

ออกซีเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนนอกไซตในแก๊สสังเคราะห์
บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับทอง



นางสาวสุธารวดี มัญยานนท์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

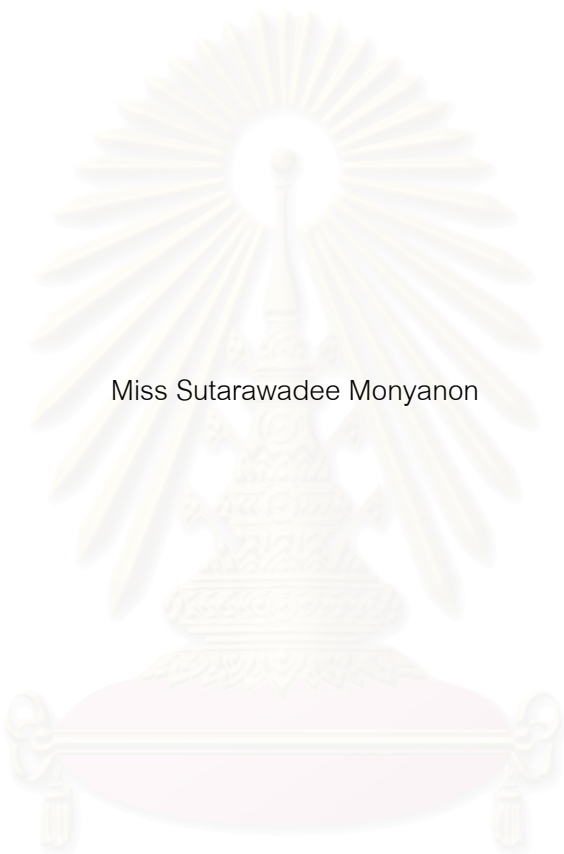
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-2072-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN SYNTHESIS GAS
OVER PLATINUM-GOLD CATALYST



Miss Sutarawadee Monyanon

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

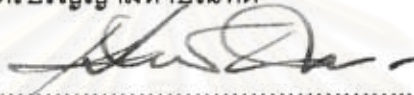
Chulalongkorn University

Academic Year 2005

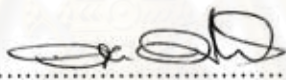
ISBN 974-14-2072-2

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับทอง
โดย	นางสาวสุธารวดี มัญยานนท์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปติ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

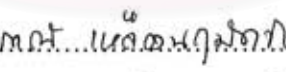
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

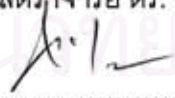

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมณะเสวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


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


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


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


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


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

สุธารวดี มัญยานนท์ : ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊ส
สังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับทอง

(PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN SYNTHESIS GAS
OVER PLATINUM-GOLD CATALYST)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. อภาภาณี
เหลืองนฤมิตชัย จำนวน 63 หน้า. ISBN 974-14-2072-2.

การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อใช้เป็นทางเลือกใหม่ของกระบวนการผลิตพลังงานไฟฟ้าสะอาดได้รับความนิยมมากขึ้น โดยเฉพาะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ จึงนิยมนำมาใช้เพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ แก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงซึ่งได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง มักปนเปื้อนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ระดับความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ซึ่งมีความเป็นพิษต่อเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเปรียบเทียบศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ เพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีการโซลเจลแบบชั้นตอนเดียวสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุด ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยในงานวิจัยนี้ยังพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ มีความว่องไวมากที่สุด โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดประมาณ 90 และ 50 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส หากมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน มีผลทำให้ทั้งค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....สุธารวดี มัญยานนท์.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2548.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772526423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD : Pt-Au ALLOY CATALYSTS; CERIUM OXIDE; PREFERENTIAL OXIDATION OF CO

SUTARAWADEE MONYANON : PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN SYNTHESIS GAS OVER PLATINUM-GOLD CATALYST. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. SANGOB TIP PONGSTABODEE, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: ASST. PROF. APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 63 pp. ISBN 974-14-2072-2.

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) have considerable attention for vehicles applications due to its operation at low temperature range. Pure hydrogen is required for the fuel cell anode but hydrogen from reforming process and water-gas shift reaction is contaminated by ~1% CO which is poison for PEM fuel cell. Therefore, various catalysts with different catalyst preparation method were compared for preferential oxidation (PROX) of CO from hydrogen-rich gas in the simulated reformed gas to reduce CO in the feed to lower range with a minimal loss of hydrogen. The Pt-Au catalysts prepared by single step sol-gel can be used to remove the amount of CO to lower content at relatively low-temperature range of 70-90°C which is suitable for PEM fuel cell applications. The 1%(1:1) PtAu/CeO₂ catalyst has the highest performance for this reaction: maximum conversion and selectivity are 90% and 50% at 90°C, respectively. Moreover, the effects of H₂O and CO₂ in the feed stream had a negative effect on the CO conversion and selectivity.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปติ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ และความคิดเห็นต่างๆที่ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงอย่างดียิ่ง

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ และ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการคุมสอบและให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการที่วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี และศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัย

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่ให้การสนับสนุนและคำปรึกษาต่างๆในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ทุนโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีศูนย์ปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่ช่วยสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.1.1 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	9
2.1.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	9
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.2.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.2.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	12
2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	17
2.3.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้ N_2 adsorption/desorption... ..	19
2.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและเทคนิคที่เกี่ยวข้อง.....	19
2.3.4 เทคนิคการวัดชั้นตามอุณหภูมิที่โปรแกรม.....	23
2.4 กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	24
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25

3. การทดลอง.....	28
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	28
3.2 สารเคมี.....	29
3.2.1 แก๊ส.....	29
3.2.2 สารเคมี.....	29
3.3 วิธีเตรียมตัวรองรับโดยวิธีโซลเจล.....	29
3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
3.4.1 วิธีเคลือบฝัง.....	29
3.4.2 วิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว.....	30
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	30
3.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
3.5.2 ตัวแปรอื่น ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	31
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	32
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
4.1.1 การหาพื้นที่ผิวโดยใช้วิธี N_2 adsorption/desorption.....	32
4.1.2 ขนาดของตัวรองรับโดยเครื่องมือ X-Ray Diffraction (XRD).....	32
4.1.3 ลักษณะโครงสร้างและขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
4.2.1 ตัวรองรับและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
4.2.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสม.....	42
4.2.3 อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมกับทองในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4.2.4 ปริมาณโลหะผสมที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
4.2.5 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน.....	45
4.2.6 ความเข้มข้นของไอน้ำในกระแสป้อน.....	47
4.2.7 การมีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน.....	48
4.2.8 การทดสอบความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO ₂	48
4.3 การเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น.....	52
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	53
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	53
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	54
รายการอ้างอิง.....	56

ภาคผนวก.....	60
ภาคผนวก ก.....	61
ภาคผนวก ข.....	62
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	63



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์.....	11
ตารางที่ 2.2 สมบัติตามตารางธาตุ.....	25
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน.....	33
ตารางที่ 4.2 ขนาดของผลึกซีเรีย.....	35
ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่ใกล้เคียงกัน.....	52



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้า.....	2
รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์.....	5
รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	6
รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก.....	7
รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนเนตหลอม.....	8
รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง.....	8
รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงกระบวนการทางเชื้อเพลิง.....	10
รูปที่ 2.7 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	14
รูปที่ 2.8 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก.....	14
รูปที่ 2.9 แสดงการเกิดของรังสีเอกซ์.....	18
รูปที่ 2.10 แสดงองค์ประกอบของเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ชนิดตัวอย่างเป็นผง.....	18
รูปที่ 2.11 สัณฐานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับวัสดุตัวอย่าง.....	20
รูปที่ 2.12 แผนภาพองค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	21
รูปที่ 2.13 แผนภาพองค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	22
รูปที่ 2.14 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามคุณสมบัติที่โปรแกรม.....	24
รูปที่ 3.1 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์.....	28
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวรองรับซีเรียและตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO ₂	34
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของ 1%(1:1) PtAu/CeO ₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธี โซลเจลแบบขั้นตอนเดียวที่ปริมาณโลหะผสมในตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% 1% และ 2%.....	35
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	37
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	38
รูปที่ 4.5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/CeO ₂ 1% Au/CeO ₂ และ 1%(1:1) PtAu/CeO ₂	40
รูปที่ 4.6 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/CeO ₂ 1% Au/CeO ₂ และ 1%(1:1) PtAu/CeO ₂	41

รูปที่ 4.7 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิด
กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว..... 43

รูปที่ 4.8 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PtAu/CeO₂ ที่อัตราส่วนต่างๆซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจล
แบบชั้นตอนเดียว..... 44

รูปที่ 4.9 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PtAu/CeO₂ ที่อัตราส่วนต่างๆซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจล
แบบชั้นตอนเดียว..... 44

รูปที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
และมีปริมาณโลหะต่างกัน..... 46

รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
และมีปริมาณโลหะต่างกัน..... 46

รูปที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน..... 47

รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน..... 47

รูปที่ 4.14 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
โดยมีไอน้ำในกระแสป้อน..... 49

รูปที่ 4.15 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
โดยมีไอน้ำในกระแสป้อน..... 49

รูปที่ 4.16 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
โดยมีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน..... 50

รูปที่ 4.17 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้
 ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
 โดยมีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน..... 50

รูปที่ 4.18 การใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล
 แบบชั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 800 นาที..... 51

รูปที่ ๗1 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TPR..... 62



สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

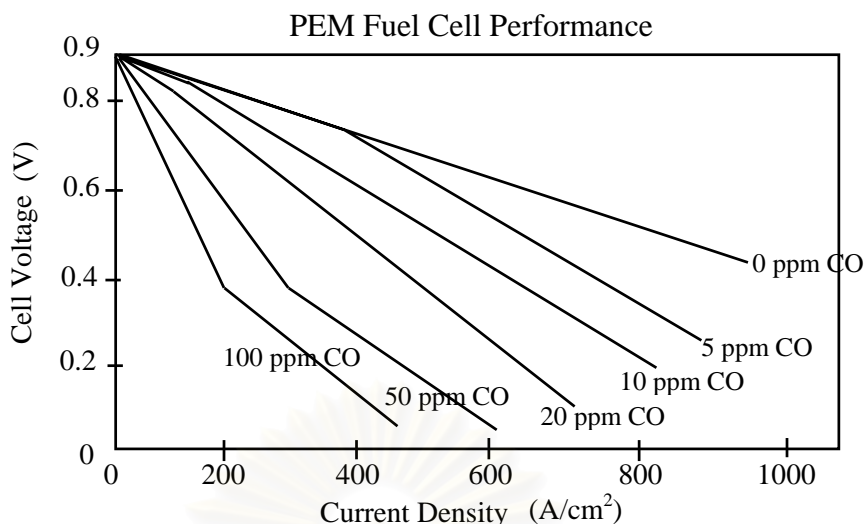
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มา

เซลล์เชื้อเพลิงเริ่มเป็นที่รู้จักมากขึ้น เนื่องจากความก้าวหน้าทางด้านวิชาการและเทคโนโลยีในการเป็นเครื่องมือที่กำเนิดไฟฟ้าจากระบบการทางเคมี เพื่อตอบสนองความต้องการทางด้านพลังงานของมนุษย์ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งพลังงานไฟฟ้าในปัจจุบันส่วนมากมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง โดยการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากระบบการเหล่านี้ต้องผ่านกระบวนการในการแปรรูปหลายขั้นตอนทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานในแต่ละขั้นตอนได้ง่าย นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง จึงเป็นแหล่งกระบวนการใหม่ที่น่าสนใจและกำลังศึกษาค้นคว้ากันอย่างกว้างขวาง โดยข้อดีในการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าคือทำให้ได้พลังงานที่มีประสิทธิภาพสูง สูญเสียพลังงานน้อยกว่าการผลิตพลังงานแบบเดิม และสิ่งที่ปล่อยออกมาเพียงความร้อนและน้ำเท่านั้น จึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อม

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิดซึ่งทำงานได้ที่ภาวะแตกต่างกัน โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) น่าสนใจมากที่สุด ในปัจจุบัน เนื่องจากมีข้อดีคือ สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ส่วนประกอบของเซลล์ไม่ซับซ้อน องค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ ขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้วที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัม (Pt) เกาะอยู่ คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด โดยมีหลักการทำงานดังนี้คือ แก๊สไฮโดรเจนจะเข้าสู่เซลล์ทางด้านขั้วแอโนดเกิดการแตกตัวบนแพลทินัมได้โปรตอนและอิเล็กตรอน จากนั้นโปรตอนจะวิ่งจากขั้วแอโนดไปขั้วแคโทด อิเล็กตรอนจะวิ่งผ่านวงจรไฟฟ้าที่อยู่ภายนอกเซลล์ไปยังขั้วแคโทดเช่นเดียวกัน สำหรับแก๊สไฮโดรเจนที่เป็นสารตั้งต้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนต้องมีความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากมีผลต่อปริมาณกระแสไฟฟ้า โดยแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ได้มาจากกระบวนการเผาไหม้ของพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหรือกระบวนการรีฟอร์มมิง ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จะมีการเจือปนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 10% โดยปริมาตร และเมื่อนำมาผ่านกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์จะสามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลงเหลือประมาณ 1% โดยปริมาตร ซึ่งก็ส่งผลต่อกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้อย่างมากดังรูปที่ 1



รูปที่ 1.1 แสดงปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้า (UOP LLC, 2000)

เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมได้ดีกว่าแก๊สไฮโดรเจน ทำให้แพลทินัมไม่สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนได้อีกต่อไป ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ปนเปื้อนมากับแก๊สไฮโดรเจนโดยจำลองมาจากแก๊สสังเคราะห์รีฟอร์มเมต โดยการให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation, PROX) เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation, PROX) ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุด คือ พวกละหะมีตระกูล ที่สำคัญได้แก่ แพลทินัม (Pt) ซึ่งมีความว่องไวและเสถียรอย่างมาก Mariño และคณะ (2004) และ Suh และคณะ (2005) ได้แสดงให้เห็นว่าแพลทินัมสามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี โดยทำให้เกิดการสูญเสียแก๊สไฮโดรเจนน้อยที่สุด ในช่วงอุณหภูมิ 175-200°C แต่แพลทินัมมีข้อเสีย คือ ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและมีราคาแพง จึงมีการนำโลหะอื่นมาผสมกับแพลทินัม ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทอง (Au) แม้ว่าทองจะมีสมบัติตรงข้ามกับโลหะมีตระกูล แต่ในงานวิจัยที่ผ่านมาโดยเฉพาะ Haruta และคณะ (1989 และ 1993) และ Panzera และคณะ (2004) แสดงให้เห็นว่าทองช่วยในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าและมีราคาถูกกว่าแพลทินัม (Grunwaldt และคณะ, 1999; Boccuzzi และคณะ, 2001 และ Choudhary และคณะ, 2002) นอกจากนี้ Deng และคณะ (2005) และ Rosa และคณะ (1997) พบว่าทองยังสามารถทนต่อภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ในส่วนของตัวรองรับที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ คือ โลหะออกไซด์ ซึ่งซีเรียเป็นตัวหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจมากในการเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากสมบัติในการเปลี่ยนแปลงได้ของส่วนโลหะ นอกจากนี้หลายงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่า ซีเรียช่วย สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ช่วยในการกระจายตัวของโลหะและทำให้พื้นผิวของ ตัวรองรับเองมีเสถียรภาพมากขึ้น (Diwell และคณะ, 1991; Barbier และคณะ, 1994 และ Mariño และคณะ, 2005)

ดังนั้นในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) จึงต้อง พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation, PROX) ในช่วงอุณหภูมิต่ำที่ความดัน บรรยากาศ และทนต่อภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งจะใช้เป็นมูลเหตุจูงใจในงานวิจัยนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาเพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ซึ่งเป็นกระแสป้อน ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่าง แพลทินัมกับทอง
2. ศึกษาหาภาวะและอัตราส่วนที่เหมาะสมของโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาในการลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใน กระแสเชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ ประเภทของตัว รองรับซีเรีย วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนของโลหะแพลทินัมกับทองบนตัวรองรับซีเรีย ปริมาณของโลหะแพลทินัมกับทองที่ใช้บนตัวรองรับซีเรีย ความเข้มข้นของออกซิเจน แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ และผลกระทบของการนำไอน้ำผสมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองที่เหมาะสม ที่สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นแก๊สเชื้อเพลิงโดยผ่านกระบวนการ เลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation, PROX)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

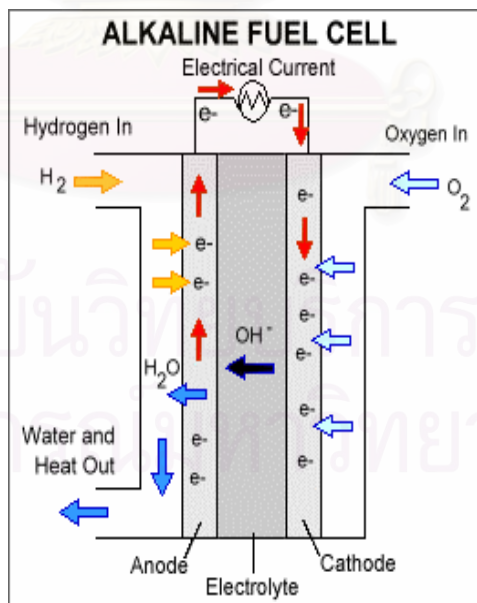
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง (EG&G. Services, 2000; Larmanies และ Dicks, 2000)

เซลล์เชื้อเพลิง คือ เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยพลังงานไฟฟ้าเคมี ทำหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรง โดยไม่ต้องผ่านการเผาไหม้ ทำให้เครื่องยนต์ที่เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ เนื่องจากผลที่ได้จากปฏิกิริยาของเซลล์ส่วนใหญ่ คือ น้ำ เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิด นิยมแบ่งตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ได้ 5 ชนิด ได้แก่

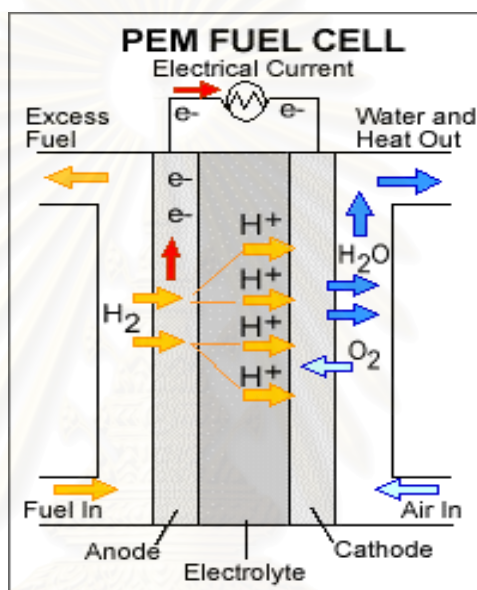
1. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC) เป็นชนิดแรกที่มีการสร้างขึ้นมา อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว โดยจะต้องใช้แก๊สออกซิเจนและแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์เท่านั้น เนื่องจากระบบไวต่อการปนเปื้อนมากทำให้ระบบมีราคาสูงมาก การใช้งานจึงจำกัดอยู่ในงานทางด้านอวกาศ เช่น ในงานอวกาศอพอลโล คุณณภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 60-120 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูป 2.1



รูปที่ 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์

(www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells)

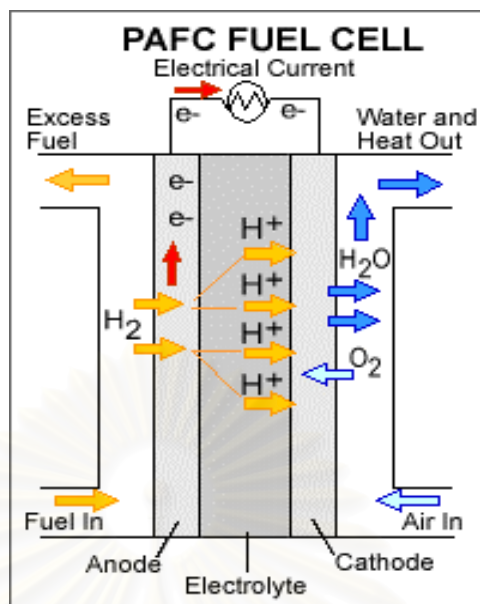
2. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) เป็นชนิดที่ใช้พอลิเมอร์เมมเบรนเป็นอิเล็กโทรไลต์ (ดังแสดงในรูป 2.2) ดังนั้นจึงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับของเหลวอิเล็กโทรไลต์ที่กัดกร่อนเพราะของเหลวชนิดเดียวภายในเซลล์คือน้ำ โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้งานได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 120 องศาเซลเซียส ซึ่งค่อนข้างต่ำ จึงเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่นำมาใช้กับรถยนต์ไฟฟ้า และ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

(www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells)

3. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Fuel Cell, PAFC) ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ (ดังแสดงในรูป 2.3) สามารถทนต่อแก๊สเจือปนได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ แต่ก็ยังใช้เชื้อเพลิงและออกซิแดนต์ชนิดเดียวกัน อุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส ปัญหาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ การกัดกร่อนของกรดที่อุณหภูมิการใช้งาน เป็นระบบที่มีแนวโน้มนำมาใช้งานในสถานีไฟฟ้าขนาดเล็กโดยในปัจจุบันได้มีการใช้ในเชิงพาณิชย์แล้ว โดยมีขนาดกำลังไฟฟ้าประมาณ 200 กิโลวัตต์ เนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ทำให้ต้องใช้เวลาในการอุ่นระบบที่นานกว่าจึงไม่เสถียรในการนำมาใช้ในรถยนต์

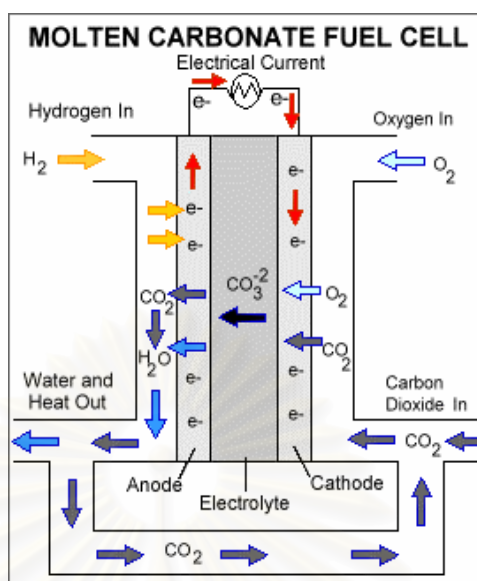


รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

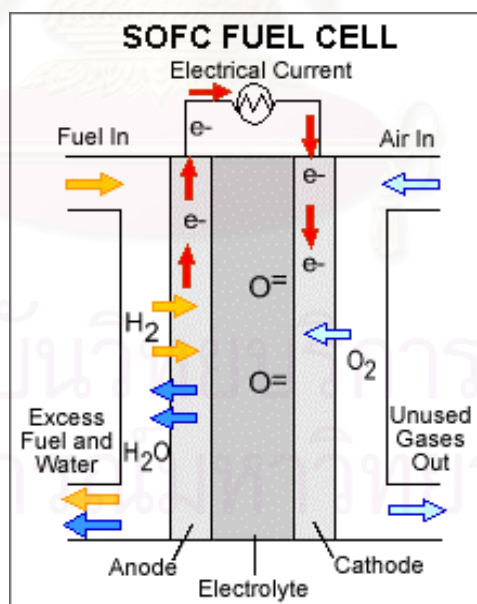
(www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells)

4. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) อีเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นพวกเกลือคาร์บอเนตหลอมของโซเดียมและโปแตสเซียมในเซรามิกเมตริกของลิเทียมอะลูมินา โดยอุณหภูมิที่ใช้งานอยู่ที่ประมาณ 650 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูป 2.4) ดังนั้นปัญหาจากการกัดกร่อนจึงมีความสำคัญมาก เนื่องจากการใช้งานที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง สารไฮโดรคาร์บอนต่างๆ จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นิยมใช้เป็นโรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ขนาดเมกะวัตต์จึงจะเหมาะสมกับประสิทธิภาพการทำงานเนื่องจากระบบที่ใช้ค่อนข้างซับซ้อน

5. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารเซรามิกเป็นอีเล็กโทรไลต์ ซึ่งสารที่ใช้มากคือ สารประกอบของเซอร์โคเนีย โดยใช้งานที่อุณหภูมิ 650-1000 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูป 2.5) ขึ้นอยู่กับการออกแบบและสารที่ใช้เป็นอีเล็กโทรไลต์เช่นเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม สารไฮโดรคาร์บอนต่างๆ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้และออกซิเจนในอากาศนำมาใช้เป็นออกซิแดนต์ได้ เป็นระบบที่เหมาะสมในการนำมาใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มาก แต่เซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงจึงมีปัญหาเรื่องเสถียรภาพ แต่ก็มีข้อดีตรงที่ว่า ใ้มน้ำอุณหภูมิสูงที่เป็นผลผลิตจากกระบวนการนี้ สามารถนำไปใช้ปั่นกังหันไอน้ำต่อได้ ทำให้ประสิทธิภาพของระบบเพิ่มขึ้นอย่างมาก



รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม
(www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells)



รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง
(www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells)

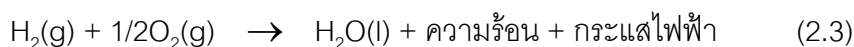
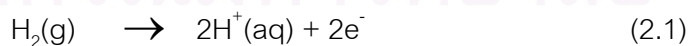
2.1.1 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

โครงสร้างหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน แบ่งออกเป็น 4 ส่วนใหญ่ ได้แก่

1. ขั้วแอโนด (Anode) เป็นขั้วลบ มีหน้าที่ส่งอิเล็กตรอนออกจากขั้ว โดยที่ขั้วจะมีช่องที่ติดกับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งฉาบอยู่บนผิวหน้าของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไป
2. ขั้วแคโทด (Cathode) เป็นขั้วบวกทำหน้าที่รับโปรตอนและแก๊สออกซิเจน ซึ่งถูกปล่อยออกที่ผิวหน้าของเยื่อซึ่งฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาเอาไว้ และทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนกลับมาจากวงจรภายนอกเพื่อรวมกันเป็นน้ำ
3. อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เป็นส่วนที่มีความสำคัญมากเพราะเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนชนิดต่างๆ และเป็นส่วนที่เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทแตกต่างกัน โดยประเภทนี้ อิเล็กโทรไลต์จะเป็นเพียงเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเท่านั้น ซึ่งมีลักษณะเหมือนแผ่นพลาสติกในการทำครัว โดยจะยอมให้โปรตอนผ่านได้ แต่จะไม่ยอมให้อิเล็กตรอนผ่าน
4. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นวัสดุพิเศษที่ช่วยให้ปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ เกิดได้ดี โดยส่วนใหญ่จะเป็นผงแพลทินัมเคลือบอยู่บนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งจะมีลักษณะขรุขระเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน

2.1.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

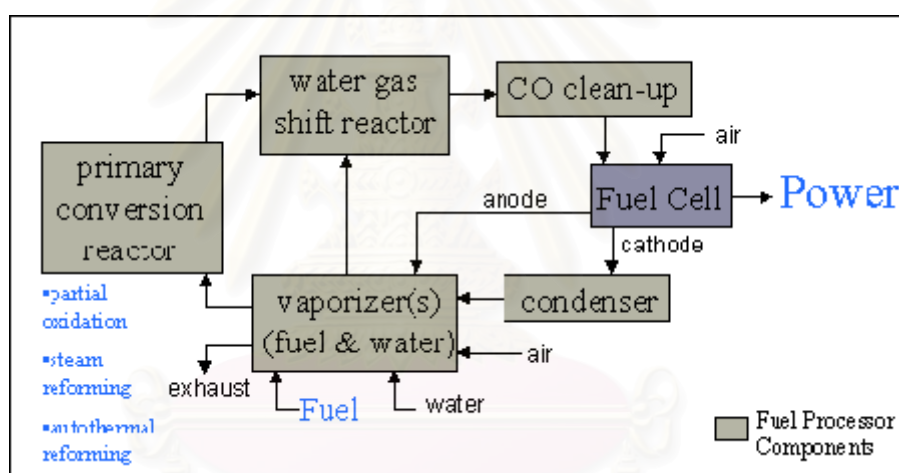
แก๊สไฮโดรเจนจะถูกปล่อยเข้าไปในขั้วแอโนด เมื่อแก๊สไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแตกตัวเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนดังสมการที่ 2.1 โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอกเพื่อใช้เป็นไฟฟ้ากระแสตรง ส่วนโปรตอนนั้นจะผ่านช่องของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังขั้วแคโทด ซึ่งจะไปรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่รับมาจากวงจรภายนอก รวมไปถึงอะตอมของออกซิเจนซึ่งแตกตัวโดยการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา สุดท้ายจะได้โมเลกุลน้ำออกมา เรียกว่าปฏิกิริยารีดักชันดังสมการที่ 2.2 โดยสมการสุทธิของเซลล์เชื้อเพลิงจะได้ดังสมการที่ 2.3



แต่เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่อันตรายสามารถติดไฟได้ จึงไม่เหมาะสมในการบรรจุหรือเคลื่อนย้ายไปมา ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนากระบวนการทางเชื้อเพลิง (Fuel Processor) ดังแสดงในรูป 2.6 ซึ่งมีหลักการดังต่อไปนี้

1. ใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) เปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ น้ำ และแก๊สออกซิเจน ให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
2. ใช้เครื่อง Catalytic Converter เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
3. จากนั้นก็นำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้ได้ตามต้องการ ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก็ถูกปล่อยออกสู่อากาศต่อไป

ซึ่งวิธีการนั้นนอกจากจะเพิ่มความปลอดภัยแล้วยังเป็นการประหยัดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสารอื่นๆมาเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้



รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงกระบวนการทางเชื้อเพลิง (Fuel Processor)

(www.pnl.gov/microcats/fullmenu/compfuelproc)

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร และ นุรักษ์, 2547; เอกสารคำสอนวิชาพื้นฐานตัวเร่งปฏิกิริยา คณะวิศวกรรม)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว

2.2.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษาแต่ก็มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสถียรภาพในภาวะที่ใช้ความร้อน หรือความดันสูง

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆอย่าง เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์

ปัจจัยหรือตัวแปรที่น่าสนใจ	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์
กัมมันตภาพเมื่อเปรียบเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
ภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	แปรค่าได้	นาน
ความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของการเกิดพอยซัน	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งาน	แพง	ทำได้
การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ	อาจทำได้	ทำไม่ได้

2.2.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ

1. สารว่องไว (Active component) เป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

1.1 โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน(Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ตัวอย่าง คือ นิกเกิล พาลาเดียม แพลทินัม ทองแดงและเงิน

1.2 โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไป เชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

1.4 โลหะและกรด อาจเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

2. ตัวรองรับหรือตัวพา (support) มักเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยา สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาดังก็ตาม โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

- ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
- มีเสถียรภาพหรือทนต่อภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสูง

- มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

3. โพรโมเตอร์ (Promoter) เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่มักจะใส่ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนใหญ่ในส่วนของสารว่องไวจะเป็นพวกโลหะมีตระกูลพวกแพลทินัม ส่วนตัวรองรับเป็นพวกโลหะออกไซด์ ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวรองรับซีเรีย (CeO_2) เนื่องจากช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟต์ ช่วยในการกระจายตัวของส่วนโลหะบนตัวรองรับ มีพื้นผิวที่มีเสถียรภาพป้องกันการเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อน และยังมีสมบัติที่สำคัญคือ สามารถกักเก็บออกซิเจนได้ดี

2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

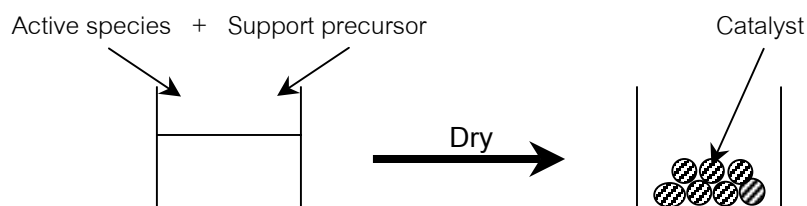
- การเตรียมสารตั้งต้นและสารว่องไว มีหลายวิธี ได้แก่

1. วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ในวิธีการนี้สารละลายของเกลือของโลหะในน้ำจะสัมผัสกับสารละลายของแอลคาไลน์, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งสามารถทำการเปลี่ยนเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้ ให้กลายเป็นออกไซด์ได้โดยการเผาให้ร้อน ก็จะได้เป็นผงของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังเช่นแสดงในรูปที่ 2.7 เกลือของโลหะที่นำมาใช้ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้น ควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี ที่ใช้กันมากคือเกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูก เกลือที่ใช้รองลงไปคือเกลือของกรดอินทรีย์ เช่นเกลือออกซาเลตและเกลือฟอร์มเมต

การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมขึ้นโดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกมา ซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์นั้นเมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา

จุดเด่นของวิธีการนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีการกระจายตัวของสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอในระดับโมเลกุล แต่จะมีสารว่องไวบางส่วนฝังอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นการสูญเสียเปล่า วิธีการนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือโลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารว่องไวตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป สิ่งที่ยังระวังในการเตรียมคือเกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ การควบคุมการตกตะกอนกระทำได้โดยการเลือกใช้เกลือที่เหมาะสม ปรับค่า pH และอุณหภูมิของสารละลาย

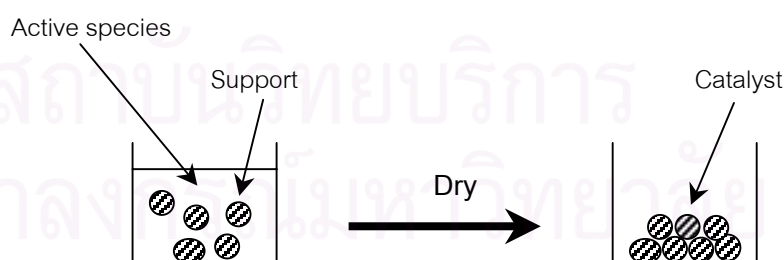


รูปที่ 2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

2. วิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในวิธีการนี้จะนำเอาตัวรองรับซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารว่องไวละลายอยู่ วิธีการนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธีคือชนิดเปียก (Wet impregnation) และ ชนิดแห้ง (Dry impregnation หรือ Incipient wetness)

ในวิธีการเตรียมแบบชนิดเปียกนั้น ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่เหมาะสมที่มีสารละลายว่องไวละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆ ทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารว่องไวตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยนี้อาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับ pH สารละลายไปพร้อมกัน จากนั้นเมื่อนำไปผ่านการเผาให้ร้อนก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.8 ข้อดีของวิธีการนี้คือตัวรองรับแต่ละตัวจะได้รับสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหากับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันที่เกลือของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกลือที่ตกตะกอนบนตัวรองรับมักจะแตกต่างกันไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้อาจเกิดการละลายของตัวรองรับขึ้นได้



รูปที่ 2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก

การควบคุมที่ดีกว่าทำได้โดยการใช้วิธีการเคลือบฝังแบบแห้ง ซึ่งในที่นี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารว่องไวในปริมาณที่เหมาะสมลงไปบนตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย สิ่งที่เราควรระวังในที่นี้คือ ความ

สม่ำเสมอที่จะได้ ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดีเพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลาย จากนั้นก็จะปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในตัวรองรับ ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอ ก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง

ตัวรองรับที่เป็นสารประกอบออกไซด์บางชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์หลายชนิดที่มีชั้นของออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว บนพื้นผิวสามารถเปียกน้ำได้ ทำให้เกิดแรงแคปิลารี ที่จะดึงน้ำเข้าไปในรูพรุน แม้ว่ารูพรุนนั้นจะเป็นรูปลายตัน แต่ปริมาณสารละลายที่เข้าไปได้ก็สามารถที่จะเข้าไปได้เกือบเต็มรูพรุน การละลายของแก๊สในสารละลายก็มีส่วนช่วยในการซึมเข้าไปของสารละลายด้วย ในกรณีของตัวรองรับที่ไม่เปียกน้ำหรือไม่มีออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว เช่น คาร์บอนที่มีความเป็นแกรไฟต์สูงอาจต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แทนการใช้น้ำและหรือใช้การทำสุญญากาศช่วย

ด้วยวิธีเคลือบผิวนี้อาจสามารถควบคุมการกระจายตัวของสารร่องไวบนตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น ปฏิริยาที่เกิดขึ้นเร็วมากจนสารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าไปถึงตอนกลางของตัวเร่งปฏิริยาได้ ในที่นี้ไม่จำเป็นที่ต้องมีสารร่องไวอยู่ในบริเวณตอนกลางของอนุภาคตัวเร่งปฏิริยา ด้วยการเลือกช่วงเวลาที่เหมาะสมก็สามารถควบคุมให้สารร่องไวตกค้างอยู่เพียงแค่ว่าปากทางเข้ารูพรุนได้

3. วิธีโซลเจล (Sol-gel) (Brinker, C.J. และ Scherer, G.W., 1990)

โซล คือ การกระจายอนุภาคของแข็ง (ขนาดประมาณ 0.1 – 1 ไมโครเมตร) โดยของเหลว โดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นแบบบราวน์เนียนเท่านั้น

เจล คือ ลักษณะที่ของเหลวและของแข็งกระจายตัวเข้าหากัน แสดงให้เห็นว่าของเหลวแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของของแข็ง

โดยกระบวนการทั่วไปของโซลเจล ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่

- การทำให้อนุภาคของคอลลอยด์กระจายตัวในของเหลว คือ การเกิดโซล
- การตกตะกอนของโซลเพื่อการเคลือบลงบนตัวรองรับโดยการสเปรย์ การแช่ หรือ การกวาด
- อนุภาคในโซลถูกทำให้เกิดปฏิริยาจากการเตรียมพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการกำจัดองค์ประกอบบางตัว เพื่อให้เกิดเสถียรภาพและการเกิดของเจลในลักษณะที่เป็นโครงร่างตาข่าย
- ขั้นตอนสุดท้ายใช้ความร้อนในการบำบัดโดยการไพโรไลส์ ยังคงเหลือส่วนที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ และเกิดเป็นรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือผลึกที่ผ่านการเคลือบแล้ว

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาแบบโซลเจลมีข้อดี คือ ช่วยให้ส่วนของสารร่องไวและตัวรองรับเกาะกันได้ดีซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิริยาและป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัวของส่วนโลหะซึ่ง

เป็นสารว่องไว ได้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังช่วยในการกระจายตัวของส่วนที่เป็นสารว่องไวบนตัวรองรับอีกด้วย

โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 วิธี คือ วิธีเคลือบฝังและวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว นอกจากนี้ยังเปรียบเทียบผลของตัวรองรับที่ชื่อมาสำเร็จ กับที่เตรียมขึ้นเองด้วยวิธีโซลเจลด้วย

- ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การอบแห้ง (Drying)

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้ควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวได้ ถ้าหากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆ กลือของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากรูพรุน แต่ถ้าต้องการใช้สารว่องไวมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว คุณสมบัติที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมาก เพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น

2. การเผาให้เป็นเถ้า (Calcination)

การเผาให้เป็นเถ้าเป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารว่องไวให้อยู่ในรูปของออกไซด์ นอกจากนี้เป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานในรูปแบบของโลหะมักจะเตรียมขึ้นในสภาพนี้ก่อน เพราะสภาพออกไซด์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำในขณะที่สภาพที่เป็นโลหะจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศสูง ดังนั้นการเผาให้เป็นเถ้าจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความปลอดภัยในการขนย้ายและบรรจุ

ในระหว่างการเผาให้เป็นเถ้าจะมีแก๊สหลายชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวของรีเอเจนต์ที่ใช้ในการเตรียม เช่นอาจเกิดกรดไฮโดรคลอริกจากเกลือคลอไรด์ หรือ ไนโตรเจนออกไซด์จากเกลือไนเตรต ซึ่งแก๊สเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน การระบายอากาศและออกแบบระบบปล่อยแก๊สทั้งจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย

สิ่งที่ต้องระวังในระหว่างการสลายตัวของรีเอเจนต์กลายเป็นออกไซด์ คือ การสลายตัวอาจคายความร้อนสูง เช่น ในกรณีของการสลายตัวของเกลือของสารอินทรีย์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องประสบกับอุณหภูมิที่สูงเกินไปในขณะที่เตรียมการเผาให้เป็นเถ้ามักทำในช่วงอุณหภูมิประมาณ 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส

3. การรีดิวซ์ (Reduction)

3. การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารว่องไวจากออกไซด์ให้เป็นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้จะทำเฉพาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดิวซ์มักจะทำกันในสถานที่ใช้งาน แก๊สที่นิยมใช้ในการรีดิวซ์คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติแล้วต้องการให้อุณหภูมิการรีดิวซ์ต่ำสุดเท่าที่จะทำได้ เพื่อลดการเกิดการหลอมรวมตัว (sintering) และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวของโลหะมากที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนั้นจะทำการขึ้นรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เรียบร้อยแล้วจึงค่อยทำการรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะก่อนการใช้งาน เหตุผลที่ต้องทำเช่นนี้เพราะความปลอดภัยในการขนส่งและจัดเก็บ ทั้งนี้เพราะโลหะเกือบทุกชนิดสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศได้

การรีดิวซ์ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์อาจทำได้ยากกว่าการรีดิวซ์ออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาให้เป็นเม็ดไฮดรอกไซด์ของโลหะที่เติมเข้าไปอาจไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ที่รีดิวซ์ได้ยากขึ้น

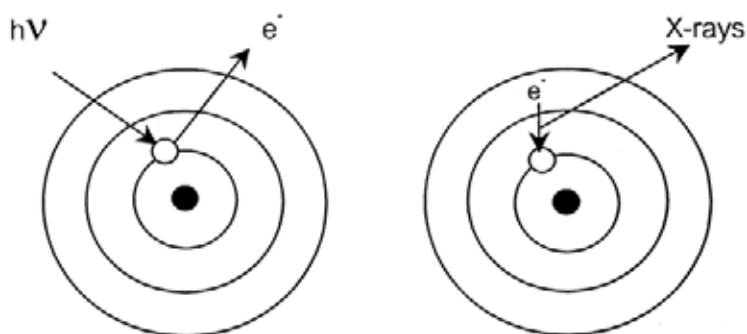
2.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

2.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

- การเกิดของรังสีเอกซ์

เมื่อยิงอนุภาคที่มีพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอนหรือรังสีเอกซ์ปฐมภูมิไปยังอนุภาคที่เป็นเป้า ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในของอะตอมอนุภาคที่เป็นเป้าหลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้นที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่างอยู่อย่างรวดเร็ว แต่การเข้ามาแทนที่จะต้องคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของความร้อนและรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9

รังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงอังสตรอม (Å) ซึ่งเป็นช่วงเดียวกับขนาดของอะตอม รังสีเอกซ์แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (Brmsstrahlung หรือ Continuous X-Rays) ซึ่งมีลักษณะเป็นแถบพลังงานที่กว้างและรังสีเอกซ์แบบลักษณะเฉพาะ (Characteristic X-Rays) มีลักษณะเป็นพีคซึ่งตำแหน่งของพีคจะเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ



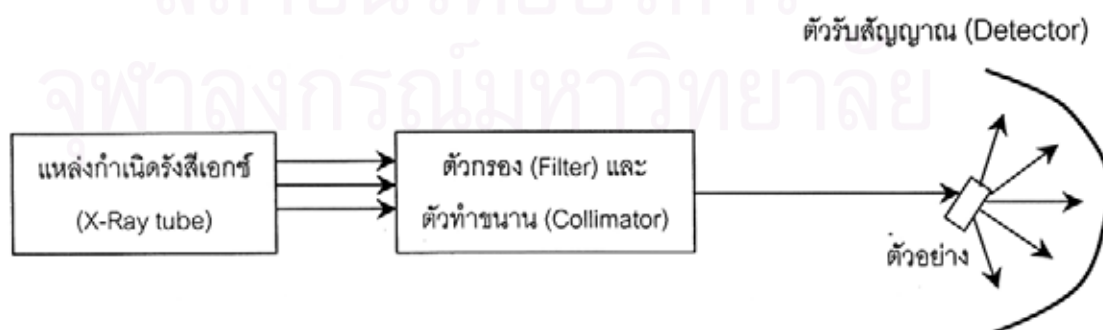
รูปที่ 2.9 การเกิดของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอมแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-crystal X-Ray Diffraction)

1. ตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้ เนื่องจากการเกิดการกระจายตัวของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกภูมิภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่าเป็นผลึก หรือเป็นอสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งภูมิภาคของวัสดุได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.10

2. ตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-Crystal X-Ray Diffraction) สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างของเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก แต่ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น ตัวเร่งจะไม่เป็นผลึกเดี่ยวจึงไม่สามารถใช้เทคนิคนี้ได้



รูปที่ 2.10 องค์ประกอบของเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ชนิดตัวอย่างเป็นผง

2.3.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้ N_2 adsorption/desorption

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้ว่างองค์ประกอบของวาทที่จะใช้ในการเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลวซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้

2.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscopy) และเทคนิคที่เกี่ยวข้อง

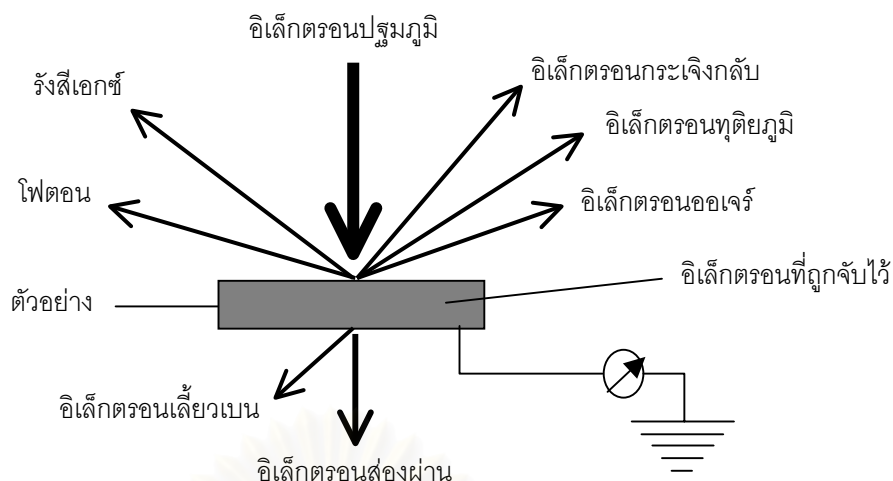
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูง ช่วยให้เห็นลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาถึงระดับอะตอม ซึ่งไม่สามารถเห็นได้จากกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาได้ เนื่องจากความยาวคลื่นของแสงช่วงที่เรามองเห็นด้วยตาเปล่า (Visible light) ไม่เหมาะสมกับขนาดที่เล็กกว่า 1 ไมโครเมตร เทคนิคนี้ต้องใช้ลำอิเล็กตรอนแทนแสง ซึ่งจะทำให้ได้กำลังขยายได้มากกว่าการใช้กล้องจุลทรรศน์ธรรมดายเป็นล้านเท่า เมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิซึ่งมีพลังงานระหว่าง 100 ถึง 400 keV ตกกระทบผิวหน้าของวัสดุที่เป็นฟิล์มบาง จะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆดังรูป 2.11 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การกระเจิงกลับ (Back scattering) เกิดจากอิเล็กตรอนชนกับอะตอมต่างๆ ในตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิงหรือสะท้อนกลับออกมา เกิดได้ดีในช่วงความลึกที่น้อยกว่า 2 ไมโครเมตร ซึ่งการกระเจิงจะเกิดได้ดีขึ้นเมื่อมวลของอะตอมที่ถูกชนเพิ่มขึ้น

2. การเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons) หรือโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectrons) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิเข้าชนอะตอมในวัสดุแล้วทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมดังกล่าวหลุดออกมา เกิดในช่วงความลึกประมาณไม่เกิน 100 Å

3. การเลี้ยวเบน (Diffraction) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และการแทรกสอด (Interference) ระหว่างคลื่นอิเล็กตรอนที่กระเจิงจากระนาบต่างกัน ให้ข้อมูลเชิงผลึกศาสตร์ (Crystallography)

4. การส่องผ่าน (Transmission) ถ้าวัสดุไม่หนามากนัก อิเล็กตรอนบางส่วนจะทะลุผ่านออกมาโดยไม่สูญเสียพลังงาน หรือ สูญเสียพลังงานเพียงเล็กน้อยโดยปริมาณอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะขึ้นกับความหนาแน่นและความหนาของวัสดุ ถ้าเอาตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนมารองรับ อิเล็กตรอนส่องผ่านจะได้ภาพสองมิติ หลักการนี้เป็นหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)



รูปที่ 2.11 สัญญาณที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับวัสดุตัวอย่าง

5. การเกิดรังสีเอกซ์ (X-rays) เมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิชนกับอะตอมในตัวอย่างทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมตัวอย่างหลุดออกไป อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นในถัดไปจะลดพลังงานลงมาแทนที่ตำแหน่งที่ว่าง โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์

6. การเกิดอิเล็กตรอนออเจอร์ (Auger electrons) ถ้ารังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมาเข้าชนอิเล็กตรอนและทำให้อิเล็กตรอนตัวอื่นหลุดออกมา เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่าอิเล็กตรอนออเจอร์ เกิดในช่วงความถี่ประมาณ 1-3 Å และจะให้ข้อมูลเชิงคุณภาพและปริมาณเกี่ยวกับองค์ประกอบของผิวหน้า

7. การปลดปล่อยโฟตอนในช่วงพลังงานตั้งแต่ช่วงอัลตราไวโอเล็ตถึงอินฟราเรด อิเล็กตรอนอาจไปกระตุ้นการสั่นภายในโมเลกุลของตัวอย่าง ทำให้สูญเสียพลังงานบางส่วนซึ่งทำให้สามารถศึกษาสเปกโทรสโกปีของการสั่นได้

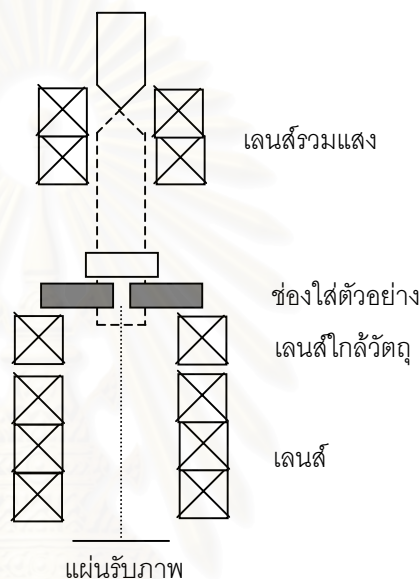
8. อิเล็กตรอนปฐมภูมิอาจถูกจับไว้ในวัสดุ เนื่องจากสูญเสียพลังงานจากการชนกับอะตอมอื่นๆ เนื่องจากอิเล็กตรอนผ่านเข้าไปในตัวอย่างลึกเกินไปและสูญเสียพลังงานจากการชนหลายๆครั้ง ซึ่งเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) จนกระทั่งไม่มีพลังงานจลน์เหลือและถูกจับไว้ในวัสดุ เกิดขึ้นในกรณีที่วัสดุมีความหนาแน่นมาก

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านดังรูปที่ 2.12 ที่อยู่ในท่อสุญญากาศลักษณะการทำงานของ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lenses) การทำงานของเครื่องมือเริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง (Condenser lenses) กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกันเข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มของ

แสงที่ผ่านออกมา จะขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐุมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดการฉายภาพ (Projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่า ภาพสนามสว่าง (Bright field Image) ส่วนภาพสนามมืด (Dark field Image) นั้นจะได้จากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ TEM และ SEM

แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.12 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

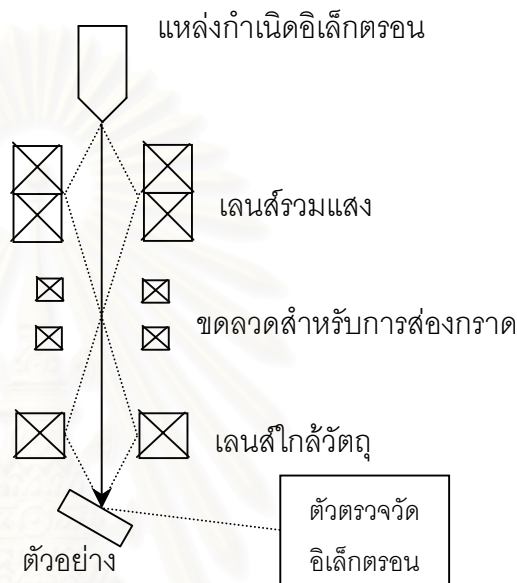
ภาวะการทำงานของ TEM ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 keV ความเป็นสุญญากาศ 10^{-6} บาร์ และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ 3×10^5 ถึง 10^6 เท่า

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวัด TEM อาจทำได้โดยการผสมตัวอย่างกับตัวทำละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารนั้น เช่น แอลกอฮอล์ เตตระคลอโรมีเทน แล้วนำมากระจายวางบนแท่นวางตัวอย่าง เช่น กริดทองแดง (Copper grid) ทำให้แห้งด้วยแก๊สเฉื่อยก่อนนำเข้าช่องใส่ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดดังรูปที่ 2.13 เครื่องมือมีส่วนประกอบอยู่ในท่อสุญญากาศโดยการทำงานของ SEM เริ่มจากการผ่านลำอิเล็กตรอนปฐุมภูมิมีขนาดแคบไปบนผิวหน้าตัวอย่าง แล้ววัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิหรืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับเทียบกับ

ตำแหน่งของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ตำแหน่งของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนทราสต์ กล่าวคือส่วนของผิวหน้าที่ยื่นไปทางตัวตรวจวัด จะสว่างกว่าส่วนของผิวหน้าซึ่งอยู่ตรงข้ามกับตัวตรวจวัด อิเล็กตรอนทุติยภูมิที่ออกมาจากส่วนของผิวหน้ามักจะมีค่าพลังงานต่ำ (ประมาณ 5-50 eV) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับจากส่วนที่ลึกจากผิวหน้าจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะผิวหน้าและลักษณะของตัวอย่าง เนื่องจากธาตุหนักจะทำให้เกิดการกระเจิงได้ดีกว่าจึงปรากฏเป็นภาพที่สว่างกว่า



รูปที่ 2.13 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องเป็นตัวอย่างที่นำไฟฟ้าได้ เนื่องจากต้องส่องกราดด้วยอิเล็กตรอน และต้องทำให้แห้งด้วยการอบเพื่อไล่ความชื้น เนื่องจากความชื้นในตัวอย่งอาจระเหยออกมาเมื่อนำเข้าสู่สุญญากาศของเครื่อง ถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำมาเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า การเคลือบจะช่วยลดการสะสมของประจุ (Charge-up) และเพิ่มปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิเมื่อเคลือบด้วยโลหะที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิได้ดี กล่าวคือมีค่าพลังงานไอออไนเซชันต่ำ และมีจุดหลอมเหลวสูง โดยมักใช้ทองเป็นโลหะเคลือบ โดยเทคนิคที่นิยมใช้คือ สปีตเตอร์ (Sputtering)

การวิเคราะห์ด้วย SEM โดยการนำตัวอย่างที่เคลือบแล้วเข้าสู่ตัวเครื่องและดูดอากาศออกก่อนที่จะเคลื่อนที่เข้าไปบนที่วางตัวอย่าง ซึ่งเป็นตำแหน่งที่จะยิงอิเล็กตรอนเพื่อทำการวิเคราะห์

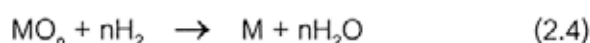
อุปกรณ์ของเครื่อง SEM และ TEM ได้แก่เครื่องวิเคราะห์ธาตุ ซึ่งเป็นการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Electron microprobe analysis (EMA) หรือ Electron probe microanalysis (EPMA) หรือ Energy dispersive analysis of X-rays (EDAX หรือ EDX) และแบบ Wavelength

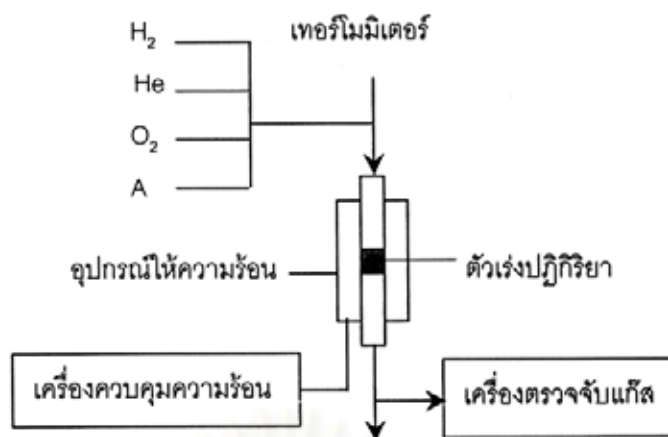
หรือ Energy dispersive analysis of X-rays (EDAX หรือ EDX) และแบบ Wavelength dispersive analysis of X-rays (WDX) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ในเชิงคุณภาพ ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์พลังงานของ Characteristic X-ray ที่เกิดขึ้นเนื่องจากค่าพลังงานเป็นค่าเฉพาะของแต่ละธาตุ อุปกรณ์เสริมแบบ EDX สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมมากกว่า 11 ได้ ส่วนอุปกรณ์เสริมแบบ WDS สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมมากกว่า 4 ได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ ซึ่งเป็นการวัดปริมาณของธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างซึ่งต้องเทียบกับสารมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ธาตุต้องเคลือบตัวอย่างด้วยคาร์บอนเนื่องจากเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ

2.3.4 เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction, TPR)

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา หลักการของเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการโปรแกรมอุณหภูมิ คือ การวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ตามที่ได้ตั้งโปรแกรมไว้ อาจเป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหรือพลังงานความร้อน ส่วนประกอบของเครื่องมือสำหรับเทคนิค การศึกษาตามอุณหภูมิที่โปรแกรมแสดงไว้ในรูปที่ 2.14 โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษา เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน หรือแก๊สใดๆที่ต้องการใช้ในการศึกษา โดยแก๊สเหล่านี้จะเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อยเช่นฮีเลียม อาร์กอน หรือไนโตรเจน การไหลของแก๊สจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหล ก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในเตาให้ความร้อนซึ่งต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิ การเพิ่มของอุณหภูมิส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงด้วยอัตราประมาณ 0.1 ถึง 20°C/min ตัวตรวจวัดแก๊สอาจเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector หรือ TCD) หรืออาจเป็นเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ หรือเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนหรือออกซิเจน หลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือแก๊สที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิหรือเวลา

ปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมตัวกัน หรืออาจจะไม่เกิดภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ MO_n เกิดได้โดยทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังสมการ 2.4





รูปที่ 2.14 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการเปลี่ยนแปลงของแก๊ส A ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

กลไกการเกิดรีดักชันนั้น ชั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะแล้วอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าจะเป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้นอัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นกับความเร็วของการดูดซับของไฮโดรเจน และความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เกิดขึ้น

2.4 กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เป็นกระบวนการซึ่งต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอยู่ในส่วนของ Catalytic Converter ปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นมี 2 ปฏิกิริยาได้แก่



ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาถึงการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาที่ 2 โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดได้แก่ แพลทินัม ทอง และโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองบนตัวรองรับซีเรียเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้นและเป็นสารตั้งต้นของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนทางด้านหัวแอโนด

ตาราง 2.2 สมบัติตามตารางธาตุ (หนังสือสารานุกรมธาตุ)

สมบัติ	แพลทินัม (Pt)	ทอง (Au)	ซีเรียม (Ce)
เลขอะตอม	78 จัดเป็นโลหะและ โลหะทรานซิชัน	79 จัดเป็นโลหะ	58 จัดเป็นโลหะ
น้ำหนักอะตอม (amu)	159.09	196.967	140.12
จุดหลอมเหลว (°C)	1769.3	1063	798
จุดเดือด (°C)	3827	2808	3257
ความหนาแน่น (g/cc ที่ 20°C)	21.45	19.32	6.773
เลขออกซิเดชันสามัญ	+2, +4	+1, +3	+4, +3
ความเป็นพิษ	ในรูปธาตุอิสระไม่เป็นพิษ แต่เกลือที่ละลายได้ เป็นพิษ นอกจากนี้ในรูปผง ละเอียดอาจติดไฟได้	ไม่ปรากฏเป็นพิษ	ในรูปธาตุอิสระมีความเป็น พิษต่ำ แต่สารประกอบที่เป็น อ็อกไซด์มีความเป็นพิษ นอกจากนี้ซีเรียมในรูปผงติด ไฟได้ในอากาศ

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Son และคณะ (2002) ได้ศึกษาการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Pt/γ-Al₂O₃ ที่นำมาปรับปรุงการเตรียมใหม่โดยมีการนำมาผ่านการบำบัดด้วยน้ำ ซึ่งช่วยให้อนุภาคของแพลทินัมมีขนาดเล็กประมาณ 2 นาโนเมตร และมีความเป็นผลึกทำให้แรงระหว่างส่วนแพลทินัมและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น สามารถช่วยในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี

Zhang และคณะ (2003) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม และศึกษาปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา พบว่าควรใส่ทองประมาณ 1.5% โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผา คือ 300°C ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 80°C และสามารถใช้งานได้ถึง 500 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการเติมโลหะแพลทินัมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากยิ่งขึ้น

Thoa และคณะ (2003) พบว่าโลหะทองแสดงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงเมื่ออยู่บนตัวรองรับที่เหมาะสม ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมแล้ว ถูกปรับสภาพด้วยภาวะต่างๆ กล่าวคือ Au/MnO_x เเผาที่อุณหภูมิ 300°C แล้วปรับสภาพด้วยฮีเลียม ส่วน Au/FeO_x เเผาที่อุณหภูมิ 400°C แล้วปรับสภาพด้วยออกซิเจน ซึ่งจะสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เกือบร้อยละเก้าที่อุณหภูมิ 130°C และ 50°C ตามลำดับ และมีความทนทานในการใช้งานในช่วง 48 ชั่วโมง

Khongkruaphan (2003) ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO₂ ต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนสำหรับประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ในช่วงอุณหภูมิ 50-190 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการเตรียมแบบจับตัวตกตะกอน และแบบฝังตัวบนตัวรองรับซิลเจล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจับตัวตกตะกอนให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าที่เตรียมแบบฝังตัวบนตัวรองรับซิลเจล การเผาที่อุณหภูมิสูงและค่าน้ำหนักร้อยละของโลหะทองมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย 1% Au/TiO₂ ที่เตรียมแบบจับตัวตกตะกอนโดยเผาอุณหภูมิสูงที่ 400°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เตรียมโดยการใส่สารแมกนีเซียมซีเตรตเป็นตัวช่วยเกิดปฏิกิริยาทำให้เพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณส่วนประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สตั้งต้นส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ตามความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไอน้ำในแก๊สตั้งต้น

Panzer และคณะ (2004) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO₂ ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและไม่ผ่านการเผา มาทดสอบในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาจะมีประสิทธิภาพว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผา ในช่วงอุณหภูมิ 80-120°C และมีความทนทานในช่วงการทดสอบเป็นเวลา 120 ชั่วโมง

Luengnaruemitchai และคณะ (2004) ได้ศึกษาถึงผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO₂ และความเข้มข้นของออกซิเจน, น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีความทนทานในช่วงของการทดสอบและสามารถลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 110°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน ส่วนความเข้มข้นของออกซิเจนที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา คือ 1% โดยปริมาตร และการเพิ่มน้ำช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาแต่การเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์

Suh และคณะ (2005) ศึกษาถึงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวสนับสนุนและสารที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al₂O₃ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า Pt/Al₂O₃ แต่ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สมีเทน การใช้ตัวสนับสนุนที่ต่างกันทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันด้วย ส่วนการเติมธาตุชนิดอื่นลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้นเนื่องจากส่วนของโลหะอยู่ในรูปโลหะผสมที่มีความว่องไวมากขึ้น ซึ่งก็คือ PtCo/Al₂O₃ สามารถลดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือต่ำกว่า 10 ppm ในช่วงอุณหภูมิ 70-90°C โดยสัดส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับหนึ่ง

Mariño และคณะ (2004) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล 3 ชนิด ได้แก่ Pt, Ir, Pd บนตัวรองรับที่สมบัติเป็นกรดและเบส พบว่า Pt และ Ir มีความว่องไวและช่วยในการเลือกเกิดปฏิกิริยามากกว่า Pd โดยการนำมาใช้กับตัวรองรับที่เป็นเบสของซีเรียซึ่งเป็นตัวรองรับที่มีความสามารถในการรีดิวซ์ เนื่องจากซีเรียมีออกซิเจนที่สามารถเคลื่อนที่ได้มากที่สุด โดยในงานวิจัยนี้พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น Pt/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ ที่อุณหภูมิ 225°C และสัดส่วนระหว่าง O₂/CO เท่ากับ 4 สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลงเหลือประมาณ 700 ppm

Parinyasawan (2004) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับพาลาเดียมบนตัวรองรับซีเรีย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:7) PtPd/CeO₂ เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังบนซีเรียสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล แล้วนำมาผ่านการเผาที่ 400°C มีความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีขนาดผลึกซีเรียเล็กที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นในงานวิจัยนี้ จึงมีพื้นที่ผิวมากที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่า การเพิ่มไอน้ำในกระแสป้อนจะช่วยเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อนจะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

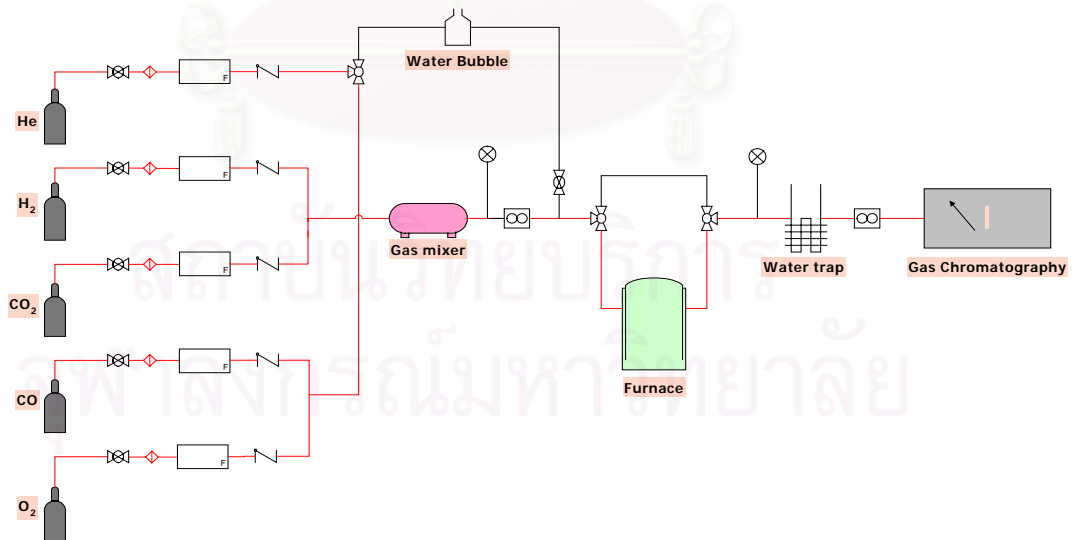
บทที่ 3

การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ ประกอบด้วย

1. เครื่องควบคุมการไหล (AALBORG รุ่น GFC 1715)
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (PID temperature)
3. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC รุ่น Agilent Technologies 6890N)
4. เครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วรูปตัวยูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร
5. ตู้อบ
6. เต้าเผา
7. เครื่องวัดการนำไฟฟ้า
8. ท่อและวาล์ว

แผนผังแสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2 สารเคมี

3.2.1 แก๊ส

- แก๊สไฮโดรเจน 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัดมหาชน
- แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 10% โดยปริมาตรผสมกับฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัดมหาชน
- แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัดมหาชน
- แก๊สออกซิเจน 5% โดยปริมาตรผสมฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัดมหาชน
- แก๊สฮีเลียม 99.999% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัดมหาชน

3.2.2 สารเคมี

- ซีเรีย จากบริษัท Fluka
- ไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลตตินต จากบริษัท Fluka
- โกลด์คลอไรด์ จากบริษัท Merck
- ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Merck
- ยูเรีย จากบริษัท Asia Pacific Specialty Chemicals

3.3 วิธีเตรียมตัวรองรับโดยวิธีโซลเจล

1. ทำการผสมสารละลายซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตกับสารละลายยูเรีย ในอัตราส่วน 3 ต่อ 1
2. นำสารละลายผสมเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 50 ชั่วโมง
3. นำตะกอนที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 ล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล
4. จากนั้นนำมาเผาที่อุณหภูมิ 300°C 2 ชั่วโมง จะได้ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมา

3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 วิธีเคลือบฝัง

1. นำซีเรียที่ซื้อจากบริษัท Fluka กับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล มาหยดด้วยสารละลาย ไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลตตินต กับสารละลายโกลด์คลอไรด์ บนตัวรองรับทั้งสองชนิด แล้วทำการกวนต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 70°C จนแห้งพอสมควร

2. เผาของแข็งที่ได้ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.4.2 วิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว

1. นำสารละลายซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ผสมกับสารละลายยูเรีย ในอัตราส่วน 3 ต่อ 1

2. หยดสารละลายผสมระหว่างไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลติเนต กับโกลด์คลอไรด์ ลงในสารละลายผสมในขั้นตอนที่ 1

3. นำสารละลายผสมจากขั้นตอนที่ 2 เข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

4. นำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล

5. เผาของแข็งที่ได้ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ตัวรองรับ

เปรียบเทียบตัวรองรับซีเรียที่ซื้อจากบริษัท Fluka กับตัวรองรับที่สังเคราะห์ขึ้นมาด้วยวิธีโซลเจลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม โลหะทอง และโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองบนตัวรองรับซีเรีย

2. วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างวิธีเคลือบฝังและวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม โลหะทอง และโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองบนตัวรองรับซีเรีย

3. การเปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

เปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม โลหะทอง และโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทอง

4. อัตราส่วนของโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองในตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยเปรียบเทียบอัตราส่วนที่ 1 : 5 1 : 1 และ 10 : 1

5. ปริมาณโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองในตัวเร่งปฏิกิริยา

เปรียบเทียบปริมาณที่ใช้ 0.5% 1% และ 2% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีเรีย

6. ความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยการนำมาทดสอบในช่วงเวลา 800 นาที

โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 190 องศาเซลเซียส แก๊สเริ่มต้นที่ใช้ได้แก่ 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สออกซิเจน และ 40% แก๊สไฮโดรเจนผสมกับฮีเลียม (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ซึ่งมีอัตราการไหลของแก๊สเริ่มต้นเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณ 100 มิลลิกรัม

3.5.2 ตัวแปรอื่นๆที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

1. การมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน

เปรียบเทียบปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนโดยใช้ปริมาณ 25% โดยปริมาตร และการไม่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อน โดยแก๊สเริ่มต้นที่ใช้ได้แก่ 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สออกซิเจน 0%-25% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ 40% แก๊สไฮโดรเจนผสมกับฮีเลียม (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร)

2. ศึกษาผลของการมีไอน้ำในกระแสป้อน

เปรียบเทียบการมีอยู่ของไอน้ำ 10% โดยปริมาตร และ การไม่มีน้ำในกระแสป้อน โดยแก๊สเริ่มต้นที่ใช้ได้แก่ 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สออกซิเจน 0%-10% ไอน้ำ และ 40% แก๊สไฮโดรเจนผสมกับฮีเลียม (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร)

3. ศึกษาผลของการมีทั้งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน

โดยแก๊สเริ่มต้นที่ใช้ได้แก่ 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สออกซิเจน 25% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 10% ไอน้ำ และ 40% แก๊สไฮโดรเจนผสมกับฮีเลียม (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร)

โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 190 องศาเซลเซียส แก๊สเริ่มต้นที่ใช้ได้แก่ 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สออกซิเจน 0%-25% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0%-10% ไอน้ำ และ 40% แก๊สไฮโดรเจนผสมกับฮีเลียม (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ซึ่งมีอัตราการไหลของแก๊สเริ่มต้นเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณ 100 มิลลิกรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การหาพื้นที่ผิวโดยวิธี N_2 adsorption/desorption

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของการหาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีเคลือบผงและวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว พบว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลมีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าและมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวรองรับซีเรียที่ซื้อมาจากบริษัท Fluka เมื่อพิจารณาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมแต่ละวิธีจะเห็นว่า วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล จะให้พื้นที่ผิวมากกว่าวิธีเคลือบผงบนตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka คือ 111.90 ตารางเมตรต่อกรัมและ 83.92 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีเคลือบผงบนซีเรียจากบริษัท Fluka ซึ่งได้พื้นที่ผิวเพียง 2.57 ตารางเมตรต่อกรัม โดยวิธีการเตรียมแบบโซลเจลขั้นตอนเดียวสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเดี่ยวหรือโลหะผสมต่างก็ให้ผลที่ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ให้พื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีเคลือบผงบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล โดยเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของซีเรียก่อนนำมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวของซีเรียที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากลับน้อยกว่า ทั้งนี้การลดลงของพื้นที่ผิวเนื่องจากการที่ส่วนของโลหะจะไปบดบังและซึมเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับซีเรีย แต่สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาริโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว ซึ่งจะใส่สารละลายเริ่มต้นของโลหะแพลทินัมและทองลงไปพร้อมกับการสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรีย ดังนั้นส่วนของอนุภาคโลหะจะมีโอกาสมากที่จะเข้าไปบดบังและอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับซีเรีย ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวของซีเรียที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลขั้นตอนเดียวน้อยกว่าการใช้ซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมา ก่อนแล้วค่อยนำมาเคลือบผงส่วนที่เป็นโลหะ โดยในงานวิจัยของ Manasilp และ Gulari (2002) ได้กล่าวว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโซลเจลขั้นตอนเดียวนั้นจะให้พื้นที่ผิวสูงและมีรูพรุนขนาดเล็ก จึงเกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น

4.1.2 ขนาดของตัวรองรับโดยเครื่องมือ X-Ray Diffraction (XRD)

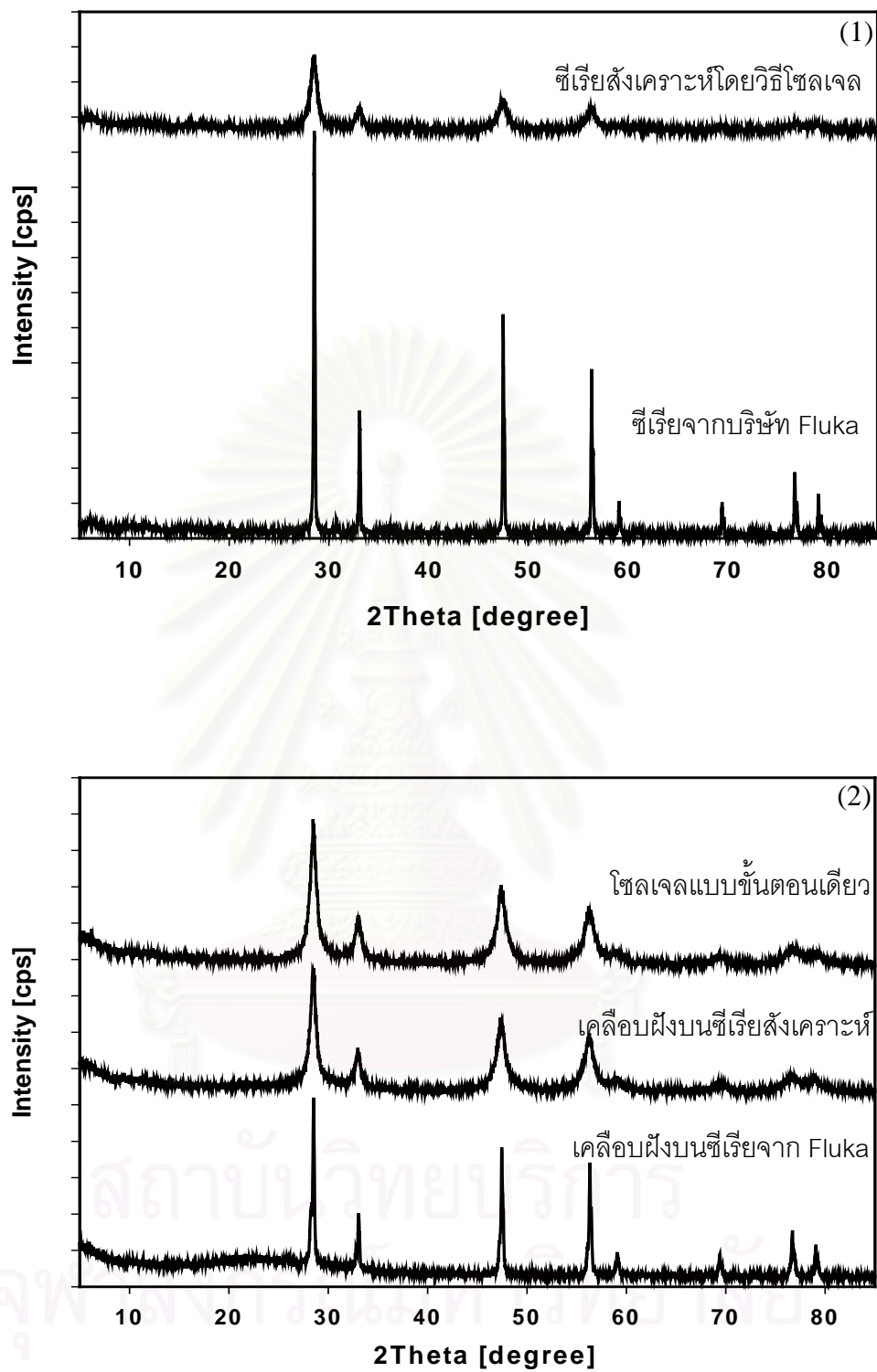
การเปรียบเทียบตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลเจลแสดงในรูปที่ 4.1 (1) ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka มีความเป็นผลึกมากกว่าซีเรียที่สังเคราะห์โดยวิธีการโซลเจล ซึ่งสังเกตได้จากความสูงของพีค แต่ซีเรียที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล

มีขนาดรูพรุนเล็กกว่าซีเรียจากบริษัท Fluka ซึ่งการที่มีขนาดเล็กลงนี้เองทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่าโดยทราบจากผลการวิเคราะห์ด้วย BET ส่วนในรูปที่ 4.1 (2) เป็นการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังและวิธีโซลเจล ผลของการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ XRD พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นผลึกมากกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว สิ่งที่น่าสังเกตจากรูป 4.1 (1) และรูป 4.1 (2) พบว่าซีเรียเมื่อผ่านการนำมาเคลือบฝังด้วยส่วนโลหะจะทำให้ความเป็นผลึกลดลง และจากตำแหน่งของ 2θ ที่เกิดขึ้นไม่ปรากฏตำแหน่งของแพลทินัมและทอง

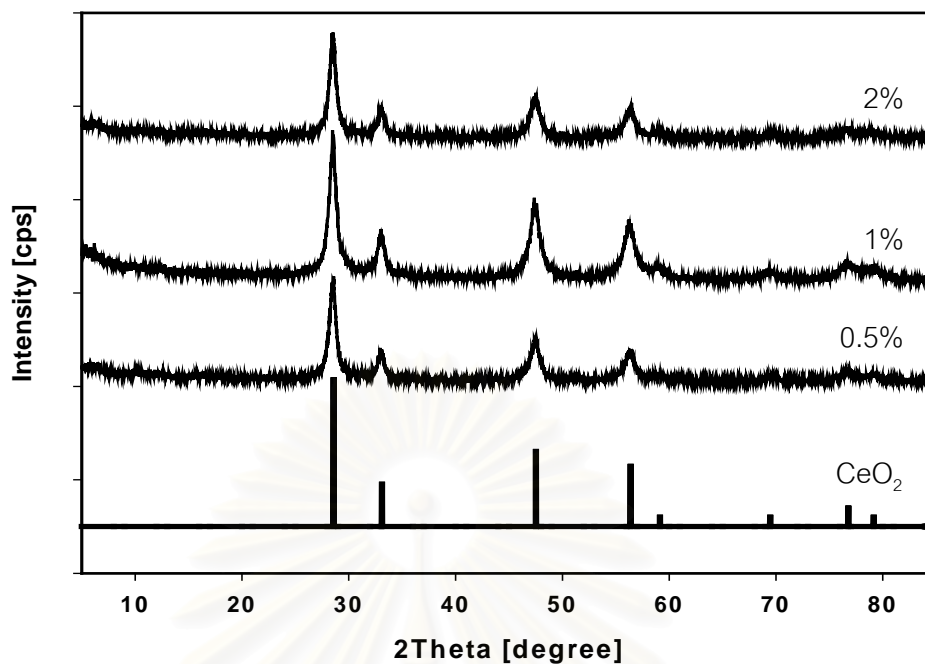
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน

ตัวอย่าง	ซีเรีย	วิธีการเตรียม	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน ตัวเร่งปฏิกิริยา (นาโนเมตร)
ซีเรียจากบริษัท Fluka	-	-	2.27	13.790
ซีเรียสังเคราะห์	-	โซลเจล	116.78	36.338
1%(1:1) PtAu/CeO ₂	จากบริษัท Fluka	เคลือบฝัง	2.57	13.160
1%(1:1) PtAu/CeO ₂	สังเคราะห์	เคลือบฝัง	111.90	3.368
1%(1:1) PtAu/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	83.92	4.221
1% Pt/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	95.59	4.178
1% Au/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	79.28	4.232

การเปรียบเทียบขนาดตัวรองรับซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม (1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียวแสดงในรูปที่ 4.2 โดยมีปริมาณของโลหะผสมในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกันตั้งแต่ 0.5% 1% และ 2% โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ชัดว่าทุกตำแหน่งของ 2θ เป็นตำแหน่งของซีเรียโดยไม่ปรากฏตำแหน่งของแพลทินัมและทอง แม้ว่า会增加ปริมาณโลหะถึง 2% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (1) ตัวรองรับซีเรีย (2) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว ที่ปริมาณโลหะผสมในตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% 1% และ 2%

ตารางที่ 4.2 ขนาดของผลึกซีเรีย

ตัวอย่าง	ซีเรีย	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกซีเรียที่ตำแหน่งระนาบ (1 1 1) (นาโนเมตร)
ซีเรียจากบริษัท Fluka		-	53.533
ซีเรียสังเคราะห์		โซลเจล	16.185
1%(1:1) PtAu/CeO ₂	จากบริษัท Fluka	เคลือบผง	34.855
1%(1:1) PtAu/CeO ₂	สังเคราะห์	เคลือบผง	16.579
1%(1:1) PtAu/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	15.140
0.5%(1:1) PtAu/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	30.769
2%(1:1) PtAu/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	21.145
1% Pt/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	13.651
1% Au/CeO ₂	สังเคราะห์	โซลเจลชั้นตอนเดียว	13.649

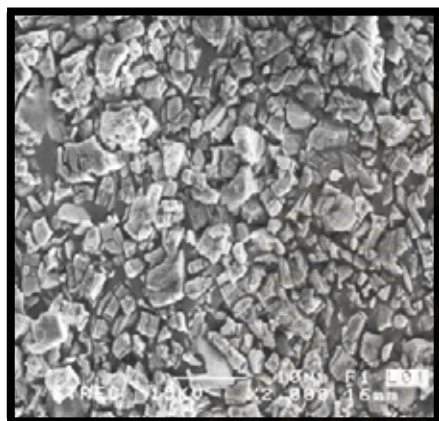
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ทั้งรูปที่ 4.1 และ 4.2 ไม่ปรากฏตำแหน่งของโลหะแพลทินัมและทอง เนื่องจากขนาดอนุภาคของแพลทินัมและทองมีขนาดเล็กกว่า 5 นาโนเมตร และมีปริมาณน้อยเกินไปเมื่อเทียบกับปริมาณของซีเรีย ในตารางที่ 4.2 แสดงขนาดของผลึกซีเรียซึ่งคำนวณมาจากสมการ Debye Scherrer พบว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลมีขนาดเล็กกว่าซีเรียจากบริษัท Fluka และมีค่าใกล้เคียงกับซีเรียที่นำมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียวให้ซีเรียที่มีขนาดเล็กที่สุด จึงกล่าวได้ว่าขนาดผลึกซีเรียนั้นขึ้นกับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.3 ลักษณะโครงสร้างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา

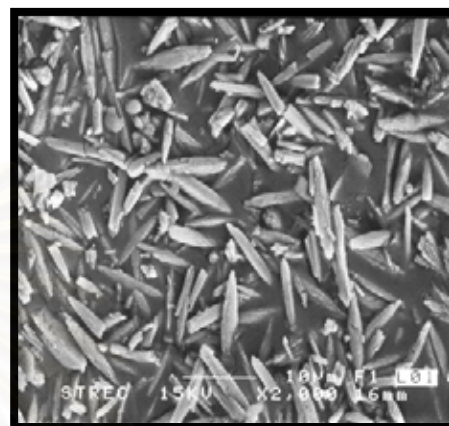
ลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลและตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงในรูปที่ 4.3 (1) (2) และ (3) ตามลำดับ พบว่าตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka มีลักษณะเป็นผลึกมากกว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์โดย XRD ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลมีรูปร่างลักษณะเป็นแท่งคล้ายเมล็ดข้าว ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกันในการสังเคราะห์ซีเรียโดยวิธีโซลเจลของ Thammachat และคณะ (2001) ได้ศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างซีเรียและเซอร์โคเนีย พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนีย จะทำให้เกิดการรวมตัวกันของโครงสร้างที่เป็นแท่งให้เป็นก้อนใหญ่ขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เมื่อมีการเติมส่วนของโลหะลงไปโดยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว ก็ให้ลักษณะโครงสร้างเช่นเดียวกันดังรูป 4.3 (3)

ขนาดและการกระจายตัวของส่วนโลหะบนตัวรองรับซีเรียซึ่งวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PtAu/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว แสดงดังรูปที่ 4.4 (1) (2) และ (3) สเกลที่กำกับไว้เท่ากับ 10 นาโนเมตร โดยบริเวณที่เป็นจุดดำหมายถึง ส่วนที่เป็นโลหะแพลทินัมกับทองมีขนาดอยู่ในช่วง 5-10 นาโนเมตร โดยจะเห็นได้ชัดว่าส่วนของโลหะค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวกันกับตัวรองรับซีเรีย โดยในงานวิจัยของ Thoa และคณะ (2005) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนแมงกานีสออกไซด์ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและในงานของ Li และคณะ (2004) ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมพลาเดียมกับทองบนซิลิกา ก็ให้ผลในการวิเคราะห์คล้ายคลึงกัน ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการใส่ส่วนของโลหะลงไปพร้อมกับการสังเคราะห์ตัวรองรับ (คือการเกิดตะกอน หรือ การเกิดเจล) นั้นจะทำให้ส่วนของโลหะและส่วนของตัวรองรับเกิดการเข้ากันได้ดีมากขึ้น กล่าวคือแรงระหว่างโลหะและตัวรองรับแข็งแรงขึ้นนั่นเอง ดังที่ในงานวิจัยของ Manasilp และ Gulari (2002) ได้กล่าวถึงข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ

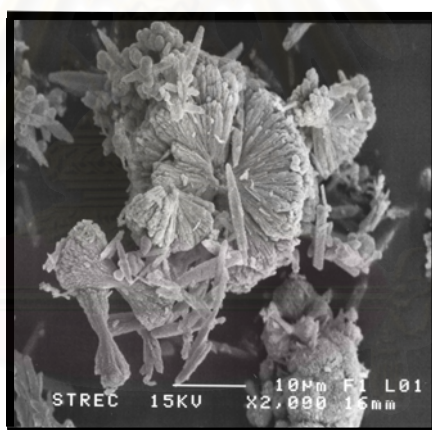
Parinyasawan (2005) จะเห็นว่าส่วนของโลหะผสมแพลทินัมกับพาลาเดียมมีการกระจายตัวซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนมากกว่า จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง



(1)



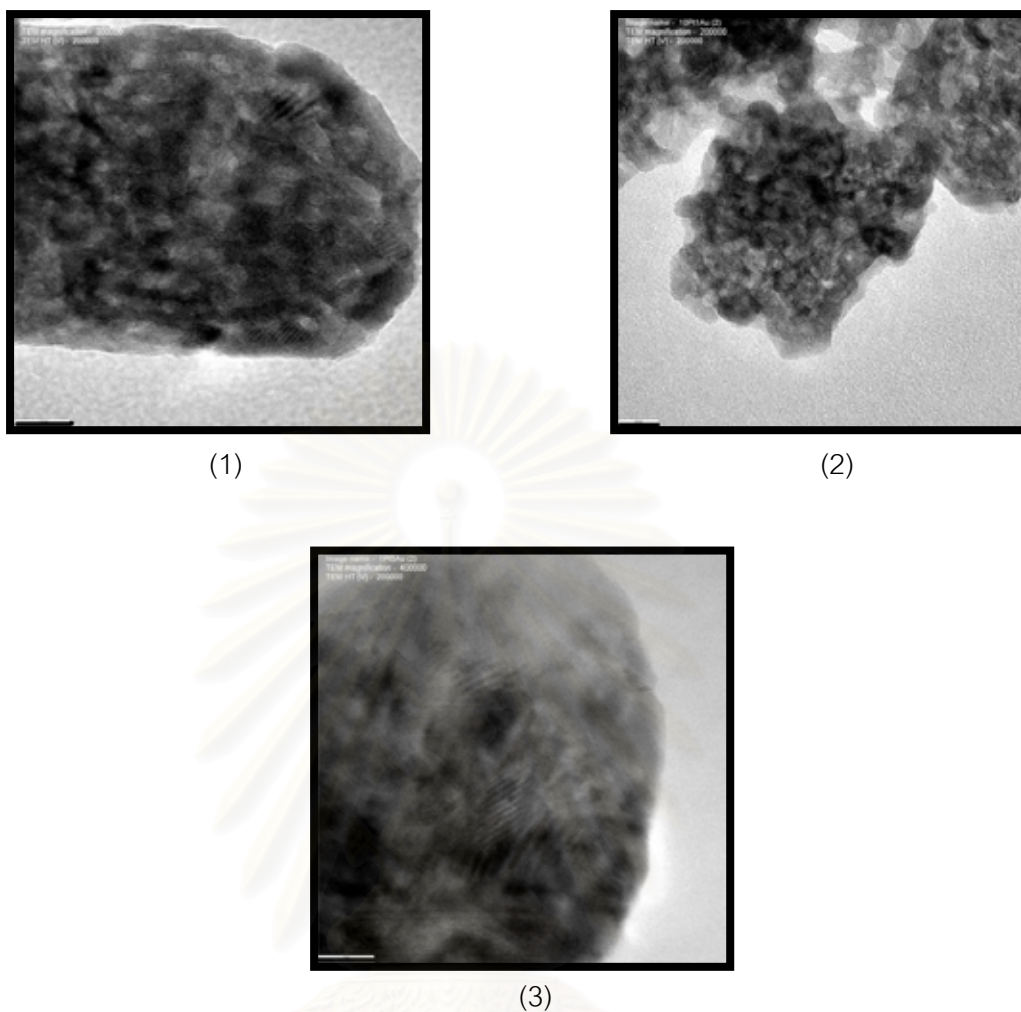
(2)



(3)

รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

- (1) ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka
- (2) ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮลเจล
- (3) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ เตรียมโดยวิธีไฮลเจลแบบชั้นตอนเดียว



รูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

- (1) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
- (2) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(10:1) PtAu/CeO₂ เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว
- (3) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:5) PtAu/CeO₂ เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว

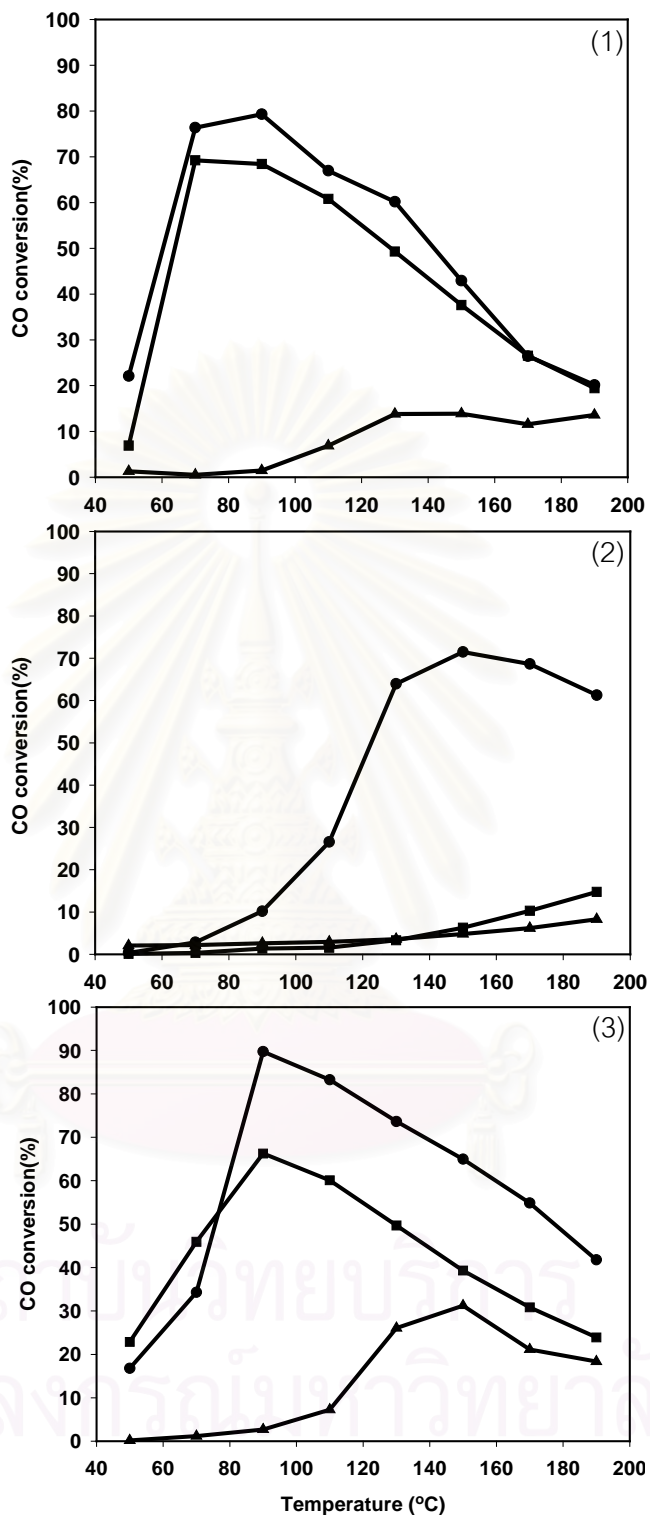
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในแต่ละปฏิกิริยาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 100 มิลลิกรัม โดยแก๊สเริ่มต้นที่ใช้ได้แก่ 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สออกซิเจน 0-25% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0-10% ไอน้ำ และ 40% แก๊สไฮโดรเจนผสมกับแก๊สฮีเลียมโดยปริมาตร อัตราการไหลรวมของแก๊สเท่ากับ 50 มิลลิตรต่อนาที ทำการศึกษาอุณหภูมิในช่วง 50-190 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ

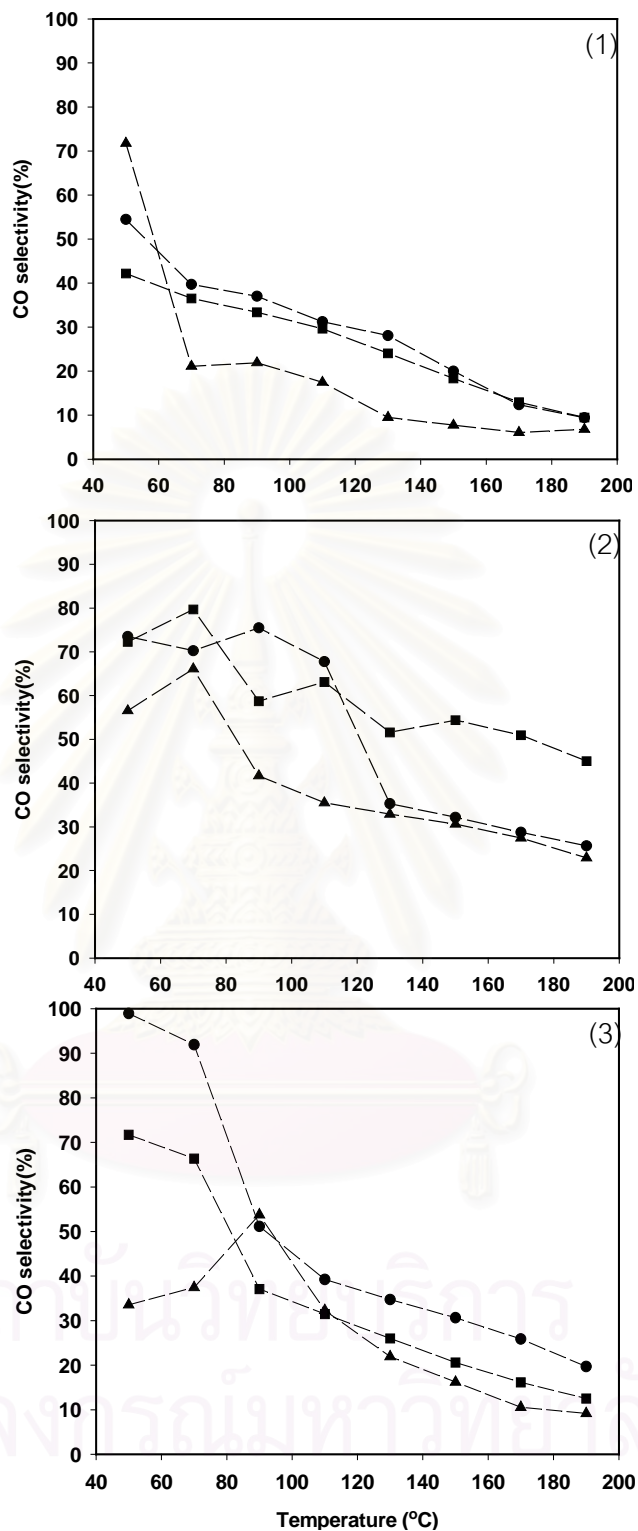
4.2.1 ตัวรองรับและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ 1% Pt/CeO₂ 1% Au/CeO₂ และ 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังบนซีเรียจากบริษัท Fluka วิธีเคลือบฝังบนซีเรียสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล และวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด ได้แก่ 1% Pt/CeO₂ 1% Au/CeO₂ และ 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าการเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล และด้วยวิธีเคลือบฝังบนตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka เนื่องจากมีพื้นที่ผิวซีเรียมากกว่าและมีขนาดผลึกซีเรียที่เล็กกว่า ทำให้มีพื้นที่ว่างไว้มากกว่า ส่วนวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียวให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารววิธีนี้ช่วยให้โลหะและตัวรองรับจับกันได้แข็งแรงมากขึ้น จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง นอกจากนี้ยังให้ขนาดซีเรียเล็กที่สุดอีกด้วย (ตารางที่ 4.2) จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้แสดงผลการทดลองที่ได้ในแนวทางเดียวกันนี้ (Haruta และคณะ, 1993; Manasilp และ Gulari, 2002; Li และคณะ, 2004; Wu และคณะ, 2005)

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นไปในลักษณะเดียวกันสำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด กล่าวคือ ในช่วงแรกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ จนถึง ณ อุณหภูมิหนึ่ง หลังจากนั้นหากทำการเพิ่มอุณหภูมิอีก ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะสูงในช่วงอุณหภูมิต่ำ และจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 การที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เป็นเพราะที่อุณหภูมิสูงเกิดการออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยลักษณะของการเปลี่ยนแปลงนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ Manasilp และ Gulari (2002) Mariño และคณะ (2004) และ Rossignol และคณะ (2005) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียวแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด คือ ประมาณ 80 ที่ 90 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/CeO₂ ประมาณ 70 ที่ 150 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Au/CeO₂ และ ปริมาณ 90 ที่ 90 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา : (▲) วิธีเคลือบผงบนซีเรียจากบริษัท Fluka (■) วิธีเคลือบผงบนซีเรียสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (●) วิธีโซลเจลแบบขั้นต่อนเดียวโดยที่ (1) 1% Pt/CeO₂ (2) 1% Au/CeO₂ (3) 1%(1:1) PtAu/CeO₂



รูปที่ 4.6 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา : (▲) วิธีเคลือบผงบนซีเรียจากบริษัท Fluka (■) วิธีเคลือบผงบนซีเรียสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (●) วิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว โดยที่ (1) 1% Pt/CeO₂ (2) 1% Au/CeO₂ (3) 1%(1:1) PtAu/CeO₂

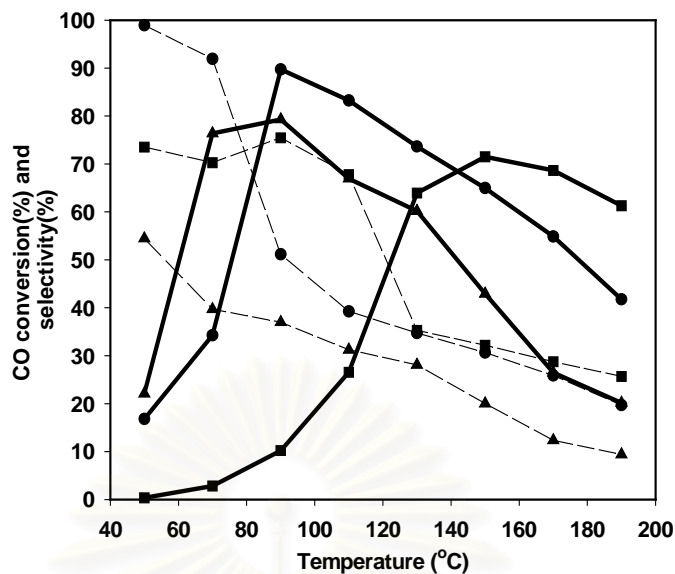
4.2.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวและโลหะผสม

การเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (1% Pt/CeO₂ และ 1% Au/CeO₂) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม (1%(1:1) PtAu/CeO₂) แสดงในรูปที่ 4.7 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่า ซึ่งมีงานวิจัยที่ผ่านมาทำการศึกษาค้นคว้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม เช่น Suh และคณะ (2005) ศึกษาการเติมโลหะชนิดอื่นได้แก่ โคบอลต์ ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินา ซึ่งทำให้มีความว่องไวในปฏิกิริยามากขึ้น Zhang และคณะ (2003) ศึกษาการเติมแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซิงค์ออกไซด์ พบว่าช่วยเพิ่มความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Parinyasawan (2005) ก็แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว โดยในงานวิจัยของ Suh และคณะ (2005) และ Parinyasawan (2005) ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีการเกิดเฟสใหม่ขึ้น จากการเปลี่ยนตำแหน่งของอนุภาคในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยการรีดักชันตามอนุภาคที่โปรแกรม (TPR) โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด ซึ่งได้แก่ 1% Pt/CeO₂ 1% Au/CeO₂ และ 1%(1:1) PtAu/CeO₂ (แสดงไว้ในภาคผนวก ข) พบว่าตำแหน่งพีคของการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ แตกต่างไปจากตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/CeO₂ และ 1% Au/CeO₂ โดยตำแหน่งพีคสูงสุดอยู่ในช่วงอนุภาคที่ต่ำกว่า จึงทำให้สามารถถูกรีดิวซ์แก๊สไฮโดรเจนได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/CeO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Au/CeO₂

จะสังเกตได้ว่า ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ มีค่าประมาณ 90 ที่อุณหภูมิ 90 และ 70 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ช่วงอุณหภูมินี้อยู่ในช่วงการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งเห็นได้ว่ามีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว (1% Pt/CeO₂ และ 1% Au/CeO₂)

4.2.3 อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมกับทองในตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่มีอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมกับทองต่างๆกัน พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของแพลทินัมทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ แต่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับลดลงในช่วงอุณหภูมิต่ำ โดยจะมีลักษณะแนวโน้ม

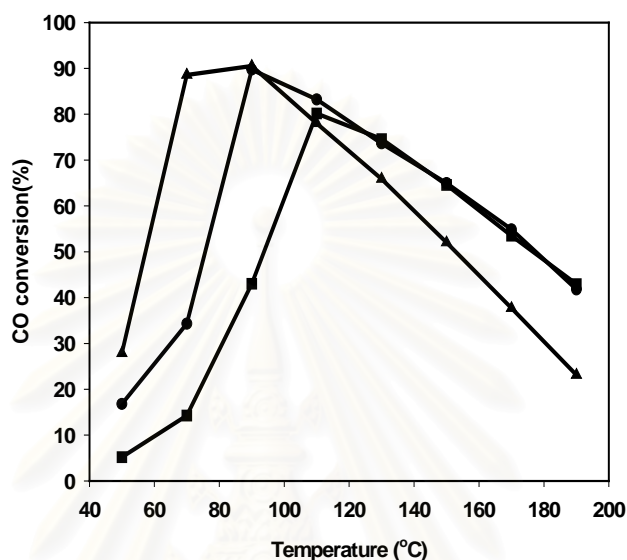


รูปที่ 4.7 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (—) และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (---) ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอน : (▲) 1% Pt/CeO₂ (■) 1% Au/CeO₂ (●) 1%(1:1) PtAu/CeO₂

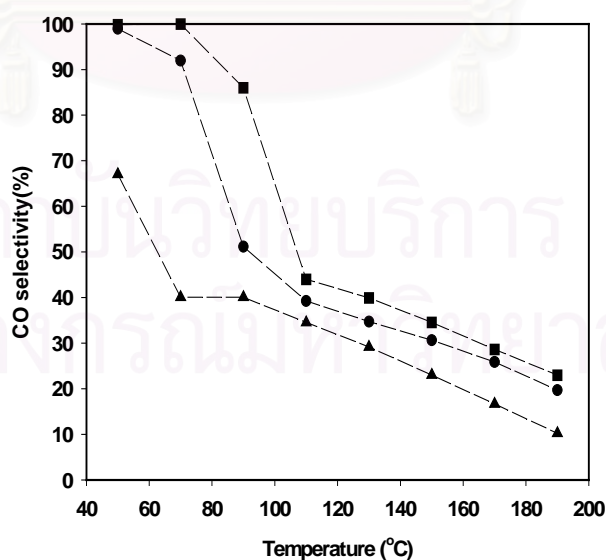
เหมือนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt /CeO₂ ส่วนการเพิ่มอัตราส่วนของทอง ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงโดยมีแนวโน้มคล้ายกับของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Au/CeO₂ สำหรับค่าร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับมีค่าถึง 100 ในช่วงอุณหภูมิต่ำเมื่ออัตราส่วนแพลทินัมกับทอง เท่ากับ 1 : 5 เมื่อพิจารณาที่ทุกอัตราส่วนแล้ว พบว่าการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงและให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงด้วยในช่วงอุณหภูมิต่ำ โดยอยู่ในช่วงระหว่างการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนและการเกิดปฏิกิริยาของวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน จึงเห็นได้อย่างชัดเจนว่าที่อัตราส่วนแพลทินัมกับทอง เท่ากับ 1 : 1 น่าจะมีความเหมาะสมมากที่สุด เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่นๆ โดยมีความว่องไวในช่วงอุณหภูมิ 70 – 90 องศาเซลเซียส คือให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ถึงประมาณ 90 ที่ 90 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 95 ที่ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนแพลทินัมกับทอง เท่ากับ 1 : 1 นี้มีการกระจายตัวที่ดีอย่างเห็นได้ชัดเกินกว่าที่อัตราส่วน 10 : 1 และ 1 : 5

โดยในการศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมนั้นเป็นสิ่งจำเป็นของการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมดังเช่นในงานวิจัยของ Parinyasawan (2005) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

แพลทินัมกับพลาเดียมบนซีเรีย ก็พบว่าอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมกับพลาเดียมที่เหมาะสมเท่ากับ 1 : 7 ในช่วงอุณหภูมิ 90-110 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Zhang และคณะ (2003) ได้ศึกษาการเติมโลหะแพลทินัมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาของบนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความทนทานในเวลาที่ทดสอบ



รูปที่ 4.8 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PtAu/CeO₂ ที่อัตราส่วนต่างๆ : (▲) 10 : 1 (●) 1 : 1 (■) 1 : 5



รูปที่ 4.9 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PtAu/CeO₂ ที่อัตราส่วนต่างๆ : (▲) 10 : 1 (●) 1 : 1 (■) 1 : 5

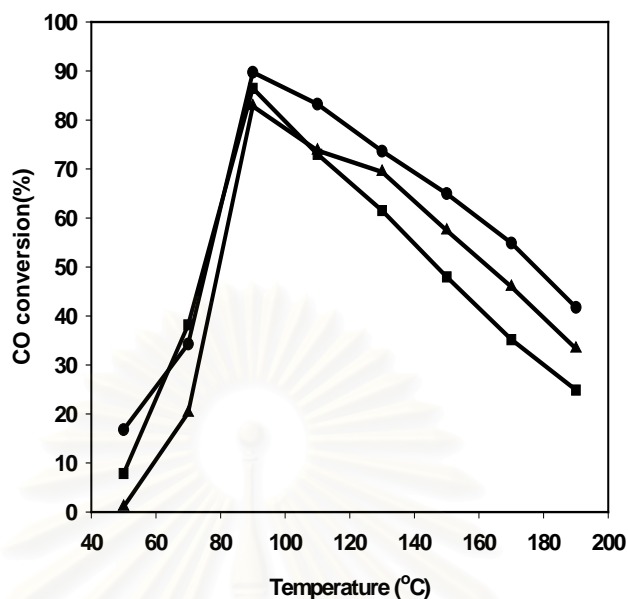
4.2.4 ปริมาณโลหะผสมที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.10 และ 4.11 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียวและมีปริมาณโลหะ 0.5% 1% และ 2% โดยน้ำหนัก ที่ปริมาณโลหะ 1% แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดที่ประมาณ 90 และ 50 ตามลำดับที่ 90 องศาเซลเซียส รองลงมาคือเมื่อปริมาณโลหะผสม 2% และ 0.5% โดยน้ำหนัก เนื่องจากขนาดของผลึกซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ เล็กที่สุด รองลงมาคือ 2%(1:1) PtAu/CeO₂ และ 0.5%(1:1) PtAu/CeO₂ ตามลำดับ โดยในงานวิจัยของ Parinyasawan (2005) ศึกษาปริมาณของโลหะผสมแพลทินัมกับพาลาเดียม 1% 3% และ 5% โดยน้ำหนักพบว่าที่ปริมาณ 1% โดยน้ำหนักให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด โดยพบว่าการเพิ่มปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ทำให้ขนาดผลึกของตัวรองรับซีเรียใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวน้อยลงเนื่องจากปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้นจะไปบดบังและเข้าไปอยู่ในรูพรุนของซีเรียมากขึ้นนั่นเอง จึงทำให้พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาลดลงไปด้วย

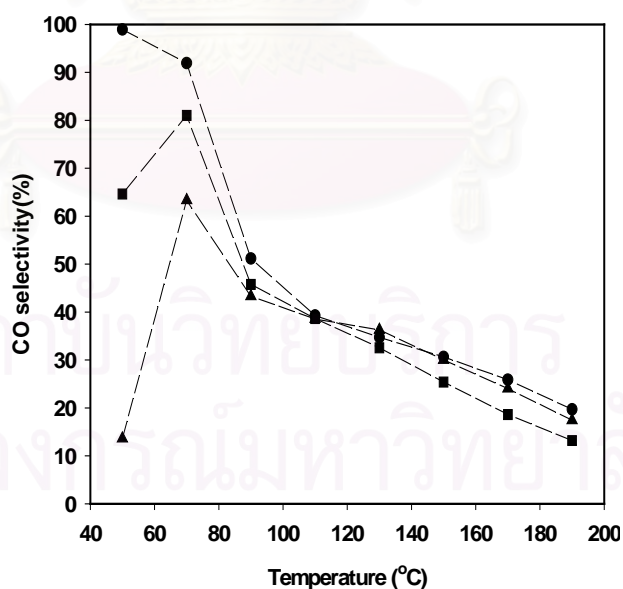
จากการเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างแพลทินัมกับทองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม จะสังเกตได้ว่าแนวโน้มค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ อยู่ในช่วงของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว 1% Pt/CeO₂ และ 1% Au/CeO₂

4.2.5 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน

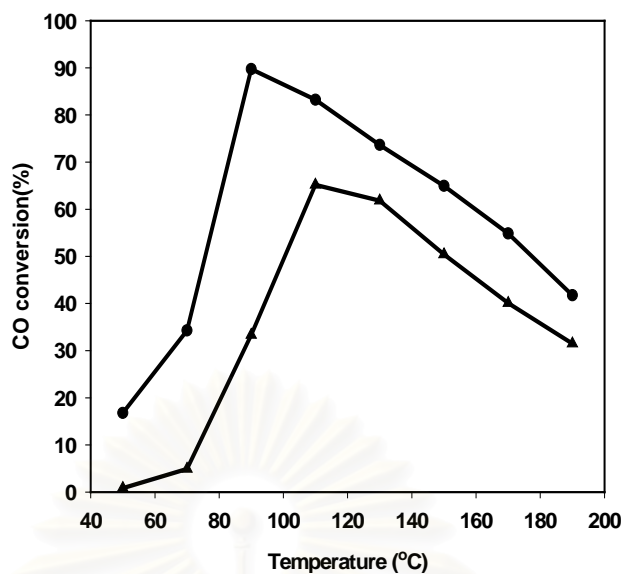
ผลการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จาก 0-25% โดยปริมาตรในกระแสป้อน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ แสดงในรูป 4.12 และ 4.13 โดยพบว่าเมื่อมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการดูดซับอย่างแข็งแรงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (Panzer และคณะ, 2004 และ Schubert และคณะ, 2004) โดยผลการทดลองแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ลดลงจาก 90 เหลือ 65 โดยตำแหน่งอุณหภูมิที่มีค่าสูงสุดนี้เพิ่มขึ้นจาก 90 องศาเซลเซียส เป็น 110 องศาเซลเซียส



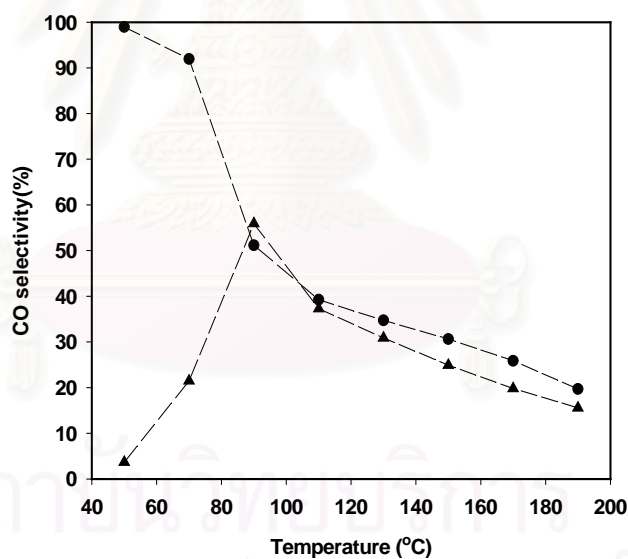
รูปที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งมีปริมาณโลหะต่างกัน คือ (▲) 0.5% (●) 1% (■) 2% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งมีปริมาณโลหะต่างกัน คือ (▲) 0.5% (●) 1% (■) 2% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ : (●) 0% CO₂ (▲)25% CO₂ โดยปริมาตร



รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ : (●) 0% CO₂ (▲)25% CO₂ โดยปริมาตร

4.2.6 ความเข้มข้นของไอน้ำในกระแสป้อน

การเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำจาก 0-10% โดยปริมาตรในกระแสป้อน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว แสดงในรูป 4.14 และ

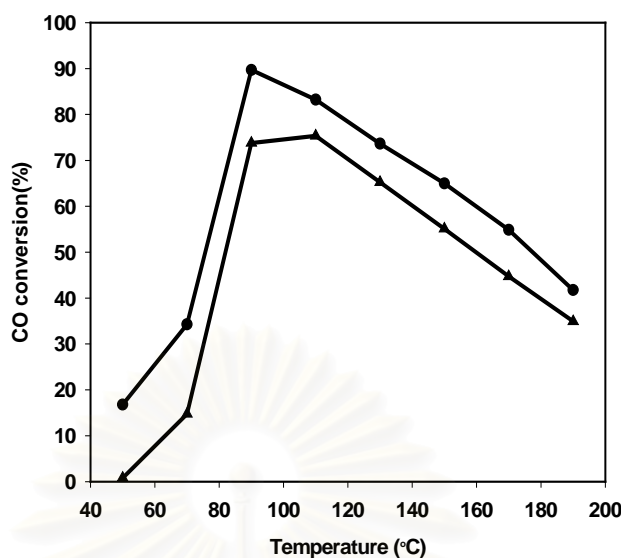
4.15 โดยพบว่าเมื่อมีไอน้ำในกระแสป้อนมีผลต่อทั้งค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงประมาณ 20% ที่ตำแหน่งสูงสุด ณ อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงอย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมิต่ำ (50-90 องศาเซลเซียส) แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่แตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโมเลกุลน้ำดูดซับได้น้อยลง จึงไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Date และ Haruta, 2001; Nimsuk, 2005)

4.2.7 การมีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน

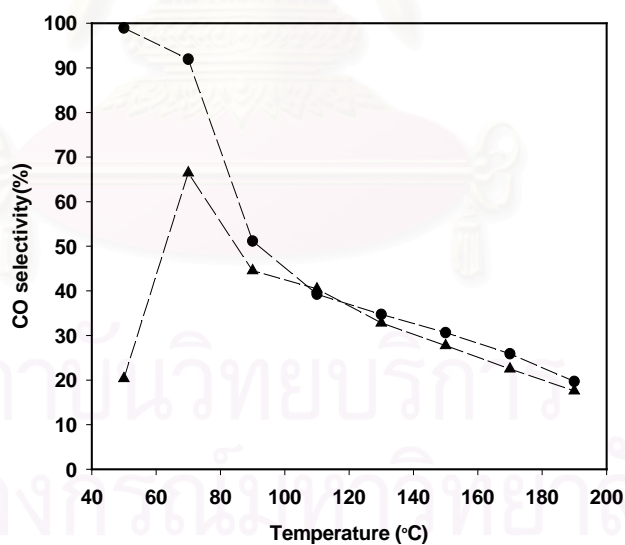
เมื่อมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25% โดยปริมาตรและไอน้ำ 10% โดยปริมาตรในกระแสป้อน มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 ตามลำดับ พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และน้อยกว่าเมื่อมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25% โดยปริมาตรหรือไอน้ำ 10% โดยปริมาตรอย่างใดอย่างหนึ่ง เนื่องจากมีทั้งโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแข็งแรง ดังเช่นในกรณีที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.2.5 และ 4.2.6 โดยตำแหน่งสูงสุดของร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเปลี่ยนตำแหน่งจากอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็น 130 องศาเซลเซียสและให้ค่าลดลงจากเดิมประมาณ 30% ส่วนค่าการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ (50-90 องศาเซลเซียส) มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนเมื่อชนิดและปริมาณของแก๊สตั้งต้นแตกต่างกัน แต่จะไม่มีผลกับค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียส (Schubert และคณะ, 2004)

4.2.8 การทดสอบความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂

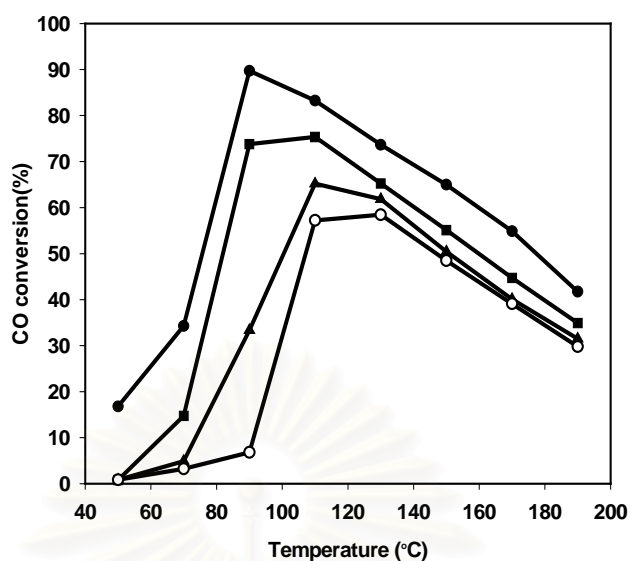
ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาประมาณ 13 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าในช่วงเวลาทดสอบทั้งค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่ กล่าวคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารูปนี้ทำให้ส่วนของโลหะว่องไวกับตัวรองรับมีการยึดเหนี่ยวกันอย่างแข็งแรง และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองก็ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพเพราะการรวมเป็นเนื้อเดียวกัน



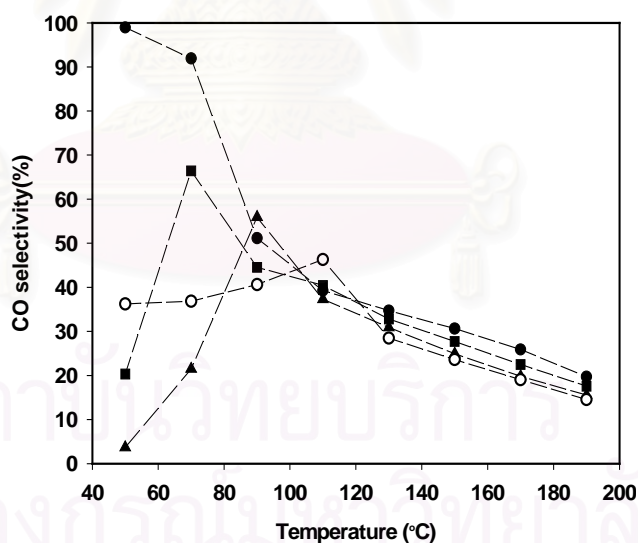
รูปที่ 4.14 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ : (●) 0% H₂O (▲) 10% H₂O โดยปริมาตร



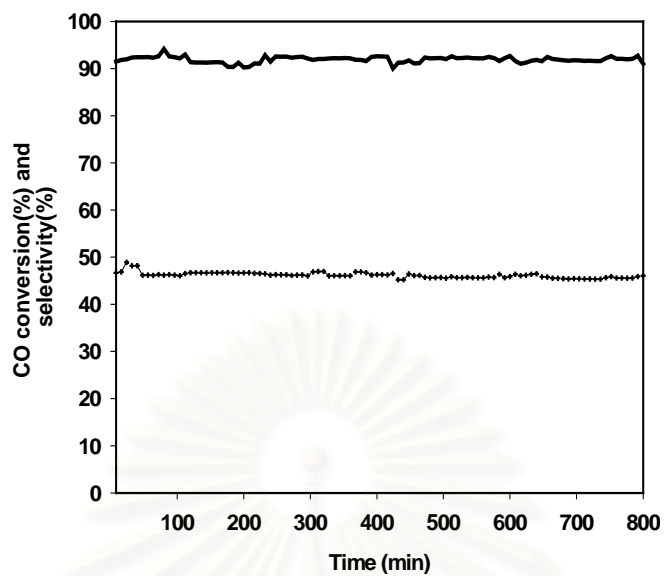
รูปที่ 4.15 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ : (●) 0% H₂O (▲) 10% H₂O โดยปริมาตร



รูปที่ 4.16 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ : (●) 0% CO₂ + H₂O (▲) 25% CO₂ + 0% H₂O (■) 0% CO₂ + 10% H₂O (○) 25% CO₂ + 10% H₂O โดยปริมาตร



รูปที่ 4.17 ค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ : (●) 0% CO₂ + H₂O (▲) 25% CO₂ + 0% H₂O (■) 0% CO₂ + 10% H₂O (○) 25% CO₂ + 10% H₂O โดยปริมาตร



รูปที่ 4.18 การใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 800 นาที (~13 ชั่วโมง) : ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (—) และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์(---)

4.3 การเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น

ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นที่ใกล้เคียงกัน

การทดลอง	Mariño และคณะ (2004)	Panzerera และคณะ (2004)	Zhang และคณะ (2003)	งานวิจัยนี้
โลหะว่องไว	แพลทินัม ไฮริเดียม และพาลาเดียม	ทอง	ทองและ ทองผสมกับ แพลทินัม	แพลทินัม ทอง และแพลทินัม ผสมกับทอง
ตัวรองรับ	ออกไซด์ผสมของ ซีเรียและ เซอร์โคเนีย	ซีเรีย	ซิงค์ออกไซด์	ซีเรียจาก Fluka และซีเรียจากการ สังเคราะห์วิธี โซลเจล
วิธีการเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยา	เคลือบฝัง แบบแห้ง	ตกตะกอนร่วม	ตกตะกอนร่วม และเคลือบฝังของ แพลทินัม	เคลือบฝังและ โซลเจลแบบชั้น ตอนเดียว
อุณหภูมิการเผาตัวเร่ง ปฏิกิริยา	500°C 4 ชั่วโมง	500°C 4 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผา	300°C 4 ชั่วโมง	500°C 5 ชั่วโมง
แก๊สตั้งต้น และ อัตราการไหลรวมของ แก๊ส (ml/min) แสดง ในวงเล็บ	2%CO, 1%O ₂ , 70%H ₂ ผสมกับ N ₂ (100)	1%CO, 1.5%O ₂ , 48%H ₂ ผสมกับ He (100)	~0.4%CO, ~0.4%O ₂ , 75%H ₂ ผสมกับ CO ₂ (50)	1%CO, 1%O ₂ , 40%H ₂ ผสมกับ He (50)
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (มิลลิกรัม)	100	170	1000	100
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ความว่องไวมากที่สุด	2% Pt/Ce _{0.63} Zr _{0.37} O ₂	Au/CeO ₂ ที่ผ่านการเผา	1%Pt-1.5%Au/ZnO	1%(1:1) PtAu/CeO ₂
ร้อยละการเปลี่ยนของ แก๊สคาร์บอนมอน- นอกไซด์ที่มากที่สุด	~62% ที่ 100°C	~83% ที่ 80°C	~100% ที่ 80°C	~90% ที่ 90°C
ร้อยละการเลือกเกิด กับแก๊สคาร์บอนมอน- นอกไซด์ที่มากที่สุด	~62% ที่ 100°C	~35% ที่ 80°C	~100% ที่ 80°C	~50% ที่ 90°C

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างแพลทินัมกับทองบนตัวรองรับซีเรียในปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในงานวิจัยนี้ศึกษาถึงผลของชนิดของตัวรองรับ คือ ซีเรียจากบริษัท Fluka และ ซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมาด้วยวิธีโซลเจล รวมทั้งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการเคลือบฝัง และวิธีการโซลเจลแบบชั้นตอนเดียว โดยทำการเปรียบเทียบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเดี่ยวซึ่งได้แก่ 1% Pt/CeO₂ และ 1% Au/CeO₂ และโลหะผสม 1%(1:1) PtAu/CeO₂ หลังจากนั้นเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมที่อัตราส่วนระหว่างแพลทินัมกับทองต่างๆ เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสม และการหาปริมาณที่เหมาะสมของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีการศึกษาตัวแปรอื่นๆในกระแสป้อนที่มีอิทธิพลสำคัญต่อการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ได้แก่ ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในกระแสป้อน การมีอยู่ของไอน้ำในกระแสป้อน และการมีอยู่ของทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน ซึ่งมีผลการทดลองทั้งหมดทำให้สรุปได้ดังนี้ :

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดได้แก่ 1% Pt/CeO₂ 1% Au/CeO₂ และ 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ที่ใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลมีความว่องไวมากกว่าการใช้ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Fluka เนื่องจากการที่มีขนาดผลึกซีเรียและขนาดรูพรุนเล็กกว่า ทำให้มีพื้นที่ผิวสำหรับการทำปฏิกิริยามากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบชั้นตอนเดียวมีความว่องไวในปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีเคลือบฝัง ถึงแม้ว่าจะใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล นอกจากนี้วิธีการนี้ยังทำให้ส่วนของโลหะที่มีความว่องไวและส่วนของตัวรองรับเกาะกันอย่างแข็งแรงมากขึ้น โดยเป็นไปในแนวโน้มเดียวกันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมาเปรียบเทียบกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด คือ ประมาณ 90 และ 50 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/CeO₂ จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับประมาณ 80 และ 35 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Au/CeO₂ จะให้

ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับประมาณ 70 และ 35 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมก็อยู่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวทั้งสองชนิดจากการเกิดเฟสใหม่ จากนั้นทำการเปรียบเทียบเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างแพลทินัมกับทอง พบว่าที่อัตราส่วนที่เหมาะสมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดีกว่าที่อัตราส่วนอื่น กล่าวคือ อยู่ในช่วงอุณหภูมิต่ำประมาณ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความเหมาะสมในการนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมากกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ ปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ 1% โดยน้ำหนักของโลหะเนื่องจากมีขนาดผลึกที่เรียลเล็กกว่า

การมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง เนื่องจากการแข่งขันกันดูดซับของโมเลกุลคาร์บอนเนตและไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง อย่างไรก็ตามการมีไอน้ำในกระแสป้อนก็ให้ผลในเชิงบวกมากกว่าการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1) PtAu/CeO₂ ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นเวลาต่อเนื่องนาน 13 ชั่วโมง ก็พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความทนทานในช่วงการทดสอบ จึงเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งกระแสป้อนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนทางด้านขั้วแอโนด

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาและในงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นแล้วว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลอย่างมากกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะแตกต่างกันไปตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็ก ซึ่งจะมีพื้นที่ผิวมากเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในงานวิจัยนี้ก็แสดงให้เห็นแล้วว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารูปโซลเจลแบบชั้นตอนเดียวจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ วิธีการนี้จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่สำคัญต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมในปัจจุบันมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางมากขึ้น เนื่องจากเป็นการคุณสมบัติที่ดีในตัวโลหะแต่ละชนิดมาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ดังจะเห็นได้ชัดเจนในงานวิจัยนี้ แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ยังไม่สามารถกำจัดแก๊ส

คาร์บอนมอนนอกไซด์ให้เหลือความเข้มข้น 10 ppm อาจเป็นเพราะยังมีปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง หรือ อัตราเร็วในการไหลของแก๊ส นอกจากนี้ในการที่จะศึกษาต่อไปควรมีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงโครงสร้างภายในที่เกิดขึ้นด้วย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์, โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- ธราธร มงคลศรี, เอกสารคำสอนวิชาหลักสูตรทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง (Catalyst reaction engineering fundamental), ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์.
- Barbier Jr J and Doprez D. Steam effects in 3-way catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental** 4(2-3) (1994) 105-140.
- Boccuzzi, F.,Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T., Ichikawa, S. and Haruta, M. Au/TiO₂ nanosized samples: a catalytic, TEM and FTIR study of the effect of calcinations temperature on the CO oxidation. **Journal of Catalysis** 202 (2001) 256-267.
- Brinker, C.J. and Scherer, G.W. **The physics and chemistry of sol-gel processing volume 1**, Academic press INC., New York, 1990.
- Charles N. Satterfield, **Heterogeneous catalysis in practice**, Mcgraw-Hill Book Company, New York, 1980.
- Choudhary, T.V., Sivadinarayana, C., Chusuei, C.C., Datye, A.K., Fackler, J.P., Jr. and Goodman, D.W. CO oxidation on supported nano-Au catalysts synthesized from a [Au₆(PPh₃)₆](BF₄)₂ complex. **Journal of Catalysis** 207 (2002) 247-255.
- Daté, M. and Haruta, M. Moisture effect on CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis** 201 (2001) 221-224.
- Diwell, Af., Rajaram, RR., Shaw, HA. and Truex, TJ. Role of ceria in three-way catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis** 71 (1991) 139-148.
- Deng, W., Jesus, J.D., Saltsburg, H. and Stephanopoulos-F., M. Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General** 291 (2005) 126-135.
- EG&G. Services, **Fuel cell handbook**, Morgantown, W. Va : U.S. Dept of Energy, 2000.
- Grunwaldt, J.-D., Maciejewski, M., Becker, O.S., Fabrizioli, P. and Baiker, A. Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis** 186 (1999) 458-469.

- Hardacre, C., Rayment, T. and Lambert, R.M. Platinum/ceria CO oxidation catalysts derived from Pt/Ce crystalline alloy precursors. **Journal of catalysis** 158 (1996) 102-108.
- Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. and Iijima, M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of Catalysis** 115 (1989) 301-309.
- Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J. and Delmon, B. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃ and Co₃O₄. **Journal of Catalysis** 144 (1993) 175-192.
- Khongkruaphan, O. Selective CO oxidation in the presence of hydrogen for fuel cell applications: Au/TiO₂ catalysts. **M.S. Thesis**, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University (2003), ISBN 974-17-2269-9.
- Khumvilaisak, K. Selective CO oxidation in the presence of hydrogen for fuel cell applications. **M.S. Thesis**, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University (2003), ISBN 974-13-0678-4.
- Larmanies, J. and Dicks, A. **Fuel Cell Systems Explained**, Chichester; New York; Wiley, 2000, p. 38-53.
- Li, C., Cai, W., Kan, C. and Fu, G. Synthesis and optical characterization of Pd-Au bimetallic nanoparticles dispersed within monolithic mesoporous silica. **Scripta Materialia** 50 (2004) 1481-1486.
- Luengnaruemitchai, A., Osuwan S. and Gulari, E. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy** 29 (2004) 429-435.
- Manasilp, A. and Gulari, E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environment** 37 (2002) 17-25.
- Mariño, F., Descorme, C. and Duprez D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). **Applied Catalysis B: Environment** 54 (2004) 59-66.
- Mariño, F., Descorme, C. and Duprez, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). **Applied Catalysis B: Environmental** 58 (2005) 175-183.

- Nimsuk, M. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over Pt supported on zeolite catalysts. **M.S. Thesis**, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University (2005), ISBN 974-9937-10-4.
- Panzer, G., Modafferi, V., Candamano, S., Dotano, A., Frusteri, F. and Antonucci, P.L. CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application. **Journal of Power Sources** 135 (2004) 177-183.
- Parinyasawan, A. Selective carbon monoxide oxidation in hydrogen feed for PEM fuel cell. **M.S. Thesis**, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University (2005), ISBN 974-17-6553-3.
- Rosa, M.T.S., Atsushi, U., Koji, T. and Haruta, M. Selective oxidation of CO in hydrogen over gold supported on manganese oxides. **Journal of Catalysis** 168 (1997) 125-127.
- Rossignol, C., Arrii, S., morfin, f., Piccolo, L., Caps, V. and Rousset, J-L. Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂. **Journal of Catalysis** 230 (2005) 476-483.
- Schubert, M.M., Venugopal, A. Kalich, M.J., Plzak, V. and Behm, R.J. Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/ α -Fe₂O₃. **Journal of Catalysis** 222 (2004) 32-40.
- Son, I.H., Shamsuzzoha, M. and Lane, A.M. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by new pretreatment for low-temperature preferential oxidation of CO in H₂ for PEM fuel cell. **Journal of Catalysis** 210 (2002) 460-465.
- Suh, D.J., Kwak, C., Kim, J.-H., Kwon, S.M. and Park, T.-J. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over base metal added platinum catalysts. **Journal of Power Sources** 142 (2005) 70-74.
- Thammachat, M., Meeyoo, V., Rirksomboon, T. and Osuwan, S. Catalytic activity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation. **Catalysis Today** 68 (2001) 53-61.
- Thao, D.T.K., Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S. and Gulari, E. A comparative study of Au/MnOx and Au/FeOx catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy** 30 (2005) 981-987.

Wu, X., Fan, J., Ran, R. and Weng, D. Effect of preparation methods on the structure and redox behavior of platinum-ceria-zirconia catalysts. **Chemical Engineering Journal** 109 (2005) 133-139.

Zhang, J., Wang, Y., Chen, B., Li, C., Wu, D. and Wang, X. Selective oxidation of CO in hydrogen rich gas over platinum-gold catalyst supported on zinc oxide for potential application in fuel cell. **Energy Conversion and Management** 44 (2003) 1805-1815.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

1. ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

CO conversion (%) คือ ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[\text{CO}]_{\text{in}}$ คือ ความเข้มข้นขาเข้าของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[\text{CO}]_{\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

2. ร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

CO selectivity (%) คือ ร้อยละการเลือกเกิดกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[\text{O}_2]_{\text{CO oxidation}}$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนที่เกิดออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[\text{O}_2]_{\text{in}}$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนขาเข้า

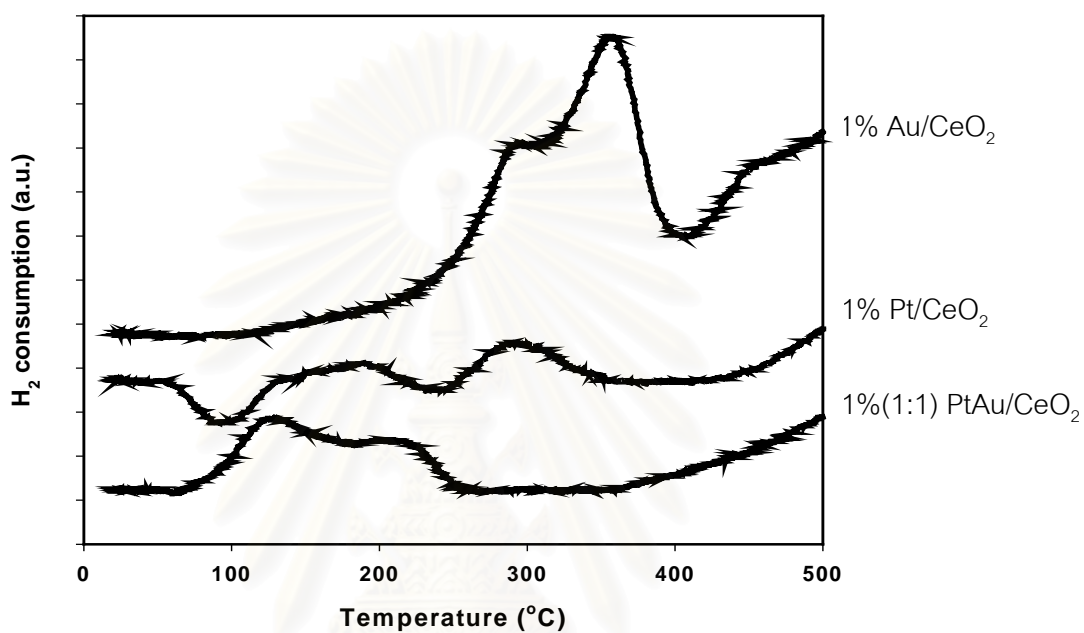
$[\text{O}_2]_{\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนขาออก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ ข1 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง TPR



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุธารวดี มัญญานนท์ เกิดวันที่ 15 ธันวาคม 2524 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี
วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2546 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา
เคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย