรไลซิสของน้ำ และร้อยละ 0.1 มาจากแหล่งอื่น ๆ

เทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงฟอสซิล จะเปลี่ยนพลังงานฟอสซิลที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น แก๊สโซลีน ไฮโดรคาร์บอน เมทานอลหรือเอทานอล เป็นกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้น ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนรูปเมทานอลหรือแก๊สธรรมชาติ เป็นวิธีการที่ง่ายและใช้อย่างแพร่หลายในการผลิตไฮโดรเจน โดยแก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตจากเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนผ่านกระบวนการพื้นฐาน เช่น (i) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (steam reforming reaction) (ii) ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน (partial oxidation reaction, POR) และ (iii) ปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (autothermal reforming reaction, ATR) ซึ่งในกระบวนการข้างต้นจะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมด้วย ดังนั้นกระบวนการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จึงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการผลิตไฮโดรเจน โดยการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอน

มอนออกไซด์ สามารถทำได้ผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water-gas shift reaction, WGS) และออกซิเดชันแบบเลือกสรร (preferential oxidation reaction, PROX) หรือปฏิกิริยาเมทีเนชัน (methanation reaction)

2.3.1 ปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (steam reforming reaction)

ปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนอย่างแพร่หลาย มีประสิทธิภาพสูง และค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ กระบวนการนี้มักใช้แก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนมวลเบา เมทานอล หรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีการเติมออกซิเจน (oxygenated hydrocarbon) เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา

ในกระบวนการทั้งหมดจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งสารตั้งต้นไฮโดรคาร์บอนจะผสมกับไอน้ำและถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้านใน จากนั้นมีการเติมออกซิเจนหรืออากาศเพื่อให้สารตั้งต้นเกิดการเผาไหมภายในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งได้ซินแก๊ส (syngas) หรือแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนออกไซด์ที่มีปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ (2.1) และ (2.2) หลังจากนั้นแก๊สผลิตภัณฑ์จะถูกทำให้เย็นลง ก่อนจะป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้านใน โดยจะทำการเปลี่ยนรูปแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ด้วยไอน้ำเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ (2.3)

$$C_mH_n + mH_2O\ (g) \rightarrow mCO + (m + 0.5n)H_2 \quad (2.1)$$

$$C_mH_n + 2mH_2O\ (g) \rightarrow mCO_2 + (2m + 0.5n)H_2 \quad (2.2)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (2.3)$$

ปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำต้องใช้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งในแต่ละสารตั้งต้นจะต้องการอุณหภูมิที่แตกต่างกัน เช่น สารตั้งต้นกลุ่มเมทานอลหรือไฮโดรคาร์บอนที่มีการเติมออกซิเจนจะต้องการอุณหภูมิประมาณ 180 องศาเซลเซียสในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ไฮโดรคาร์บอนทั่วไปต้องการอุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียสในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ 1. โลหะไม่มีตระกูล เช่น นิกเกิล ซึ่งนิยมใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายและมีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 75 ถึง 80 และ 2. กลุ่มโลหะมีตระกูล เช่น ทองคำขาวหรือโรเดียม แต่ข้อเสียของการผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำคือ เกิดแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมาก โดยในการผลิตไฮโดรเจน 1 กิโลกรัมจะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 7.05 กิโลกรัม

2.3.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน (partial oxidation reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบส่วนและปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic partial oxidation reaction, CPOX) เป็นปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการผลิตไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงของรถยนต์และอุปกรณ์ต่าง ๆ โดยสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการผลิตไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยานี้ส่วนมากเป็นมีเทนหรือแก๊สชีวมวล ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วนเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย โดยสารตั้งต้นจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่มีแก๊สออกซิเจน ดังสมการที่ (2.4) และ (2.5) หรือไอน้ำดังสมการที่ (2.6) ซึ่งเกิดได้ในปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (ATR) โดยจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1300 – 1500 องศาเซลเซียส และความดัน 3 – 8 เมกะปาสคาล (MPa) และเมื่อเปรียบผลิตภัณฑ์ที่ได้กับปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วนมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนออกไซด์ที่ 1:1 หรือ 2:1 ซึ่งมีปริมาณของคาร์บอนมอนออกไซด์มากกว่าปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำที่มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนออกไซด์ที่ 3:1

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \tag{2.4}$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{2.5}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \tag{2.6}$$

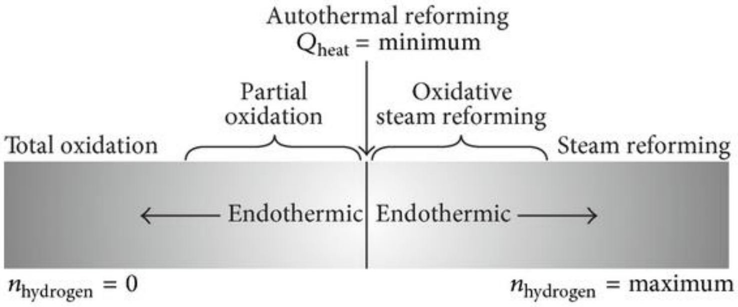
ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาประมาณ 700 – 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย แต่อย่างไรก็ตามการควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นได้ยาก เนื่องจากเกิดการก่อตัวของโค้ก (coke) และจุดร้อน เนื่องจากปฏิกิริยาคายความร้อน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเปลี่ยนรูปแก๊สธรรมชาติคือ นิกเกิลและโรเดียม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะสองชนิดนี้ยังมีข้อเสีย คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นิกเกิลมีแนวโน้มที่จะเกิดโค้กได้มาก โรเดียมเป็นโลหะที่มีราคาสูง

2.3.3 ปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (autothermal reforming reaction)

ปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง เป็นปฏิกิริยาที่ทำต่อจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเป็นปฏิกิริยาที่รวมกันระหว่างปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ ซึ่ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยข้อดีของปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงคือ เป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการความร้อนเพิ่มเติม และเป็นปฏิกิริยาที่ง่ายและค่าใช้จ่ายต่ำกว่าปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของมีเทน ช่วงการทำงานของปฏิกิริยาในการผลิตไฮโดรเจนแสดงในรูปที่ 2.7 การเลือกเงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับเป้าหมายหลัก ซึ่งเป้าหมายหลังคือการผลิตไฮโดรเจนให้ได้ปริมาณมาก และมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ต่ำ ข้อดีอีกอย่างหนึ่งของปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงที่ต่อกับปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ นั่นคือสามารถหยุดและเริ่มต้นปฏิกิริยาได้รวดเร็วและผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วนเพียงอย่างเดียว

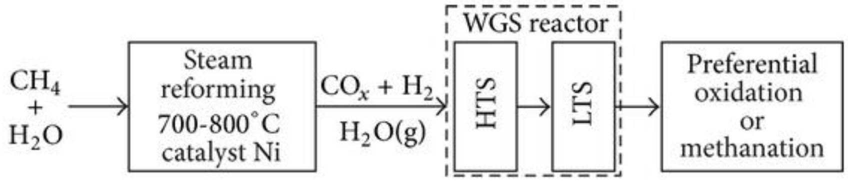


รูปที่ 2.6 เงื่อนไขในการทำงานของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบบางส่วน ปฏิกิริยาออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ [9]

2.3.4 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water-gas shift reaction)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปของสารไฮโดรคาร์บอน จะมีความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ประมาณร้อยละ 5 – 10 โดยปริมาตร เพื่อเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนให้สูงขึ้น ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์จึงเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และเพิ่มปริมาณของแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.3 โดยปกติแล้วปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการอุณหภูมิสูงเพื่อให้สนับสนุนจลนศาสตร์ให้รวดเร็ว แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่สูงจะส่งผลให้ค่าการเลือกสรรแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพิ่มขึ้นและผลได้แก๊สไฮโดรเจนลดลง ในการลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในซินแก๊สสามารถทำได้ใน 2 ขั้นตอนประกอบด้วยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (high-temperature water-gas shift reaction, HTS) และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (low-temperature water-gas shift reaction, LTS) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยในขั้นตอนแรกจะทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 310 – 450 องศาเซลเซียส โดย

นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย (Fe_3O_4/Cr_2O_3) ซึ่งสามารถลดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จากร้อยละ 10 โดยปริมาตรเป็นร้อยละ 3 โดยปริมาตร และในขั้นตอนที่สองจะทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 180 – 250 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถลดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ถึง 500 พีพีเอ็ม โดยนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสีออกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินา ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) [9]



รูปที่ 2.7 แผนภาพการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำและการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน [9]

2.3.5 การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในรีฟอร์มเมตแก๊ส

เนื่องด้วยข้อจำกัดของตัวเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนที่ต้องการกระแสไฮโดรเจนที่มีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ต่ำกว่า 10 ppm เพื่อป้องกันการเกิดความเสียหายต่อขั้วทองคำขาวภายในตัวเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นกระแสไฮโดรเจนที่จะเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงจะต้องมีปริมาณของคาร์บอนมอนออกไซด์ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์หรือรีฟอร์มเมตแก๊ส ยังคงมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ประมาณ 100 พีพีเอ็ม ดังนั้นการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในรีฟอร์มแก๊สก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตรอนจึงเป็นสิ่งสำคัญ โดยเทคนิคหลัก ๆ ของการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในรีฟอร์มเมตแก๊สจะมี 2 เทคนิคหลัก ๆ ได้แก่ 1. ปฏิกิริยามีเทเนชัน (CO methanation reaction) และ 2. ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรร (preferential oxidation reaction) โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรเป็นปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจในการกำจัดคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ง่าย ไม่ซับซ้อน มีค่าใช้จ่ายต่ำและมีความคุ้มค่าต่อผลลัพธ์ที่ได้ [10, 11]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ปฏิกิริยามีเทเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO methanation reaction)

ปฏิกิริยามีเทเนชันเป็นอีกหนึ่งปฏิกิริยาทางเลือกในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ในรีฟอร์มเมตแก๊ส โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับอุณหพลศาสตร์และเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนสูง นอกจากนี้ปฏิกิริยามีเทเนชันเป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนน้อยกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรร ดังสมการที่ 2.7 และ 2.8 ซึ่งข้อดีของปฏิกิริยามีเทเนชันคือไม่ต้องแก๊สสำหรับการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพิ่มเติม และผลิตภัณฑ์มีเทนที่ได้ไม่ส่งผลต่อเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งระหว่างปฏิกิริยามีเทเนชัน ไฮโดรเจน 3 โมล จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนออกไซด์ 1 โมล ซึ่งไม่จำเป็นต้องกังวลเกี่ยวกับปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ แต่อาจจะเกิดปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาแข่งขัน โดยไฮโดรเจน 4 โมเลกุลจะจับกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมเลกุลซึ่งจะทำให้มีปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ ดังสมการที่ 2.9 ดังนั้นการท้าทายของปฏิกิริยามีเทเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์คือการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และจะต้องไม่เกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันควบคู่ไปด้วย

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O\ ;\ \Delta H^0_{298\,K} = -206.2\ kJ/mol \tag{2.7}$$

$$CO + {}^{1}/_{2}\,O_2 \leftrightarrow CO_2\ ;\ \Delta H^0_{298\,K} = -283\ kJ/mol \tag{2.8}$$

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O\ ;\ \Delta H^0_{298\,K} = -165\ kJ/mol \tag{2.9}$$

เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันสูงกว่าปฏิกิริยาคาร์บอนมอนออกไซด์มีเทเนชัน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นปฏิกิริยาคาร์บอนมอนออกไซด์มีเทเนชันจึงจำเป็นต้องทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำสามารถดูดซับคาร์บอนมอนออกไซด์บนพื้นผิวทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับคาร์บอนมอนออกไซด์ต่ำลงและเกิดการดูดซับแบบแข่งขันกันระหว่างคาร์บอนมอนออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ นอกจากนี้ ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นไม่ได้มีเพียงปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันเพียงเท่านั้น ยังเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบย้อนกลับอีกด้วย (reverse water-gas shift reaction) สมการที่ 2.10 แม้ว่าปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบ

ย้อนกลับจะเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนและเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง แต่เป็นปฏิกิริยาสำคัญในการจำกัดความสามารถในการลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ผ่านปฏิกิริยามีเทเนชัน

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O\ ;\ \Delta H^0_{298\,K} = 41.1\ kJ/mol \qquad (2.10)$$

ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (preferential oxidation reaction, PROX)

จุดมุ่งหมายหลักของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรคือการเลือกเกิดการออกซิไดซ์ของตัวคาร์บอนมอนออกไซด์ เพื่อลดความเข้มข้นของคาร์บอนมอนออกไซด์ให้ถึงระดับที่สามารถรับได้โดยปราศจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรเป็นหนึ่งในปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจให้การกำจัดคาร์บอนมอนออกไซด์ให้ถึงปริมาณที่ยอมรับได้ ข้อดีของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรที่ต่างจากปฏิกิริยามีเทเนชันคือ การจำกัดปริมาณออกซิเจนที่เข้าสู่ระบบจะไม่ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถควบคุมได้ แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรยังมีความท้าทายคือ การควบคุมปริมาณออกซิเจนที่เหมาะสมในการป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งหากมีปริมาณของอากาศน้อยเกินไป ส่งผลให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้น้อย และเหลือปริมาณคาร์บอนมอนออกไซด์ในระบบมากและส่งผลต่อความเป็นพิษของขั้วทองคำขาวในเซลล์เชื้อเพลิง และถ้าป้อนอากาศเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มากเกินไป ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงได้

ในปฏิกิริยาออกซิเดชันหลักที่อาจจะเกิดขึ้นในระบบคือปฏิกิริยาที่ หนึ่งและสอง โดยเรามุ่งเน้นไปที่การเลือกเกิดออกซิเดชันของตัวคาร์บอนมอนออกไซด์ (สมการที่ 2.11) ให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณของคาร์บอนมอนออกไซด์ที่ยอมรับได้และหลีกเลี่ยงการเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนซึ่งอาจเกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงได้ (สมการที่ 2.12) ทั้งสองปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยหลักอุณหพลศาสตร์และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน หากดูค่าเอนทาลปีของทั้งสองปฏิกิริยา พบว่าค่าเอนทาปีของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนออกไซด์ (สมการที่ 2.11) มีค่าต่ำกว่าค่าเอนทาลปีของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (สมการที่ 2.12) ดังนั้นอุณหภูมิจึงเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาด้วย กล่าวคือ ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า จะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ดีกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะเกิดการแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนออกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และนอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบย้อนกลับกับตัวเร่ง

ปฏิกิริยาบางชนิดได้ (สมการที่ 2.13) ซึ่งเป็นเหตุผลมาจากการย้อนกลับสมดุลอุณหพลศาสตร์ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลง เช่นเดียวกันกับการพิจารณาค่าเอนทาลปีของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบย้อนกลับ (สมการที่ 2.13) โดยค่าเอนทาลปีมีค่ามากกว่าสองปฏิกิริยาข้างต้น ทำให้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงมากขึ้น อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบย้อนกลับได้ [11]

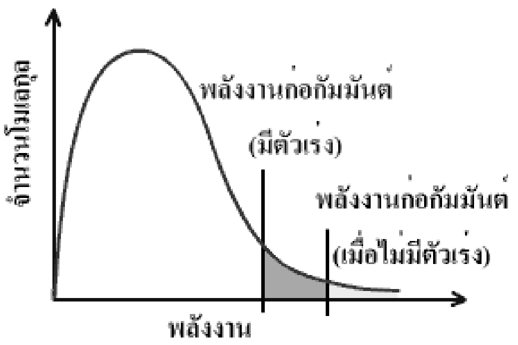
$$CO + {}^{1}/_{2}\,O_2 \rightarrow CO_2 \;;\; \Delta H^{0}_{298\,K} = -283\ kJ/mol \tag{2.11}$$

$$H_2 + {}^{1}/_{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \;;\; \Delta H^{0}_{298\,K} = -241.8\ kJ/mol \tag{2.12}$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \;;\; \Delta H^{0}_{298\,K} = 41.2\ kJ/mol \tag{2.13}$$

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) หมายถึงการทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ทำอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมและไม่ถูกใช้ไปอย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเข้าไปทำปฏิกิริยาในบางขั้นตอนของปฏิกิริยาเกิดเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) แต่สุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาต้องกลับสู่รูปแบบเดิมหลังปฏิกิริยาเสร็จสิ้น โดยการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด โดยรูปที่ 2.9 เป็นกราฟแสดงการแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา สังเกตได้ว่า ตำแหน่งพลังงานก่อกัมมันต์หรือ E_a (activated energy) เลื่อนไปทางซ้ายของกราฟมากขึ้น ส่งผลให้อนุภาคทางด้านขวาของพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น ส่งผลให้โอกาสที่อนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ดังนั้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นหรือเกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2.8 การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

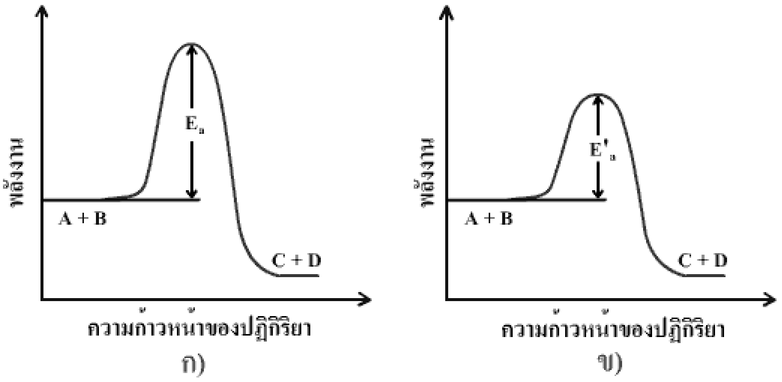
สมมติว่าปฏิกิริยามีค่าคงที่เป็นอัตรา k และมีพลังงานก่อกัมมันต์เป็น E_a ดังสมการ

$$A + B \xrightarrow{k} C + D$$

เมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาไปด้วย ค่าคงที่อัตราเป็น k_c ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่อัตราเมื่อถูกเร่ง (catalytic rate constant)

$$A + B \xrightarrow{k_c} C + D$$

อัตราการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเร่งจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่พลังงานรวมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งพลังงานก่อกัมมันต์ E_a ลงลงเป็น E_a' และพลังงานก่อกัมมันต์ลดลงทั้งที่ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งที่ปฏิกิริยาที่เกิดไปข้างหน้าและปฏิกิริยาที่เกิดย้อนกลับ [12]



รูปที่ 2.9 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (ก) เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

2.4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกได้เป็น 2 ประเภท โดยจำแนกจากเฟสของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous catalysts) และ 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogenous catalysts)

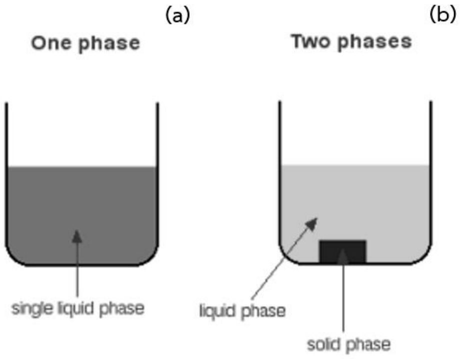
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาหรือสารตั้งต้น ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ดังรูปที่ 2.11a ยกตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์และปฏิกิริยาในสารละลาย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์มักจะมีโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่ชัดเจน ง่ายต่อการศึกษา และสามารถถ่ายเทความร้อนสู่สารละลายได้ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และสามารถวิเคราะห์ได้อย่างแม่นยำ แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ มีความคงทนต่อความร้อนน้อย มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [13]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogenous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยาหรือสารตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11b เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว ยังรวมถึงสารละลายที่ไม่เข้ากันด้วย เช่น น้ำกับน้ำมัน ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มักพบได้ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ อย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใย

สังเคราะห์ ตัวทำละลาย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักจะเกี่ยวข้องกับวัฏจักรการดูดซับและการคายซับโมเลกุลของปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหพลศาสตร์การถ่ายเทมวลสารและการถ่ายเทความร้อนที่มีผลต่อจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงและความดันสูงได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มักมีอายุการใช้งานที่ยาวนานและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ [14]



รูปที่ 2.10 แสดงความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (a) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (b) [15]

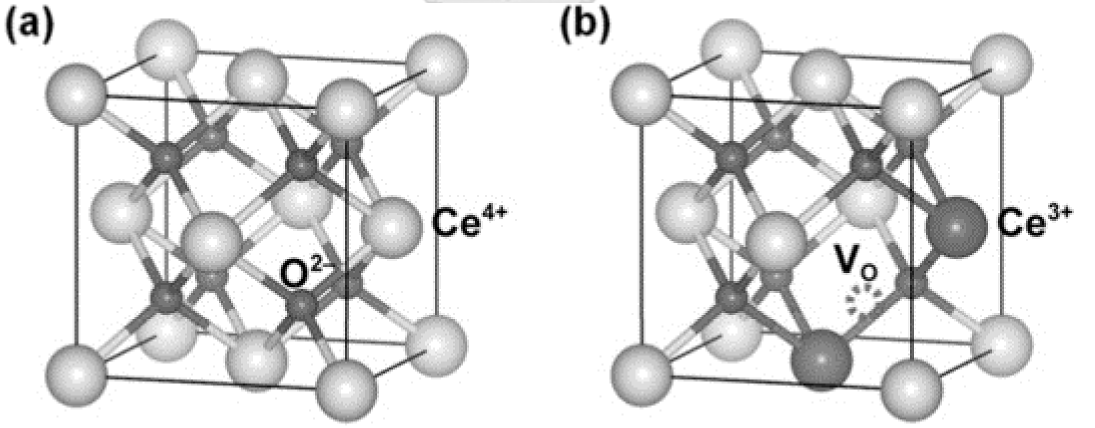
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.6 ซีเรียมออกไซด์ (cerium (IV) oxide, CeO_2)

ซีเรียมออกไซด์หรือซีเรีย (Cerium (IV) oxide, CeO_2) เป็นสารกลุ่มโลหะแลนทาไนด์ออกไซด์ (lanthanide metal oxide) ที่มีคุณสมบัติสามารถเกิดออกซิเดชัน ในตำแหน่งของสารว่องไว (active sites) และบริเวณช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) บนพื้นผิวของซีเรียประกอบด้วยอนุภาคของซีเรียมประจุบวกสาม (Ce^{3+}) และอนุภาคของซีเรียมประจุบวกสี่ (Ce^{4+}) โดยการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างซีเรียมประจุบวกสามและซีเรียมประจุบวกสี่ ส่งผลให้เอฟ-ออบิทัล (f orbitals) ของวงอิเล็กตรอน ถูกเติมเต็มเมื่อเป็นซีเรียมประจุบวกสาม และจะเกิดช่องว่างของเอฟ-ออบิทัลเมื่อเป็นซีเรียมประจุบวกสี่ นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของซีเรียเกี่ยวข้องกับการกักเก็บและปลดปล่อยออกซิเจนหรือความจุออกซิเจนในการกักเก็บ (oxygen storage capacity, osc) ด้วยความสามารถในการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างซีเรียมประจุสามบวกและซีเรียมประจุสี่บวก รวมไปถึงสมบัติการเกิดรีดอกซ์และความสามารถในการแลกเปลี่ยน

ออกซิเจน ทำให้ซีเรียเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจและถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง, ตัวตรวจจับออกซิเจน, เซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็งออกไซด์ และอื่น ๆ อีกมากมาย [16-18]

ซีเรียมออกไซด์หรือซีเรียมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite structure) ที่มีศูนย์กลางบริเวณด้านหน้า (face-centered cubic) ตามลักษณะทางโครงสร้าง ไอออนของ Ce^{4+} จะมีเลขโคออดิเนชันเท่ากับแปดซึ่งและอยู่ตรงกลางระหว่างไอออนของ O^{2-} 8 ไอออน (รูปที่ 2.12a) ในขณะที่แต่ละไอออนของ O^{2-} จะอยู่ตรงกลางระหว่างไอออน Ce^{4+} 4 ไอออน เนื่องจากพื้นผิวที่สามารถพลิกกลับได้ ทำให้เกิดคู่รีดอกซ์ระหว่าง Ce^{3+} และ Ce^{4+} ซึ่งก่อให้เกิดการปลดปล่อยออกซิเจน และเกิดช่องว่างออกซิเจนภายในโครงสร้างผลึก ในขณะเดียวกัน รูป 2.12b แสดงภาพประกอบข้อบกพร่องของโครงสร้างซีเรีย จากการก่อตัวของช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างตาข่าย การกำจัดอะตอมของออกซิเจนจะทำให้อิเล็กตรอน 2 อะตอมถูกทิ้งอยู่ในโครงสร้างของไอออนบวกของซีเรียมสองไอออน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจาก Ce^{4+} เป็น Ce^{3+} แต่อย่างไรก็ตาม การระบุตำแหน่งที่แน่นอนของอะตอมออกซิเจนที่หายไปและไอออนบวกของซีเรียมสองไอออนนั้นเป็นไปได้ยาก [19]



รูปที่ 2.11 (a) โครงสร้างผลึกเชิงอุดมคติของซีเรีย และ (b) โครงสร้างเชิงผลึกของซีเรียที่มีช่องว่างออกซิเจน 1 ตำแหน่งพร้อมกับการสร้างอนุภาค Ce^{3+} 2 ตำแหน่ง [19]

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย

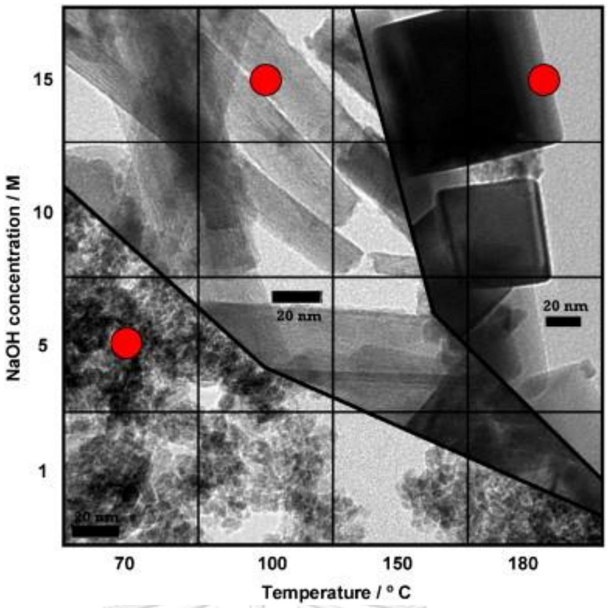
ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้

มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูง มีความจำเพาะต่อแก๊สออกซิเจน ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของทองแดงออกไซด์และตัวรองรับซีเรีย [20] นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังมีความคงทนต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำอีกด้วย [21] การเคลือบฝังทองแดงออกไซด์บนพื้นผิวของตัวรองรับซีเรีย ส่งผลให้ความจุในการกักเก็บออกซิเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมากจากการก่อตัวของผลึกผสมเนื้อเดียว (solid solutions) ที่มีประจุลบบกพร่อง (anionic-defected) อนุภาคของคิวปรัสออกไซด์ (cuprous oxide, Cu2O) มีโครงสร้างแลตทิซอย่าง่าย และมีรัศมีไอออนของไอออน Cu+ เท่ากับ 0.115 นาโนเมตร ในขณะที่ซีเรียมออกไซด์ มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ และมีรัศมีไอออนของไอออน Ce4+ เท่ากับ 0.111 นาโนเมตร ทำให้สามารถเกิดการแทนที่ (substitution) ของผลึกผสมเนื้อเดียวได้ ในระหว่างปฏิกิริยารีดักชันของผลึกผสมเนื้อเดียวนั้น อนุภาครีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์ (Cu+, Cu0) จะถูกออกซิไดซ์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันของอนุภาค Ce4+ ดังสมการที่ 2.14 โดยปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคของทองแดงออกไซด์และซีเรีย แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการทำงานสองหน้าที่ส่งเสริมกัน กล่าวคือ มีการทำงานร่วมกันระหว่างอนุภาคของทองแดงออกไซด์และซีเรียในปฏิกิริยารีดอกซ์ [22]

$$Ce^{4+} + Cu^{1+} \leftrightarrow Ce^{3+} + Cu^{2+} \quad (2.14)$$

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

L. T. Murciano และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเบสและอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลทรีทเมนต์ (hydrothermal treatment) ที่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์แบบโครงสร้างนาโน (nanostructured CeO_2) ที่เตรียมด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) จากภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รูปที่ 2.13 ของตัวอย่างที่อุณหภูมิ 70 และ 180 องศาเซลเซียส และช่วงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 - 15 โมลาร์ โดยใช้เวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลทรีทเมนต์ 10 ชั่วโมง



รูปที่ 2.12 ลักษณะสัณฐานของ CeO_2 [23]

พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส จะไม่เกิดโครงสร้างนาโนของซีเรียที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 10 โมลาร์ แต่พบอนุภาคนาโน (nanoparticles) ของซีเรียโดยมีขนาดของอนุภาคนาโนมากกว่า 5 นาโนเมตร และการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มากกว่า 10 โมลาร์ พบว่าเริ่มเกิดโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 นาโนเมตร และมีความยาวอยู่ในช่วง 20-80 นาโนเมตร พร้อมกับการเกิดขึ้นของอนุภาคนาโน การก่อตัวของโครงสร้างนาโนแบบแท่ง (nanorods) ที่มีความยาวตั้งแต่ 20 ถึง 70 นาโนเมตร เกิดขึ้นได้ที่ความเข้มข้นของสารละลายเบส 1 โมลาร์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 100 องศาเซลเซียส พร้อมกับอนุภาคขนาดเล็กที่มีขนาดน้อยกว่า 5 นาโนเมตร ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นสารละลายเบสชักนำให้ความเข้มข้นของโครงสร้างนาโนแบบแท่งเพิ่มขึ้นด้วย และที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อนุภาคซีเรียที่มีโครงสร้างนาโนแบบแท่ง สามารถเกิดการก่อตัวได้ทุกช่วงความเข้มข้นสารละลายเบส ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ พบการก่อตัวระหว่างอนุภาคนาโนและโครงสร้างนาโนแบบแท่งในขณะที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ เกิดการก่อตัวโครงสร้างซีเรียแบบลูกบาศก์นาโน (nanocubes) การเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลทรีทเมนต์ชักนำให้เกิดก่ออนุภาคที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์นาโน แม้จะมีความเข้มข้นของสารละลายต่ำกว่า 5 โมลาร์ โดยเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของอนุภาคแบบโครงสร้างแท่งนาโน จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลทรีทเมนต์

และจากผลการศึกษาอสัณฐานวิทยาพบว่าขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยความเข้มข้นของสารละลายเบสส่งผลกับขนาดของผลึกน้อยมาก

W. Shen และคณะ [24] ได้ศึกษาผลของปริมาณของทองแดงที่เติมบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยใช้ซิลิกาเป็นแม่แบบ โดยศึกษาปริมาณโลหะทองแดงที่ฝังตัวแบบเปียก (wetness impregnation method) ที่ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าไม่พบสัญญาณของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) นั่นแสดงถึงการกระจายตัวแบบเป็นเนื้อเดียวกันบนตัวรองรับซีเรีย และเมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะทองแดงถึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะปรากฏสัญญาณเฉพาะของคอปเปอร์ออกไซด์ แสดงถึงอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรวมตัวกันเมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงถึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก และจากผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนลดลงเมื่อปริมาณของทองแดงเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับซีเรีย และจากความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า อุณหภูมิที่มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่ร้อยละ 50 มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของโลหะทองแดงเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะทองแดงถึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียลดลง ทำให้พื้นที่ผิวกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วย ซึ่งเป็นผลจากอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ใหญ่ขึ้นป้องกันไม่ให้โมเลกุลของแก๊สเข้าจับกับพื้นที่ผิวกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

J.L. Ayastuy และคณะ [25] ได้ศึกษาผลการเติมตัวสนับสนุนโคบอลต์ (Co) และ โมบิลินัม (Mo) บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีการฝังตัวแบบแห้ง (incipient-wetness impregnation method) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ โดยมีปริมาณของทองแดงที่ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักและมีมีอัตราส่วนโดยอะตอมของทองแดงต่อโคบอลต์และทองแดงต่อโมบิลินัม เท่ากับ 3 จากผลการศึกษาพบว่าการเติมตัวสนับสนุนโมบิลินัมส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของซีเรีย โดยโมบิลินัมจะเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียทำให้เกิดการซินเทอริง (sintering) ของซีเรียในระหว่างการเผา แต่อย่างไรก็ตามโคบอลต์ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของซีเรีย หลังการฝังโลหะทองแดงบนตัวรองรับ พบว่าปริมาณของช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้นแต่หลังจากเกิดการแทนที่ของโคบอลต์และโมบิลินัมส่งผลให้ปริมาณช่องว่างออกซิเจนลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียมีการกระจายตัวของทองแดงดีกว่า

เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนโมบิลินัม เนื่องจากโมบิลินัมส่งผลให้โลหะทองแดงเกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น จากผลการศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของโลหะด้วยแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนโมบิลินัม มีความสามารถในการถูกรีดิวซ์ต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น นอกจากนี้อัตราส่วนแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่ใช้ต่อแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนโคบอลต์มีค่าสูงที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้สรุปได้ว่าการเติมตัวสนับสนุนโคบอลต์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่ไม่มีการเติมตัวสนับสนุน

C. Deng และคณะ [26] ได้ศึกษาการเติมแมงกานีส (manganese, Mn) ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ โดยทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียต่อแมงกานีสที่ 20:1, 10:1, 5:1, 5:2, 5:3 และ 5:4 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) จากนั้นทำการฝังทองแดงที่ร้อยละ 12 โดยน้ำหนักของตัวรองรับด้วยวิธีการฝังตัวแบบแห้ง (incipient-wetness impregnation method) จากการศึกษาค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียร่วมกับแมงกานีสพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของซีเรียต่อแมงกานีสเท่ากับ 5:2 มรค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับที่ไม่มีการเติมแมงกานีสลงไป และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียแมงกานีสที่อัตราส่วนโดยโมลซีเรียต่อแมงกานีสที่ 10:1 ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงที่สุด ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเติมแมงกานีสในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน พบว่าการเติมแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียแมงกานีสที่อัตราส่วนโดยโมลซีเรียต่อแมงกานีสที่ 10:1 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด และมีปริมาตรของรูพรุนสูงเป็นอันดับที่สองรองลงมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียแมงกานีสที่อัตราส่วนโดยโมลซีเรียต่อแมงกานีสที่ 20:1 ซึ่งการเติมแมงกานีสเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียในปริมาณที่เหมาะสมทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งช่วยในการกระจายตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ และส่งผลให้ความสามารถในการ

เกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลให้โครงสร้างมีความเป็นหนึ่งเดียวกันเพิ่มขึ้น และมีความสามารถในการถูกรีดิวซ์เพิ่มขึ้นอีกด้วย

J. Li และคณะ [27] ได้ศึกษาผลของการเติมตัวสนับสนุนแมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิล, ไทเทเนียม, โคบอลต์และโครเมียม (Mn, Fe, Ni, Ti, Co และ Cr) ที่มีต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) จากผลการศึกษาพบว่า ลำดับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ เรียงลำดับ ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีส ~ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนเหล็ก > ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนไทเทเนียม > ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนนิกเกิล > ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรีย > ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนโครเมียม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า 99% ในช่วงอุณหภูมิ 110-140 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนเหล็ก มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำได้ดีที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของอันตรกิริยาระหว่างโลหะทองแดงและซีเรีย ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของทองแดงไอออน (Cu^+) และช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุนนิกเกิลและไทเทเนียม ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า 99% ในช่วงอุณหภูมิ 120-140 องศาเซลเซียสในขณะที่การเติมตัวสนับสนุนโคบอลต์และโครเมียมจะยับยั้งความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรีย ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความสามารถในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และ XPS พบว่าการเติมตัวสนับสนุนโคบอลต์ทำให้โคบอลต์ไอออนเข้าไปแทนที่ทองแดงไอออนที่อยู่ในโครงสร้างของซีเรีย ส่งผลให้ทองแดงไอออนเกิดการแยกตัวออกจากโครงสร้างซีเรีย และจับเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวของซีเรีย นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุนโครเมียม ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างทองแดงและซีเรียอ่อนแอลง ซึ่งเป็นการลดความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของทองแดง และยังยับยั้งการเกิดทองแดงไอออน ซึ่งสอดคล้องกับผลของปฏิกิริยาที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองแดงซีเรียร่วมกับตัวสนับสนุนโครเมียมมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ต่ำที่สุด

บทที่ 3
วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

1) ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตเกรดวิจัย (Cerium nitrate 6-hydrate; Extra pure; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; MW = 434.23; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท Merck KGaA; ประเทศเยอรมัน)

2) น้ำกำจัดไอออน (de-ionized water)

3) อะลูมิเนียมไนเตรตนาโนไฮเดรตเกรดวิจัย (Aluminium nitrate 9-hydrate; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; MW = 375.13; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98; จากบริษัท KEMAUS; ประเทศนิวซีแลนด์)

4) แมงกานีสไนเตรตเตตระไฮเดรตเกรดวิจัย (Manganese nitrate 4-hydrate; $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; MW = 251.01; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5; จากบริษัท QRëC^{TM}; ประเทศนิวซีแลนด์)

5) คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตเกรดวิจัย (Copper nitrate 3-hydrate; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; MW = 241.6; ความบริสุทธิ์ 98.5; จากบริษัท บริษัท QRëC^{TM}; ประเทศนิวซีแลนด์)

6) แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง ร้อยละ 99.9996 โดยปริมาตร (Ultra-high purity helium; He; จากบริษัท Thai Japan Gas; ประเทศไทย)

7) แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen; H_2; ร้อยละ 99.999 โดยปริมาตร; จากบริษัท Thai Industrial Gas Public; ประเทศไทย)

8) แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (Carbon monoxide; CO; จากบริษัท Thai Industrial Gas Public; ประเทศไทย)

9) แก๊สออกซิเจนในฮีเลียม ร้อยละ 5 โดยปริมาตร (5 %v/v Oxygen in helium (O_2/He); จากบริษัท BOC Scientific; ประเทศไทย)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

10) แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง ร้อยละ 99.9992 โดยปริมาตร (Ultra-high purity helium; He; จากบริษัท Bangkok Industrial Gas; ประเทศไทย)

11) อากาศปราศจากน้ำ (Air zero; จากบริษัท Prax Air; ประเทศไทย)

12) โซเดียมไฮดรอกไซด์เกรดวิจัย (Sodium hydroxide; NaOH; MW = 40; ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99; จากบริษัท QRëC^{TM}; ประเทศนิวซีแลนด์)

13) ใยควอตซ์ (จากบริษัท ประเทศสหรัฐอเมริกา)

3.2 วัสดุและอุปกรณ์

1) กระดาษชั่งสาร (weighting paper, Whiteman)

2) กระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ (universal indicator) ยี่ห้อ MQuant®; จากบริษัท Merck KGaA; ประเทศเยอรมัน

3) ขวดแก้วใส่สาร (glass bottle)

4) คีมคีบ (forceps)

5) คอนเดนเซอร์ดักจับไอน้ำ (water trap condenser)

6) ช้อนตักสาร (spatula)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

7) ถังน้ำแข็ง (ice bucket)

8) ถุงพลาสติกซิปล็อค (plastic zip lock bag)

9) ท่อแก้วรูปตัวยู (u-shaped column) เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร

10) พลาสติกห่ออาหาร (plastic wrap)

11) เครื่องแก้ว ได้แก่ บีกเกอร์ (beaker), กระบอกตวง (cylinder), แท่งแก้วคน (stirring rod), กรวยแก้ว (glass funnel), หลอดหยด (dropper), ขวดปรับปริมาตร (volumetric flask), ขวดดูแลน (Schott Duran bootle)

12) เทปใยแก้วความร้อน (heating tape)

13) ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)

14) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar)

15) แผ่นเปลวอะลูมิเนียม (aluminium foil)

16) โกร่งบด (agate motar)

3.3 เครื่องมือ

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

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

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

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

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

6) เครื่องวัดอัตราการไหล (flow meter) รุ่น ADM 1000 ผลิตโดยบริษัท Agillent ประเทศหรัฐอเมริกา

7) เตาอบ (oven) ผลิตโดยบริษัท memmert ประเทศเยอรมัน

8) เตาเผา (furnace) ผลิตโดยบริษัท CARBOLITE ประเทศอังกฤษ

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย

ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) มีวิธีการดังนี้ และแสดงดังรูปที่ 3.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1) เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ ปริมาตร 200 มิลลิลิตร

2) ชั่งซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) หนัก 3.0 กรัม ใส่ลงในขวดแก้วดูแรน (schott duran) จากนั้นเทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ในข้อ 1) ปิดฝาขวดแก้วดูแรนให้เรียบร้อย แล้วนำไปกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็กร่วมกับเครื่องกวนสารเคมีที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

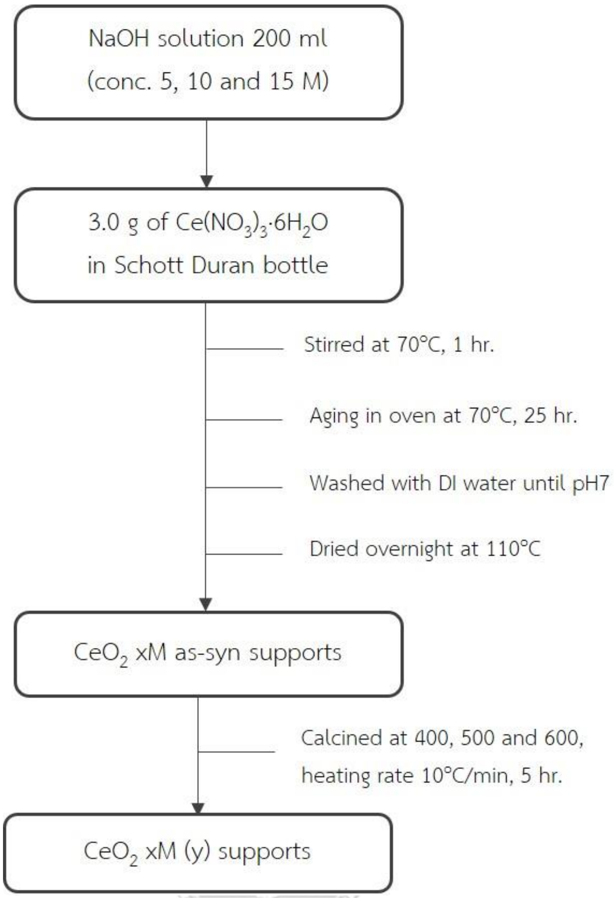
3) นำขวดแก้วดูแรนที่เตรียมได้ในข้อ 2) เข้าตู้อบเพื่อทำการเอจจิ้ง (aging) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 25 ชั่วโมง

4) นำขวดแก้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องและล้างตะกอนสีขาวที่เตรียมได้ด้วยน้ำกำจัดไอออนจนค่า pH เป็นกลาง

5) อบแห้งตะกอนด้วยเครื่องอบที่ความดัน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตะกอนที่เตรียมได้จะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ให้ชื่อเป็น CeO_2 5M, CeO_2 10M และ CeO_2 15M ตามลำดับ

6) นำสารที่เตรียมได้จากข้อที่ 5) เผาภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) และให้ชื่อตัวรองรับดังตารางที่ 3.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 3. 1 ชื่อชนิดตัวรองรับจากการสังเคราะห์ตัวรองรับด้วยพารามิเตอร์ต่าง ๆ

พารามิเตอร์		**ชื่อชนิดตัวรองรับ**
ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	**อุณหภูมิในการเผา**	
5 โมลาร์	400°C	CeO_2 5M (400)
10 โมลาร์	400°C	CeO_2 10M (400)
15 โมลาร์	400°C	CeO_2 15M (400)
15 โมลาร์	500°C	CeO_2 15M (500)
15 โมลาร์	600°C	CeO_2 15M (600)

3.4.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดได้ถูกกำหนดเป็นร้อยละโดยน้ำหนักทองแดงออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (copper/catalysts) ได้แก่ 10, 20 และ 30 ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) มีวิธีการดังนี้ และแสดงดังรูปที่ 3.2

1) ชั่งคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$) เพื่อให้ได้น้ำหนักทองแดงออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 3.2 แล้วละลายในน้ำกำจัดไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องจนได้สารละลายใสสีฟ้าเข้ม

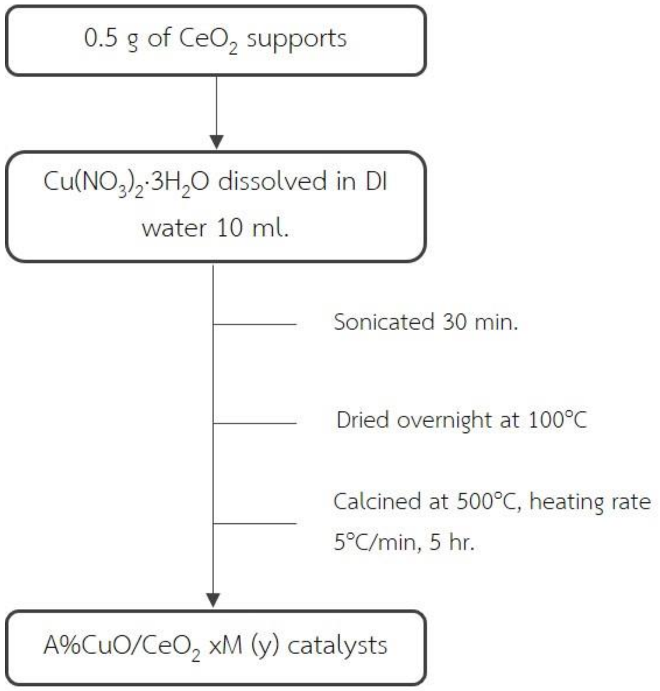
2) ชั่งตัวรองรับน้ำหนัก 0.5 กรัมโดยใช้ในปริมาณที่เท่ากัน แล้วเทลงในสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1)

3) นำไปเข้าเครื่องคลื่นเสียงความถี่สูงเพื่อให้โลหะเกิดการกระจายตัวทั่วพื้นผิวของตัวรองรับเป็นเวลา 30 นาที

4) นำไปประเหยให้แห้งในเตาอบที่อุณภูมิ 100 องศาเซลเซียสที่สภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง

5) บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปเผาภายใต้สภาวะความดัน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียดังแสดงในตารางที่ 3.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีการเคลือบแบบฝังเปียก

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย

ทองแดง/ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ)	**น้ำหนัก $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (g)**	**ชนิดตัวรองรับ**	**ชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา**
10	0.169	CeO_2 5M (400)	10%CuO/CeO_2 5M (400)
10	0.169	CeO_2 10M (400)	10%CuO/CeO_2 10M (400)
10	0.169	CeO_2 15M (400)	10%CuO/CeO_2 15M (400)
10	0.169	CeO_2 15M (500)	10%CuO/CeO_2 15M (500)
10	0.169	CeO_2 15M (600)	10%CuO/CeO_2 15M (600)
20	0.379	CeO_2 15M (400)	20%CuO/CeO_2 15M (400)
30	0.650	CeO_2 15M (400)	30%CuO/CeO_2 15M (400)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.4.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับซีเรีย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดได้กำหนดเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนักทองแดงออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (copper oxide/catalysts) และเตรียมตัวสนับสนุน 2 ชนิดได้แก่ แมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกันตัวสนับสนุนสองชนิด ซึ่งเตรียมผ่านวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) มีวิธีการเตรียมดังนี้ และแสดงดังรูปที่ 3.3

1) ชั่งคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$), แมงกานีสไนเตรตเตตระไฮเดรต($Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) และ อะลูมิเนียมไนเตรตนาโนไฮเดรต ($Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) เพื่อให้ได้น้ำหนักดังแสดงในตารางที่ 3.3 แล้วละลายในน้ำกำจัดไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องจนได้สารละลายใสสีฟ้าเข้ม

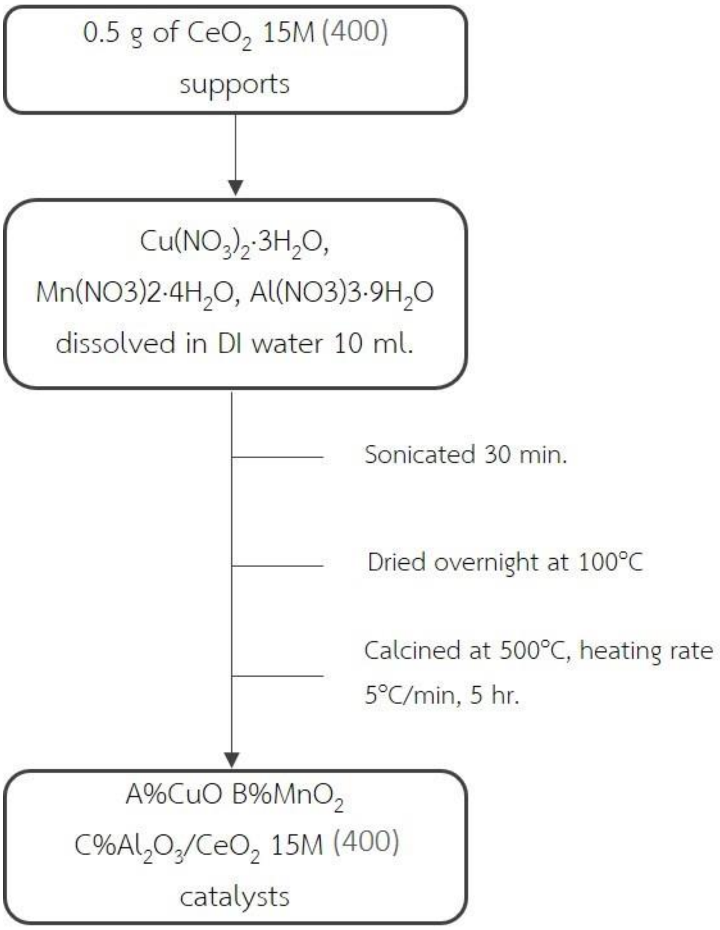
2) ชั่งตัวรองรับซีเรียที่เตรียมในสารละลายละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส น้ำหนัก 0.5 กรัมโดยใช้ในปริมาณที่เท่ากัน แล้วเทลงในสารละลายที่เตรียมได้ในข้อที่ 1)

3) นำไปเข้าเครื่องคลื่นเสียงความถี่สูงเพื่อให้โลหะเกิดการกระจายตัวทั่วพื้นผิวของตัวรองรับเป็นเวลา 30 นาที

4) นำไปประเหยแห้งในเตาอบอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

5) บดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปเผาภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับซีเรียดังแสดงในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนบนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

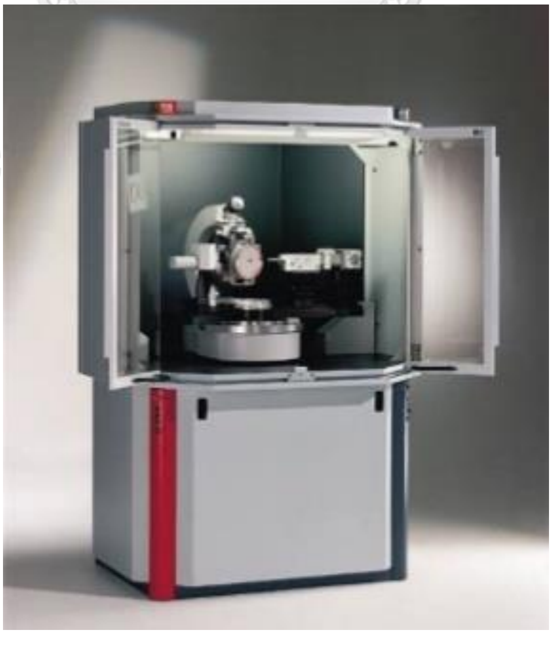
ตารางที่ 3.3 สัดส่วนการใช้สารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 15 โมลาร์ เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ชื่อชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักสาร (กรัม)		
	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
20%CuO 1%MnO_2/CeO_2 15M (400)	0.384	0.02	-
20%CuO 1%Al_2O_3/CeO_2 15M (400)	0.384	-	0.023
20%CuO 0.5%MnO_2 0.5%Al_2O_3 /CeO2 15M (400)	0.384	0.01	0.01

3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นหนึ่งในเทคนิคที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างทางกายภาพของสารที่เป็นผลึกและอสัณฐานโดยอาศัยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์ (x-ray scattering) โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ประเทศสหรัฐอเมริกา แสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งกำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ให้มีความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด Cu Kα (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการแสกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมของการเลี้ยวเบน (2Theta) ในช่วง 5 ถึง 80 องศา การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์จะอบตัวอย่างให้แห้งสนิท และต้องเป็นผงละเอียดแล้วบรรจุลงในช่องใส่สารตัวอย่าง (sample holder) จากนั้นปาดผิวหน้าของสารตัวอย่างให้เรียบด้วยกระจกสไลด์ กดลงบนถาดใส่ตัวอย่างแล้วนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง แล้วเปรียบเทียบข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตราฐานของสารประกอบจาก The Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDs data) ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์หาเฟส นอกจากนี้สามารถนำผลวิเคราะห์ที่ได้มาคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างได้ เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) เป็นต้น



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ประเทศสหรัฐอเมริกา [28]

3.5.2 เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen physisorption)

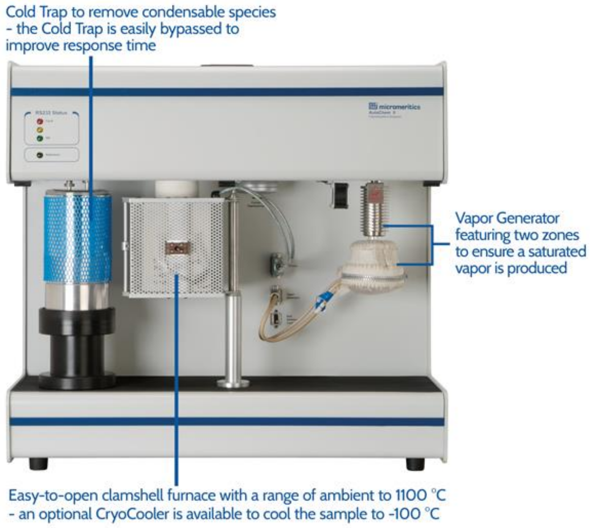
พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน โดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน (surface area and porosity analyzer) ยี่ห้อ Micromeritric รุ่น ASAP 2020 ประเทศสหรัฐอเมริกาแสดงในรูปที่ 3.5 โดยเริ่มจากชั่งตัวอย่างประมาณ 0.06 กรัมบรรจุในหลอดตัวอย่าง ขั้นตอนแรกจะเพิ่มความร้อนไปที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะสุญญากาศ เป็นเวลา 60 นาทีด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส เมื่อแก๊สไนโตรเจนที่ป้อนเข้าไปและแก๊สที่เหลืออยู่ในพื้นที่ว่างเข้าสู่สมดุลจะเกิดผลต่างของแก๊สไนโตรเจน โดยหากตั้งสมมติฐานว่าการดูดซับของแก๊สเกิดขึ้นทั่วพื้นผิว ผลต่างดังกล่าวจะเป็นปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว การรายงานผลจากเทคนิคการวิเคราะห์นี้แสดงในรูปแบบไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายซับ (adsorption and desorption isotherm) ซึ่งพลอตระหว่างความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) ตั้งแต่ 7.17×10^{-3} ถึง 0.984 เทียบกับปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะคำนวณจากสมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยคำนวณผ่านสมการ Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution)

รูปที่ 3.5 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน ยี่ห้อ Micromeritric ASAP 2020 [29]

3.5.3 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบรีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR)

การศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบรีดักชัน จะใช้แก๊สไฮโดรเจนรีดิวซ์โลหะออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด แล้วศึกษาความสามารถการถูกรีดิวซ์เมื่อปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ สามารถใช้เพื่อบ่งบอกเฟสของโลหะตัวว่องไวที่กระทำกับตัวรองรับได้ ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องดูดซับทางเคมี (chemisorption analyzer) ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น Auto-Chem II 2920 ประเทศสหรัฐอเมริกาแสดงในรูปที่ 3.6 วัดสัญญาณด้วยดีเทคเตอร์ชนิดการนำความร้อน (thermal conductivity detector, TCD) การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างต้องเป็นผงละเอียด ชั่งตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.06 กรัม บรรจุลงในหลอดควอตซ์รูปตัวยู (u-shaped quart tube) ที่รองด้วยใยควอตซ์ จากนั้นจึงประกอบหลอดเข้าไปในเตาเผาให้ความร้อนประเภทฝาหอย (clamshell furnace) ก่อนวิเคราะห์จะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่างด้วยการให้ความร้อน (pretreatment) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิเมตรต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงเหลือ 50 องศาเซลเซียส หลักจากนั้นทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนในอาร์กอน (10% H_2 in Ar) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนดและระบบคงที่จึงเริ่มทำการวิเคราะห์ตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียส เพิ่มอุณหภูมิให้แก่ตัวอย่างไปจนถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และถูกพาเข้าสู่ดีเทคเตอร์ด้วยแก๊สอาร์กอน ค่าสัญญาณการนำความร้อน (TCD signal) จะถูกพลอตเทียบกับอุณหภูมิทำให้สามารถรายงานผลเป็นรูปแบบการรีดักชันเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (TPR profile)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 3.6 เครื่องดูดซับทางเคมี ยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II 2920 [30]

3.5.4 เทคนิคภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการศึกษาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน โดยในงานวิจัยนี้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน ยี่ห้อ HITACHI รุ่น SU-8010 ประเทศญี่ปุ่น แสดงในรูปที่ 3.7 โดยเริ่มจากนำตัวอย่างปริมาณเล็กน้อยติดลงบนเทปคาร์บอน จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทองคำขาวที่ความดันสุญญากาศ เป็นเวลา 30 วินาที แล้วจึงนำเข้าเครื่องเพื่อเริ่มทำการถ่ายภาพ

CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน ยี่ห้อ HITACHI SU-8010 [31]

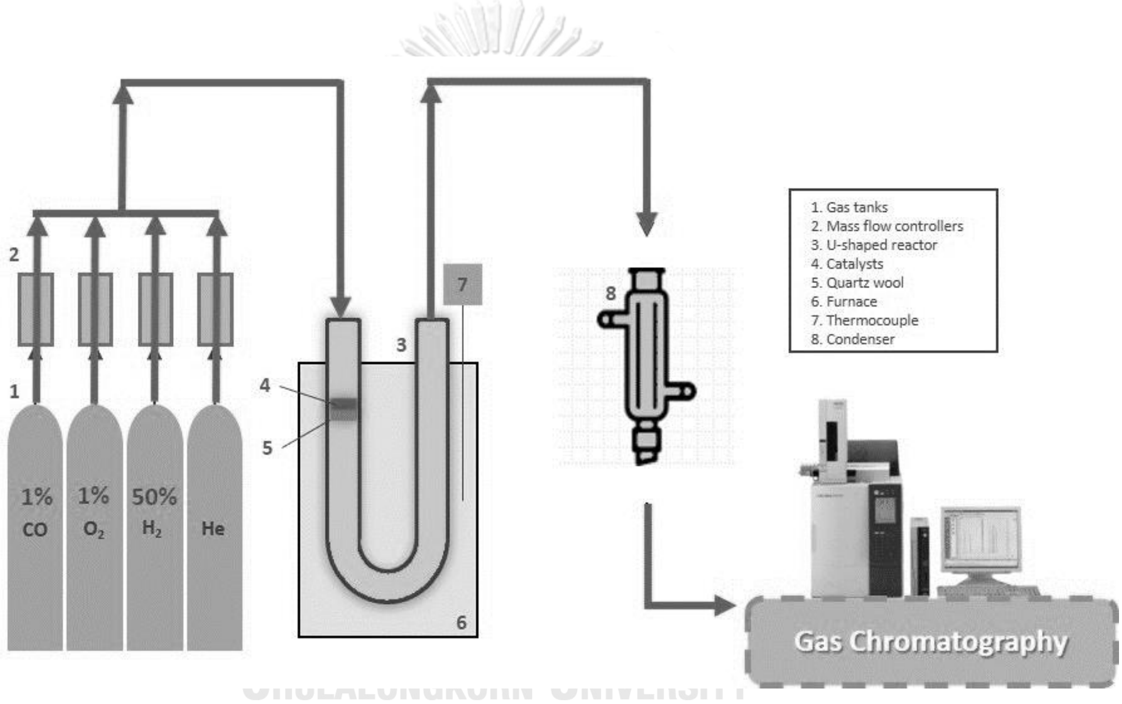
3.6 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (Catalytic activities tests)

การศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย แสดงในรูปที่ 3.8 เริ่มจากชั่งตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.1 กรัม บรรจุลงในหลอดแก้วรูปตัวยู (u-shaped tube) ที่รองด้วยใยควอตซ์ประมาณ 0.5 เซนติเมตร จากนั้นประกอบเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) เริ่มทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สฮีเลียม (He) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจากครบกำหนดปล่อยให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสก่อนจะเริ่มป้อนแก๊สตั้งต้นโดยมีความเข้มข้นของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1% แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO), 1% แก๊สออกซิเจน (O_2), 50% แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ในแก๊สฮีเลียม (He) จากนั้นศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 และ 200 องศาเซลเซียส โดยแก๊สที่ออกจากระบบจะผ่านคอนเดนเซอร์เย็นเพื่อดักจับไอน้ำที่อาจเกิดขึ้นก่อนจะป้อนเข้าเครื่องออนไลน์แก๊สโครมาโตกราฟี (online gas chromatography) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 AT ผลิตโดยบริษัท Bara Scientific ประเทศญี่ปุ่นแสดงในรูปที่ 3.8 โดยใช้คอลัมน์ชนิด ShinCarbonST แล้วจับสัญญาณด้วยดีเทคเตอร์ชนิดการนำความร้อนแล้วแสดงผลในรูปแบบการพลอตระหว่างค่าการนำสัญญาณความร้อนเทียบกับเวลารีเทชัน (retention time) จากนั้นจึงคำนวณสัญญาณจากพื้นที่ใต้กราฟแล้ว

รายงานเป็นค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) และค่าการเลือกสรรแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (O_2 selectivity) ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 และ 3.2 โดยในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาไม่พบการเกิดมีเทน

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{(CO_{in} - CO_{out})}{CO_{in}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$O_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{(CO_{in} - CO_{out})}{2(O_{2,in} - O_{2,out})} \times 100 \quad (3.2)$$



รูปที่ 3.8 แผนภาพจำลองวิธีการทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 AT [32]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 4
การศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับซีเรีย

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

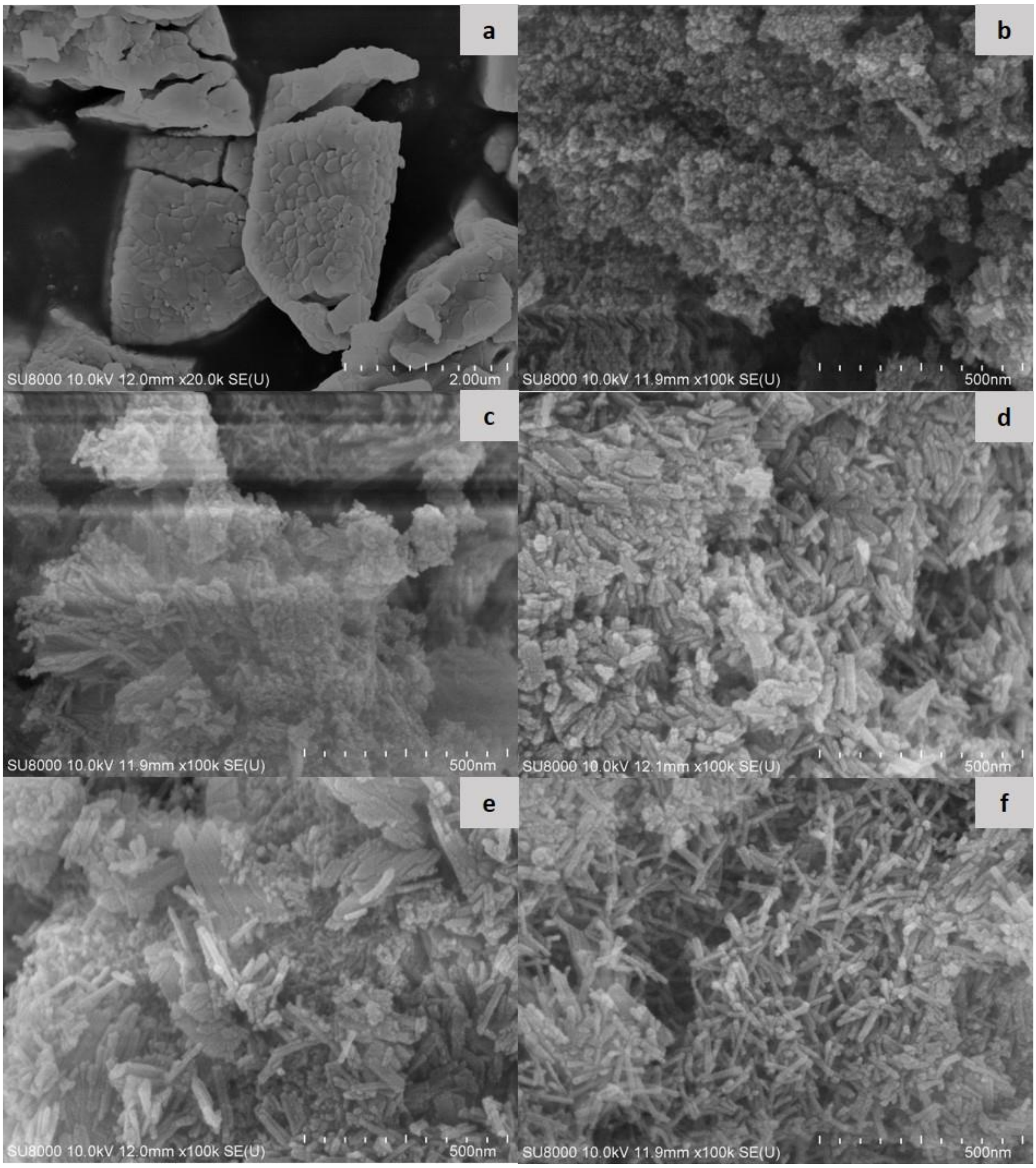
4.1.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน

ความแตกต่างทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า แสดงในรูปที่ 4.1a และ 4.1d ซึ่งจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชันจะปรากฏให้เห็นว่าพื้นผิวของตัวรองรับซีเรียเชิงการค้ามีลักษณะผิวราบเรียบและมีผลึกขนาดใหญ่ ในขณะที่รูปทรงของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีรูปร่างคล้ายแท่ง (rod-like shape) และมีผิวที่ขรุขระกว่า ความแตกต่างดังกล่าวจะส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงพื้นผิว การกระจายตัว และความสามารถในการรีดิวซ์ของอนุภาคทองแดงบนตัวรองรับซีเรีย ดังจะได้อภิปรายต่อไปในผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความสามารถในการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ

รูปที่ 4.1b-4.1d แสดงลักษณะสัณฐานของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันที่ 5, 10 และ 15 โมลาร์ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า จะเห็นได้ว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ (รูปที่ 4.1b) จะมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโน (nanoparticles) เกาะรวมกันเป็นกลุ่ม และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 50 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 10 โมลาร์ (รูปที่ 4.1c) พบการเปลี่ยนแปลงบนผิวของตัวรองรับซีเรีย คือ จะประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนอยู่ร่วมกับอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายแท่ง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้สังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียเป็น 15 โมลาร์ (รูปที่ 4.1d) จะเห็นได้ว่าอนุภาคของตัวรองรับซีเรียจะมีลักษณะเป็นแท่ง (nanorods) เพียงชนิดเดียว โดยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งที่ 30 นาโนเมตร และยาว 80-150 นาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นสืบเนื่องมาจากเมื่อซีเรียมอยู่ในภาวะเบสจะก่อผลึกผ่านนิวคลีไอของซีเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ce(OH)_3$) โดยอนุภาคของซีเรียมไอออน (Ce^{3+}) จะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 โมลาร์จะ

มีการเติบโตของผลึกทั้งบนด้าน {111} และ {100} ทำให้มีตัวรองรับซีเรียมีอนุภาคแบบนาโน (nanoparticles) และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้แรงศักย์ทางเคมี (chemical potential force) เพิ่มขึ้น และส่งผลต่อทิศทางการเติบโตของผลึก คือ ทำให้เกิดการเติบโตของผลึกตามแนวแกนไม่เท่ากัน (anisotropic growth) เป็นเหตุให้ผลึกมีการโตไปทางด้าน {110} ซึ่งเป็นการโตของผลึกในด้านยาว และด้าน {100} ซึ่งเป็นการโตของผลึกในด้านรัศมี ส่งผลให้มีตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์มีลักษณะเป็นแท่งเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น [33]

รูปที่ 4.1d-4.1f แสดงผลของอุณหภูมิการเผาตัวรองรับซีเรียต่อการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า จากรูปจะพบว่า เมื่อตัวรองรับซีเรียที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันทั้ง 3 อุณหภูมิ คือ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับ จะยังคงมีลักษณะรูปทรงของอนุภาคเป็นแท่งเช่นเดิม แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงขนาดของแท่งที่มีลักษณะเรียวยาวขึ้น คือ มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งลดลงและมีความยาวเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจาก 400 องศาเซลเซียส เป็น 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.1e) อนุภาคซีเรียจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงจาก 30 นาโนเมตร เป็น 25 นาโนเมตร และความยาวเพิ่มขึ้นจาก 80-150 นาโนเมตร เป็น 125-200 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาไปจนถึง 600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.1f) อนุภาคซีเรียจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งที่ 15 นาโนเมตร และยาว 150-225 นาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นสืบเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาตัวรองรับซีเรียจะไปเร่งให้เกิดการออกซิไดซ์ของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของตัวรองรับและเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซีเรียทำให้แท่งของซีเรียมีเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง ในขณะเดียวกันการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาตัวรองรับซีเรียยังส่งผลต่อการควบแน่นของกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์ซึ่งทำให้ผลึกของซีเรียมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 6.5 นาโนเมตรเป็น 7.1 นาโนเมตร [34] นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์

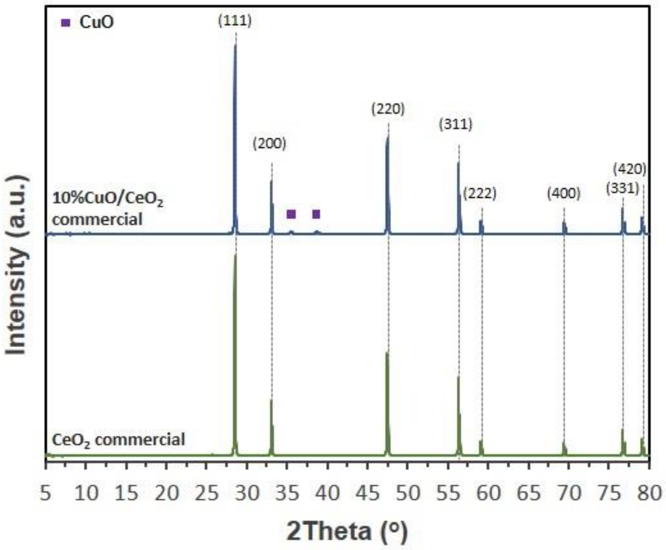


รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อีมิสชัน (a) ตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น (b) 5 โมลาร์, (c) 10 โมลาร์ และ (d) 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (e) 500 องศาเซลเซียส และ (f) 600 องศาเซลเซียส

4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

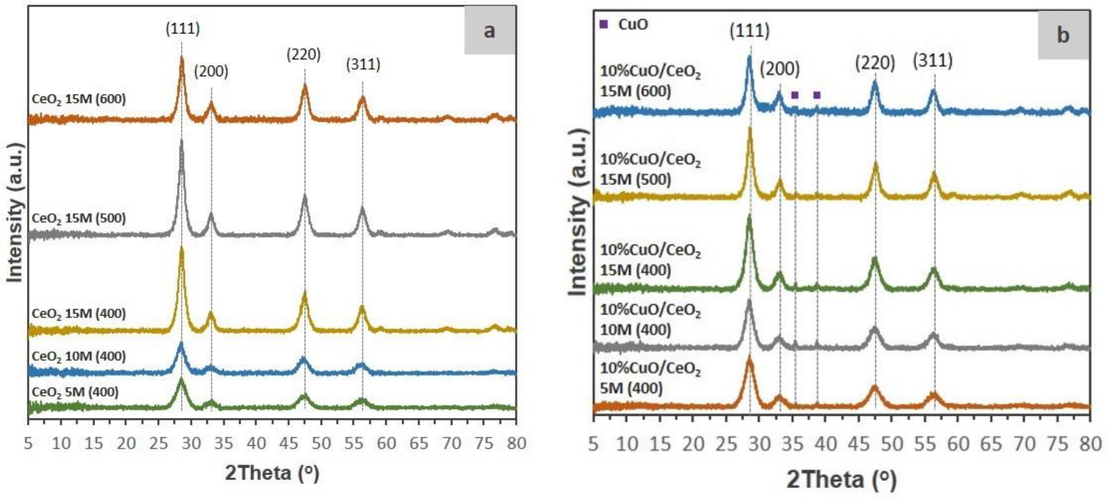
โครงสร้างผลึกของตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าที่ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าปรากฏสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับสัญญาณซีเรียมออกไซด์ (cerium (IV) oxide, CeO_2) ที่มีผลึกแบบลูกบาศก์กลางหน้า (face-centered cubic, fluorite) ซึ่งสามารถยืนยันได้จากความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) กับความเข้มสัมพันธ์ (Intensity) ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของสารประกอบเลขที่ (JCPDs card number) 34-0394 และเมื่อทำการเคลือบฝังอนุภาคทองแดงบนตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า จะปรากฎสัญญาณของทองแดงออกไซด์ (CuO) ที่มีความเข้มของสัญญาณต่ำที่ 2θ = 35.6° และ 38.7° (JCPDs card number: 48-1548) แสดงว่าทองแดงออกไซด์ซึ่งมีปริมาณต่ำสามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า [35]

รูปที่ 4.3a แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันที่ 5, 10 และ 15 โมลาร์ ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จากรูปปรากฏสัญญาณของซีเรียมออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียทุกชนิดที่ 2θ เท่ากับ 28.5°, 33.08°, 47.78° และ 56.34° ซึ่งสามารถระบุให้เป็นการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกชนิด (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ โดยเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความเข้มของสัญญาณซีเรียมออกไซด์สูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีเรีย กล่าวคือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ส่งผลให้ความเป็นผลึกมากขึ้นและทำให้ผลึกของซีเรียมีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้ง 3 ความเข้มข้นคำนวณจากพีคลักษณะเฉพาะ (characteristic peak) บนระนาบ (111) ด้วยสมการ Scherrer พบว่าผลึกของซีเรียมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 4.53 นาโนเมตร เมื่อสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ เป็น 4.98 นาโนเมตร เมื่อสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ และ 6.54 นาโนเมตร เมื่อสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยา (รูปที่ 4.1) และเมื่อทำการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ลงบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้ง 3 ความเข้มข้น (รูปที่ 4.3b) ปรากฏว่าความเข้มสัญญาณของทองแดงออกไซด์ต่ำบนทุกตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงถึงอนุภาคทองแดงมีการกระจายตัวที่ดีบนผิวของตัวรองรับซีเรีย



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า

นอกจากนี้รูปที่ 4.3 ยังแสดงผลของอุณหภูมิการเผาต่อโครงสร้างผลึกของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากรูปจะพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 400 องศาเซลเซียสไปจนถึง 500 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับจะส่งผลให้ความเป็นผลึกของตัวรองรับซีเรียสูงขึ้น และมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น โดยมีขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 6.54 นาโนเมตร เป็น 7.07 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 400 องศาเซลเซียสไปจนถึง 500 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 500 องศาเซลเซียสไปจนถึง 600 องศาเซลเซียส จะพบว่าขนาดผลึกจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยจะมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 7.07 นาโนเมตร เป็น 7.10 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยา (รูปที่ 4.1) และเมื่อเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ลงบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ผ่านการเผาทั้ง 3 อุณหภูมิ (รูปที่ 4.3b) ปรากฏสัญญาณทองแดงออกไซด์ความเข้มต่ำทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงว่าอนุภาคทองแดงมีปริมาณเล็กน้อยและกระจายตัวที่ดีบนผิวของตัวรองรับซีเรีย



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของ (a) ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรีย

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์คำนวณจากพีคลักษณะเฉพาะ (characteristic peak) บนระนาบ (111)

Sample	Crystallite size (nm)
CeO_2 commercial	65.79
CeO_2 5M (400)	4.53
CeO_2 10M (400)	4.98
CeO_2 15M (400)	6.54
CeO_2 15M (500)	7.07
CeO_2 15M (600)	7.10

4.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน

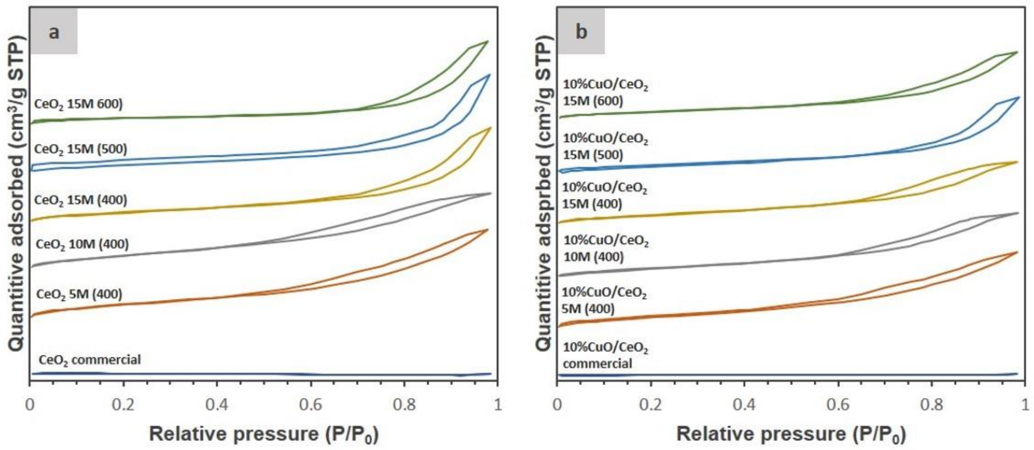
การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น แสดงในรูปที่ 4.4a เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มของตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า พบว่ามีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนได้น้อยมาก ส่งผลให้ไอโซเทิร์มที่พบมีลักษณะราบเรียบ แสดงถึงตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าเป็นรูปทรงที่มีความเป็นรูพรุนต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยา (รูปที่ 4.1) อีกทั้งเมื่อเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า พบว่ารูปแบบของไอโซเทิร์มไม่มีการเปลี่ยนแปลง (รูปที่ 4.4b) แต่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 2.5 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 4.8 ตารางเมตรต่อกรัม, 0.002 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เป็น 0.004 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 3.1 อังสตรอม เป็น 33.2 อังสตรอม ตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของทองแดงออกไซด์จากการเคลือบฝังจนเกิดเป็นรูพรุนใหม่ขึ้น

รูปที่ 4.4a ยังแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกันที่ 5, 10 และ 15 โมลาร์ ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยพบว่าตัวรองรับทั้ง 3 ชนิดมีรูปแบบไอโซเทิร์มแบบที่ IV ซึ่งบ่งบอกถึงการมีรูพรุนแบบเมโซ (mesopores) และมี hysteresis loop แบบ H2(b) [36] ไอโซเทิร์มการดูดซับเช่นนี้สามารถใช้ระบุลักษณะรูพรุนของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ว่ามีลักษณะรูพรุนแบบปากแคบ ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนที่ 142.9 ตารางเมตรต่อกรัม, 0.252 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 68.9 อังสตรอม ตามลำดับ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียจาก 5 โมลาร์เป็น 10 โมลาร์ พบว่าจะมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงเดิม แต่มีปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.2 การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นระหว่างกลุ่มอนุภาคและช่องว่างระหว่างอนุภาคที่ลดลงในระหว่างการเติบโตของผลึก ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของพื้นผิวจำเพาะอาจเป็นผลมาจากลักษณะสัณฐานของตัวรองรับซีเรียที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนและอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่ง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียจาก 10 โมลาร์เป็น 15 โมลาร์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับลดลงจาก 144.5 ตารางเมตรต่อกรัมเป็น 104.0 ตารางเมตรต่อกรัม การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นผล

มาจากลักษณะสัณฐานของตัวรองรับที่เปลี่ยนแปลงไป ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.218 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัมเป็น 0.257 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม และ 60.3 อังสตรอม เป็น 98.8 อังสตรอม ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของกลุ่มอนุภาคจากอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเป็นอนุภาคลักษณะเป็นแท่ง ซึ่งส่งผลให้มีช่องว่างระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้น และเมื่อทำการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้ง 3 ความเข้มข้น (รูปที่ 4.4b) พบว่ายังคงมีรูปแบบไอโซเทิร์มแบบที่ IV บ่งบอกถึงการมีรูพรุนแบบเมโซ (mesopores) และมี hysteresis loop แบบ H2(b) เช่นเดิมทำให้ระบุได้ว่าวัสดุนี้ประกอบไปด้วยกลไกการดูดซับของรูพรุนที่มีลักษณะปากแคบ โดยหลังการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนลดลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับ ซึ่งเป็นผลจากทองแดงออกไซด์เกิดการกระจายตัวทั่วพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและพอกพูนบริเวณปากรูพรุนของตัวรองรับทำให้ขนาดรูพรุนลดลง

นอกจากนี้รูปที่ 4.4a ยังแสดงผลของอุณหภูมิการเผาตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 15 โมลาร์ เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มของตัวรองรับซีเรียที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, 500 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าตัวรองรับซีเรียทั้ง 3 ชนิดมีรูปแบบไอโซเทิร์มแบบที่ IV บ่งบอกถึงการมีรูพรุนแบบเมโซ (mesopores) และมี hysteresis loop แบบ H2(b) ที่ระบุว่าวัสดุนี้ประกอบไปด้วยกลไกการดูดซับของรูพรุนที่มีลักษณะปากแคบ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 400 องศาเซลเซียสไปจนถึง 500 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับซีเรียมีค่าลดลงจาก 144.5 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 90.1 ตารางเมตรต่อกรัม และ 82.4 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ การลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคซีเรีย สอดคล้องกับลักษณะสัณฐานของตัวรองรับ (รูปที่ 4.1) กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิเผาเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้รูปทรงของแท่งซีเรียมีลักษณะเรียวยาว เกาะกลุ่มกันแน่นขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับลดลง ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.257 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เป็น 0.265 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมและ 98.8 อังสตรอม เป็น 117.6 อังสตรอม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 400 องศาเซลเซียส ไปจนถึง 500 องศาเซลเซียส อาจเป็นผลมาจากช่องว่างระหว่างอนุภาคซีเรียเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจนถึง 600 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีค่าลดลงจาก 0.265 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เป็น 0.208 ลูกบาศก์

เซนติเมตรต่อกรัม และ 98.8 อังสตรอม เป็น 117.6 อังสตรอม ตามลำดับ การลดลงของปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเป็นผลมาจากความหนาแน่นและช่องว่างระหว่างอนุภาค และเมื่อเคลือบฝังทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันทั้ง 3 อุณหภูมิ (รูปที่ 4.4b) ปรากฏรูปแบบไอโซเทิร์มแบบที่ IV ซึ่งบ่งบอกถึงรูพรุนระดับเมโซ (mesopores) และมี hysteresis loop แบบ H2(b) ที่ระบุว่าวัสดุนี้ประกอบไปด้วยกลไกการดูดซับของรูพรุนที่มีลักษณะปากแคบ หลังการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันทั้ง 3 อุณหภูมิ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 400 องศาเซลเซียสไปจนถึง 500 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งเป็นผลมาจากทองแดงออกไซด์เกิดการกระจายตัวทั่วพื้นผิวของตัวรองรับ นอกจากนี้ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและ 500 องศาเซลเซียสมีค่าลดลงหลังเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ ซึ่งเป็นผลจากทองแดงออกไซด์พอกพูนบริเวณปากของรูพรุน ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าเพิ่มขึ้นหลังการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ อาจเป็นผลมาจากอนุภาคทองแดงออกไซด์เข้าไปในรูพรุนขนาดเล็กส่งผลให้มีปริมาตรของรูพรุนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพันธ์ของ (a) ตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า, ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นที่ 5, 10 และ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นที่ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรีย

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (Å)
CeO_2 commercial	2.5	1.98×10^{-4}	3.1
CeO_2 5M (400)	142.9	0.252	68.9
CeO_2 10M (400)	144.5	0.218	60.3
CeO_2 15M (400)	104.0	0.257	98.8
CeO_2 15M (500)	90.1	0.265	117.6
CeO_2 15M (600)	82.4	0.208	101.1
10%CuO/CeO_2 commercial	4.8	4.013×10^{-3}	33.2
10%CuO/CeO_2 5M (400)	136.8	0.248	72.4
10%CuO/CeO_2 10M (400)	110.0	0.206	75.0
10%CuO/CeO_2 15M (400)	109.5	0.201	73.3
10%CuO/CeO_2 15M (500)	84.6	0.234	110.8
10%CuO/CeO_2 15M (600)	70.5	0.223	125.8

4.1.4 การวิเคราะห์ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน

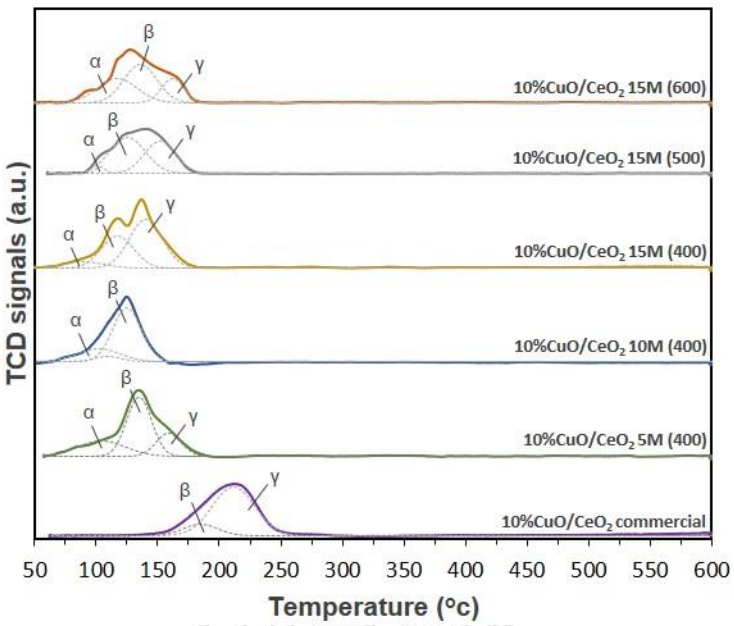
การศึกษาความสามารถการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันแสดงในรูปที่ 4.5 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียทางการค้า จะปรากฎพีคทั้งหมด 2 ตำแหน่ง โดยพีคที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส สามารถพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์ขนาดกลางที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับซีเรีย (β) และตำแหน่งพีคที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์ขนาดใหญ่ที่จับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวของตัวรองรับ (γ) โดยจะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียจะปรากฎสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของก้อนทองแดงออกไซด์ขนาดใหญ่เป็นหลัก ซึ่งอาจเป็นผลมาจากพื้นผิวของตัวรองรับซีเรียทางการค้ามีพื้นผิวราบเรียบไม่มีรูพรุน (รูปที่ 4.1a) ทำให้ทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังเกิดการกระจายตัวไม่ดีและรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ความสามารถการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ จะปรากฏสัญญาณการถูกรีดิวซ์ออกเป็น 3 ตำแหน่งหลัก ได้แก่ ตำแหน่งแรกที่อุณหภูมิ 104 องศาเซลเซียส ถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์ที่มีการกระจายตัวดีและทำอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับพื้นผิวของตัวรองรับ (α) ตำแหน่งที่สองที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส ถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์ขนาดกลางและทำอันตรกิริยาอย่างแข็งแรงกับพื้นผิวของตัวรองรับ (β) และตำแหน่งที่สามที่อุณหภูมิ 159 องศาเซลเซียส ถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของก้อนทองแดงออกไซด์ขนาดใหญ่บนพื้นผิวของตัวรองรับ (γ) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียจาก 5 โมลาร์ เป็น 10 โมลาร์ ตำแหน่งของพีคแอลฟาและเบต้าจะเปลี่ยนแปลงไปทางด้านที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 102 และ 125 องศาเซลเซียส สำหรับพีคแอลฟาและเบต้าตามลำดับ และไม่ปรากฏสัญญาณของพีคแกมมา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานของตัวรองรับซีเรีย (รูปที่ 4.1) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 15 โมลาร์ ตำแหน่งพีคทั้ง 3 พีคจะเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิต่ำลง ที่อุณหภูมิ 89, 117 และ 140 องศาเซลเซียส สำหรับพีคแอลฟา เบต้า และแกมมา ตามลำดับ โดยการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิไปทางด้านต่ำลง อาจเป็นผลมาจากลักษณะสัณฐานที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวรองรับ ทำให้ทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังบนพื้นที่ผิวของตัวรองรับมีการกระจายตัวดีขึ้นเมื่อลักษณะสัณฐานของตัวรองรับมีความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจาก 400 เป็น 500 และ600 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าตำแหน่งของพีคที่สามชนิดจะมีการเลื่อนไปทางด้านอุณหภูมิสูงขึ้น โดยพีคแอลฟาจะมีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงเป็น 103 องศาเซลเซียส และ 116 องศาเซลเซียส พีคเบต้าจะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 125 และ 135 องศาเซลเซียส และพีคแกมมามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็น 151 และ 161 องศาเซลเซียส สำหรับตัวรองรับซีเรียที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยตำแหน่งพีคที่เลื่อนไปยังด้านที่อุณหภูมิสูงขึ้น เป็นผลมาจากลักษณะสัณฐานและพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่เปลี่ยนแปลงไป โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาทำให้รูปร่างของผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวของตัวรองรับมีค่าลดลง ส่งผลให้ทองแดงออกไซด์มีพื้นที่ในการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับลดลงและเกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนเพิ่มขึ้น [37-39]



รูปที่ 4.5 ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

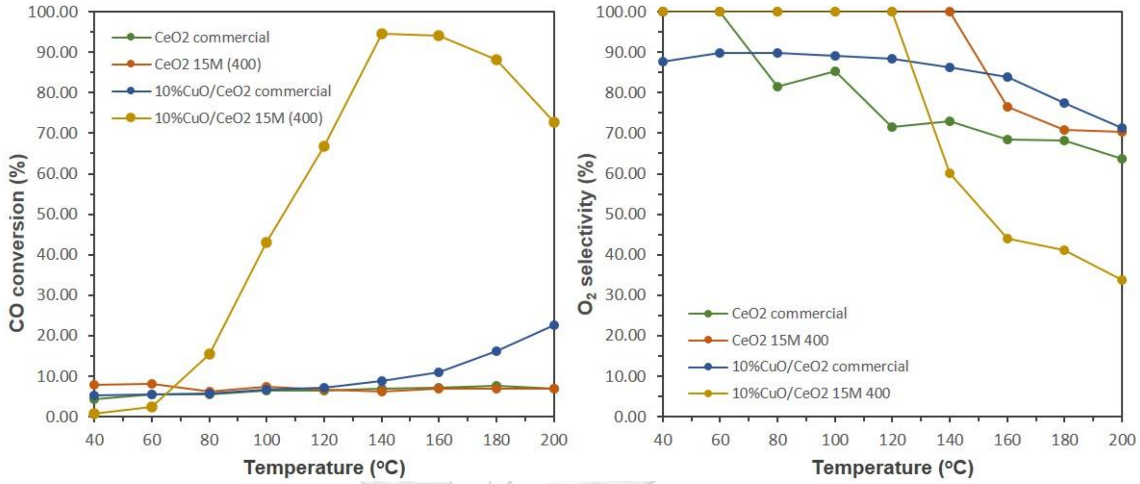
4.2 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์

4.2.1 การเปรียบเทียบตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวรองรับซีเรียทางการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น แสดงในรูปที่ 4.6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียได้ถูกนำมาศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยเริ่มจากการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดูดซับบนพื้นผิวด้วยแก๊สฮีเลียมโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ก่อนจะทำการปรับอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลดลงมาที่ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงทำการป้อนแก๊สตั้งต้นได้แก่ CO, O_2, H_2 และ He โดยมีความเข้มข้นของแก๊สขาเข้า 1% CO, 1%O_2, 50% H_2 ในแก๊สฮีเลียม โดยทำการศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะบรรยากาศที่ช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส จากการศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าค่าการเปลี่ยนของ

แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน นอกจากนี้ค่าการเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เป็นเหตุผลมาจากโมเลกุลของไฮโดรเจนจะถูกดูดซับอย่างอ่อนบนตำแหน่งจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาและเริ่มทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจน [40] นอกจากนี้ ตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาต่ำตลอดช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของตัวรองรับทั้งสองชนิดมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 10 และเมื่อทำการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับทั้งสองชนิดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น จะเริ่มปฏิกิริยาได้ดีที่ช่วงอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และมีค่าการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 94.50 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น พบว่าค่าการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมีค่าลดลงในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียทางการค้าจะเริ่มเกิดปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด กล่าวคือตัวรองรับซีเรียทางการค้าเป็นตัวรองรับที่มีพื้นผิวราบเรียบ ไม่มีรูพรุน และเมื่อทำการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์จะส่งผลให้ทองแดงออกไซด์มีการกระจายตัวไม่ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับ เกิดเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ของทองแดงออกไซด์ ในขณะที่ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นตัวรองรับที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวรองรับซีเรียทางการค้า เมื่อทำการเคลือบฝังทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับจะทำให้เกิดการกระจายตัวของทองแดงออกไซด์ได้ดีกว่า ส่งผลให้อนุภาคของทองแดงออกไซด์ซึ่งเป็นตัวว่องไวในการทำปฏิกิริยามีขนาดเล็กและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า และเมื่อพิจารณาค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน รูปที่ 4.6 (ขวา) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียทางการค้าจะมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่หรือประมาณร้อยละ 90 จนถึงช่วงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีค่าลดลง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น จะมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่ที่ร้อยละ 100 จนถึงอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีค่าลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4.6 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวรองรับซีเรียทางการค้า ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรียทางการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น

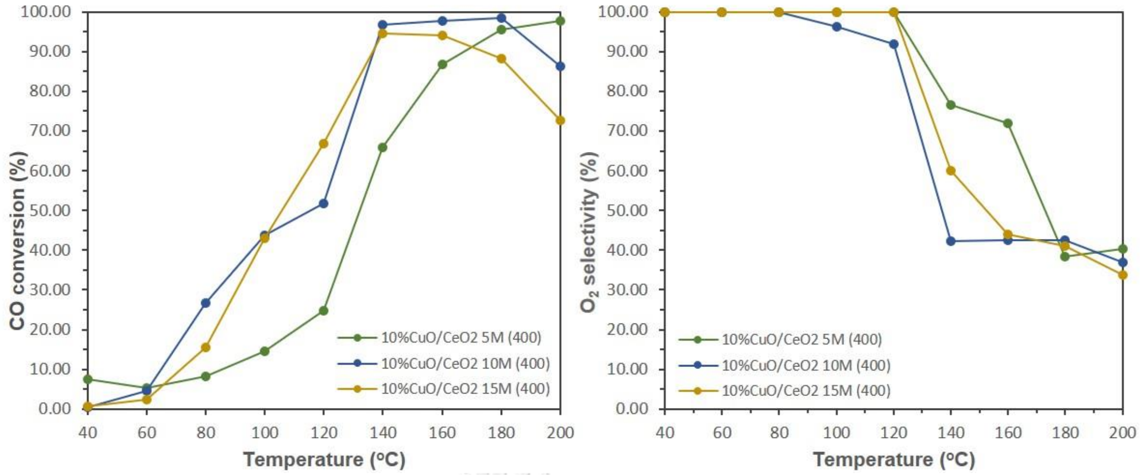
4.2.2 ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย

รูปที่ 4.7 แสดงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5, 10 และ 15 โมลาร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 5 โมลาร์ จะเริ่มเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มสูงขึ้นตลอดจนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 97.8 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 10 และ 15 โมลาร จะเริ่มเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 10 โมลาร์ จะเริ่มมีค่าคงที่ที่ช่วงอุณหภูมิ 140 – 180 องศาเซลเซียส และมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 98.5 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส สำหรับค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 15 โมลาร์ จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 94.5 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มีค่าลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้งสามความเข้มข้น แสดงในรูปที่ 4.7 (ขวา) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีเรีย 5 และ 15 โมลาร์ มีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่ที่ร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 40 – 120 องศาเซลเซียส ก่อนจะมีค่าลดลง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์ มีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่ที่ร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 40 – 80 องศาเซลเซียส ก่อนจะค่อย ๆ ลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียทั้งสามความเข้มข้น จะมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนใกล้เคียงกันที่ร้อยละ 40 ที่ช่วงอุณหภูมิ 180 – 200 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนที่มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดเท่ากับร้อยละ 42.5, 40.36 และ 60.01 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 โมลาร์ ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน พบว่า ร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์มีค่าเท่ากับ 62.4 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 5 โมลาร์ ร้อยละ 47.8 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 10 โมลาร์ และร้อยละ 66.7 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 15 โมลาร์ ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 15 โมลาร์ มีร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิต่ำสุด ดังนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไปศึกษาต่อในหัวข้อถัดไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4.7 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5, 10 และ 15 โมลาร์

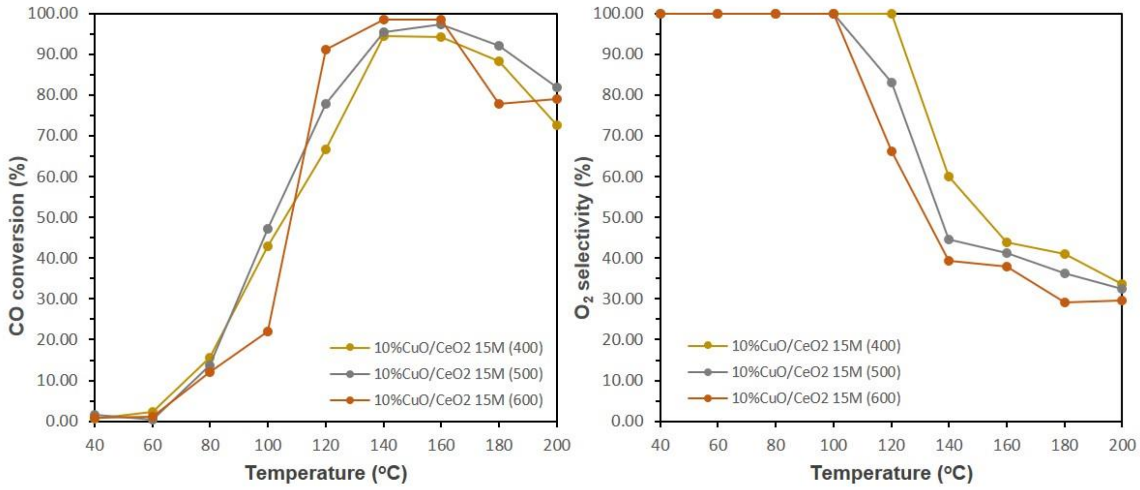
4.2.3 อุณหภูมิในการเผาในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย

ความสามารถในการเกิดปฏิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ เผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.8 (ซ้าย) เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับที่เผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส มีรูปแบบกราฟของค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ใกล้เคียงกัน โดยจะเริ่มเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 94.5 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และที่ร้อยละ 97.4 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 500 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิในการปฏิกิริยาสูงขึ้น ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มีค่าลดลง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 600 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ช่วงอุณหภูมิ 100 – 120 องศาเซลเซียส และมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 98.5 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส

ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดแสดงในรูปที่ (ขวา) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 400 องศาเซลเซียส จะมีค่าการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

เลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่ที่ร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 40 – 120 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีค่าลดลง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 500 และ 600 องศาเซลเซียส มีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่ที่ร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 40 – 100 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย 600 องศาเซลเซียสจะมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนต่ำสุดในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนที่มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 60.0, 41.2 และ 39.3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย เผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าร้อยละผลได้สูงสุดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับร้อยละ 66.7, 64.6 และ 60.4 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย เผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไปศึกษาต่อในตัวแปรถัดไป



รูปที่ 4.8 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ เผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

บทที่ 5
การศึกษาอิทธิพลของทองแดงออกไซด์และตัวสนับสนุน

จากบทก่อนหน้าได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่แตกต่างกันดังนี้ 1. เปรียบเทียบระหว่างตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น 2. ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย และ 3. อุณหภูมิในการเผาตัวรองรับซีเรีย จากการทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพบว่า ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด ดังนั้น จึงนำตัวรองรับซีเรียดังกล่าวมาศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ ดังนี้ 1. ปริมาณของทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของตัวรองรับร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก 2. การเติมตัวสนับสนุนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยปริมาณที่ศึกษานี้ได้อ้างอิงจากงานวิจัยของคุณ A.B. Dongil และคณะ [41] นอกจากนี้ ยังศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย

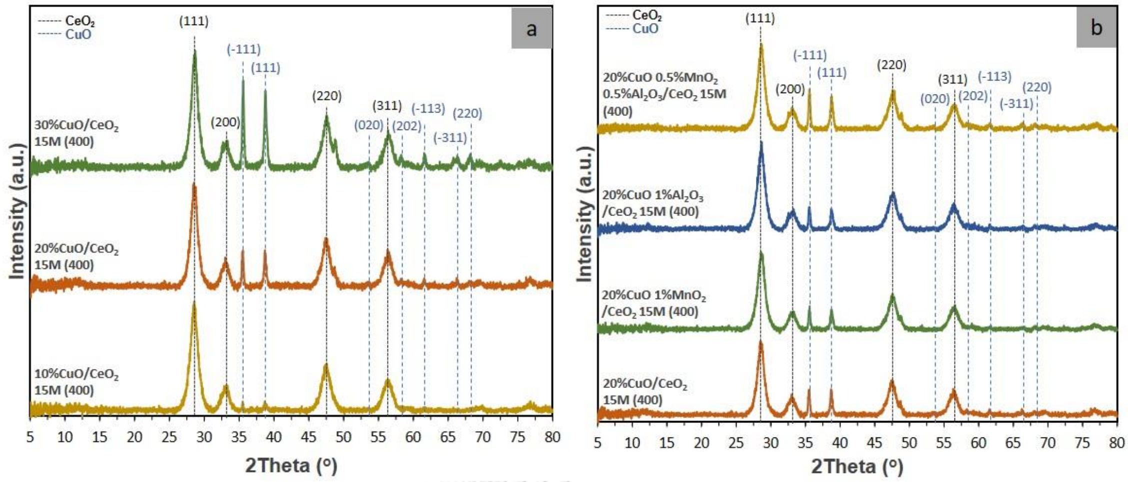
5.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 5.1 จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ทั้งสามชนิดจะปรากฏสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับสัญญาณซีเรียมออกไซด์ (cerium (IV) oxide, CeO_2) ที่มีผลึกแบบลูกบาศก์กลางหน้า (face-centered cubic, fluorite) ซึ่งสามารถยืนยันได้จากความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) กับความเข้มสัมพันธ์ (intensity) ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตราฐานของสารประกอบเลขที่ (JCPDs card number) 34-0394 ที่ 2θ เท่ากับ 28.5°, 33.08°, 47.78° และ 56.34° ซึ่งสามารถระบุให้เป็นการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกชนิด (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ และสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับสัญญาณทองแดงออกไซด์ (copper oxide, CuO) ซึ่งสามารถ

ยืนยันได้จากความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) กับความเข้มสัมพันธ์ (intensity) ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตราฐานของสารประกอบเลขที่ (JCPDs card number) 80-0076 ที่ 2θ เท่ากับ 35.5, 38.7, 53.6, 58.5, 61.7, 66.5 และ 68.5 ซึ่งสามารถระบุให้เป็นการเลี้ยวเบนของระนาบผลึกชนิด (-111), (111), (020), (202), (-113), (-311) และ (220) ตามลำดับ ตารางที่ 5.1 แสดงขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์ที่ 48.42 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของตัวรองรับ พบว่าขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์มีขนาดเล็กลง โดยมีขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์ที่ 29.15 นาโนเมตรสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย และ 27.75 นาโนเมตร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย โดยขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์ที่ลดลงอาจเป็นผลมาจากอนุภาคของทองแดงออกไซด์ทำอันตรกิริยากับพื้นผิวของตัวรองรับหรืออนุภาคของทองแดงออกไซด์เข้าไปในโครงสร้างของซีเรียเกิดเป็นผลึกผสมชนิดเดียวขึ้น ส่งผลให้การเติบโตของผลึกลดลง [42, 43] และอนุภาคทองแดงออกไซด์ขนาดเล็กสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้ยิ่งขึ้น [35]

เมื่อเติมสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนร่วมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวสนับสนุนทั้ง 3 แบบ จะปรากฏเพียงสัญญาณของซีเรียมออกไซด์และทองแดงออกไซด์เท่านั้น (รูปที่ 5.1b) แสดงว่าตัวสนับสนุนมีปริมาณเพียงเล็กน้อยและมีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 5.1 แสดงผลึกของซีเรียมออกไซด์และทองแดงออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักร่วมกับตัวสนับสนุนทั้งสามแบบ พบว่าขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 5.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, อะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และแมงกานีสออกไซด์ร่วมกับอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 5.1 ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์และทองแดงออกไซด์คำนวณจากลักษณะพีคเฉพาะ (characteristic peak) ของระนาบ (111) และระนาบ (-111)

Sample	Crystallite size (nm)	
	CeO_2	CuO
10%CuO/CeO_2 15M (400)	5.59	48.42
20%CuO/CeO_2 15M (400)	6.41	29.15
30%CuO/CeO_2 15M (400)	6.45	27.25
20%CuO 1%MnO_2/CeO_2 15M (400)	5.92	27.72
20%CuO 1%Al_2O_3/CeO_2 15M (400)	5.85	28.66
20%CuO 0.5%MnO_2 0.5%Al_2O_3/CeO_2 15M (400)	6.19	29.53

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

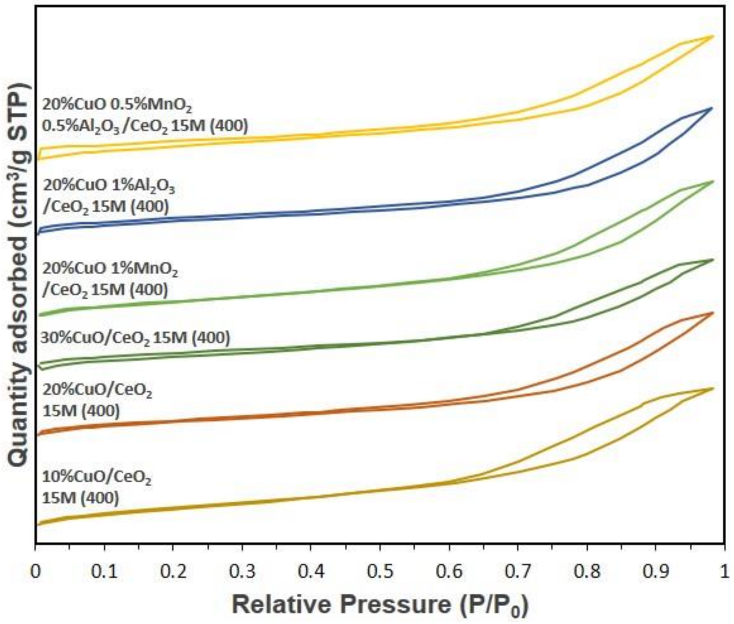
5.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย แสดงในรูปที่ 5.2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ทั้งสามชนิด มีไอโซเทิร์มแบบที่ IV ซึ่งบ่งบอกถึงการมีรูพรุนแบบเมโซ (mesopores) และมี hysteresis loop แบบ H2(b) [36] โดยไอโซเทิร์มการดูดซับแบบนี้สามารถใช้

ระบุลักษณะรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาว่ามีลักษณะรูพรุนแบบปากแคบ ตารางที่ 5.2 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของตัวรองรับจากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลงจาก 109.5 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 78.8 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.201 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมเป็น 0.175 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และเมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนักจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเป็น 70.4 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.152 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอนุภาคของทองแดงออกไซด์บนส่วนมีการจับรวมกันเป็นกลุ่มก้อน บดบังพื้นผิวและรูพรุนบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 73.3 อังสตรอม เป็น 89.0 อังสตรอม เมื่อเพิ่มปริมาณทองแดงออกไซด์จากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณทองแดงออกไซด์เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยลดลงเป็น 86.1 อังสตรอม

รูปที่ 5.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวสนับสนุนทั้ง 3 แบบ มีรูปแบบไอโซเทิร์มของการดูดซับแบบที่ IV ซึ่งบ่งบอกถึงการมีรูพรุนแบบระดับเมโซ (mesopores) และมี hysteresis loop แบบ H2(b) ที่แสดงถึงลักษณะรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาว่ามีลักษณะของรูพรุนแบบปากแคบ ตาราง 5.2 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย เมื่อเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาตรรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงจาก 78.8 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 84.8 ตารางเมตรต่อกรัม และ 81.4 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนมีการเปลี่ยนแปลงจาก 0.175 ลูกบาศก์

เซนติเมตรต่อกรัม เป็น 0.191 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 0.178 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนอาจเป็นผลมาจากตัวสนับสนุนเกิดการจับเป็นกลุ่มก้อนเกิดเป็นรูพรุนใหม่บนพื้นผิวของตัวรองรับ ในขณะที่การเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงโดยมีการเปลี่ยนแปลงจาก 78.8 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 71.5 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนมีค่าใกล้เคียงเดิม พื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลงอาจเป็นผลมาจากอนุภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์เกิดการบดบังพื้นผิวบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่างแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพันธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

ตารางที่ 5.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (Å)
10%CuO/CeO_2 15M (400)	109.5	0.201	73.3
20%CuO/CeO_2 15M (400)	78.8	0.175	89.0
30%CuO/CeO_2 15M (400)	70.4	0.152	86.1
20%CuO 1%MnO_2/CeO_2 15M (400)	84.8	0.191	90.0
20%CuO 1%Al_2O_3/CeO_2 15M (400)	71.5	0.176	98.8
20%CuO 0.5%MnO_2 0.5%Al_2O_3/CeO_2 15M (400)	81.4	0.178	87.4

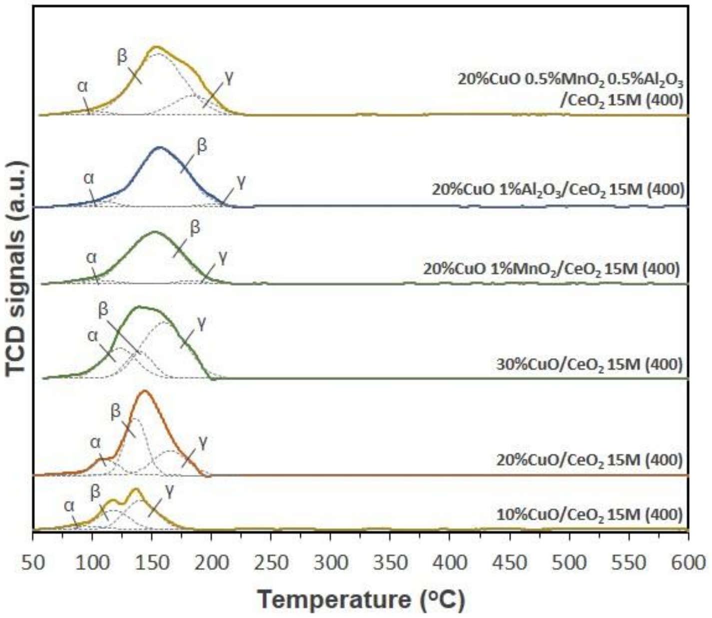
5.1.3 การวิเคราะห์ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน

การศึกษาความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน แสดงในรูปที่ 5.3 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย จะปรากฎสัญญาณการถูกรีดิวซ์เป็น 3 ตำแหน่งหลัก ตำแหน่งแรกที่อุณหภูมิ 104 องศาเซลเซียส ถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์ที่มีการกระจายตัวดีและทำอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับพื้นผิวของตัวรองรับ (α) ตำแหน่งที่สองที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส ถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของทองแดงออกไซด์ขนาดกลางและทำอันตรกิริยาอย่างแข็งแรงกับพื้นผิวของตัวรองรับ (β) และตำแหน่งที่สามที่อุณหภูมิ 159 องศาเซลเซียส ถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของก้อนทองแดงออกไซด์ขนาดใหญ่บนพื้นผิวของตัวรองรับ (γ) และเมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงออกไซด์เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ตำแหน่งพีคทั้งสามชนิดจะเปลี่ยนแปลงไปทางด้านอุณหภูมิสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 110, 136 และ 165 องศาเซลเซียส สำหรับพีคแอลฟา พีคเบต้า และพีคแกมมาตามลำดับ โดยการเปลี่ยนแปลงไปทางด้านอุณหภูมิที่สูงขึ้น อาจเป็นผลมาจากปริมาณของทองแดงออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ขึ้นและถูกรีดิวซ์ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณทองแดงออกไซด์เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะปรากฏสัญญาณการถูกรีดิวซ์ที่ตำแหน่งแอลฟา เบต้า และแกมมาที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 122, 139 และ 160 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากปริมาณทองแดงออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อนุภาคทองแดงออกไซด์เกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่และใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 5.3 แสดงความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยเทคนิคการโปรแกรมเพื่อทดสอบการรีดักชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย จะปรากฏสัญญาณการถูกรีดิวซ์ 3 ตำแหน่งหลัก พีคแอลฟาที่อุณหภูมิ 99 องศาเซลเซียส พีคเบต้าที่อุณหภูมิ 151 องศาเซลเซียส และพีคแกมมาที่อุณหภูมิ 182 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ส่งผลให้อนุภาคของทองแดงออกไซด์มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น มีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่น้อยลง ซึ่งสังเกตได้จากขนาดของพีคเบต้าที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและขนาดของพีคแกมมามีขนาดเล็กลง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร่วมกับตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะปรากฏสัญญาณการถูกรีดิวซ์ 3 ตำแหน่งหลัก ได้แก่ พีคแอลฟาที่อุณหภูมิ 108 องศาเซลเซียส พีคเบต้าที่อุณหภูมิ 158 องศาเซลเซียส และพีคแกมมาที่อุณหภูมิ 203 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยการเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของทองแดงออกไซด์กับพื้นผิวของตัวรองรับเพิ่มมากขึ้น [44] และเมื่อเติมตัวสนับสนุนร่วมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก จะปรากฏสัญญาณการถูกรีดิวซ์ที่ 3 ตำแหน่งหลัก ได้แก่ ที่อุณหภูมิ 96, 155 และ 184 องศาเซลเซียส ซึ่งถูกพิจารณาเป็นสัญญาณการถูกรีดิวซ์ของพีคแอลฟา พีคเบต้า และพีคแกมมาตามลำดับ โดยการเติมตัวสนับสนุนร่วมแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ จะเห็นได้ว่าขนาดของพีคเบต้ามีขนาดใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์หรืออะลูมิเนียมออกไซด์เพียงอย่างเดียว แต่มีขนาดของพีคแกมมาเพิ่มขึ้นด้วย อาจเป็นผลมาจากทองแดงออกไซด์เกิดการรวมกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ เนื่องจากมีปริมาณของแมงกานีสออกไซด์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์เพียงอย่างเดียว [37-39]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 5.3 ความสามารถการถูกรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก , ตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์และอะลูเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

5.2 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์

5.2.1 ปริมาณทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของตัวรองรับ

ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย แสดงในรูปที่ 5.4 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย เริ่มเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยสังเกตได้จากร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นร้อยละ 66.7 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่ที่ร้อยละ 100 ตลอดช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่เริ่มทำปฏิกิริยาถึง 120 องศาเซลเซียส มีเพียงปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เกิดขึ้นเท่านั้น และเมื่อพิจารณาความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย พบว่าช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับพีคสัญญาณของแอลฟาและบีตา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์จะขึ้นอยู่กับอนุภาคของทองแดงออกไซด์ โดยเฉพาะอนุภาคของทองแดงออกไซด์ที่มีการกระจายตัวดี และอนุภาคของทองแดงออกไซด์ที่ทำอันตรกิริยากับพื้นผิวของตัวรองรับ เนื่องจากอนุภาคทองแดงออกไซด์ชนิดนี้มีพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีการเคลื่อนย้ายของออกซิเจนจากตัวรองรับซีเรียมาช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไปที่ 140 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว โดยมีค่าลดลงมาที่ร้อยละ 60 และมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงร้อยละ 38 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงโดยค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพิ่มขึ้นสูงสุดที่ร้อยละ 95 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และลดลงเหลือเพียงร้อยละ 73 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยการเปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นมาแข่งขันกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง โดยจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนจะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และสามารถเอาชนะปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ซึ่งช่วงอุณหภูมิดังกล่าวสอดคล้องกับการถูกรีดิวซ์ของอนุภาคทองแดงออกไซด์แบบแกมมา ซึ่งเป็นอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ แสดงให้เห็นถึงช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ตัวรองรับซีเรียไม่สามารถเคลื่อนย้ายออกซิเจนไปช่วยในการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างเต็มที่ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มีค่าลดลงที่ช่วงอุณหภูมิสูง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

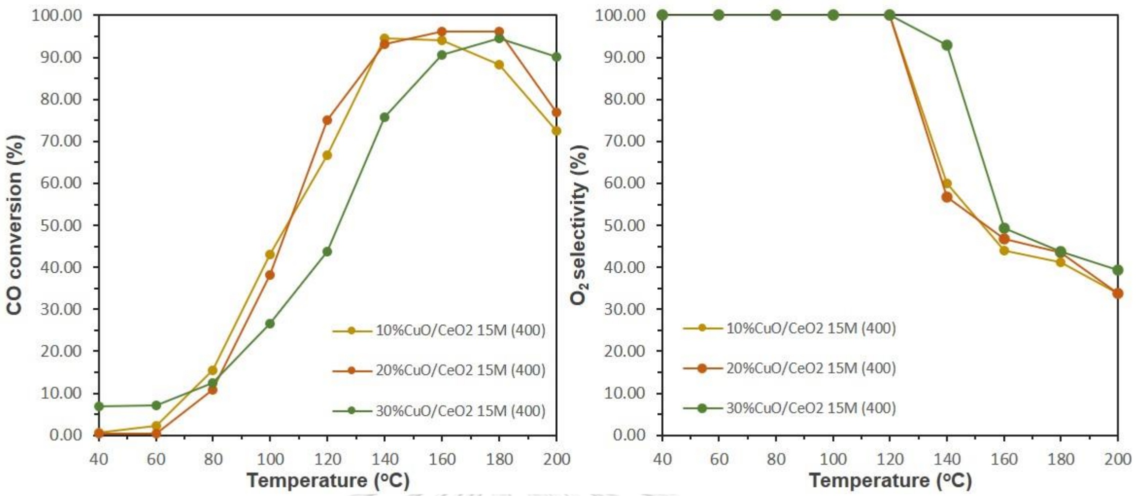
เมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงออกไซด์จากร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย พบว่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แต่สามารถรักษาค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าร้อยละ 90 ได้ที่ช่วงอุณหภูมิสูงขึ้น โดยมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 96.2 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส การเพิ่มขึ้นของปริมาณทองแดงออกไซด์จากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก 109.5 ตารางเมตรต่อกรัมเป็น 78.8 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ขนาดของรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 21 แสดงให้เห็นว่าอนุภาค

ทองแดงออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นนั้นสามารถกระจายตัวเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็กของตัวรองรับซีเรียได้ดี และส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคทองแดงออกไซด์และตัวรองรับซีเรียเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ที่พบว่าความสูงของพีคเบต้ามีการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ อันตรกิริยาระหว่างทองแดงออกไซด์และตัวรองรับซีเรียที่เพิ่มขึ้น ยังช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับอนุภาคของทองแดงออกไซด์ซึ่งสังเกตได้จากช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นที่ใช้ในการรีดิวซ์ของอนุภาคทองแดง ส่งผลให้ตัวรองรับซีเรียสามารถเคลื่อนย้ายออกซิเจนมาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ได้มากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สออกซิเจนยังมีแนวโน้มลดลงที่อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส

เมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงออกไซด์เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มีค่าลดลงตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง แต่มีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยการเพิ่มปริมาณของทองแดงออกไซด์เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะส่งผลเสียต่อผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอนุภาคทองแดงออกไซด์จะมีการจับรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งสังเกตได้จากการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนเฉลี่ย ดังแสดงในตารางที่ 5.2 โดยการจับกลุ่มกันของอนุภาคทองแดงออกไซด์ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างทองแดงออกไซด์และตัวรองรับซีเรียลดลง ดังแสดงในรูปที่ 5.3 โดยเมื่ออันตรกิริยาระหว่างทองแดงออกไซด์และตัวรองรับซีเรียลดลง ส่งผลให้ออกซิเจนสามารถเคลื่อนที่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ยากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ส่งผลให้ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้จากการพิจารณาค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนร่วมกัน พบว่าค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดมีค่าเท่ากับร้อยละ 66.7, 75.1 และ 70.5 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ดังนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาตัวแปรถัดไป เนื่องจากให้ค่าผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด



รูปที่ 5.4 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

5.2.2 การเติมตัวสนับสนุน

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ที่มีการเติมตัวสนับสนุนชนิดต่าง ๆ ดังนี้ แมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, อะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วนชนิดละร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 5.5 พบว่าการเติมตัวสนับสนุนทุกชนิดส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลงที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 160 องศาเซลเซียส แต่มีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นที่ช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส โดยสามารถอภิปรายผลของตัวสนับสนุนแต่ละชนิดซึ่งมีความแตกต่างกันดังต่อไปนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลงตลอดช่วงอุณหภูมิในการทดลอง ในขณะที่ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 100 ถึงอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนสูง

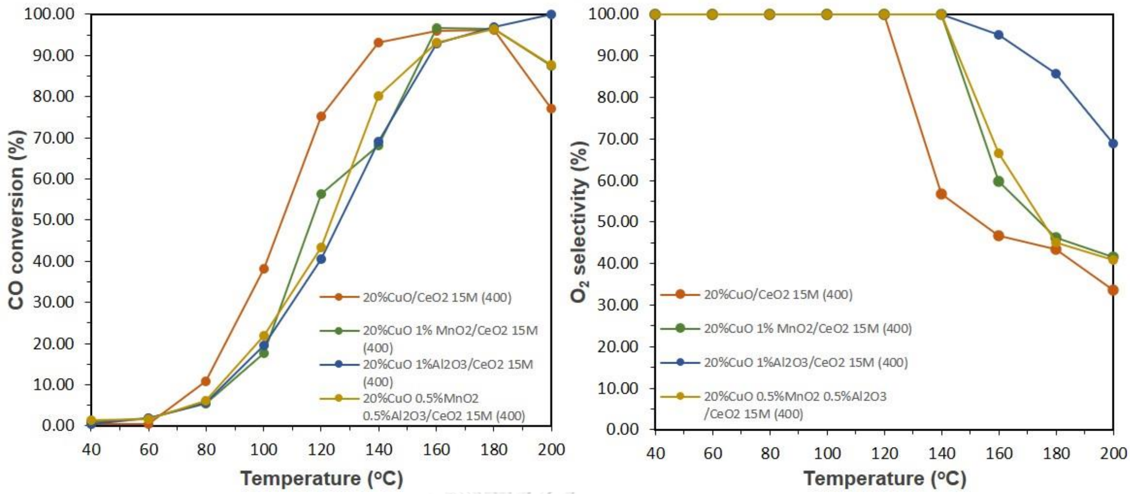
กว่าในกรณีที่ไม่มีการเติมตัวสนับสนุน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์มีความสามารถในการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงได้ โดยเมื่อพิจารณาจากคุณสมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 5.2 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 78.8 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 84.8 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์มีความสามารถในการช่วยเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคทองแดงออกไซด์บนพื้นผิวของตัวรองรับซีเรียได้ และเมื่อพิจารณาร่วมกับความสามารถในการถูกรีดิวซ์จะเห็นได้ว่าตำแหน่งของพีคเบต้าจะเลื่อนไปอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้น และขนาดของพีคแกมมามีขนาดเล็กลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคทองแดงออกไซด์มีการกระจายตัวมากขึ้น ลดการเกาะเป็นกลุ่มก้อน นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ยังส่งผลให้ความแข็งแรงของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคทองแดงและตัวรองรับซีเรียเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ยังมีความสามารถในการส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งเป็นการยับยั้งไม่ให้แก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอีกทางหนึ่ง ส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้น

การเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ส่งผลให้มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลงที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 160 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมตัวสนับสนุน แต่ที่ช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 160 องศาเซลเซียส มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพิ่มขึ้น และมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ยังส่งผลให้มีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนสูงกว่าร้อยละ 70 ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อพิจารณาคุณสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางที่ 5.2) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 71.5 ตารางเมตรต่อกรัม แต่มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 11 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอะลูมิเนียมออกไซด์สามารถช่วยให้อนุภาคของทองแดงออกไซด์มีความสามารถในการกระจายตัวเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็กของตัวรองรับได้ดีขึ้น และเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของทองแดงออกไซด์กับตัวรองรับซีเรีย และเมื่อพิจารณาความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์พบว่าพีคเบต้ามีความสูงเพิ่มขึ้นและเลื่อนไปอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการ

เติมตัวสนับสนุน โดยอันตกิริยาที่เพิ่มขึ้นนี้ช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับอนุภาคของทองแดงออกไซด์ ส่งผลให้ตัวรองรับซีเรียสามารถเคลื่อนย้ายออกซิเจนมาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นได้มากขึ้น

การเติมตัวสนับสนุนผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ที่อันตรส่วนชนิดร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย พบว่าค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์มีค่าลดลงที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส และมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคงที่ที่ร้อยละ 100 ตลอดช่วงอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 เพียงชนิดเดียว โดยจะมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 96.3 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาคุณสมบัติเชิงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางที่ 5.2) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมตัวสนับสนุน แต่เมื่อพิจารณาความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์พบว่ามีความแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมตัวสนับสนุนอย่างชัดเจน กล่าวคือ พีคเบต้ามีความสูงเพิ่มขึ้นและเลื่อนไปซ้อนทับกับพีคแกมมาที่เพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแม้อนุภาคทองแดงออกไซด์จะมีอันตรกิริยากับตัวรองรับซีเรียเพิ่มมากขึ้น แต่ยังคงมีอนุภาคทองแดงบางส่วนไม่กระจายตัวและมีการเกาะเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลงที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่อย่างไรก็ตามแมงกานีสออกไซด์ยังสามารถช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน ส่งผลให้ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เพียงชนิดเดียว

และเมื่อพิจารณาค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าร้อยละผลได้สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ที่มีการเติมตัวต่างชนิดกัน คือ แมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, อะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ที่อัตราส่วนชนิดละร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก มีค่าเท่ากับ 68.2, 88.3 และ 80.1 ตามลำดับ ดังนั้น จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ที่มีการเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาในตัวแปรถัดไป เนื่องจากให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด



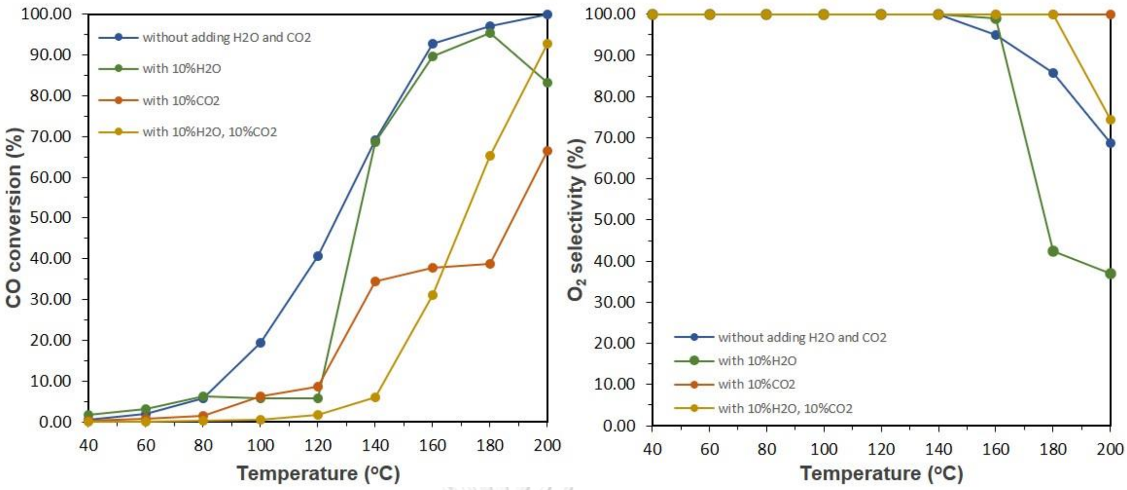
รูปที่ 5.5 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก, อะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และตัวสนับสนุนร่วมแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

5.2.3 การมีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ

รูปที่ 5.6 แสดงค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร เมื่อพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำในระบบร้อยละ 10 โดยปริมาตร พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ช่วงอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 95.3 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนจะมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 40 – 160 องศาเซลเซียส และมีค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนที่ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 42.3 และมีค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 88.8 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำและไม่มีน้ำในระบบ พบว่า ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนของทั้งสองสภาวะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ในสภาวะที่มีน้ำในระบบมีค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าในสภาวะที่ไม่มีน้ำในระบบ อาจเป็นผลมาจากโมเลกุลของน้ำเมื่อถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้การมีน้ำในระบบส่งผลให้พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ลดลงจาก 74 กิโลจูล เหลือ 37 กิโลจูล [45, 46] ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบร้อยละ 10 โดยปริมาตร แสดงในรูปที่ 5.6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ช่วงอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และมีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 66.6 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในขณะที่ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 100 ตลอดช่วงอุณหภูมิ 40 – 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 66.6 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบส่งผลให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากเกิดการดูดซับแบบแข่งขันกันระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ เมื่อโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดสปีชีส์ของคาร์บอนเนตและคาร์บอกซิเลต ซึ่งเป็นการบดบังบริเวณของตัวว่องไวในการทำปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลง [45, 47] เมื่อพิจารณาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร (รูปที่ 5.6) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 92.8 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 74.4 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 69.0 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่า ในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าในสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบเพียงอย่างเดียว แต่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่าสภาวะที่มีน้ำในระบบ อาจเป็นผลมาจากโมเลกุลของน้ำเมื่อถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น นอกจากนี้ น้ำยังทำปฏิกิริยากับคาร์บอเนตสปีชีส์ที่เกิดจากการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปลี่ยนจากคาร์บอเนตสปีชีส์เป็นไบคาร์บอเนต และถูกแยกส่วนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเวลาต่อมา [48-50]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 5.6 (ซ้าย) ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ และ (ขวา) ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย ในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 6
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย โดยตัวแปรที่ศึกษาประกอบไปด้วย การเปรียบเทียบผลของตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น, ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย, อุณหภูมิในการเผาตัวรองรับซีเรีย, ปริมาณของทองแดงออกไซด์ที่เคลือบฝังบนตัวรองรับซีเรีย, การเติมตัวสนับสนุนและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ

6.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับซีเรียเชิงการค้าและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น พบว่าตัวรองรับซีเรียเชิงการค้ามีลักษณะสัณฐานแบบราบเรียบและมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ในขณะที่ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมีลักษณะสัณฐานที่มีความขรุขระมากกว่าและมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าส่งผลให้มีการกระจายตัวของทองแดงออกไซด์บนพื้นผิวของตัวรองรับได้ดีกว่า ส่งผลให้ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวรองรับซีเรียเชิงการค้า สำหรับตัวแปรความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย พบว่า ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์ มีลักษณะสัณฐานที่มีความขรุขระมากกว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 และ 10 โมลาร์ ซึ่งส่งผลให้ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดีกว่า และเมื่อศึกษาอุณหภูมิในการเผาตัวรองรับซีเรีย พบว่าตัวรองรับซีเรียที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าการเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส และส่งผลให้มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรได้ดีกว่า นอกจากนี้การเคลือบฝังทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 15 โมลาร์ และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดที่ร้อยละ 75.1 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งดีกว่าการเคลือบฝัง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 และ 30 โดยน้ำหนัก การเติมตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นกว่าการไม่เติมตัวสนับสนุน ซึ่งมีค่าร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ร้อยละ 88.3 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเป็นอันตรกิริยาที่เพิ่มขึ้นระหว่างทองแดงออกไซด์กับพื้นผิวของตัวรองรับ และสามารถเรียงลำดับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะต่าง ๆ ได้ดังนี้ ในสภาวะที่ไม่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, ในสภาวะที่มีน้ำในระบบ, ในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ และในสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ ตามลำดับ

6.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกสรรของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ด้วยการวิธีการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

- ศึกษาการเติมตัวสนับสนุนชนิดอื่น และปริมาณที่เหมาะสมในการเติมตัวสนับสนุน
- ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ที่มีการเติมตัวสนับสนุน
- ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ศึกษาความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บรรณานุกรม

1. Dawood, F., M. Anda, and G.M. Shafiullah, *Hydrogen production for energy: An overview.* International Journal of Hydrogen Energy, 2020. 45(7): p. 3847-3869.
2. Gural'skii, A.V., et al., *Effect of ZrO_2 morphology in copper–cerium–zirconium oxide systems on their catalytic properties in the reaction of co oxidation in hydrogen-rich mixtures.* Theoretical and Experimental Chemistry, 2009. 45(2): p. 125-130.
3. Bion, N., et al., *Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks.* Topics in Catalysis, 2008. 51(1-4): p. 76-88.
4. Kurajica, S., et al., *Manganese-doped, hydrothermally-derived ceria: The occurrence of birnessite and the distribution of manganese.* Ceramics International, 2020. 46(18): p. 29451-29458.
5. Wikipedia. *Carbon monoxide*. 2021 [cited 2021 Apr 15]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_monoxide#History.
6. Dey, S. and G.C. Dhal, *A Review of Synthesis, Structure and Applications in Hopcalite Catalysts for Carbon Monoxide Oxidation.* Aerosol Science and Engineering, 2019. 3(4): p. 97-131.
7. de Miranda, P.E.V., *Hydrogen Energy*, in *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*. 2019. p. 1-38.
8. Administration, U.S.E.I. *Hydrogen production processes*. 2021 [cited 2021 Apr 11]; Available from: https://www.eia.gov/energyexplained/hydrogen/production-of-hydrogen.php.
9. Kalamaras, C.M. and A.M. Efstathiou, *Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments.* Conference Papers in Energy, 2013. 2013: p. 1-9.
10. Liu, K., A. Wang, and T. Zhang, *Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts.* ACS Catalysis, 2012. 2(6): p. 1165-1178.
11. Dagle, R.A., et al., *Syngas Conditioning*, in *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. 2011. p. 361-408.

12. mahidol. ตัวเร่งปฏิกิริยา. [cited 2021 Apr 13]; Available from: https://il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/kinetics/catalyst.htm.

13. Taylor, H.S. *Homogeneous catalysis*. 2018 [cited 2021 Apr 13]; Available from: https://www.britannica.com/science/catalysis/Classification-of-catalysts#ref277255.

14. Taylor, H.S. *Heterogeneous catalysis*. 2018 [cited 2021 Apr 13]; Available from: https://www.britannica.com/science/catalysis/Heterogeneous-catalysis.

15. Clark, J. *TYPES OF CATALYSIS*. 2002 October 2013 [cited 2021 Apr 13]; Available from: https://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html.

16. Asgharzadeh, F., et al., *Cerium oxide nanoparticles acts as a novel therapeutic agent for ulcerative colitis through anti-oxidative mechanism.* Life Sci, 2021. 278: p. 119500.

17. Sangamesha, M.A., et al., *Effect of In, Zr and Fe elements doped cerium oxide nanoprobes: Synthesis, characterization and their applications.* Materials Today: Proceedings, 2021.

18. Ma, W., et al., *Cerium oxide (CeO_{2-x}) nanoparticles with high Ce^{3+} proportion synthesized by pulsed plasma in liquid.* Ceramics International, 2020. 46(17): p. 26502-26510.

19. Ma, Y., et al., *Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis.* Surface Science Reports, 2018. 73(1): p. 1-36.

20. Wang, J.B., S.-C. Lin, and T.-J. Huang, *Selective CO oxidation in rich hydrogen over CuO/samaria-doped ceria.* Applied Catalysis A: General, 2002. 232(1-2): p. 107-120.

21. Martínez-Arias, A., et al., *Preferential oxidation of CO in a H_2-rich stream over CuO/CeO_2 and CuO/(Ce,M)Ox (M=Zr, Tb) catalysts.* Journal of Power Sources, 2005. 151: p. 32-42.

22. Sedmak, G., *Kinetics of selective CO oxidation in excess of H_2 over the nanostructured $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$ catalyst.* Journal of Catalysis, 2003. 213(2): p. 135-150.

23. Torrente-Murciano, L., et al., *Shape-dependency activity of nanostructured CeO_2 in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons.* Applied

Catalysis B: Environmental, 2013. 132-133: p. 116-122.

24. Shen, W., et al., *Mesoporous CeO2 and CuO-loaded mesoporous CeO2 : Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property.* Microporous and Mesoporous Materials, 2005. 85(1-2): p. 157-162.

25. Ayastuy, J.L., et al., *Transition metal promoters in CuO/CeO2 catalysts for CO removal from hydrogen streams.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37(9): p. 7385-7397.

26. Deng, C., et al., *The influence of Mn-doped CeO2 on the activity of CuO/CeO2 in CO oxidation and NO + CO model reaction.* Applied Surface Science, 2016. 389: p. 1033-1049.

27. Deng, C., et al., *Influences of doping and thermal stability on the catalytic performance of CuO/Ce20M1Ox (M = Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Sn) catalysts for NO reduction by CO.* RSC Advances, 2016. 6(114): p. 113630-113647.

28. Paiella, G. *MSE Undergraduate Labs Receive X-Ray Diffraction System*. [cited 2021 May 3]; Available from: https://mse.engr.uconn.edu/mse-undergraduate-labs-receive-x-ray-diffraction-system.php.

29. Corporation, M.I. *ASAP 2020 PLUS*. [cited 2021 May 3]; Available from: https://www.micromeritics.com/asap-2020-plus/.

30. Corporation, M.I. *Micromeritics AutoChem II 2920 Automated Catalyst Characterization System*. [cited 2021 May 3]; Available from: https://www.micromeritics.com/micromeritics-autochem-ii-2920-automated-catalyst-characterization-system/.

31. Corporation, H.H.-T. *Hitachi High-Technologies Launches New SU8000 Family of Field Emission Scanning Electron Microscopes*. 2011 [cited 2021 May 3]; Available from: https://www.hitachi-hightech.com/global/about/news/2011/nr20110214.html.

32. shimadzu. *Capillary and Packed Gas Chromatograph GC-2014*. [cited 2021 May 3]; Available from: https://www.ssi.shimadzu.com/ sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/gc/GC-2014-Brochure-C184-E014L.pdf.

33. Mai, H.-X., et al., *Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of*

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(51): p. 24380-24385.

34. Liu, Z.-G., et al., *Influence of calcination temperature on the structure and catalytic performance of CuOx-CoOy-CeO2 ternary mixed oxide for CO oxidation.* Applied Catalysis A: General, 2013. 451: p. 282-288.

35. Tang, X., et al., *CuO/CeO2 catalysts: Redox features and catalytic behaviors.* Applied Catalysis A: General, 2005. 288(1): p. 116-125.

36. Alothman, Z., *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials.* Materials, 2012. 5(12): p. 2874-2902.

37. Li, L., et al., *Modified precipitation processes and optimized copper content of CuO–CeO 2 catalysts for water–gas shift reaction.* International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(34): p. 19570-19582.

38. Gao, Y., et al., *Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of CuO–CeO2 supported on multi-walled carbon nanotubes.* Catalysis Science & Technology, 2015. 5(3): p. 1568-1579.

39. Hossain, S.T., et al., *Support structure effect on CO oxidation: A comparative study on SiO2 nanospheres and CeO2 nanorods supported CuOx catalysts.* Applied Surface Science, 2018. 428: p. 598-608.

40. Aunbamrung, P. and A. Wongkaew, *Effect of Calcination Temperatures of Cu/CeO2-Containing Co on Physiochemical Properties and Catalytic Activity to Selective CO Oxidation.* Advanced Materials Research, 2016. 1131: p. 175-181.

41. Dongil, A.B., et al., *The promoter effect of potassium in CuO/CeO2 systems supported on carbon nanotubes and graphene for the CO-PROX reaction.* Catalysis Science & Technology, 2016. 6(15): p. 6118-6127.

42. Cam, T.S., et al., *One step closer to the low-temperature CO oxidation over non-noble CuO/CeO2 nanocatalyst: The effect of CuO loading.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. 9(4).

43. Hossain, S.T., et al., *A comparative study of CO oxidation over Cu-O-Ce solid solutions and CuO/CeO2 nanorods catalysts.* Applied Surface Science, 2018. 455: p. 132-143.

44. Rao, K.T.V., et al., *Green synthesis of heterogeneous copper-alumina catalyst*

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

for selective hydrogenation of pure and biomass-derived 5 -hydroxymethylfurfural to 2 ,5 -bis(hydroxymethyl)furan. Applied Catalysis A: General, 2021. 609.

45. Manasilp, A. and E. Gulari, *Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications.* Applied Catalysis B: Environmental, 2002. 37(1): p. 17-25.
46. Song, S., et al., *Effects of water on CO catalytic oxidation over Pd/CeO_2.* Journal of Rare Earths, 2020. 38(8): p. 891-898.
47. Luengnaruemitchai, A., et al., *A comparative study of and catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream.* International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(9): p. 981-987.
48. Ilieva, L., et al., *Preferential oxidation of CO in H_2 rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of water and CO_2.* Catalysis Today, 2011. 175(1): p. 411-419.
49. Costello, C.K., et al., *Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/γ-Al_2O_3.* Applied Catalysis A: General, 2002. 232(1-2): p. 159-168.
50. Daniells, S.T., M. Makkee, and J.A. Moulijn, *The effect of high-temperature pre-treatment and water on the low temperature CO oxidation with Au/Fe_2O_3 catalysts.* Catalysis Letters, 2005. 100(1-2): p. 39-47.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก

การคำนวณเนื้อสารที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH; MW = 40)

ปริมาตรสารละลาย 200 มิลลิลิตร

1.1 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์

โมลโซเดียมไฮดรอกไซด์ = ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ x ปริมาตรสารละลาย

= (5 mol l-1 x 200 ml) / 1000 ml

= 1 โมล

มวลโซเดียมไฮดรอกไซด์ = โมลโซเดียมไฮดรอกไซด์ x มวลโมเลกุล

= 1 x 40

= 40 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.2 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์

โมลโซเดียมไฮดรอกไซด์ = ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ x ปริมาตรสารละลาย

= (10 mol l-1 x 200 ml) / 1000 ml

= 2 โมล

มวลโซเดียมไฮดรอกไซด์ = โมลโซเดียมไฮดรอกไซด์ x มวลโมเลกุล

= 2 x 40

= 80 กรัม

1.3 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 โมลาร์

โมลโซเดียมไฮดรอกไซด์ = ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ x ปริมาตรสารละลาย

= (15 mol l-1 x 200 ml) / 1000 ml

= 3 โมล

มวลโซเดียมไฮดรอกไซด์ = โมลโซเดียมไฮดรอกไซด์ x มวลโมเลกุล

= 3 x 40

= 120 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรีย

คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (copper nitrate trihydrate; $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$; MW = 241.6)

ปริมาณตัวรองรับ 0.5 กรัม

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

ตัวรองรับ 0.5 กรัม คิดเป็นร้อยละ 90 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

มวลทองแดง = (0.1 x 0.5) / 0.9

= 0.056 กรัม

จำนวนโมลทองแดงออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.056 / 79.5

= 0.0007 โมล

ปริมาณ $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ = โมลทองแดงออกไซด์ x มวลโมเลกุล$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$

= 0.0007 โมล x 241.56 กรัมต่อโมล

= 0.169 กรัม

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

ตัวรองรับ 0.5 กรัม คิดเป็นร้อยละ 80 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

มวลทองแดง = (0.2 x 0.5) / 0.8

= 0.125 กรัม

จำนวนโมลทองแดงออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.125 / 79.5

= 0.00157 โมล

ปริมาณ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ = โมลทองแดงออกไซด์ x มวลโมเลกุล$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

= 0.00157 โมล x 241.56 กรัมต่อโมล

= 0.379 กรัม

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

ตัวรองรับ 0.5 กรัม คิดเป็นร้อยละ 70 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

มวลทองแดง = (0.3 x 0.5) / 0.7

= 0.214 กรัม

จำนวนโมลทองแดงออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.214 / 79.5

= 0.00269 โมล

ปริมาณ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ = โมลทองแดงออกไซด์ x มวลโมเลกุล$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

= 0.00269 โมล x 241.56 กรัมต่อโมล

= 0.650 กรัม

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวสนับสนุน

ปริมาณตัวรองรับ 0.5 กรัม

คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Copper nitrate trihydrate; $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$; MW = 241.6)

แมงกานีสไนเตรตเตระตะไฮเดรต (Manganese nitrate tetrahydrate; $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$; MW = 251)

อะลูมิเนียมไนเตรตนาโนไฮเดรต (Aluminium nitrate nanohydrate; $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$; MW = 375)

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ ร่วมกับตัวสนับสนุนแมงกานีสออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

ตัวรองรับ 0.5 กรัม คิดเป็นร้อยละ 79 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

มวลทองแดงออกไซด์	= (0.2 x 0.5) / 0.79
	= 0.127 กรัม
จำนวนโมลทองแดงออกไซด์	= มวล / มวลโมเลกุล
	= 0.127 / 79.5
	= 0.00159 โมล
ปริมาณ $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	= โมลทองแดงออกไซด์ x มวลโมเลกุล$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$
	= 0.00159 โมล x 241.56 กรัมต่อโมล
	= 0.384 กรัม
มวลแมงกานีสออกไซด์	= (0.01 x 0.5) / 0.79

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

= 0.0063 กรัม

โมลแมงกานีสออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.0063 / 87

= 7×10^{-5} โมล

ปริมาณ $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ = โมลแมงกานีสออกไซด์ x มวลโมเลกุล $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

= $7 \times 10^{-5} \times 251$

= 0.02 กรัม

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ ร่วมกับตัวสนับสนุนอะลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

ตัวรองรับ 0.5 กรัม คิดเป็นร้อยละ 79 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

มวลทองแดงออกไซด์ = (0.2 x 0.5) / 0.79

= 0.127 กรัม

จำนวนโมลทองแดงออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.127 / 79.5

= 0.00159 โมล

ปริมาณ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ = โมลทองแดงออกไซด์ x มวลโมเลกุล$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

= 0.00159 โมล x 241.56 กรัมต่อโมล

= 0.384 กรัม

มวลอะลูมิเนียมออกไซด์ = (0.01 x 0.5) / 0.79

= 0.0063 กรัม

โมลอะลูมิเนียมออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

= 0.0063 / 102

= 6.2 x 10^{-5} โมล

ปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์ = โมลอะลูมิเนียมออกไซด์ x มวลโมเลกุล $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

= 6.2 x 10^{-5} x 375

= 0.02 กรัม

3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ ร่วมกับตัวสนับสนุนระหว่างแมงกานีสออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีอัตราส่วนชนิดละร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีเรีย

ตัวรองรับ 0.5 กรัม คิดเป็นร้อยละ 79 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

มวลทองแดงออกไซด์ = (0.2 x 0.5) / 0.79

= 0.127 กรัม

จำนวนโมลทองแดงออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.127 / 79.5

= 0.00159 โมล

ปริมาณ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ = โมลทองแดงออกไซด์ x มวลโมเลกุล$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

= 0.00159 โมล x 241.56 กรัมต่อโมล

= 0.384 กรัม

มวลแมงกานีสออกไซด์ = (0.005 x 0.5) / 0.79

= 0.00315 กรัม

โมลแมงกานีสออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.00315 / 87

= 3.6 x 10^{-5} โมล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ปริมาณ $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ = โมลแมงกานีสออกไซด์ x มวลโมเลกุล $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

= $3.6 \times 10^{-5} \times 251$

= 0.01 กรัม

มวลอะลูมิเนียมออกไซด์ = (0.005 x 0.5) / 0.79

= 0.00315 กรัม

โมลอะลูมิเนียมออกไซด์ = มวล / มวลโมเลกุล

= 0.00315 / 102

= 3×10^{-5} โมล

ปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์ = โมลอะลูมิเนียมออกไซด์ x มวลโมเลกุล $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

= $3 \times 10^{-5} \times 375$

= 0.012 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4. ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์

CO conversion = $\frac{C_{(CO,in)} - C_{(CO,out)}}{C_{(CO,in)}} \; x \; 100$

$C_{(CO,in)}$ = พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ขาเข้า = 16666

$C_{(CO,out)}$ = พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ขาออก = 10324

CO conversion = (16666 – 10324) x 100 / 16666

= 38%

5. ค่าการเลือกสรรของแก๊สออกซิเจน

O_2 selectivity = $\frac{C_{(CO,in)}-C_{(CO,out)}}{\frac{1}{2}x\,(C_{(O_2,in)}-C_{(O_2,out)})}\ x\ 100$

$C_{(CO,in)}$ = พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ขาเข้า = 16666

$C_{(CO,out)}$ = พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ขาออก = 10324

$C_{(O2,in)}$ = พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สออกซิเจนขาเข้า = 50328

$C_{(O2,out)}$ = พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สออกซิเจนขาเข้า = 45057

O_2 selectivity = (16666 – 10324) x 100 / (1/2 x (50328 – 45057))

= 100%

6. ร้อยละผลได้ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

CO_2 yield = (CO conversion x O_2 selectivity) / 100

= (38 x 100) / 100

= 38%

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวศรุดา จันทร์โสภณพงศ์
วัน เดือน ปี เกิด	10 สิงหาคม 2539
สถานที่เกิด	จังหวัดชลบุรี
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	5/354 หมู่ 16 ถนนเทพารักษ์ ตำบลบางเสาธง อำเภอบางเสาธง จังหวัดสมุทรปราการ 10570
ผลงานตีพิมพ์	SELECTIVE CO OXIDATION IN H2-RICH STREAM OVER Cu-Mn-Al CATALYSTS. The 26th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 11th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology (PPC & PETROMAT Symposium 2020). Online by Zoom Application, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand July 23rd, 2020

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY