สมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาของทอง-คอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียสำหรับออกซิเดชัน
แบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

นายกวิศ ตั้งพูลสินธนา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CATALYTIC PERFORMANCE OF Au-CuO/CeO_2 FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION IN H_2-RICH STREAM

Mr.Kawit Tangpoonsinthana

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 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	สมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาของทอง-คอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรีย สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น
โดย	นายกวิศ ตั้งพูลสินธนา
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

…………………………………………… ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

………………………………………….. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี)

…………………………………………… อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย)

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

…………………………………………… กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ศิริพงษ์ โรจน์ลือชัย)

กวิศ ตั้งพูลสินธนา : สมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาของทอง-คอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น. (CATALYTIC PERFORMANCE OF Au-CuO/CeO_2 FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION IN H_2-RICH STREAM) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย, 75 หน้า.

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ เพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD SEM TEM BET TPR และ FT-IR จากผลการทดลองพบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO/CeO_2 มีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO_2 และ CuO/CeO_2 นอกจากนี้ยังพบว่าชนิดของเบสที่ใช้ในการตกตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO/CeO_2 ที่เตรียมโดยใช้ Na_2CO_3 เป็นสารที่ช่วยในการตกตะกอนให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดย NaOH และ NH_4OH ตามลำดับ จากการทดลองยังพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ โดยมีค่าเท่ากับ 74 ตารางเมตรต่อกรัม ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 100 และให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 62 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หากทำการเติม H_2O CO_2 และทำการเติมร่วม H_2O กับ CO_2 ลงในกระแสแก๊สไฮโดรเจน พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ลดลงเป็นร้อยละ 99 80 และ 90 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วไปทำการกระตุ้นโดยการเผาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าใกล้เคียงกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน จากผลการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรตลอดการใช้งานเป็นเวลา 360 นาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ

ภาควิชา ......เคมีเทคนิค...... ลายมือชื่อนิสิต ....

สาขาวิชา ......เคมีเทคนิค...... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ....

ปีการศึกษา ......2553...... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ....

#5172214323 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORDS : PREFERENTIAL CO OXIDATION / CARBONMONOXIDE / / GOLD – COPPEROXIDE CERIA CATALYSTS / DEPOSITION – PRECIPITATION

KAWIT TANGPOONSINTHANA : CATALYTIC PERFORMANCE OF Au-CuO/CeO_2 FOR PREFERENTIAL CO OXIDATION IN H_2-RICH STREAM. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF.NUTTAYA PONGSTABODEE, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ASST.PROF.APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 75 pp.

The aim of this research was to investigate the catalytic properties of bimetallic Au-CuO supported on CeO_2 in preferential CO oxidation (PROX) and CO removal decreased to less than 100 ppm. The catalysts were prepared by deposition – precipitation (DP) method. The XRD SEM TEM BET TPR and FT-IR were used to analyze the catalyst characterization. From the experiment results, $AuCuO/CeO_2$ catalyst was active than Au/CeO_2 and CuO/CeO_2 catalysts in range of 70 – 110 ^{o}C. Using Na_2CO_3 as precipitating reagent, the $AuCuO/CeO_2$ catalyst showed higher selectivity than the catalysts were prepared by NaOH and NH_4OH. Moreover, 0.5%(1:1)$AuCuO/CeO_2$ catalyst which was the highest surface area about 74 m^2/g showed 100% CO conversion and 62% CO selectivity at 70 ^{o}C. For adding H_2O CO_2 and H_2O – CO_2 in feed stream, the activity of 0.5%(1:1)$AuCuO/CeO_2$ decreased to 99% 80% and 90% CO conversion respectively. The regenerate catalyst showed the catalytic activity likely the new catalyst. The stability of 0.5%(1:1)$AuCuO/CeO_2$ catalyst was constant about 100 % conversion and 62% selectivity for 360 minutes at 70 ^{o}C.

Department : Chemical Technology	Student's Signature ....
Field of Study : Chemical Technology	Advisor's Signature ....
Academic Year : 2010	Co-Advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงษ์สถาบดี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและความคิดเห็นต่างๆที่ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์และเสร็จลุล่วงอย่างดียิ่ง

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ดร. ศิริพงษ์ โรจน์ลือชัย ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการคุมสอบและให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการที่วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัย

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณพี่ๆเพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่ให้การสนับสนุนและคำปรึกษาต่างๆในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้มอบทุนการศึกษาและสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย..	ง
บทคัดย่อภาอังกฤษ..	จ
กิตติกรรมประกาศ..	ฉ
สารบัญ..	ช
สารบัญตาราง..	ฎ
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 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง..	5
2.1.1 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง..	5
2.1.1.1 ขั้วไฟฟ้าหรือขั้วอิเล็กโทรด..	5
2.1.1.2 อิเล็กโทรไลต์..	6
2.1.1.3 แผ่นสะสมกระแสแบบสองขั้ว..	6
2.1.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง..	7
2.1.3 ผลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อเซลล์เชื้อเพลิง..	8
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา..	10
2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์..	10
2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์..	10
2.2.2.1 สารว่องไว..	11
2.2.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา..	12
2.2.2.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์..	13
2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..	15
2.2.3.1 วิธีเคลือบฝัง..	16

หน้า

2.2.3.2 วิธีโซลเจล.. 17
2.2.3.3 วิธีการตกตะกอน... 17
2.2.3.4 วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน...................................... 19
2.2.4 ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา................................... 19
2.2.4.1 การอบแห้ง.. 19
2.2.4.2 การเผา... 19
2.2.4.3 การรีดิวซ์.. 19
2.3 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง... 20
2.3.1 วัตถุดิบของปฏิกิริยารีฟอร์มมิง.. 20
2.3.1.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวมีมวลโมเลกุลต่ำ...... 20
2.3.1.2 ไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ต้องบริสุทธิ์และไม่มีความเป็นพิษ 20
2.3.2 ปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอน... 21
2.4 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์.. 21
2.4.1 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง................................ 22
2.4.2 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ................................ 22
2.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์................. 22
2.5.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ... 23
2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์................................ 24
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.. 24
3. การทดลอง.. 28
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์... 28
3.2 สารเคมี.. 29
3.2.1 แก๊สที่ใช้ในงานวิจัย.. 29
3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.. 29
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา... 30
3.3.1 การเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม........................ 30
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัว รองรับ.. 31

หน้า

3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.. 32
3.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.. 32
3.6 ตัวแปรที่ทำการศึกษา.. 32
3.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา..................................... 33
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.. 34
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 34
4.1.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้แก๊สไนโตรเจน........... 34
4.1.2 การหาขนาดของตัวรองรับด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) … 36
4.1.3 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค
Scanning Electron Microscope (SEM) 40
4.1.4 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค
Transmission Electron Microscope (TEM) 41
4.1.5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค
Temperature Programmed Reduction (TRP) 43
4.1.6 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR.. 45
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา... 47
4.2.1 ชนิดตัวรองรับ... 47
4.2.1.1 ตัวรองรับไททาเนียมจากบริษัท Acros Organic และตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën...................... 47
4.2.1.2 ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Acros Organic และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม................. 49
4.2.2 ชนิดของโลหะ... 51
4.2.3 ชนิดของสารละลายเบสที่ใช้ในการการตกตะกอน..................... 53
4.2.4 อัตราส่วนของโลหะผสมระหว่างโลหะทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์… 55
4.2.5 ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา.. 57
4.2.6 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน........... 59
4.2.7 ความเข้มข้นของไอน้ำในกระแสป้อน.................................... 60
4.2.8 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน 61
4.2.9 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่................. 62

หน้า

4.2.10 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา…………………………………… 63
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ……………………………………………… 64
5.1 สรุปผลการทดลอง………………………………………………………… 64
5.2 ข้อเสนอแนะ……………………………………………………………... 65
รายการอ้างอิง……………………………………………………………………… 66
ภาคผนวก…………………………………………………………………………. 70
ภาคผนวก ก………………………………………………………………………… 71
ภาคผนวก ข………………………………………………………………………… 73
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์……………………………………………………………… 75

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ปริมาณของแก๊สที่สามารถป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ.................. 9
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา............... 35
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณจากสมการ Debye Scherrer.. 39

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 ปริมาณความต้องการใช้พลังงานของโลก... 1

รูปที่ 2.1 แผ่นสะสมกระแสแบบสองขั้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง.............................. 6

รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน.............. 8

รูปที่ 2.3 ผลกระทบของปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อเซลล์เชื้อเพลิง................. 9

รูปที่ 2.4 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น.. 13

รูปที่ 2.5 การแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ภายในรูพรุน.. 14

รูปที่ 2.6 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา....................... 14

รูปที่ 2.7 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B................. 14

รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง.................................. 16

รูปที่ 2.9 ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน.......................... 18

รูปที่ 3.1 ชุดทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา... 29

รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวรองรับซีเรียของบริษัท Riedel-de Haën และตัวรองรับซีเรียที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม................................ 36

รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวรองรับซีเรียที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.. 37

รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างด้วยเครื่อง SEM: (ก) ตัวรองรับ TiO_2 ทางการค้า (ข) ตัวรองรับ CeO_2 ทางการค้า (ค) ตัวรองรับ CeO_2 สังเคราะห์ (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2.. 40

รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างด้วยเครื่อง TEM: (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา 2%(1:1)AuCuO/CeO_2.. 42

รูปที่ 4.5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO_2 CuO/CeO_2 และ AuCuO/CeO_2.. 44

รูปที่ 4.6 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา AuCuO/CeO_2 โดยใช้สารละลายเบสในการตกตะกอนแตกต่างกัน ได้แก่ Na_2CO_3 NaOH และ NH_3.. 44

รูปที่ 4.7 ผลการวิเคาะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR... 45

หน้า

รูปที่ 4.8 ผลการวิเคาะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงระหว่าง 1200 ถึง 1700 cm^{-1}........... 46
รูปที่ 4.9 ผลการวิเคาะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงระหว่าง 2700 ถึง 3700 cm^{-1}........... 46
รูปที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ (1%wt.(1:1)AuCuO) บนตัวรองรับต่างชนิดกัน... 48
รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับต่างชนิดกัน... 48
รูปที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียต่างชนิดกัน.............. 50
รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียต่างชนิดกัน 51
รูปที่ 4.14 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน... 52
รูปที่ 4.15 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน.. 53
รูปที่ 4.16 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยสารละลายเบสที่ใช้ในการตกตะกอนต่างชนิดกัน 54
รูปที่ 4.17 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยสารละลายเบสที่ใช้ทำการตกตะกอนต่างชนิดกัน... 54
รูปที่ 4.18 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.AuCuO/CeO_2 โดยมีอัตราส่วนระหว่างทองกับคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน 56
รูปที่ 4.19 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.AuCuO/CeO_2 โดยมีอัตราส่วนระหว่างทองกับคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน... 56
รูปที่ 4.20 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1)AuCuO/CeO_2 โดยมีปริมาณของโลหะต่างกัน................................... 58

หน้า

รูปที่ 4.21 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1)AuCuO/CeO_2 โดยมีปริมาณของโลหะต่างกัน.................................... 58
รูปที่ 4.22 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน.. 59
รูปที่ 4.23 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยมีไอน้ำในกระแสป้อน........... 60
รูปที่ 4.24 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน.. 62
รูปที่ 4.25 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 ใหม่และถูกใช้แล้ว.................... 63
รูปที่ 4.26 ผลความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2.................... 63

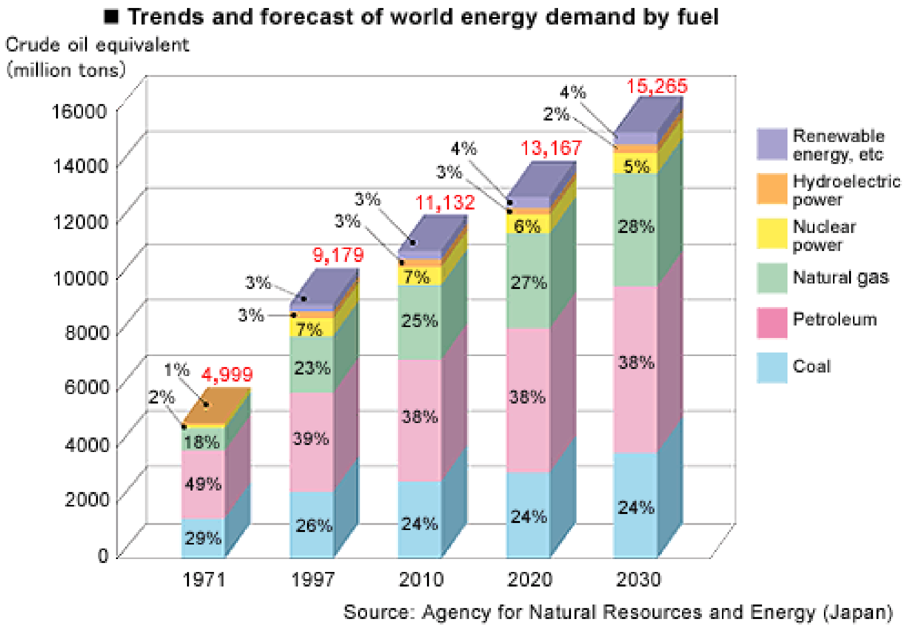
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มา

โลกกำลังประสบกับวิกฤตการณ์ด้านภัยพิบัติทางธรรมชาติและความแปรปรวนของสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง ทั้งแผ่นดินไหวที่คร่าชีวิตเพื่อนมนุษย์นับแสนราย ระดับน้ำทะเลเพิ่มสูงขึ้นอันเนื่องมาจากน้ำแข็งขั้วโลกละลาย ซีกโลกหนึ่งต้องพบกับความหนาวเย็นระดับติดลบหลายองศาแต่อีกซีกโลกต้องพบกับความร้อนและแห้งแล้งที่ยาวนาน ส่วนอีกด้านเกิดภาวะน้ำท่วมครั้งใหญ่ สิ่งเหล่านี้ล้วนเกิดขึ้นเพราะมีต้นเหตุสำคัญมาจากมนุษย์

นับตั้งแต่มีการปฏิวัติอุตสาหกรรมเกิดขึ้นเมื่อประมาณปี ค.ศ. 1760 โดยเริ่มจากเทคโนโลยีเครื่องจักรไอน้ำจนถึงเทคโนโลยียุคดิจิตอล เครื่องจักรเข้ามามีส่วนสำคัญจนกลายเป็นส่วนหนึ่งในวิถีชีวิตที่มนุษย์ขาดไม่ได้ ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีช่วยให้เรามีความสะดวกสบายมากขึ้นแต่ต้องแลกกับปัญหาสิ่งแวดล้อมที่รุนแรงขึ้น ทรัพยากรธรรมชาติทั้ง ถ่านหิน น้ำมันปิโตรเลียม ป่าไม้ ถูกนำมาใช้เพื่อรองรับความต้องการด้านพลังงานของมนุษย์ จากรูปที่ 1.1 พบว่าปริมาณความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงในแต่ละปีเพิ่มสูงขึ้น ผู้ผลิตเชื้อเพลิงจึงเร่งทำการผลิตเพื่อให้สอดคล้องกับความต้องการดังกล่าว



รูปที่ 1.1 ปริมาณความต้องการใช้พลังงานของโลก [1]

ทั้งๆที่พลังงานสำรองที่มีอยู่อย่างจำกัด นอกจากนี้การใช้พลังงานอย่างสิ้นเปลืองและขาดการจัดการที่มีประสิทธิภาพล้วนแต่เป็นสาเหตุให้เกิดความเสี่ยงต่อการขาดแคลนพลังงาน การเผาไหม้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมก่อให้เกิดแก๊สพิษที่สามารถทำลายชั้นบรรยากาศของโลกซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญของการเปลี่ยนแปลงทางธรรมชาติ จากปัญหาดังกล่าวทำให้ผู้คนทั่วโลกหันมาให้ความสนใจเกี่ยวกับพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือกที่สะอาด ไม่ก่อให้เกิดมลพิษ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในปัจจุบันมีพลังงานทางเลือกหลายชนิดที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย เช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานนิวเคลียร์ และพลังงานจากไฮโดรเจน เป็นต้น

พลังงานจากไฮโดรเจนนับได้ว่าเป็นพลังงานที่ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากไฮโดรเจนยังสามารถถูกนำไปเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตภัณฑ์อื่นๆอีกมากมายนอกเหนือจากการใช้เป็นเชื้อเพลิง ข้อเปรียบเทียบระหว่างพลังงานจากไฮโดรเจนและพลังงานดั้งเดิมมีดังนี้

ก. แหล่งพลังงานดั้งเดิมก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก ซึ่งแก๊สชนิดนี้ส่งผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของโลก โดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากการสันดาปของสารประกอบอินทรีย์ เช่น น้ำมัน แต่พลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด ไม่ก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก ดังนั้นจึงไม่ส่งผลให้เกิดภาวะเรือนกระจก

ข. การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงดั้งเดิมไม่ว่าจะมาจากยานพาหนะหรือแหล่งอุตสาหกรรมต่างๆก่อให้เกิดกลุ่มควันและฝุ่นละออง แต่พลังงานไฮโดรเจนไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศเหล่านี้

ค. พลังงานจากไฮโดรเจนสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่ต้องใช้พลังงานดั้งเดิมได้ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรบครัวเรือน เครื่องยนต์สันดาปภายใน เครื่องกังหันและเครื่องไอพ่น

ง. ค่าพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าค่าพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและเชื้อเพลิงจากแอลกอฮอล์

จ. แก๊สไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า ซึ่งอยู่ระหว่างการพัฒนาและคาดว่าจะนำมาใช้อย่างกว้างขวางในอนาคต

ในปัจจุบันกระบวนการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่สำคัญที่สุดสำหรับการผลิตไฮโดรเจน แต่ปัญหาหลักที่สำคัญของกระบวนการนี้คือ การเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนอยู่ในกระแสของแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจน ฉะนั้นหากต้องการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้แก่แก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำจำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระแสเชื้อเพลิงไฮโดรเจน งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนในกระแสของแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นด้วยกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential CO Oxidation, PROX) บนตัวเร่งปฏิกิริยาโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ งานวิจัยหลายชิ้นก่อนหน้านี้[2-10] ทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทองต่อการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองมีประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเหมาะสมต่อการนำมาใช้งานเพื่อเชื่อมต่อกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดขึ้นได้ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงสามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 150 องศาเซลเซียส[4,11] ในส่วนของตัวรองรับ ตัวรองรับซีเรียเป็นตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง ช่วยให้โลหะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและสามารถกักเก็บออกซิเจนได้ดี ซึ่งจะส่งผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงเป็นมูลเหตุจูงใจที่สำคัญยิ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมระหว่างโลหะทองและโลหะทองแดงบนตัวรองรับซีเรียเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ โดยจะเลือกใช้วิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล-คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

1.3.1 ชนิดของตัวรองรับ

1.3.2 ชนิดของเบสที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 ชนิดของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.4 อัตราส่วนผสมระหว่างโลหะทองกับโลหะทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนตัวรองรับซีเรีย

1.3.5 ปริมาณโลหะบนตัวรองรับซีเรีย

1.3.6 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า

1.3.7 ความเข้มข้นของไอน้ำในกระแสแก๊สป้อนเข้า

1.3.8 ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในกระแสแก๊สป้อนเข้า

1.3.9 การทดสอบความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

1.3.10 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบความว่องไวในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล-คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง [12]

เซลล์เชื้อเพลิงคือ เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ กล่าวอีกนัยหนึ่งเซลล์ทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงให้กลายเป็นไฟฟ้ากระแสตรง เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะการทำงานคล้ายกับแบตเตอรีอีกอย่างคือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตเป็นหน่วยเล็กๆแล้วสามารถนำมาต่อเข้าด้วยกันในกรณีที่ต้องการเพิ่มกำลังการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะที่ต่างกับแบตเตอรี่ตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ขั้วอิเล็กโทรดที่อยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงจะไม่ถูกใช้หมดไป เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการทำงานสูงเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องมือชนิดอื่นที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานนั้นมีเพียงกระแสไฟฟ้าเป็นผลผลิตและน้ำเป็นผลพลอยได้ เมื่อทำการวัดระดับเสียงขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานนั้นมีค่าน้อยกว่า 5 เดซิเบล

2.1.1 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง [13]

เซลล์เชื้อเพลิงโดยทั่วไปมีองค์ประกอบหลัก 3 ส่วน คือ

2.1.1.1 ขั้วไฟฟ้าหรือขั้วอิเล็กโทรด (Electrode)

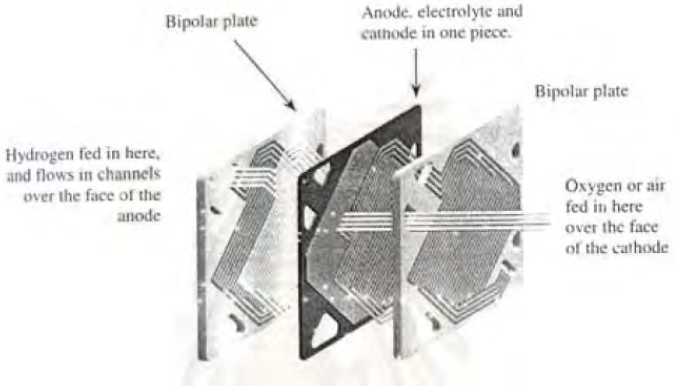
ขั้วไฟฟ้าหรือขั้วอิเล็กโทรดประกอบด้วยอย่างน้อย 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ในบางกรณีอาจมี 3 ขั้วคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) เช่น ในการวัดแบบครึ่งเซลล์ ขั้วไฟฟ้าจะเป็นแหล่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ไอออนลบ (Anion) จะเคลื่อนที่เข้าหาและให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วบวก ส่วนขั้วที่ทำหน้าที่เป็นขั้วลบ ไอออนบวก (Cation) จะเคลื่อนที่เข้าหาและรับอิเล็กตรอนจากขั้วลบ โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส ต้องมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อน เช่น แพลทินัมหรือโลหะที่เคลือบด้วยแพลทินัม แกรไฟต์ ซึ่งพยายามให้ผิวขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับสารละลายมากที่สุด เพื่อให้ไอออนมีโอกาสเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในเซลล์เชื้อเพลิงโดยส่วนมากจะใช้ผงแกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าเนื่องจากผงแกรไฟต์มีจุดหลอมเหลวสูงและเป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี และมีอิเล็กตรอนอิสระซึ่งสามารถเคลื่อนที่ภายในผลึกได้ทำหน้าที่เป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้า

2.1.1.2 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีบทบาทในเรื่องการถ่ายเทโปรตอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงจะมีทั้งแบบที่มีสถานะเป็นของแข็งและของเหลว ตัวอย่างเช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง ลักษณะจะเป็นเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ซึ่งเรียกว่า เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane) ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกจะมีอิเล็กโทรไลต์เป็นกรด ได้แก่กรดฟอสฟอริก เป็นต้น คุณสมบัติสำคัญของอิเล็กโทรไลต์คือ ต้องมีความสามารถในการถ่ายโอนประจุได้ดี เป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว และจะต้องไม่เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้า

2.1.1.3 แผ่นสะสมกระแสแบบสองขั้ว (Bi – polar current collector plates)

เซลล์เชื้อเพลิงเพียงหนึ่งเซลล์ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากนัก เนื่องจากค่าความต่างศักย์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเพียงเซลล์เดียวมีค่าน้อยประมาณ 0.5 – 1.0 โวลต์ ดังนั้นในการใช้งานจริงเซลล์เชื้อเพลิงหลายๆเซลล์จะถูกนำมาต่อกันแบบอนุกรม หรือเรียกว่าหอเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell stack) จำนวนเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้องการในหอเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นอยู่กับค่าความต่างศักย์ที่ต้องการ เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์จะต่อเข้าด้วยกันแบบอนุกรมโดยขั้วหรือแยกด้วยแผ่นสะสมกระแสแบบสองขั้ว แผ่นสะสมกระแสอาจทำขึ้นจากแกรไฟต์ที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวเชื่อมซึ่งทำให้มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อน นอกจากนี้ในแผ่นสะสมกระแสยังมีโลหะอยู่ ได้แก่ ไททาเนียม (Titanium) เซอร์โคเนียม (Zirconium) และนิโอเบียม (Niobium) ภายในแผ่นสะสมกระแสดังกล่าวจะถูกเจาะเป็นช่องเพื่อให้แก๊สไหลผ่าน และทำหน้าที่ช่วยกระจายแก๊สให้สัมผัสขั้วไฟฟ้าโดยใช้ช่องทางการไหลของแก๊สเป็นตัวกำหนดทิศทางและลักษณะการไหลของแก๊สป้อนเข้าที่จะเข้าทำปฏิกิริยาภายในเซลล์เชื้อเพลิง แผ่นสะสมกระแสดังกล่าวยังมีหน้าที่สำคัญอีก 2 อย่างคือ ทำหน้าที่เชื่อมต่อเซลล์ไฟฟ้าให้เป็นลักษณะการต่ออย่างอนุกรม อิเล็กตรอนที่ผลิตจากกระบวนการไฟฟ้าเคมีในเซลล์จะถูกส่งต่อไปยังเซลล์ถัดไปโดยไหลผ่านแผ่นสะสมกระแส หน้าที่อีกอย่างของแผ่นสะสมกระแสคือ ทำหน้าที่แยกเซลล์ออกจากกัน เพื่อไม่ให้แก๊สที่ไหลผ่านขั้วแคโทดของเซลล์หนึ่งผสมเข้ากับแก๊สที่ป้อนเข้าขั้วแอโนดของเซลล์ที่อยู่ติดกัน



รูปที่ 2.1 แผ่นสะสมกระแสแบบสองขั้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง [13]

ภายในเซลล์เชื้อเพลิงมีการใส่ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปมักใส่แผ่นแพลทินัม (Platinum) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะอยู่ระหว่างชั้นของขั้วอิเล็กโทรดและชั้นของเยื่อแผ่นขั้วอิเล็กโทรดจะผลิตจากแกรไฟต์ (Graphite) ซึ่งเป็นวัสดุนำไฟฟ้าได้ดีและมีลักษณะเป็นรูพรุนเพื่อให้แก๊สไหลผ่านได้ ส่วนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะเป็นสารพวก perfluorosulphonic acid polytetrafluoroethylene copolymer ที่มีชื่อทางการค้าคือ “Nafion” มีลักษณะเป็นเยื่อแผ่นพอลิเมอร์บางๆ คุณสมบัติของเยื่อแผ่นทำหน้าที่เหมือนเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ (Polymer electrolyte membrane) โดยจะอนุญาตให้โปรตอน (H^+) และน้ำซึมผ่านได้เท่านั้น

2.1.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [13]

เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุน 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ซึ่งจุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่อาจอยู่ในรูปของเหลวและ/หรือของแข็ง เชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปยังขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดตามปฏิกิริยาที่ 2.1 โดยที่แก๊สเชื้อเพลิงจะแตกตัวให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งถ่ายไปที่ขั้วแคโทดโดยการผ่านตัวนำจากภายนอก ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการออกซิไดส์ไฮโดรเจน คือ ไฮโดรเจนไอออน จะแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดกับแก๊สออกซิเจนตามปฏิกิริยาที่ 2.2 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้นเป็นไปตามที่แสดงในสมการที่ 2.3

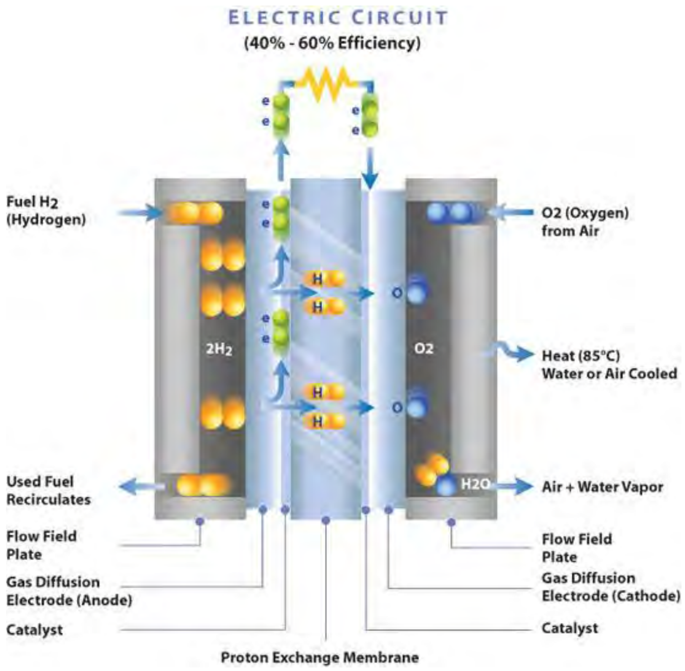
ขั้วแอโนด $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.1)

ขั้วแคโทด $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2.2)

ปฏิกิริยารวม $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ (2.3)

จากปฏิกิริยาข้างต้นจะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current, DC) โดยที่ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เสมือนแหล่งปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเคมีไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง โดยมีลักษณะการทำงานดังรูป 2.2

ภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำคือระหว่าง 60 – 100 องศาเซลเซียส ทำให้มีความเป็นไปได้ในการไปใช้เป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา เพื่อทดแทนการใช้แบตเตอรีหรือถ่ายไฟฉาย เพราะแบตเตอรีที่หมดพลังงานแล้วจัดเป็นขยะมีพิษที่ยากต่อการจัดเก็บและทำลาย หรือการนำกลับไปใช้ใหม่ก็ยังคงเป็นไปได้ยาก ทำให้แหล่งผลิตพลังงานสะอาดอย่างเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานทางเลือกที่กำลังได้รับความสนใจ



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [14]

2.1.3 ผลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อเซลล์เชื้อเพลิง [15]

เนื่องจากภายในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะแพลทินัม ซึ่งทำหน้าที่ในการเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจนให้เป็นไฮโดรเจนไอออน ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงนั้น จะมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน คือ จะไปทำปฏิกิริยากับโลหะแพลทินัมทำให้ไม่สามารถที่จะเกิดไฮโดรเจนไอออนได้ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นมีสมการ 2.4 ถึง 2.7

ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนไอออนบนโลหะแพลทินัม

$$H_2 + 2Pt \rightarrow 2Pt - H \qquad (2.4)$$

$$Pt - H \rightarrow Pt + H^+ + e^- \qquad (2.5)$$

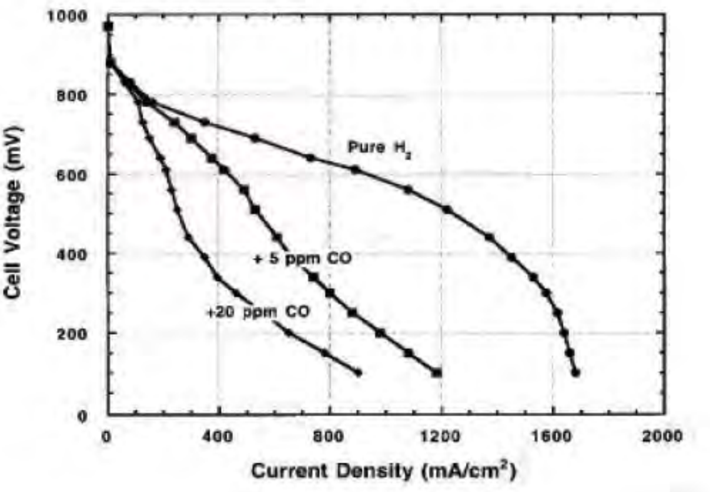
และเมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$CO + Pt \rightarrow Pt = CO \qquad (2.6)$$

$$2CO + Pt - H \rightarrow 2Pt = CO + H_2 \qquad (2.7)$$

กล่าวคือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกดูดซับบนโลหะแพลทินัมทำให้เกิดพันธะระหว่าง Pt=CO ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงทำลายได้ยาก จึงเกิดการขัดขวางในการให้แก๊สไฮโดรเจนเกิดการดูดซับบนโลหะแพลทินัม ทำให้เกิดไฮโดรเจนไอออนน้อยประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงลดลงซึ่งรูปที่ 2.3

แสดงถึงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ โดยแสดงในเทอมของค่าความหนาแน่นกระแส (Current density) และค่าความต่างศักย์ (Cell voltage) พบว่าเมื่อปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น ระบบมีค่าความต่างศักย์ลดลงเมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแส



รูปที่ 2.3 ผลกระทบของปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อเซลล์เชื้อเพลิง [15]

ดังนั้นแก๊สป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงจะต้องมีการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีปริมาณน้อยที่สุด โดยทั่วไปปริมาณแก๊สที่ยอมให้มีในระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนคือมีปริมาณไม่เกิน 10 ส่วนในล้านส่วน ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณแก๊สต่างๆที่สามารถป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยไม่เกิดผลกระทบต่อเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 2.1 ปริมาณของแก๊สที่สามารถป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ [15]

Gas Species	PEM Fuel Cell	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H_2	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel	Fuel
CO	Poison(>10 ppm)	Poison	Poison (>5%)	Fuel[A]	Fuel[A]
CH_4	Diluent	Diluent	Diluent	Diluent[B]	Diluent[B]
CO_2 and H_2O	Diluent	Poison[C]	Diluent	Diluent	Diluent
S	Few Studies. todate	Unkonwn	Poison (>50ppm)	Poison (>0.5ppm)	Poison (>1.0ppm)

A – In reality CO reacts with H2O producing H2 and CO2 via the shift reaction and CH4 with H2O reforms to H2 and CO faster than reacting as a fuel at the electrode

B – A fuel in the internal reforming MCFC and SOFC

C – The Fact that CO2 is a poison for the alkaline fuel cell more or less rules out its use with reformed fuels

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา [16]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ช่วยเร่งอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายมันต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว กระบวนการที่ใช้ในอุตสาหกรรมเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวันของเราโดยตรง โดยใช้การเร่งปฏิกิริยาในการผลิต เช่น การควบคุมมลพิษทางอากาศจากการสันดาปของเครื่องยนต์ การผลิตเคมีภัณฑ์ เป็นต้น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภท คือ

2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalysis)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งอาจมีสถานะเป็นของเหลวหรือแก๊สก็ได้ โดยทั่วไปรายละเอียดเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาเอกพันธุ์จะมีมากกว่าปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เนื่องจากสามารถศึกษาได้ง่าย การวิเคราะห์สารในขั้นตอนต่างๆในรูปสารละลายทำได้สะดวกโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปี ซึ่งง่ายกว่าการวิเคราะห์สารที่จับอยู่บนตัวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แต่มีข้อเสียคือการแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโลหะแทรนซิชัน ซึ่งประกอบด้วยโลหะอะตอมกลางล้อมรอบด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีตัวให้อิเล็กตรอนเรียกว่า ลิแกนด์ (Ligand) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะและลิแกนด์เป็นพันธะโควาเลนต์แบบโคออร์ดิเนต (Coordinate covalent bond) หมายถึงพันธะซึ่งมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างอะตอมโลหะและอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนในลิแกนด์ แต่คู่อิเล็กตรอนที่ใช้เกิดพันธะมาจากลิแกนด์เท่านั้น โลหะอาจมีเลขออกซิเดชันเป็นบวก ศูนย์ หรือลบ ขึ้นกับธรรมชาติของลิแกนด์ซึ่งอาจเป็นไอออนของสารหมู่เฮไลด์ เช่น คลอไรด์ หรือโมเลกุลเล็กๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ถ้าลิแกนด์ของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบที่เกิดขึ้นจัดว่าเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมคือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ ซึ่งโดยทั่วไปมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหรือแก๊ส เพราะตัวเร่งปฏิกิรยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นของเหลว สารตั้งต้นมักผสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในสภาวะที่ต้องการ และการแยกผลิตภัณฑ์อาจทำได้โดยการกลั่น สำหรับสาร

ตั้งต้นที่เป็นแก๊สนั้นสารตั้งต้นจะผ่านเข้าไปทางปลายข้างหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเบดและถูกดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาหรือมีการเปลี่ยนโครงสร้างบนผลิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา จนได้สารผลิตภัณฑ์ หลังจากนั้นสารผลิตภัณฑ์จะหลุดออกจากผิวหน้าผ่านออกมาทางปลายอีกด้านของเครื่องปฏิกรณ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้ง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปในปริมาณน้อย เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มความว่องไว (Activity) สัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.2.1 สารว่องไว

สารว่องไวสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลักได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.2.2.1.1 โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซีส และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่าง คือ แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับบนสารว่องไวโลหะเหล่านี้แล้วเกิดการแตกตัวบนโลหะเหล่านี้ได้ ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาได้ทันทีบน แพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ลำดับความว่องไวของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโลหะบางชนิดจะลดลงดังนี้

แพลเลเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปแล้วไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลทินัมเท่านั้น ได้แก่ รูธีเนียม แพลเลเดียม ออสเมียม เออริเดียม แพลทินัม ทอง และเงิน ที่มีความต้านทานต่อการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด ออกซิเจนถูกดูดซับลงบนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดได้ยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจาก

สารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้า เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

2.2.2.1.2 โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน และปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน (Nonstoichiometric Ionic) ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก ได้แก่ Fe_2O_3, ZnO, Cr_2O_3, Ce_2O_3/Al_2O_3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

2.2.2.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา – อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรด เตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุฮาโลเจนเข้าไปไว้ในโครงสร้างของอะลูมินา ชนิดของกรดอาจจะเป็นชนิดลิวอิสหรือแบบบรอน – สเตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

2.2.2.1.4 โลหะและกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน

2.2.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือการมีพื้นที่ผิวหน้าสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งที่มีหลายเฟส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดีได้แก่ ซิลิกา (SiO_2), อะลูมินา (Al_2O_3), ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon), ซีโอไลต์ (Zeolites) ไททาเนียม (TiO_2) ซึ่งเราต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

- ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด หรือการบีบอัด
- มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่

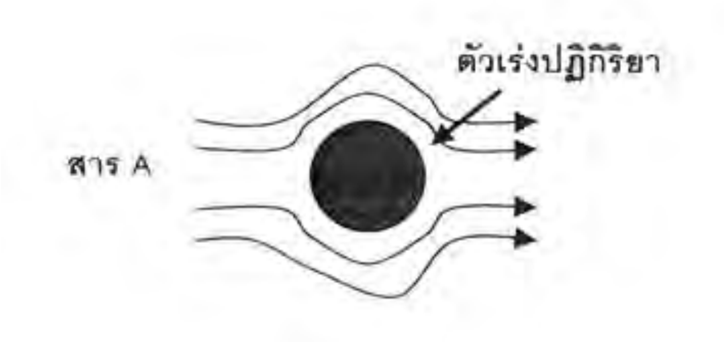
พอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงรูพรุนมีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

- มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

2.2.2.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

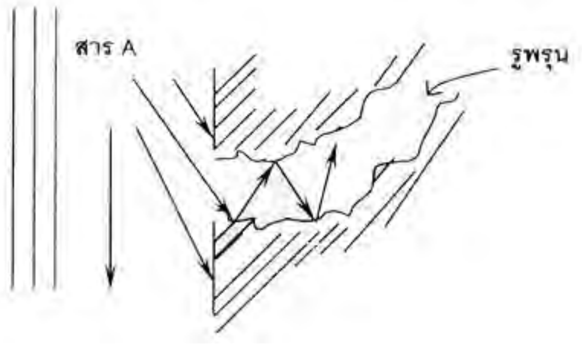
กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ สารผลิตภัณฑ์คายออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนสุดท้ายคือ ขั้นตอนการแพร่ภายนอกของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาสู่ภายนอกมีรายละเอียดดังนี้

2.2.2.3.1 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.4 ขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี



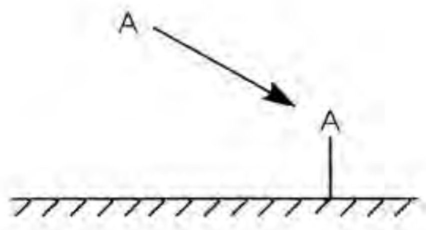
รูปที่ 2.4 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น [16]

2.2.2.3.2 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.5 เนื่องจากรูพรุนมีขนาดเล็กมากและไม่มีรูทรงที่แน่นอน ทำให้ระหว่างการแพร่จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนกับผนังของรูพรุน ขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี



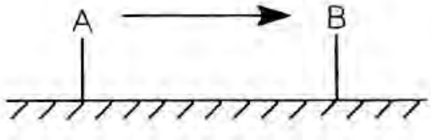
รูปที่ 2.5 การแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ภายในรูพรุน [16]

2.2.2.3.3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับเชิงเคมี (Chemisorption) เสมอ คือเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น ในที่นี่เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.6 ซึ่งเป็นการดูดซับสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.6 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา [16]

2.2.2.3.4 ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้วสารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ เช่นในรูปที่ 2.7 โมเลกุล A เปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล B



รูปที่ 2.7 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B [16]

2.2.2.3.5 การคาย (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ

2.2.2.3.6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์หรืออาจมีสารตั้งต้นได้ถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์

2.2.2.3.7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 1 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์หรืออาจมีสารตั้งต้นได้ถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์

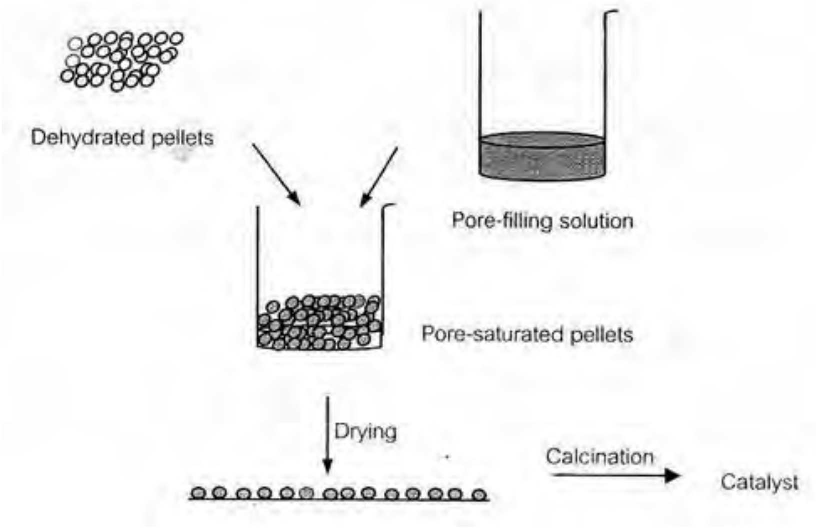
2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [16 – 18]

การทำงานในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นผิว ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากที่สุดเท่าที่ทำได้ นอกจากนี้ยังต้องหาวิธีการต่างๆที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากที่สุด

ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องศึกษาข้อมูลต่างๆที่เกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างละเอียด ต่อไปจึงเลือกชนิดของตัวรองรับและผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธี คือ วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) วิธีโซลเจล (Sol-gel) วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) หลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆ แล้วอาจจำเป็นต้องทำการล้างซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะใช้น้ำเพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถละลายน้ำได้ ต้องใช้สารอื่นที่ไม่ใช่น้ำในการล้าง ต่อจากนั้นทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ข้อควรระวังในขณะที่ทำการอบแห้งคือ การเกิดความไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่ฉาบบนตัวรองรับ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปัญหาสามารถทำการอบได้โดยใช้การอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการอบให้นานขึ้น ต่อจากนั้นทำการขึ้นรูปให้ได้เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแข็งแรงและมีขนาดที่เหมาะสมกับเครื่องปฏิกรณ์หรือภาวะในการทำปฏิกิริยา ขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ ทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ พร้อมทั้งกำจัดส่วนที่ไม่ต้องการออกไป การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีการต่างๆดังนี้

2.2.3.1 วิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

วิธีเคลือบฝังเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่าย เพราะเป็นการจับเอาสารว่องไวลงบนตัวรองรับโดยตรง ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแสดงในรูป 2.8



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง [16]

วิธีเคลือบฝังสามารถแบ่งย่อยออกได้อีก 5 วิธี

2.2.3.1.1 วิธีดูดซับ (Adsoption) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีนี้ ก่อนทำการเตรียมต้องตรวจสอบว่าตัวรองรับที่ใช้สามารถดูดซับสารว่องไว เช่น ไอออนโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่ทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัวเพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดด้วยวิธีนี้ความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวรองรับและสารว่องไวมีความสำคัญมากต่อลักษณะการกระจายตัวของสารว่องไว ถ้าแรงดึงดูดต่อสารว่องไวมากเกินไปจะทำให้สารว่องไวถูกดูดซับอยู่บริเวณปากทางเข้าของรูพรุนจึงไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนได้ทั่วถึง ทำให้ขนาดอนุภาคของสารว่องไวในรูพรุนมีขนาดไม่สม่ำเสมอ

2.2.3.1.2 วิธีเติมรูพรุน (Pore filling) การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารว่องไวในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับจะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

2.2.3.1.3 วิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Incipient wetness) วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มโดยทำการกวนตัวรองรับไปพร้อมๆกับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารว่องไวลงบนพื้นผิวของตัวรองรับจนเปียกอย่างทั่วถึง ปริมาณการเคลือบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารว่องไว

2.2.3.1.4 วิธีการระเหยแห้ง (Evaporation to dryness) วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารว่องไวและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมๆกับให้ความร้อนแก่สารผสม ตัวทำละลายจะถูกระเหยจนกระทั่งสารว่องไวนั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ ข้อเสียของวิธีนี้คือ การกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของสารว่องไวบนตัวรองรับเกิดขึ้นได้ยาก

2.2.3.1.5 วิธีฉีดพ่น (Spray) วิธีการนี้ทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย หลังจากนั้นทำการฉีดพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารว่องไวลงบนตัวรองรับไปพร้อมๆกับการอบแห้ง

2.2.3.2 วิธีโซลเจล (Sol-gel)

โซล คือ การกระจายอนุภาคของแข็ง (ขนาดประมาณ 0.1 – 1 ไมโครเมตร) ในของเหลวโดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นแบบบราวน์เนียนเท่านั้น เจล คือ ลักษณะที่ของแข็งและของเหลวกระจายตัวเข้าหากัน แสดงให้เห็นว่าของเหลวแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของของแข็ง กระบวนการทั่วไปของวิธีโซลเจล ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่

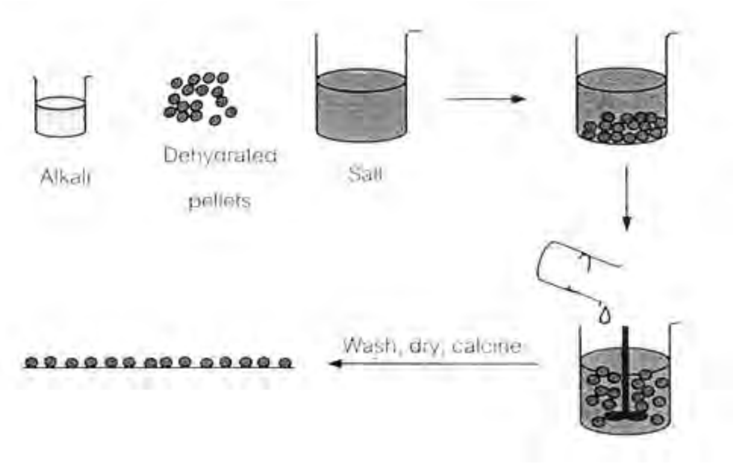
1. การทำให้อนุภาคคอลลอยด์กระจายตัวในของเหลว คือ การเกิดโซล
2. การตกตะกอนของโซลเพื่อการเคลือบลงบนตัวรองรับโดยการสเปรย์ การแช่ หรือการกวน
3. อนุภาคในโซลถูกทำให้เกิดปฏิกิริยาจากการเตรียมพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการกำจัดองค์ประกอบบางตัว เพื่อให้เกิดความเสถียรและการเกิดเจลในลักษณะที่เป็นโครงร่างตาข่าย
4. ขั้นตอนสุดท้ายใช้ความร้อนในการบำบัด โดยการไพโรไลส์ยังคงเหลือส่วนที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ และเกิดเป็นรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือผลึกที่ผ่านการเคลือบแล้ว

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโซลเจลมีข้อดี คือ ช่วยให้ส่วนของสารว่องไวและตัวรองรับเกาะกันได้ดี ซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาและป้องกันการเกิดการรวมตัวของส่วนโลหะซึ่งเป็นสารว่องไว อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กและช่วยในการกระจายตัวของส่วนที่เป็นสารว่องไวบนตัวรองรับ

2.2.3.3 วิธีการตกตะกอน (Precipitation)

วิธีการตกตะกอนคือ การทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างผงอนุภาคตัวรองรับกับเกลือของสารละลายซึ่งอาจเป็นออกซาเลต ไนเตรต ซัลเฟต หรือคลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอนเนต หรือ โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอนเนต ทำให้ได้ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอนเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำ สารเหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน การเตรียมทำโดยการคละเคล้าตัวรองรับกับสารละลายเกลือตาม

ปริมาณที่ต้องการ หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายเบสเพื่อทำให้เกิดการตกตะกอน ขั้นตอนต่อมาคือการกรองหรือการแยกตะกอนออกจากตัวทำละลาย แล้วล้างกำจัดสารต่างๆได้แก่ สารละลายเบสซึ่งเป็นไอออนของสารตั้งต้นและสารที่จับอยู่บนผิวหน้าที่มากเกินไปออก ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนแสดงไว้ในรูป 2.9



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน [16]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนสามารถแบ่งย่อยออกได้ดังนี้

2.2.3.3.1 วิธีการตกตะกอนร่วม (Co – precipitation, CP) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ทำโดยนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารว่องไวและสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารละลายเบสเพื่อให้เกิดการตกตะกอน หลังจากได้ตะกอนแล้วจึงทำการล้าง อบจนแห้ง ขึ้นรูป และเผา

2.2.3.3.2 วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ (Deposition – Precipitation, DP) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับเริ่มจากเติมตัวรองรับลงในน้ำ หยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารว่องไวลงในสารผสมระหว่างตัวรองรับกับน้ำ หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อมๆกับเติมสารละลายเบสเพื่อให้ตกตะกอน โลหะจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ จากนั้นทำการล้างสารละลายเบสหรือแอนไอออนที่มากเกินออกด้วยน้ำ แล้วจึงทำการอบและเผาต่อไป

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ทำให้สารว่องไวมีขนาดเล็กและกระจายตัวสม่ำเสมอบนตัวรองรับ ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

2.2.3.4 วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

ตัวรองรับที่สามารถถูกนำมาใช้ในการเตรียมโดยวิธีนี้จะต้องมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซิลิกา ซิลิกาอะลูมินา เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน และถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริก เป็นต้น การเตรียมโดยวิธีนี้จะมีข้อดีคือทำให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับสูง เนื่องจากแคตไอออนของโลหะจะหยุดนิ่งอยู่บนตัวรองรับนั้น ดังนั้นปริมาณการฉาบจึงขึ้นอยู่กับปริมาณของแคตไอออนของตัวรองรับที่สามารแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของโลหะนั้นได้ โดยไม่สามารถฉาบได้เกินกว่าความสามารถนการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมวิธีนี้คือ โลหะมีค่า เช่น แพลทินัม พาราเดียม เป็นต้น

2.2.4 ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ การอบแห้ง การเผา และการรีดิวซ์

2.2.4.1 การอบแห้ง (Drying)

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้ควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวได้ ถ้าต้องการให้สารว่องไวมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอควรทำการอบแห้งอย่างค่อยเป็นค่อยไป อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งไม่สูงมากเพียงพอแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น

2.2.4.2 การเผา (Calcinations)

การเผาเป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารว่องไวให้อยู่ในรูปของออกไซด์ นอกจากนี้ยังเป็นการเผาสารประกอบที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วย สิ่งที่ต้องระวังในการเผาคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา โดยทั่วไปแล้วมักใช้อุณหภูมิในการเผาระหว่าง 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส

2.2.4.3 การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารว่องไวจากออกไซด์ให้เป็นโลหะ แก๊สที่นิยมใช้ในการรีดิวซ์คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา การรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำจะช่วยลดการเกิดการหลอมตัว (Sintering) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวของโลหะมากที่สุด

2.3 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง [19]

กระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนแปลงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน โดยเปลี่ยนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าความร้อน (Heating value) สูง เป็นแก๊สผสมที่มีค่าความร้อนต่ำ

การผลิตแก๊สสังเคราะห์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปฏิกิริยาพื้นฐาน คือ การเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิรยา แสดงดังสมการ 2.8

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2 \qquad \Delta H^0_{298} > 0kJ/mol \qquad (2.8)$$

ปฏิกิริยาการเปลี่ยนของมีเทนซึ่งเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลน้อยที่สุดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการ 2.9 ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนอย่างรุนแรงและปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลทางขวามือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และในการที่จะเพิ่มเปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของมีเทนจะต้องทำให้กระบวนการมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 800 ถึง 900 องศาเซลเซียสและใช้ไอน้ำมากเกินพอที่ความดันบรรยากาศ

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 206kJ/mol \qquad (2.9)$$

2.3.1 วัตถุดิบของปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

คุณสมบัติของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบมีดังนี้ คือ

2.3.1.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวมีมวลโมเลกุลต่ำ ส่วนไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูงไม่ค่อยนิยมใช้ เนื่องจากต้องใช้พลังงานบางส่วนเพื่อเปลี่ยนสถานะของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากของเหลวเป็นแก๊ส และมีปัญหาการเกิดคาร์บอนไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon deposition) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวไม่นิยมใช้เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ง่าย เช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenenation reaction)

2.3.1.2 ไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ต้องบริสุทธิ์และไม่มีความเป็นพิษ (poison) ต่อตัวเร่งปฏิกิรยา เช่น มีสารประกอบกำมะถันซึ่งส่วนมากจะเป็นสารประกอบพวกไฮโดรเจนซัลไฟต์ โดยสารเหล่านี้จะไปทำปฏิกิรยากับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดน้อยลงและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดสภาพความเป็นพิษ

2.3.2 ปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอน

ในภาวะที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีคาร์บอนเกิดขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุของการอุดตันรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ เป็นผลให้สภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสิ้นสุดลง โดยทั่วไปพบว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงที่ภาวะสมดุลจะมีคาร์บอนเกิดขึ้นจากคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน ดังสมการ 2.10 และ 2.11

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -172.5 kJ/mol \qquad (2.10)$$

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 75 kJ/mol \qquad (2.11)$$

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดคาร์บอนมีดังนี้ คือ ภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา ธรรมชาติของตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ ซึ่งสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนได้โดยการใช้อัตราส่วนของน้ำต่อไฮโดรคาร์บอนสูง แต่ทั้งนี้ต้องเพียงพอตามหลักสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ และเชื่อกันว่าเมื่อเติมโลหะอัลคาไลน์ที่ทำหน้าที่เป็นโปรโมเตอร์ลงไปในตัวรองรับด้วย จะทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงบางส่วน ซึ่งช่วยลดปฏิกิริยาการแตกตกัว (Cracking reaction) ทำให้ช่วยยับยั้งการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาและอนุพันธ์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบได้

2.4 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ [15,20]

แก๊สรีฟอร์มเมตที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของแก๊สธรรมชาติภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิขาออก 800 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 75 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 15 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนมีความจำเป็นที่ต้องลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วนของแก๊สตั้งต้น

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water Gas Shift reaction, WGS reaction) ได้พัฒนาขึ้นมาในกระบวนการผลิตแอมโมเนีย ถูกพัฒนาเพื่อที่จะเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนีย และกระบวนการไฮโดรจิเนชัน ซึ่งสมการแสดงในสมการที่ 2.12

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{298} = -41.14 kJ/mol \qquad (2.12)$$

ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยในกระบวนการนี้จะใช้ปริมาณไอน้ำมากเกินพอเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยที่ระบบนั้นจะมีค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุด (Maximum conversion) ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกรบกวนจากการเปลี่ยนแปลงค่าความดัน

ในขณะดำเนินการผลิต ตามหลักของเลอ ชาเตอร์ลิเยร์ (Le Chartelier's Principal) และกระบวนการนี้ได้ใช้เหล็กออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ค่าคงที่สมดุลนั้นจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในทางอุตสาหกรรมถูกแบ่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

2.4.1 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (High temperature water gas shift reaction)

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูงมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง โดยสภาวะที่ทำการดำเนินการคือ อุณหภูมิ 350 – 475 องศสเซลเซียส และมีเปอร์เซนต์การแปรสภาพแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ประมาณร้อยละ 90 – 95 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Fe_3O_4 และมีการเติมโครเมียมเล็กน้อยเพื่อเป็นตัวโปรโมเตอร์ และอาจมีการเติมกัมมะถันเล็กน้อยเพื่อป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะมีการเติมไอน้ำด้วยปริมาณมากเกินพอเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก และยังป้องกันการเกิดโค้ก (Coking)

2.4.2 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature water gas shift reaction)

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำจะดำเนินการที่อุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาคือทองแดงและซิงค์ออกไซด์ (Copper and zinc oxide) โดยทองแดงเป็นองค์ประกอบหลักในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนสังกะสีเติมเพื่อป้องกันการเกิดความเป็นพิษของโลหะทองแดงจากการดูดซับกัมมะถันที่มากับแก๊สสังเคราะห์ นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ยังทำหน้าที่เป็นตัวรองรับให้กับโลหะทองแดงด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถเกิดการหลอมตัวกันได้ง่ายกว่าเหล็กเนื่องจากทองแดงมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่โดยปกติไม่เกิน 250 องศาเซลเซียส หลังจากผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำจะมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือประมาณร้อยละ 0.2 – 0.4 (โดยโมล)

2.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ [15,18,20]

หลังจากที่ผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แล้ว แก๊สผสมจะประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 ถึง 75 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 15 ถึง 25 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 1 การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยที่สุด (น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วนของแก๊สเชื้อเพลิงตั้งต้น) เป็นสิ่งสำคัญมากต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์ ซึ่งมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และยังมีผลต่ออายุการใช้งานของเซลล์อีกด้วย

ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยากำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีปริมาณเหลือน้อยที่สุด โดยทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรืออากาศที่อุณหภูมิประมาณ 40 – 180 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ ซึ่งเมื่อผ่านปฏิกิริยาส่วนนี้ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน เพื่อให้สามารถนำเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงได้ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการที่ 2.13

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad (2.13)$$

แต่ในขั้นตอนนี้ไม่สามารถทำให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ได้ เพราะไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศได้เช่นเดียวกัน ดังสมการที่ 2.14

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad (2.14)$$

ปฏิกิริยาออกซิเดชันจัดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง ดังนั้นการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาถือเป็นสิ่งจำเป็น เช่น การติดตั้งเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา การใช้แก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สเฉื่อยเพื่อเจือจางปริมาณสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา

2.5.1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ [20]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามหลักการของ Langmuir – Hinshelwood ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในสมการที่ 2.15 ถึง 2.17

$$O_2 + 2^* \rightarrow 2O_{ads} \qquad (2.15)$$

$$CO + ^* \rightarrow CO_{ads} \qquad (2.16)$$

$$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_2 + 2^* \qquad (2.17)$$

ในบางครั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเป็นไปตามหลักการของ Eley – Ridel ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงกับออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการที่ 2.18 ถึง 2.19

$$O_2 + 2^* \rightarrow 2O_{ads} \qquad (2.18)$$

$$CO + O_{ads} \rightarrow CO_2 + ^* \qquad (2.19)$$

โดย * คือ ตำแหน่งว่องไวที่ว่างอยู่บนพื้นผิวสัมผัสของโลหะ

O_{ads} และ CO_{ads} คือ ออกซิเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่องไวบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์ [20]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ของโลหะที่กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามหลักการของ Langmuir – Hinshelwood จากการเสนอของ Mars และ Van Krevelen (1954)

$$CO + O_{cat} \rightarrow CO_{2,ads} + ^* \qquad (2.20)$$

$$CO_{2,ads} \rightarrow CO_2 \qquad (2.21)$$

$$1/2O_2 + ^* \rightarrow O_{cat} \qquad (2.22)$$

โดย * คือ ตำแหล่งว่างที่ขาดออกซิเจน และ

O_{cat} คือ ออกซิเจนบริเวณแลตทิสพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface lattice oxygen)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Baolin และคณะ (2006) [2] ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ ตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดนาโนทิวป์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวทองและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมทอง-ทองแดงเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้แก๊สไนโตรเจน (Surface area analysis, BET) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เทคนิคถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) เทคนิคถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความละเอียดสูง (High – resolution transmission electron microscopy, HRTEM) ผลการทดลองถูกวิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph, GC) ตัวแปรที่สนใจศึกษาได้แก่ ชนิดของตัวรองรับ ค่าความเป็นกรด-ด่าง อุณหภูมิและบรรยากาศที่ใช้

ในการเผา ปริมาณโลหะทอง ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมทอง-ทองแดงมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวทอง

Sutarawadee และคณะ (2006) [3] ศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากับความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Au/CeO_2 Pt/CeO_2 และ Au/CeO_2 วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกโทรมีสทรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF) เทคนิคถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction, TPR) XRD BET และ TEM การทดลองอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50 – 190 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ พบว่าปริมาณโลหะและอัตราส่วนของโลหะส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรสูง

George และคณะ (2006) [4] ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทองและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจาก 2 วิธี คือ การตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ (Deposition-precipitation, DP) และการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับแบบดัดแปลง (Modified Deposition-precipitation, MDP) ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี DP มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี MDP ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะที่เกิดการรีดิวซ์ได้ดีจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทองเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำมีผลทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาทอง

C. Galletti และคณะ (2007) [5] ศึกษาความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมจากวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ 2 วิธี พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ค่าความเป็นกรด-ด่างต่ำ แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งในช่วงอุณหภูมิ 60 – 80 องศาเซลเซียส แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกกำจัดจนมีปริมาณเหลือเพียงน้อยกว่า 10 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน

Sutarawadee และคณะ (2007) [6] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยว Pt และ Au และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสม Pt – Au บนตัวรองรับซีเรีย (CeO_2) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียวและวิธีเคลือบฝัง ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD BET TEM SEM และ TPR ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ปรากฏสัญญาณของตัวรองรับซีเรียแต่ไม่ปรากฏสัญญาณของโลหะ ผลจากเทคนิค TEM แสดงการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ ผลจากเทคนิค TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt – Au/CeO_2 แสดงสัญญาณของการเกิดการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี

โซลเจลแบบขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียวจึงมีความว่องไวต่อการปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมสามารถปรับปรุงความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากเกิดโครงสร้างใหม่ที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อปริมาณโลหะ Pt – Au เพิ่มขึ้น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลงแต่การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงในช่วงอุณหภูมิต่ำ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากทั้งคู่ไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Manzoli และคณะ (2008) [7] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการตกตะกอน และศึกษาปัจจัยของโลหะร่วมที่จะใช้ตกตะกอนร่วมกับตัวรองรับ CeO_2 ได้แก่ Sm Zn หรือ La พบว่าปฏิกิริยาเกิดได้ดีในช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-70 °C องศาเซลเซียสและตัวเร่งปฏิกิริยา $Au/ZnCeO_2$ จะให้ผลการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่าการใช้โลหะร่วมชนิดอื่น

Apanee และคณะ (2003) [8] ศึกษาวิธีการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์จากแก๊สสังเคราะห์โดยเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน ไอน้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในกระแสของแก๊สป้อนเข้า โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรีย ช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลองคือ 323 ถึง 463 องศาเคลวิน พร้อมทั้งศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองที่ถูกเตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วมแสดงความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด

Yang และคณะ (2007) [11] ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-ซีเรีย-ออกไซด์ ด้วยวิธีการเผาไหม้ยูเรีย(Urea combustion) โดยไม่ทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สป้อนเข้าแบบแห้งและแบบชื้นถูกใช้ในการทดลองเพื่อศึกษาความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ ช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน พบว่าที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสและในแก๊สป้อนเข้ามีสัดส่วนของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 99.3 และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 75 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM แสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์ออกไซด์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับและโครงสร้างมีขนาดนาโนเมตร

Li-Hsin และคณะ (2007) [9] ทำการเปรียบเทียบความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรียและตัวรองรับแมงกานีส ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมจากวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับซีเรียมี

ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับแมงกานีส

Zhang และคณะ (2003) [10] ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับสังกะสีซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองอยู่ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการเผาคือ 300 องศาเซลเซียส มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และมีความเสถียรนานถึง 500 ชั่วโมง นอกจากนี้การเติมแพลทินัมปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวทองและคอปเปอร์ออกไซด์มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองมีความว่องไวในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์มีความว่องไวในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส และมีงานวิจัยที่เสนอว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยว งานวิจัยบางฉบับเสนอว่าตัวรองรับซีเรียเป็นตัวรองรับที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงและมีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนได้ดี ก่อนหน้านี้ยังไม่พบงานวิจัยที่ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย จึงเป็นมูลเหตุจูงใจของงานวิจัยนี้ โดยคาดว่าจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน และช่วยลดต้นทุนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากโลหะทองแดงมีราคาต่ำกว่าโลหะทอง

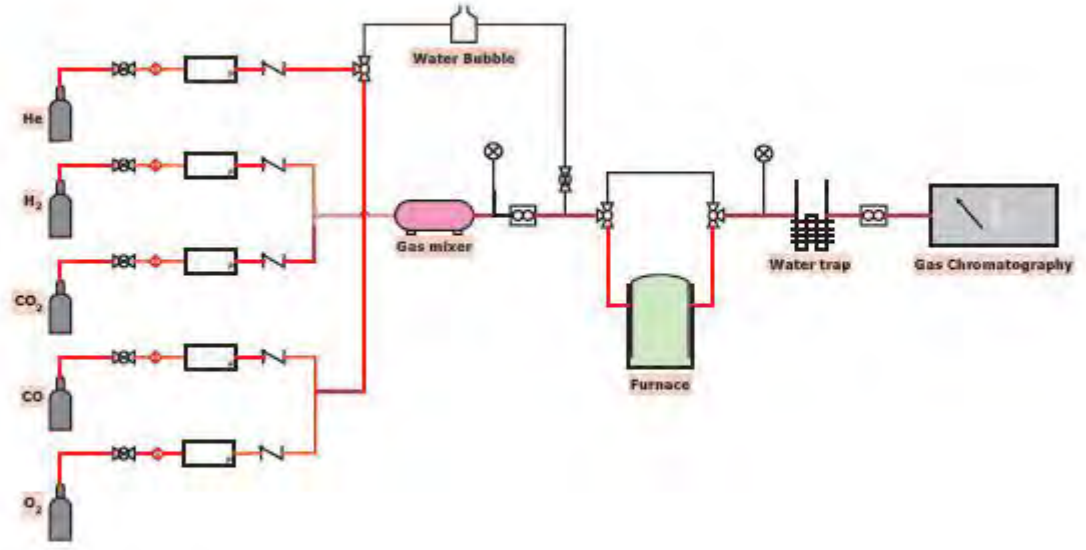
บทที่ 3

การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยมีดังต่อไปนี้

1. เครื่องควบคุมการไหล (Mass flow controller) รุ่น GFC 1715 บริษัท AALBORG ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC) รุ่น Agilent Technologies 6890N ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer) รุ่น C-MAG HS7 บริษัท IKA® ประเทศจีน
4. เครื่องวัดการนำไฟฟ้าและวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter systems) รุ่น pH900 บริษัท Precisa Gravimetrics AG ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
5. ตู้อบแห้ง (Drying oven) รุ่น Ecocell บริษัท MMM Group ประเทศแคนาดา
6. เตาเผา (Muffer furnace) รุ่น ESF12/10 บริษัท Carbolite ประเทศอังกฤษ
7. ไมโครปิเปต (Micropette) บริษัท Treff Lab ประเทศ สวิสเซอร์แลนด์
8. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (PID temperature)
9. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง
10. เครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วรูปตัวยูขยาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร
11. บีกเกอร์ขนาด 50 100 250 600 และ 1000 มิลลิลิตร
12. กระบอกตวงปริมาตร 50 และ 100 มิลลิลิตร
13. ขวดปรับปริมาตรขนาด 50 100 และ 1000 มิลลิลิตร
14. อินดิเคเตอร์ชนิดกระดาษ (pH – Indicator) บริษัท Merck
15. นาฬิกาจับเวลา
16. เทอร์โมมิเตอร์
17. ครกบดสาร ถ้วยกระเบื้อง
18. หลอดหยด ช้อนตักสาร แท่งแก้วคนสาร กระดาษชั่งสาร
19. ถุงมือ หน้ากากปิดจมูก
20. ท่อและวาล์ว ประกอบเป็นชุดทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงดังรูป 3.1



รูปที่ 3.1 ชุดทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ จำแนกตามประเภทสารเคมีได้ดังนี้

3.2.1 แก๊สที่ใช้ในงานวิจัย

1. แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
2. แก๊สออกซิเจน 5% โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
3. แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ 99.999% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
4. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 99.99% โดยปริมาตร จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)
5. แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 10% โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม จากบริษัท TIG จำกัด (มหาชน)

3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. ซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($Ce(NO_3)_3{\bullet}6H_2O$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5, มวลโมเลกุล 434.23, จากบริษัท Merck
2. ซีเรียม(IV)ออกไซด์ (CeO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99, มวลโมเลกุล 172.12, จากบริษัท Riedel-de Haën
3. ไฮโดรเจนเตตระคลอโรออริกไตรไฮเดรต ($HAuCl_4{\bullet}3H_2O$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99, มวลโมเลกุล 394, จากบริษัท Merck

4. คอปเปอร์ (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ($Cu(NO_3)_2{\bullet}3H_2O$) มวลโมเลกุล 241.60, จากบริษัท Merck
5. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8, มวลโมเลกุล 105.99, จากบริษัท Ajax Frnechem
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99, มวลโมเลกุล 40, จากบริษัท Labscan Asia Co.,Ltd
7. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99, มวลโมเลกุล 17, จากบริษัท Asia Pacific Specialty Chemicals

3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ โดยทำการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมก่อน แล้วจึงตามด้วยการตกตะกอนสารว่องไวอีกครั้ง ดังนี้

3.3.1 การเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1. ทำการเตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรท ($Ce(NO_3)_3$) ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร โดยนำซีเรียม (lll) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรตปริมาณ 43.42 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติมน้ำที่ปราศจากไอออน (น้ำดีไอ) แล้วใช้ขวดปรับปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร เพื่อปรับปริมาตรของสารละลาย
2. คำนวณหาปริมาตรของสารละลายซีเรียมไนเตรทที่ใช้เตรียมตัวรองรับซีเรียในปริมาณที่ต้องการ
3. เทสารละลายซีเรียมไนเตรทความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาตรตามที่คำนวณไว้ก่อนหน้านี้ลงในบีกเกอร์ นำบีกเกอร์ไปตั้งบนเครื่องกวน ใส่แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) และเปิดเครื่องกวน ปรับความเป็นกรด – ด่างของสารละลายซีเรียมไนเตรทโดยหยดสารโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรจนสารผสมมีค่าความเป็นกรด – ด่าง ประมาณ 9
4. ให้ความร้อนพร้อมกับกวนสารผสมจนสารผสมมีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
5. กวนสารผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 80 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ในขั้นตอนนี้จะสังเกตเห็นว่าเกิดตะกอนลอยตัวอยู่ในสารผสม
6. ทำการล้างตะกอนด้วยน้ำดีไอจนกระทั่งค่าการนำไฟฟ้าของน้ำล้างตะกอนใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของน้ำดีไอ

7. ตั้งสารผสมทิ้งไว้รอจนตะกอนตกลงมานอนก้นของบีกเกอร์ แยกส่วนของตะกอนและน้ำล้างตะกอนออกจากกันโดยการกรอง นำตะกอนไปอบจนแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. นำตะกอนที่แห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ตัวรองรับซีเรีย

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกกพูนบนตัวรองรับ

1. ทำการเตรียมสารละลายโกลคลอไรด์ ($HAuCl_4$) ความเข้มข้น 5 กรัมต่อ 200 มิลลิลิตร โดยนำไฮโดรเจนเตตระคลอโรออริกไตรไฮเดรตปริมาณ 5 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติมน้ำดีไอแล้วใช้ขวดปรับปริมาตร 200 มิลลิลิตร เพื่อปรับปริมาตรของสารละลาย
2. ทำการเตรียมสารละลายคอปเปอร์(II)ไนเตรท ($Cu(NO_3)_2$) ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร โดยนำคอปเปอร์(II)ไนเตรทไตรไฮเดรตปริมาณ 24.16 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติมน้ำดีไอแล้วใช้ขวดปรับปริมตร 1000 มิลลิลิตร เพื่อปรับปริมาตรของสารละลาย
3. คำนวณหาปริมาณของตัวรองรับซีเรีย ปริมาตรของสารละลายโกลคลอไรด์และคอปเปอร์ไนเตรทที่ต้องใช้เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่ต้องการ
4. นำตัวรองรับซีเรียปริมาณตามที่คำนวณไว้มาผสมกับน้ำดีไอ ให้อัตราส่วนตัวรองรับซีเรีย 1 กรัม ต่อ น้ำ 100 มิลลิลิตร นำบีกเกอร์ไปตั้งบนเครื่องกวนเพื่อให้ตัวรองรับซีเรียกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในน้ำดีไอ
5. หยดสารละลายโกลคลอไรด์และสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทลงในสารผสมน้ำ ดีไอกับตัวรองรับซีเรีย พร้อมกับกวนสารผสมเพื่อให้สารต่างๆผสมกันอย่างทั่วถึง
6. ปรับความเป็นกรด – ด่างของสารผสมให้มีค่าประมาณ 9 โดยใช้สารเบสตามตัวแปรที่ศึกษา
7. กวนสารผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 80 องศาเซลเซียส ในขั้นตอนนี้จะสังเกตเห็นตะกอนลอยตัวกระจายอยู่ในสารผสม
8. ทำการล้างตะกอนด้วยน้ำดีไอจนกระทั้งค่าการนำไฟฟ้าของน้ำล้างใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของน้ำดีไอ
9. ตั้งสารผสมทิ้งไว้รอจนตะกอนตกลงมานอนก้นของบีกเกอร์ แยกส่วนของตะกอนและน้ำล้างตะกอนออกจากกันโดยการกรอง นำตะกอนไปอบจนแห้ง ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
10. นำตะกอนที่แห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เปิดแก๊สสังเคราะห์ขาเข้า โดยวัดองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ขาเข้าด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ เพื่อให้ได้องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ขาเข้าตามที่ต้องการและ ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที
2. ปรับองค์ปะกอบของแก๊สสังเคราะห์ขาเข้าให้ได้ตามตัวแปรที่ต้องการศึกษา
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วรูปตัวยู ต่อเข้ากับชุดทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ให้แก๊สไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีควอทซ์วูู (Quartz wool) กั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดไปกับแก๊สป้อน
4. ปรับอุณหภูมิเตาตามช่วงอุณหภูมิที่ต้องการทำการศึกษา คือในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 250 องศาเซลเซียส โดยวัดองค์ประกอบของแก๊สขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟทุกๆ 20 องศาเซลเซียส

3.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาในหลอดแก้วรูปตัวยูไปอบในเตาเผาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมใช้งานอีกครั้ง

3.6 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

1. ชนิดของตัวรองรับ คือ ตัวรองรับซีเรียทางการค้ากับตัวรองรับไททาเนียมทางการค้า และตัวรองรับซีเรียทางการค้ากับตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์
2. ชนิดของโลหะ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนชนิดโลหะเดี่ยวทอง คอปเปอร์ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมทอง-คอปเปอร์ออกไซด์
3. ชนิดของสารละลายเบสที่ใช้ในการตกตะกอนของสารว่องไวลงบนตัวรองรับ ได้แก่ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์
4. อัตราส่วนของโลหะผสมระหว่างโลหะทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์ โดยเปรียบเทียบที่อัตราส่วน 1:9 1:1 และ 9:1
5. ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมทอง-คอปเปอร์ออกไซด์ ได้แก่ ร้อยละ 0.5 1 และ 2 โดยน้ำหนัก

6. องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ขาเข้า ได้แก่
    - แก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม
    - แก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 10% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม
    - แก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ไอน้ำ 10% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม
    - แก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 10% ไอน้ำ 10% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม
7. ความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระแสป้อนที่มีองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน 40% แก๊สออกซิเจน 1% แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม ทำการทดสอบเป็นเวลา 360 นาที ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส
8. การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

3.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscope, XRD)
2. เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยใช้แก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption/desorption measurement, BET)
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)
5. เครื่องมือวิเคราะห์การเกิดรีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR)
6. เครื่องมือวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการวิเคราะห์หาลักษณะต่างๆถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ โดยมีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวทองและคอปเปอร์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียและตัวรองรับไททาเนียม เทคนิคต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

4.1.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้แก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับทางการค้า ตัวรองรับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ พบว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวรองรับทางการค้าและมีขนาดของรูพรุนที่เล็กกว่า โดยตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิว 59.36 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนตัวรองรับซีเรียทางการค้าจากบริษัท Riedel-de Haën มีพื้นที่ผิว 1.61 ตารางเมตรต่อกรัม ตัวรองรับไททาเนียมทางการค้าจากบริษัท Acros Organic มีพื้นที่ผิว 8.81 ตารางเมตรต่อกรัม จะสังเกตเห็นได้ว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวรองรับซีเรียทางการค้าประมาณ 37 เท่า ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นมีขนาดรูพรุนเล็กกว่าประมาณ 2.9 เท่า ของตัวรองรับซีเรียทางการค้า เมื่อทำการโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ 1%(1:1)AuCuO บนตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën และตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ 1%(1:1)AuCuO บนตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën และตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวรองรับซีเรียที่ยังไม่ได้ทำการโหลดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยว โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีพื้นที่ผิว 64.54 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Au/CeO_2 มีพื้นที่ผิว 29.07 ตารางเมตรต่อกรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_2 มีพื้นที่ผิว 15.68 ตารางเมตรต่อกรัม จากงานวิจัยของ Y. Bu และคณะพบว่าเมื่อเติมโลหะในหมู่ทรานซิชันลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO_2 จะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากโลหะในหมู่ทรานซิชันไปยับยั้งการรวมตัวของซีเรีย [21] เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 ที่เตรียมโดยใช้สารละลายเบสต่างๆในการตกตะกอน ได้แก่ Na_2CO_3

NaOH และ NH_4OH พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกันซึ่งมีค่า 64.54 66.43 และ 60.08 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองและคอปเปอร์ในอัตราส่วนต่างๆกัน ได้แก่ 1:9 1:1 และ 9:1 พบว่าพื้นที่ผิวมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 60.20 64.54 และ 61.35 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ ต่างกัน ได้แก่ ร้อยละ 0.5 ร้อยละ 1 และร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ 73.42 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อปริมาณโลหะเพิ่มเป็นร้อยละ 1 และร้อยละ 2 พื้นที่ผิวมีค่าลดลงเป็น 64.54 และ 52.46 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้นเกิดการรวมตัวจนมีขนาดใหญ่ขึ้นจึงไปบัดบังพื้นที่ผิวของตัวรองรับให้น้อยลง เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้และถูกนำมากระตุ้นเพื่อใช้ใหม่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ โดยมีพื้นที่ผิวเพียง 42.82 และ 42.85 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

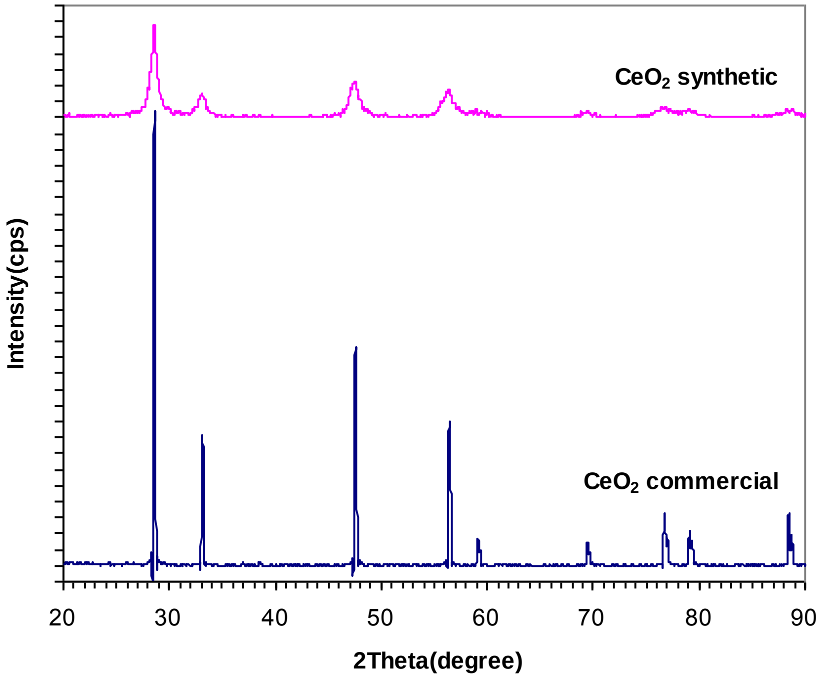
ตัวอย่าง	แหล่งที่มาของตัวรองรับ	สารละลายเบส	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ขนาดรูพรุน (nm.)
TiO_2	บริษัท Acros Organic	-	8.81	7.96
CeO_2	บริษัท Riedel-de Haën	-	1.61	11.74
CeO_2	สังเคราะห์^{o}	-	59.36	4.12
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	บริษัท Riedel-de Haën	Na_2CO_3	6.41	4.22
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์*	Na_2CO_3	64.54	5.72
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์*	NaOH	66.43	5.47
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์*	NH_4OH	60.08	5.67
1%Au/CeO_2	สังเคราะห์*	Na_2CO_3	29.07	7.67
1%CuO/CeO_2	สังเคราะห์*	Na_2CO_3	15.68	11.46
1%(1:9)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์*	Na_2CO_3	60.20	5.94
1%(9:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์*	Na_2CO_3	61.35	5.60
0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์*	Na_2CO_3	73.42	3.58
2%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์*	Na_2CO_3	52.46	6.23
0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2used	สังเคราะห์ *	Na_2CO_3	42.82	4.82
0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2regen	สังเคราะห์ *	Na_2CO_3	42.85	7.10

^{o} สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

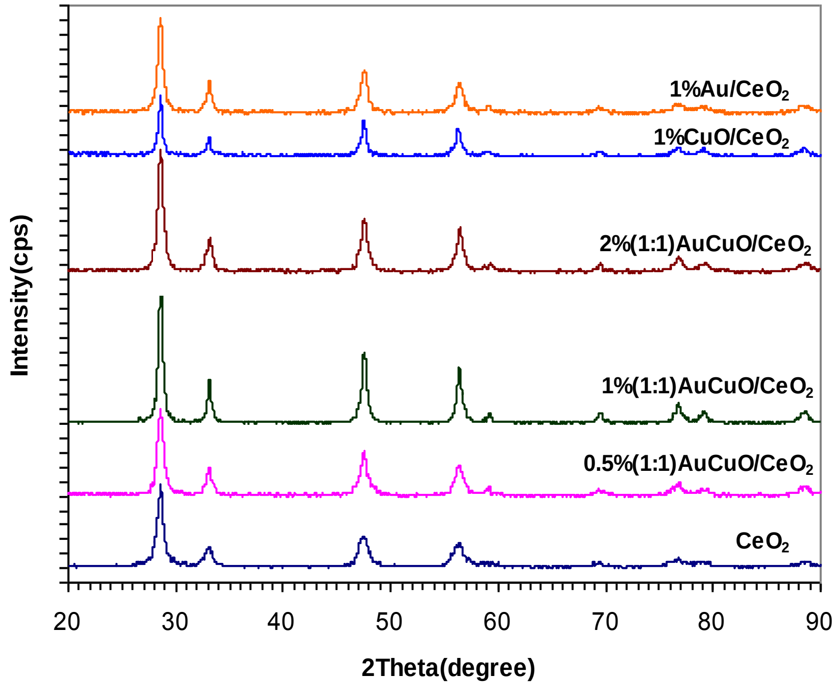
* สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

4.1.2 การหาขนาดของตัวรองรับด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

การเปรียบเทียบผล XRD ระหว่างตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่า เกิดพีคที่ตำแหน่ง 2θ ได้แก่ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 69.5 76.8 79.2 และ 88.6 เหมือนกัน ซึ่งเป็นตำแหน่ง 2θ ของซีเรียชนิดฟลูออไรท์ออกไซด์ (Fluorite oxide-type CeO_2) [21-23] ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën มีความเป็นผลึกมากกว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นโดยสังเกตจากพีคของตัวรองรับซีเรียของบริษัท Riedel-de Haën มีความสูงมากกว่าพีคของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น ผลึกของตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën จึงมีขนาดใหญ่ทำให้มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวรองรับซีเรียของบริษัท Riedel-de Haën และตัวรองรับซีเรียที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวรองรับซีเรียที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ในรูปที่ 4.2 เปรียบเทียบกราฟด้วยเทคนิค XRD ระหว่างตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 2%(1:1)AuCuO/CeO_2 1%CuO/CeO_2 และ 1%Au/CeO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับโดยใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ พบว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงลักษณะผลึกของซีเรียเป็นชนิดฟลูออไรท์ออกไซด์ [21-23] โดยพบพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ ได้แก่ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 69.5 76.8 79.2 และ 88.6 นอกจากนั้นพบว่าตำแหน่ง 2θ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตำแหน่งเดียวกันกับตำแหน่ง 2θ ของซีเรีย โดยไม่ปรากฏพีค 2θ ของทองที่ตำแหน่ง 38.7 และ 44.2[24] และพีค 2θ ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง 35.5 และ 39[20] เนื่องจากอนุภาคของโลหะทองและคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดเล็กมากและกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดี รังสีที่ยิงมาตกกระทบกับตัวเร่งปฏิกิริยาจึงยิงมาโดนส่วนของซีเรียเป็นส่วนใหญ่ [3,6,18,20,22]

จากพื้นที่ใต้กราฟ XRD สามารถคำนวณหาขนาดผลึกของซีเรียได้จากสมการ Debye Scherrer ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าผลึกของตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีขนาดเล็กกว่าผลึกของตัวรองรับทางการค้า โดยผลึกของตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์มีขนาดประมาณ 123 นาโนเมตร ส่วนตัวรองรับซีเรียทางการค้ามีขนาดผลึกประมาณ 436 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลพื้นที่ผิวของตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 ที่ใช้สารละลายเบสในการตกตะกอนแตกต่างกัน ได้แก่ Na_2CO_3 NaOH และ

NH_4OH พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีขนาดผลึกใกล้เคียงกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Na_2CO_3 ในการตกตะกอนมีขนาดผลึกประมาณ 130 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ NaOH ในการตกตะกอนมีขนาดผลึกประมาณ 127 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ NH_4OH ในการตกตะกอนมีขนาดผลึกประมาณ 121 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยว โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีขนาดผลึกประมาณ 130 นาโนเมตร ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยว 1%Au/CeO_2 และ 1%CuO/CeO_2 มีขนาดผลึกประมาณ 214 นาโนเมตร และ 210 นาโนเมตร ตามลำดับ จะสังเกตเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 มีขนาดผลึกเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Au/CeO_2 และ 1%CuO/CeO_2 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Bu และคณะ ซึ่งอธิบายว่า การเติมโลหะในหมู่ทรานซิชันลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Au/CeO_2 จะส่งผลให้เกิดการยับยั้งการรวมตัวของซีเรีย[21] ต่อมาเปรียบเทียบขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%AuCuO/CeO_2 ในอัตราส่วนของทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆกัน พบว่าอัตราส่วนระหว่างทองกับคอปเปอร์ออกไซด์ไม่มีผลมากนักต่อขนาดผลึกของซีเรีย โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:9)AuCuO/CeO_2 มีขนาดผลึกประมาณ 130 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีขนาดผลึกประมาณ 130 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(9:1)AuCuO/CeO_2 มีขนาดผลึกประมาณ 126 นาโนเมตร สุดท้ายเปรียบเทียบขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ ต่างกัน พบว่าปริมาณของโลหะแปรผันตรงกับขนาดผลึกของซีเรีย โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ซึ่งมีปริมาณโลหะน้อยสุดมีขนาดผลึกเล็กสุดประมาณ 117 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะเป็น 1% โดยน้ำหนัก ผลึกมีขนาดประมาณ 130 นาโนเมตร และเพิ่มปริมาณโลหะเป็น 2% โดยน้ำหนัก ผลึกมีขนาดประมาณ 137 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีขนาดผลึกเล็กที่สุดจึงมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ จากผล BET และ XRD พบว่าขนาดผลึกมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลึกขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวสูง

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณจากสมการ Debye Scherrer

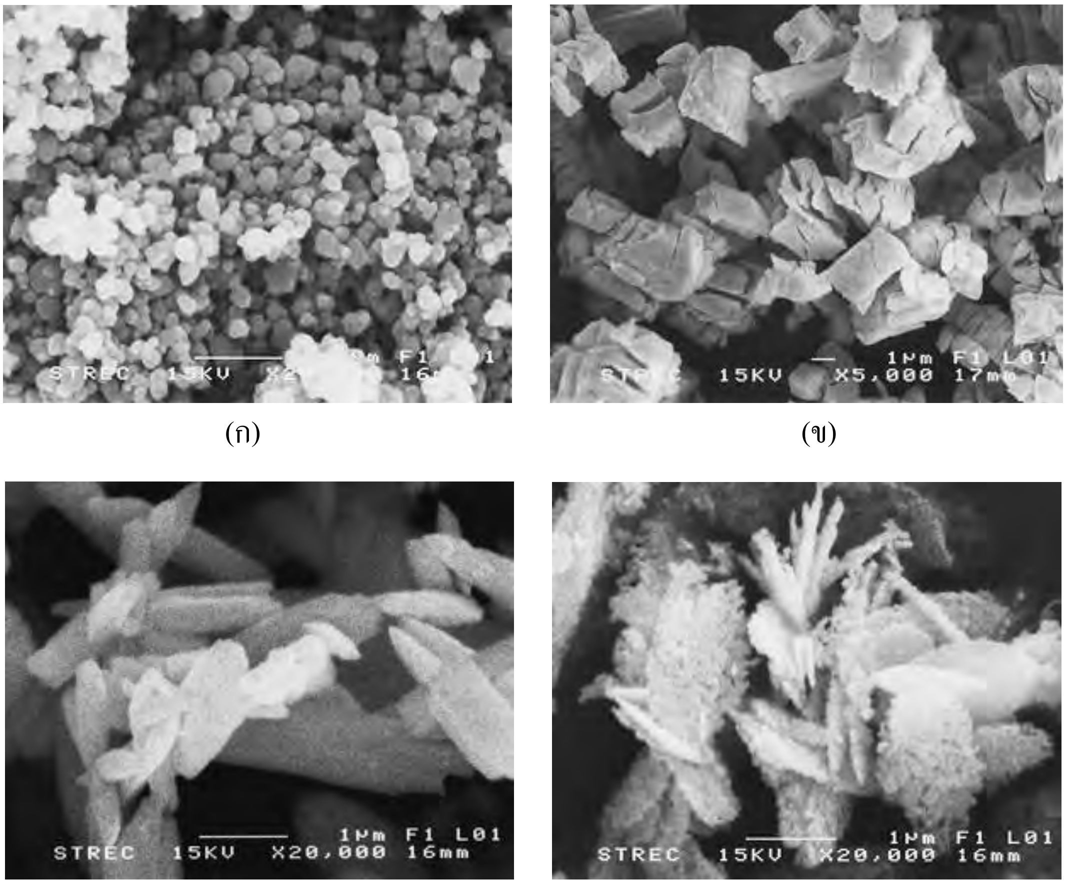
ตัวอย่าง	แหล่งที่มาของตัวรองรับ	สารละลายเบส	ขนาดผลึกซีเรียที่ตำแหน่งระนาบ (111) (nm.)
TiO_2	บริษัท Acros Organic	-	421.56
CeO_2	บริษัท Riedel-de Haën	-	435.68
CeO_2	สังเคราะห์[o]	-	122.98
1%(1:1)AuCuO/TiO_2	บริษัท Acros Organic	Na_2CO_3	423.76
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	บริษัท Riedel-de Haën	Na_2CO_3	428.89
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	Na_2CO_3	129.82
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	NaOH	127.38
1%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	NH_4OH	121.16
1%Au/CeO_2	สังเคราะห์[*]	Na_2CO_3	214.45
1%CuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	Na_2CO_3	209.51
1%(1:9)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	Na_2CO_3	130.22
1%(9:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	Na_2CO_3	125.64
0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	Na_2CO_3	117.03
2%(1:1)AuCuO/CeO_2	สังเคราะห์[*]	Na_2CO_3	137.45

[o] สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

[*] สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

4.1.3 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

ภาพถ่ายลักษณะกายภาพของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกถ่ายจากเครื่อง SEM แสดงในรูปที่ 4.3(ก) ถึง 4.3(ง) โดยรูปร่างของตัวรองรับไททาเนียมจากบริษัท Acros Organic แสดงอยู่ในรูปที่ 4.3(ก) มีลักษณะเป็นเม็ดกลมที่จับตัวอยู่กันเป็นก้อนอย่างหนาแน่น ในรูปที่ 4.3(ข) เป็นรูปร่างของตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën พบว่ามีลักษณะเป็นก้อนสี่เหลี่ยมขนาดใหญ่ มีผิวเรียบและไม่มีรูพรุน ขณะที่ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งแสดงในรูป 4.3(ค) มีลักษณะเป็นแท่งยาวแหลมคล้ายเมล็ดข้าวและมีขนาดเล็กกว่าตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën ผลวิเคราะห์จากเครื่อง SEM สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD คือ ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën มีความเป็นผลึกสูงกว่าตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์และสอดคล้องกับผล BET ของตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ที่มีค่าสูงกว่าตัวรองรับอื่นๆ รูปที่ 4.3(ง) เป็นลักษณะรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 จะสังเกตเห็นผลึกซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะแตกต่างจากผลึกซีเรียของตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ จากเดิมที่มีลักษณะเป็นแท่งยาวแหลมเปลี่ยนเป็นก้อนกลมฟูที่มีรูพรุนคล้ายพุ่มดอกไม้ จึงทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงกว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับดังแสดงในตารางที่ 4.1



(ก) (ข)

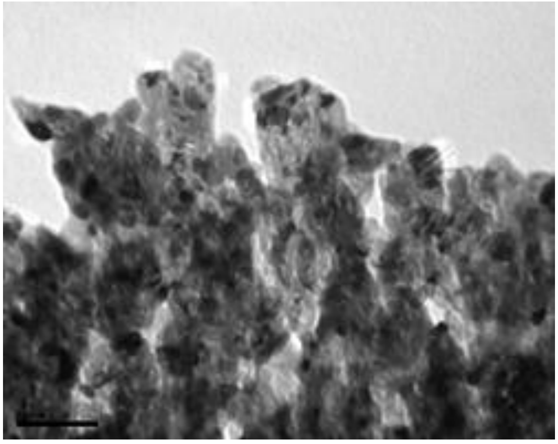
(ค) (ง)

รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างด้วยเครื่อง SEM: (ก) ตัวรองรับ TiO_2 ทางการค้า (ข) ตัวรองรับ CeO_2 ทางการค้า (ค) ตัวรองรับ CeO_2 สังเคราะห์ (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2

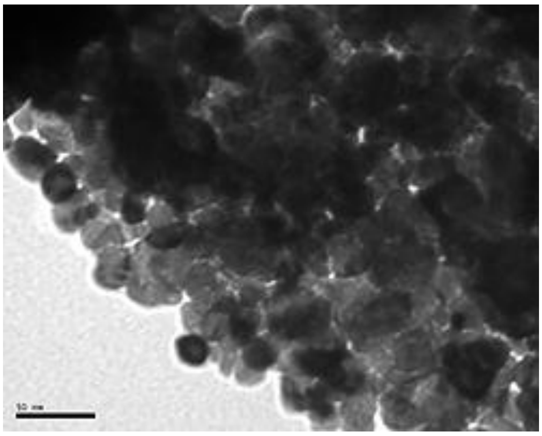
4.1.4 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscope (TEM)

รูปที่ 4.4(ก) ถึง 4.4(ค) แสดงภาพถ่ายลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับโดยถ่ายจากเครื่อง TEM ในส่วนที่เป็นสีเทาคือส่วนของตัวรองรับซีเรียและส่วนที่เป็นสีดำคือส่วนของโลหะโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ จากทั้ง 3 รูป พบว่าโลหะมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวกันกับตัวรองรับและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ สอดคล้องงานวิจัยของ G. Avgouropoulos ที่ระบุว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับช่วยทำให้อนุภาคของทองและทองแดงมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดี [4]

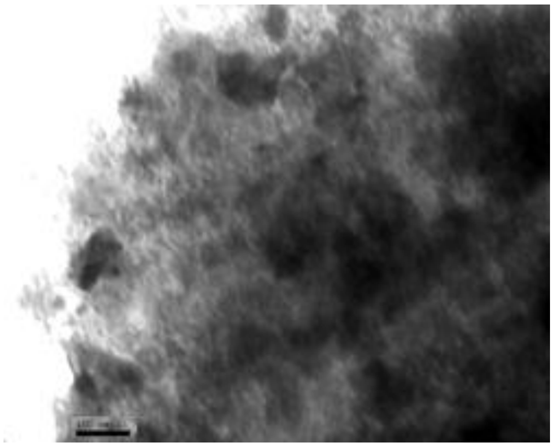
ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)$AuCuO/CeO_2$ แสดงในรูปที่ 4.4(ก) จะเห็นว่าอนุภาคโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ มีขนาดโลหะเฉลี่ยเท่ากับ 1.12 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)$AuCuO/CeO_2$ ในรูปที่ 4.4(ข) พบว่าอนุภาคโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ มีขนาดโลหะเฉลี่ยเท่ากับ 1.78 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 2%(1:1)$AuCuO/CeO_2$ ในรูปที่ 4.4(ค) พบว่าอนุภาคโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ มีขนาดโลหะเฉลี่ยเท่ากับ 2.29 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่าขนาดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)$AuCuO/CeO_2$ มีขนาดเล็กที่สุด ในงานวิจัยของ G. Avgouropoulos และ Y. Tu อธิบายไว้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะขนาดเล็กและการกระจายตัวสม่ำเสมอจะช่วยเพิ่มความสามารถในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนและเพิ่มการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [4,21]



(ก)



(ข)



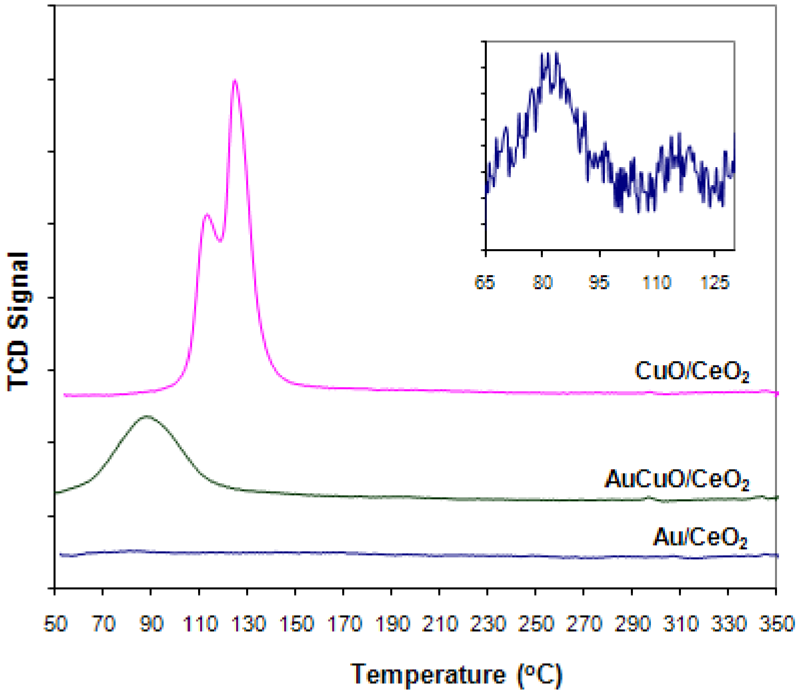
(ค)

รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างด้วยเครื่อง TEM: (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา 2%(1:1)AuCuO/CeO_2

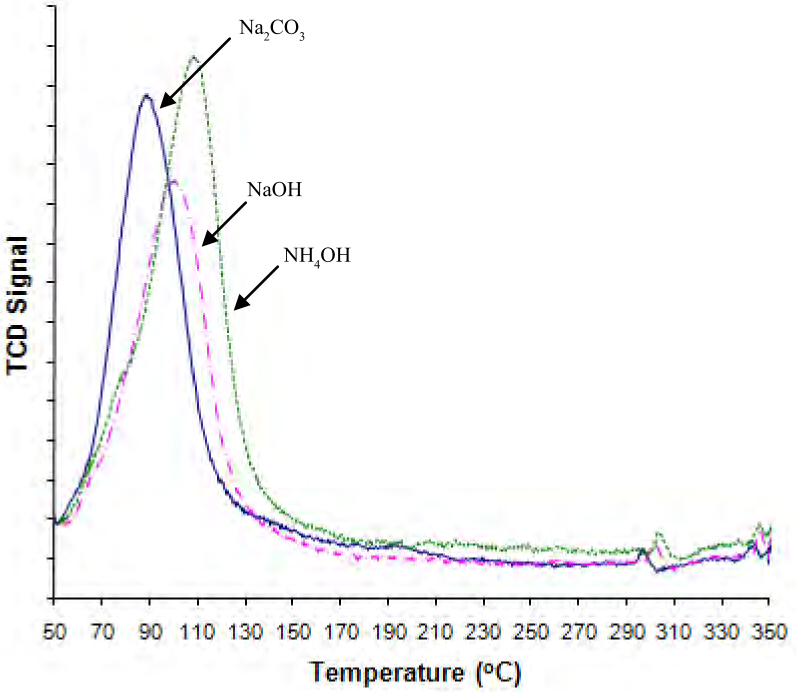
4.1.5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)

จากรูปที่ 4.5 แสดงผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ 1%Au/CeO_2 1%CuO/CeO_2 และ 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_2 มีพีคเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 100 ถึง 150 องศาเซลเซียส และมีจุดยอดของพีค 2 จุด ที่อุณหภูมิ 115 และ 125 องศาเซลเซียส สาเหตุที่เกิดพีคขึ้น 2 ยอด เนื่องจากทองแดงทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่อยู่ในตำแหน่งแตกต่างกันบนตัวรองรับซีเรีย โดยพีคที่อุณหภูมิต่ำ คือ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่เกาะบนพื้นผิวของ Cu/CeO_2 ส่วนพีคที่อุณหภูมิสูง แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่อยู่ภายในโครงร่างของของ Cu/CeO_2[22] ขณะที่ H.-C. Yang และคณะ อธิบายว่าพีคที่อุณหภูมิต่ำเกิดจากการรีดักชันของ CuO กลายเป็น Cu^+ และพีคที่อุณหภูมิสูงเกิดจากการรีดักชันของ CuO กลายเป็นโลหะทองแดง (Cu^0)[25] ส่วน T.-C. Ou และคณะ อธิบายว่าพีคที่อุณหภูมิต่ำและที่อุณหภูมิสูงเกิดจากการรีดักชันของ Cu_2O และ CuO กลายเป็น Cu^0 ตามลำดับ[26] เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 พบว่าพีคมีความสูงลดลง จุดยอดของพีคมีเพียงจุดเดียวที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิที่เกิดพีคลดลง คือ พีคอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50 ถึง 130 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 เกิดพีคที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_2 เป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีโครงร่างโมเลกุลที่แตกต่างไปจากตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_2 โดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างทองและทองแดงมีความแข็งแรงและอาจรวมตัวเกิดเป็นโครงร่างแบบใหม่ซึ่งเป็นโครงร่างที่ช่วยทำให้แรงยึดเหนี่ยวของออกซิเจนบนผิวของซีเรียอ่อนแอลง ออกซิเจนจึงเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำลง[3,6,27] ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Au/CeO_2 พบพีคเล็กๆเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเพราะหลายสาเหตุ ได้แก่ โลหะทองไม่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์จึงไม่เกิดการรีดักชันกับไฮโดรเจน[25] ไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในการรีดักชันมีปริมาณน้อยกว่าที่สามารถตรวจจับได้ ทองเป็นโลหะที่มีค่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี้ (Electron affinity) สูงกว่าออกซิเจน อัตราส่วนของ Au^+/Au^0 มีค่าเป็นบวกมาก คือ +1.691 V ทำให้ Au_xO_y เกิดการรีดักชันโดยทันที (Auto-reduction) ก่อนที่ระบบของ TRP จะพร้อมทำงาน[26]

ในรูปที่ 4.6 แสดงผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 ที่ใช้สารละลายเบสในการตกตะกอนแตกต่างกัน ได้แก่ Na_2CO_3 NaOH และ NH_4OH พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามสามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 85 ถึง 105 องศาเซลเซียส โดยการใช้สารละลาย Na_2CO_3 NaOH และ NH_4OH ในการตกตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาให้จุดสูงสุดของพีคที่อุณหภูมิ 85 96 และ 105 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิสูงกว่า หมายถึง แรงยึดเหนี่ยวภายในตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อออกซิเจนเกิดการรีดิวซ์ได้ และการเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ หมายถึง แก๊สไฮโดรเจนสามารถถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีและเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวได้ง่าย จึงเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า [18]



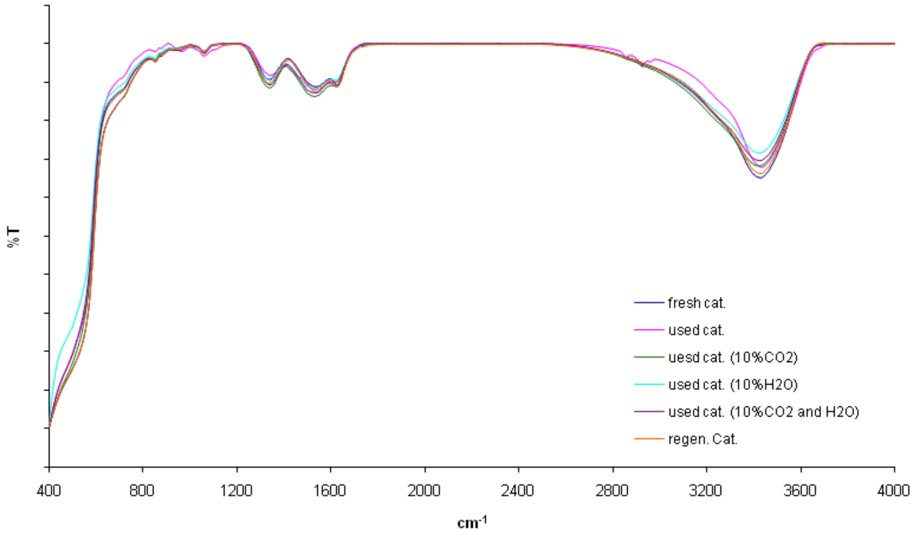
รูปที่ 4.5 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Au/CeO_2 1%CuO/CeO_2 และ 1%(1:1)AuCuO/CeO_2



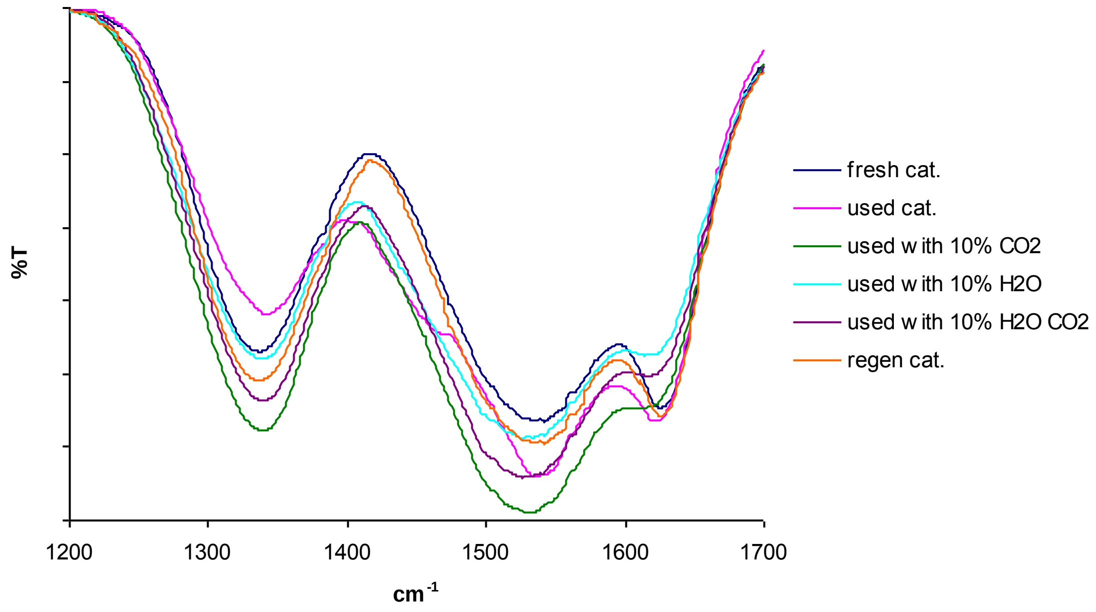
รูปที่ 4.6 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยใช้สารละลายเบสในการตกตะกอนแตกต่างกัน ได้แก่ Na_2CO_3 NaOH และ NH_4OH

4.1.6 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR

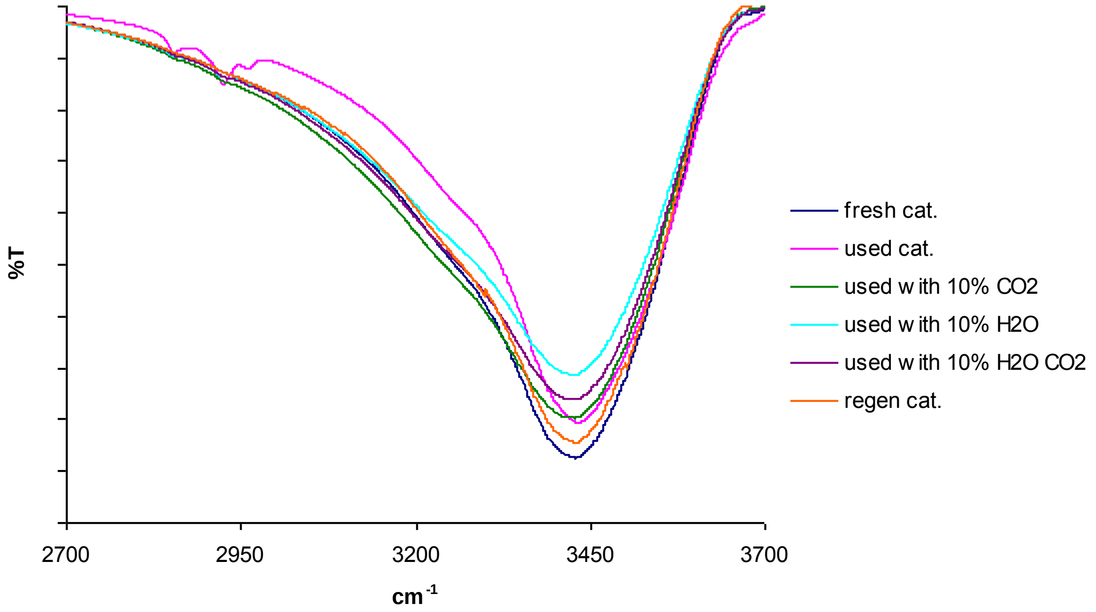
รูปที่ 4.7 แสดงผลวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ในสภาวะต่างๆ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นโดยการเผาในบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่า เกิดกราฟขึ้น 2 ช่วง กราฟช่วงแรกเกิดขึ้นระหว่าง 1200 ถึง 1800 cm^{-1} แสดงในรูปที่ 4.8 โดยเกิดพีคที่ประมาณตำแหน่ง 1340 1525 และ 1630 cm^{-1} แสดงว่าเกิดหมู่คาร์บอเนต (Carbonate group) ขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตำแหน่ง 1340 cm^{-1} หมายถึง โพลีเดนเทตคาร์บอเนต (Polydentate carbonate) ตำแหน่ง 1525 cm^{-1} หมายถึง ไบเดนเทตคาร์บอเนต (Bidentate carbonate) ตำแหน่ง 1630 cm^{-1} หมายถึง ไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Hydrogen carbonate)[28] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่มีความสูงของพีคของหมู่คาร์บอเนตต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดหมู่คาร์บอเนตบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยในงานวิจัยของ D. Gamarra ระบุว่าหมู่คาร์บอเนตเกิดจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา[29] ซึ่งหมู่คาร์บอเนตจะไปขัดขวางไม่ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นมีความสูงพีคของหมู่คาร์บอเนตลดลงจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ กราฟช่วงที่สองเกิดขึ้นระหว่าง 2800 ถึง 3600 cm^{-1} ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.9 โดยเกิดพีคที่ตำแหน่งประมาณ 3430 cm^{-1} แสดงว่าเกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxyls group) ขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการวิเคราะห์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่มีความสูงของพีคหมู่ไฮดรอกซิลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้แล้วตามลำดับ



รูปที่ 4.7 ผลการวิเคาะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงระหว่าง 1200 ถึง 1700 cm^{-1}



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 ในสภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงระหว่าง 2700 ถึง 3700 cm^{-1}

4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยากระทำในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 250 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 0.1 กรัม อัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที องค์ประกอบของแก๊สป้อนเข้าคือ แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมตร แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 0 – 10 โดยปริมาตร และไอน้ำร้อยละ 0 – 10 โดยปริมตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

4.2.1 ชนิดตัวรองรับ

การทดลองเพื่อเปรียบเทียบความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวรองรับต่างๆกัน ได้แก่ ตัวรองรับไททาเนียมของบริษัท Acros Organic ตัวรองรับซีเรียของบริษัท Riedel-de Haën และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

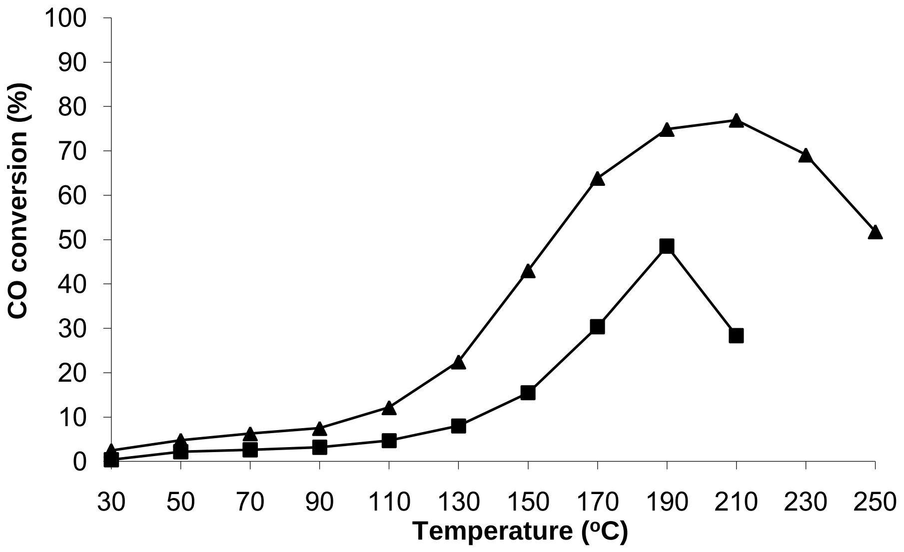
4.2.1.1 ตัวรองรับไททาเนียมจากบริษัท Acros Organic และตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën

รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/TiO_2 และ 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีเรียเป็นตัวรองรับสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนอยู่ในกระแสไฮโดรเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ไททาเนียมเป็นตัวรองรับในทุกช่วงอุณหภูมิ โดยมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่ร้อยละ 0.23 จากปริมาณแก๊สผสมขาเข้าที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/TiO_2 มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือน้อยสุดร้อยละ 0.5 ของปริมาณแก๊สผสมขาเข้า

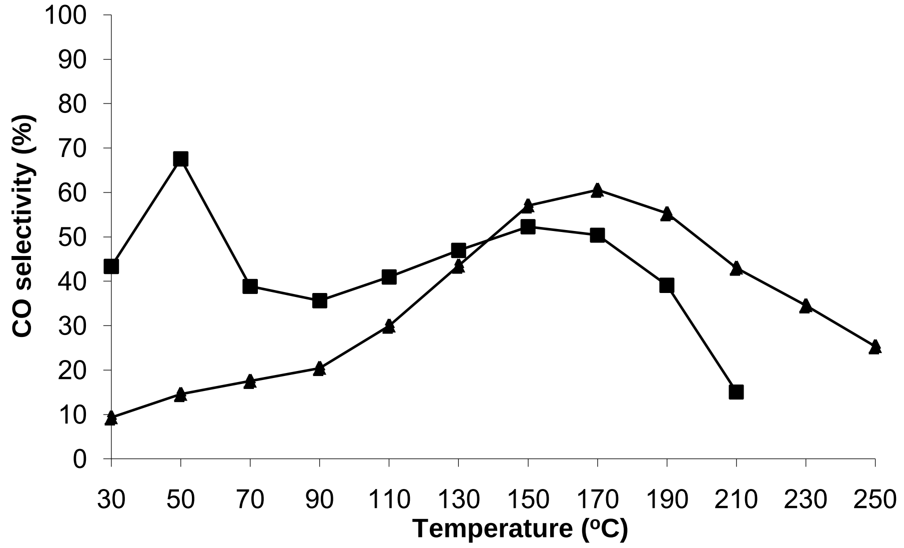
พิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับต่างกัน คือ ตัวรองรับไททาเนียมและตัวรองรับซีเรีย ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 140 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/TiO_2 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส กลับมีค่าร้อยะละการเลือกเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่า

เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 4.1 และขนาดผลึกของซีเรียในตารางที่ 4.2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าและรูพรุนใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/TiO_2 แต่ซีเรียเป็นตัวรองรับที่มีสมบัติเด่น คือ สามารถกักเก็บออกซิเจนได้ดี ซึ่งส่งผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 จึงว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/TiO_2



รูปที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ (1%wt.(1:1)AuCuO) บนตัวรองรับ: (▲) ซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën (■) ไททาเนียมจากบริษัท Acros Organic



รูปที่ 4.11 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ (1%wt.(1:1)AuCuO) บนตัวรองรับ: (▲) ซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën (■) ไททาเนียมจากบริษัท Acros Organic

4.2.1.2 ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Acros Organic และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

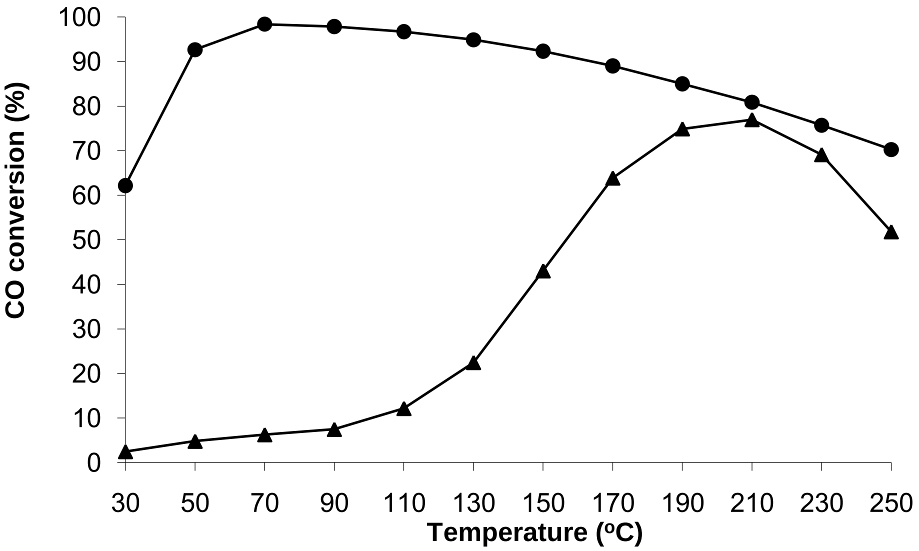
เปรียบเทียบความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับ 2 ชนิด คือ ตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Acros Organic และตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ในรูปที่ 4.12 แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์สามารถลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับซีเรียทางการค้าอย่างชัดเจน โดยลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดร้อยละ 99 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ลดลง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีเรียทางการค้าเป็นตัวรองรับ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 77 ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดผลึกของซีเรียจะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์มีพื้นที่ผิวสูงกว่าและขนาดผลึกเล็กกว่า จึงสามารถลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนได้ดีกว่า

พิจารณาร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดซึ่งแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่า ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์จะลดลงอย่างรวดเร็วจากร้อยละ 95 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จนเหลือเพียงร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆลดลงจนเหลือร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียทางการค้าพบว่าในเกือบทุกช่วงอุณหภูมิมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ ยกเว้นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 150 – 210 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สูงกว่า

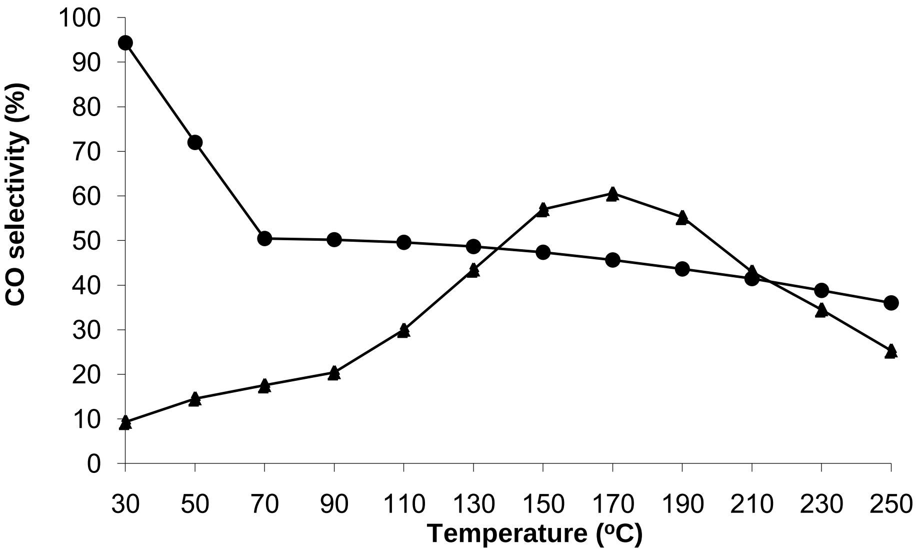
การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรียจากบริษัท Acros Organic เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีเรียสังเคราะห์เป็นตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูงกว่า ขนาดรูพรุนและขนาดผลึกซีเรียที่เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีเรียทางการค้าเป็นตัวรองรับ สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ที่พบว่าตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์มีขนาดเล็กกว่าตัวรองรับซีเรียทางการค้าอย่างชัดเจน

ในงานวิจัยนี้จึงนำตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมาใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากซีเรียมีคุณสมบัติเด่น คือ สามารถกักเก็บออกซิเจนได้ดี ช่วยทำให้โลหะกระจายตัวบนตัวรองรับอย่างสม่ำเสมอ

การเตรียมตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมส่งผลให้ตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูง รูพรุนและผลึกซีเรียมีขนาดเล็ก ซึ่งช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี



รูปที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ (1%wt.(1:1)AuCuO) บนตัวรองรับ: (▲) ซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën (●) ซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ (1%wt.(1:1)AuCuO) บนตัวรองรับ: (▲) ซีเรียจากบริษัท Riedel-de Haën (●) ซีเรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

4.2.2 ชนิดของโลหะ

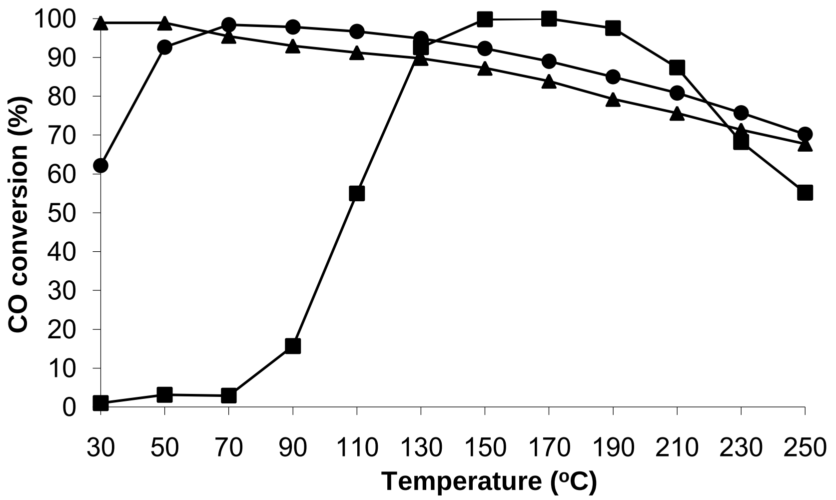
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดสอบ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.Au/CeO_2 1%wt.CuO/CeO_2 และ 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงในรูปที่ 4.14 และ 4.15 ตามลำดับ พบว่าช่วงอุณหภูมิที่ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยามีช่วงแตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.Au/CeO_2 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดที่อุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีค่าเพิ่มขึ้นจากประมาณร้อยละ 60 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จนมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดร้อยละ 99 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงจะลดลงอย่างช้าๆ ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 90 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.CuO/CeO_2 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าร้อยละ 50 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีค่าเพิ่มขึ้นจนสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้หมดที่อุณหภูมิระหว่าง 150 ถึง 170 องศาเซลเซียส

พิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในรูป 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 สามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.Au/CeO_2 ในทุกช่วงอุณหภูมิ และแนวโน้มมีลักษณะเดียวกัน คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.CuO/CeO_2 สามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 90 ถึง 130 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 130 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.Au/CeO_2 และ 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2

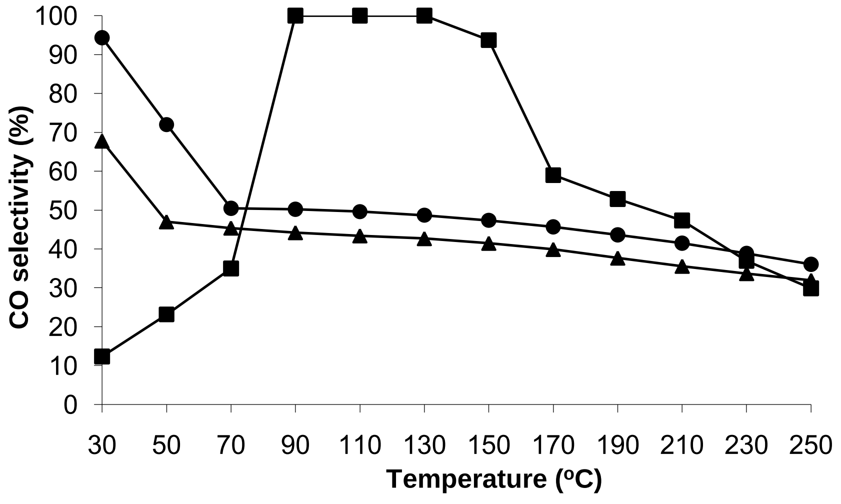
จากผลการทดลองพบว่าชนิดของโลหะมีผลต่อความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดใกล้เคียงร้อยละ 100 เหมือนกัน แต่เกิดที่ช่วงอุณหภูมิแตกต่างกันโดยเรียงจากอุณหภูมิน้อยไปมาก ได้แก่ 1%wt.Au/CeO_2 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 และ 1%wt.CuO/CeO_2 ตามลำดับ สามารถอธิบายได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR คือ คอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงที่สุดแสดงว่าออกซิเจนยึดเหนี่ยวบนซีเรียแข็งแรง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเช่นกัน ส่วนโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ เพราะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะทองและคอปเปอร์ออกไซด์มีความแข็งแรงและรวมตัวเป็นโครงสร้างแบบใหม่ที่ทำให้ออกซิเจนมีแรงยึดเหนี่ยวกับซีเรียลดลง ทำให้ออกซิเจนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำลง ส่วนทองเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียส จึงสามารถ

เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำที่สุด เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวและขนาดผลึกซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมมีพื้นที่ผิวสูงกว่าและมีขนาดผลึกเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยว เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชนิดโลหะผสมทำให้เกิดการยับยั้งการรวมตัวของซีเรีย

งานวิจัยจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 เพื่อทำการศึกษาในตัวแปรถัดๆไป เนื่องจากช่วงอุณหภูมิระหว่าง 70 ถึง 110 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด นอกจากนี้ยังมีพื้นที่ผิวสูงและขนาดผลึกของซีเรียเล็กที่สุด ซึ่งจะส่งผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 4.14 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา: (▲) 1%wt.Au/CeO_2 (■) 1%wt.CuO/CeO_2 (●) 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2



รูปที่ 4.15 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา: (▲) 1%wt.Au/CeO_2 (■) 1%wt.CuO/CeO_2 (●) 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2

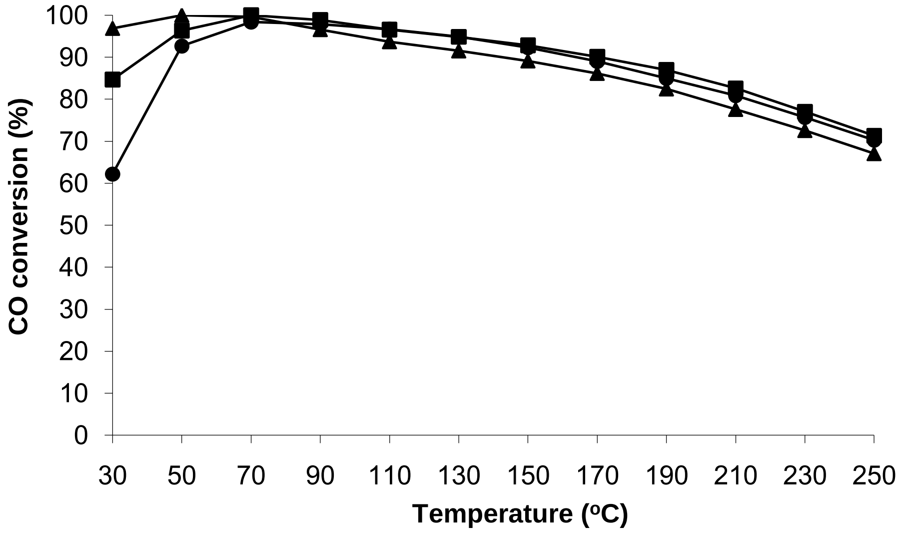
4.2.3 ชนิดของสารละลายเบสที่ใช้ในการการตกตะกอน

ผลการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับโดยใช้สารละลายเบสในการตกตะกอนแตกต่างกัน ได้แก่ สารละลายโซเดียมคาร์บอนเนต (Na_2CO_3) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) สารละลายแอมโมเนีย (NH_4OH) แสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดใกล้เคียงร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เหมือนกันทั้ง 3 ชนิด แต่เมื่อผ่านจุดสูงสุดไปแล้วค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น

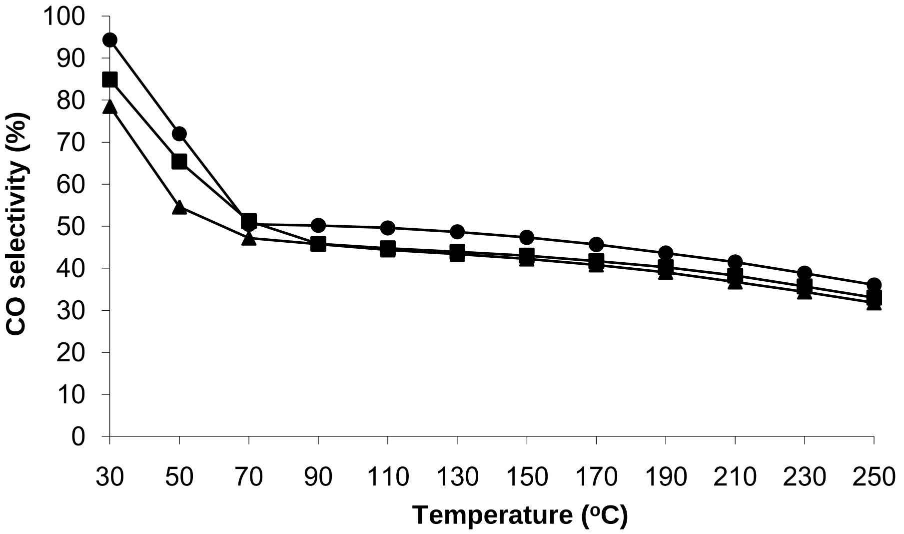
ในรูปที่ 4.17 แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับโดยใช้สารละลายเบสในการตกตะกอนแตกต่างกัน ได้แก่ Na_2CO_3 NaOH และ NH_4OH พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดแสดงแนวโน้มของร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารละลายเบส Na_2CO_3 ทำการตกตะกอนให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารละลายเบส NaOH และ NH_4OH ทำการตกตะกอน และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงสุด คือ ร้อยละ 95 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองพบว่า การใช้ชนิดของสารละลายเบสเพื่อทำการตกตะกอนแตกต่างกันไม่ทำให้เกิดความแตกต่างของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากนัก โดยตั้งแต่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสขึ้นไป ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน ขนาดผลึกของซีเรีย และช่วงอุณหภูมิที่เกิดการรีดักชันใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามการใช้สารละลายเบส Na_2CO_3 เพื่อทำการตกตะกอนให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าการใช้สารละลายเบสชนิดอื่นๆ ได้แก่ NaOH และ NH_4OH เนื่องจากการใช้สารละลาย Na_2CO_3 ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สัดส่วนของทองต่อทองไอออน (Au^0/Au^{3+}) มีค่ามาก จึงทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีการเลือกจับกับออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น[18]

เนื่องจากการใช้สารละลายเบส Na_2CO_3 ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกับการใช้สารละลาย NaOH และ NH_4OH แต่ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่า งานวิจัยจึงเลือกสารละลายเบส Na_2CO_3 เป็นสารละลายที่ใช้ทำการตกตะกอน



รูปที่ 4.16 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 สารละลายเบสที่ใช้ในการตกตะกอน คือ: (●) Na_2CO_3 (■) NH_4OH (▲) NaOH



รูปที่ 4.17 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 สารละลายเบสที่ใช้ทำการตกตะกอน คือ: (●) Na_2CO_3 (■) NH_4OH (▲) NaOH

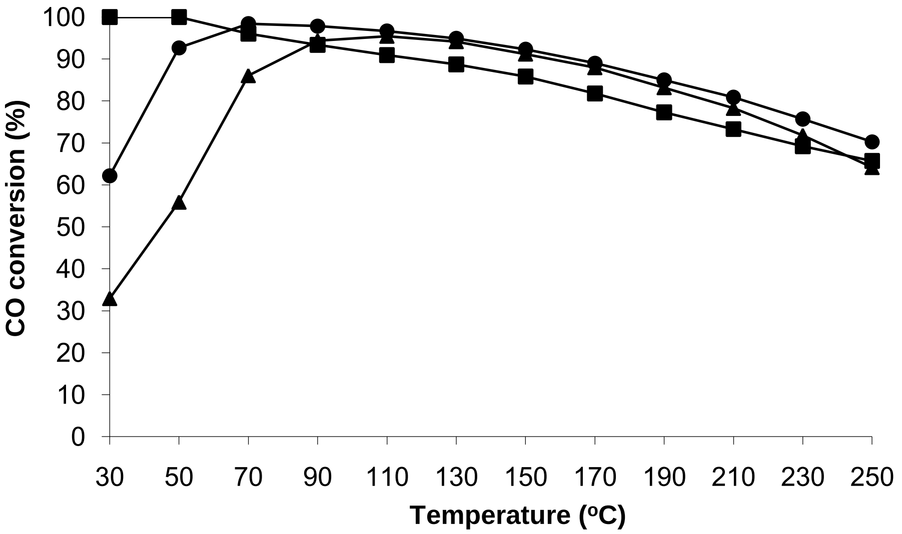
4.2.4 อัตราส่วนของโลหะผสมระหว่างโลหะทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ สารละลายที่ใช้ในการตกตะกอน คือ สารละลายโซเดียมคาร์บอนเนต ปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน คือ ร้อยละ 1 ของน้ำหนักรวมของตัวเร่งฏิกิริยา โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนของโลหะผสมระหว่างโลหะทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน ผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงในรูปที่ 4.18 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของโลหะทองมาก คือ ทอง 9 ส่วน ต่อคอปเปอร์ออกไซด์ 1 ส่วน (1%(9:1)AuCuO/CeO_2) สามารถลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำระหว่าง 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์เป็นอัตราส่วนของทอง 1 ส่วน ต่อคอปเปอร์ออกไซด์ 1 ส่วน (1%(1:1)AuCu/CeO_2) พบว่าช่วงอุณหภูมิที่ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเป็น 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนของทอง 1 ส่วน ต่อคอปเปอร์ออกไซด์ 9 ส่วน (1%(1:9)AuCuO/CeO_2) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดจะเลื่อนไปทางอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 110 ถึง 130 องศาเซลเซียส

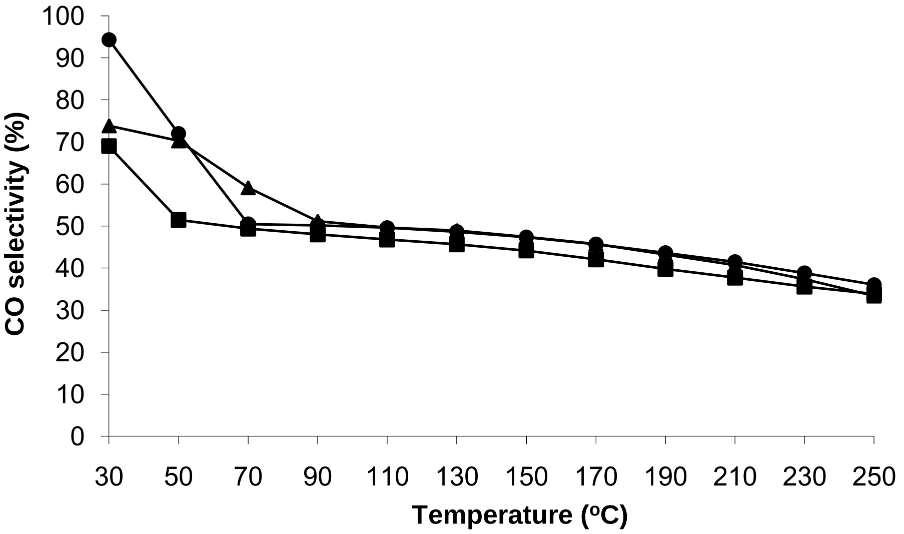
พิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในรูปที่ 4.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน โดยที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของทอง 1 ส่วน ต่อคอปเปอร์ออกไซด์ 1 ส่วน มีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนอื่น แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียสขึ้นไป กลับมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

เมื่อพิจารณาผลพื้นที่ผิวและขนาดผลึกซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีพื้นที่ผิวและขนาดผลึกซีเรียใกล้เคียงกัน คือ มีพื้นที่ผิวในช่วง 60 ถึง 64 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดผลึกซีเรียในช่วง 125 ถึง 130 นาโนเมตร แต่เมื่อพิจารณาผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามจะพบว่ามีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดในช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของทองมากจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำที่สุด เมื่อสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นช่วงอุณหภูมิของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดจะขยับเพิ่มขึ้น ผลการทดลองเช่นนี้มีลักษณะคล้ายกับผลการทดลองที่ศึกษาปัจจัยชนิดของโลหะและสามารถอธิบายได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนของทองมากจะเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ เพราะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างออกซิเจนกับซีเรียน้อย ออกซิเจนจึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย เมื่อสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น แรงยึดเหนี่ยวระหว่างออกซิเจนกับซีเรียจะเพิ่มขึ้นด้วย จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อทำให้ออกซิเจนสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ในงานวิจัยจึงเลือกใช้สัดส่วนระหว่างทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ในการทำการทดลองเนื่องจากในช่วงอุณหภูมิ

ระหว่าง 70 ถึง 110 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCu/CeO_2 ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด



รูปที่ 4.18 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.AuCuO/CeO_2 โดยมีอัตราส่วนระหว่างทองกับคอปเปอร์ออกไซด์: (●) Au:CuO = 1:1 (■)Au:CuO = 9:1 (▲)Au:CuO = 1:9



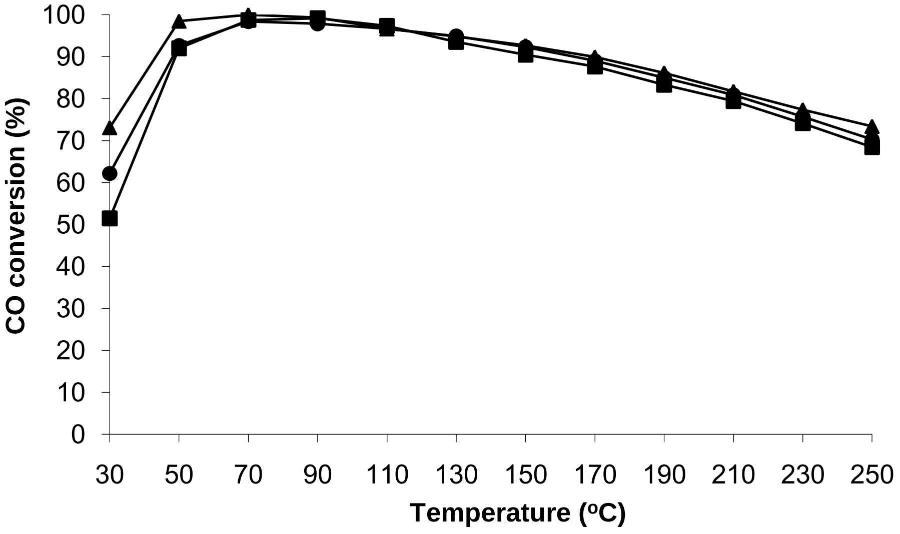
รูปที่ 4.19 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.AuCuO/CeO_2 โดยมีอัตราส่วนระหว่างทองกับคอปเปอร์ออกไซด์: (●) Au:CuO = 1:1 (■)Au:CuO = 9:1 (▲)Au:CuO = 1:9

4.2.5 ปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา

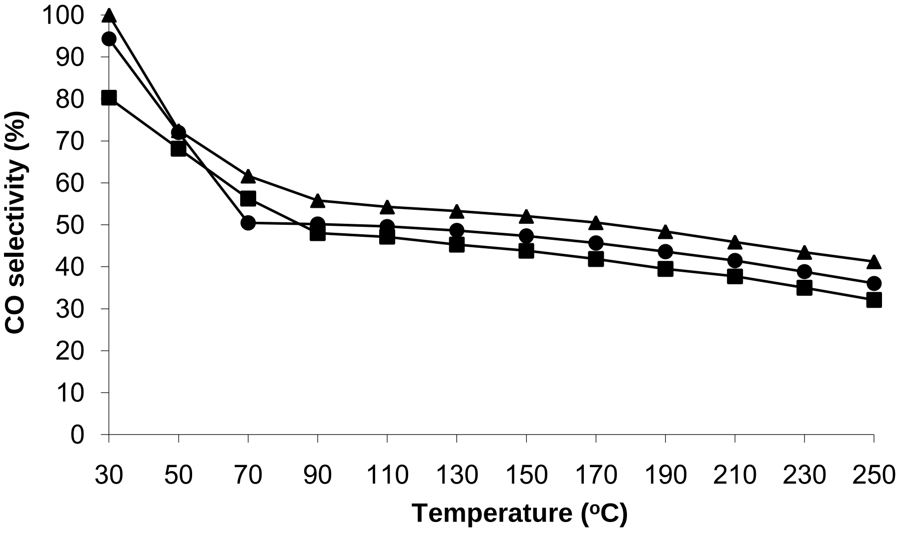
ในรูปที่ 4.20 แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย อัตราส่วนระหว่างทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1 ต่อ 1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ สารละลายที่ใช้ในการตกตะกอน คือ สารละลายโซเดียมคาร์บอนเนต โดยเปรียบเทียบปริมาณของโลหะที่ทำการพอกพูนบนตัวรองรับ ได้แก่ ร้อยละ 0.5 1 และ 2 ของน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 90 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.AuCuO/CeO_2 แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงที่สุด โดยสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนได้ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.AuCuO/CeO_2 และ 2%wt.AuCuO/CeO_2 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับร้อยละ 99 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีแนวโน้มลดลงและมีค่าใกล้เคียงกัน

เมื่อพิจารณาการเลือกเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ซึ่งแสดงในรูป 4.21 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีแนวโน้มลดลง โดยเมื่อเปรียบเทียบแล้วตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.AuCuO/CeO_2 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงสุดทุกช่วงอุณหภูมิ 30 – 250 องศาเซลเซียส รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.AuCuO/CeO_2 และตัวเร่งปฏิกิรยา 2%wt.AuCuO/CeO_2 ตามลำดับ

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.AuCuO/CeO_2 มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%wt.AuCuO/CeO_2 และ 2%wt.AuCuO/CeO_2 ทุกช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 250 องศาเซลเซียส เนื่องจาก มีพื้นที่ผิวสูง รูพรุนและขนาดผลึกเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่า ขนาดของโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ มีขนาดเล็กที่สุดซึ่งส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงและทำให้เกิดการกระจายตัวบนตัวรองรับซีเรียได้ดี ดังนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.AuCuO/CeO_2 เพื่อทำการศึกษาต่อในเรื่ององค์ประกอบของแก๊สป้อนเข้า ความเสถียร และการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปกระตุ้นเพื่อกลับมาใช้ใหม่



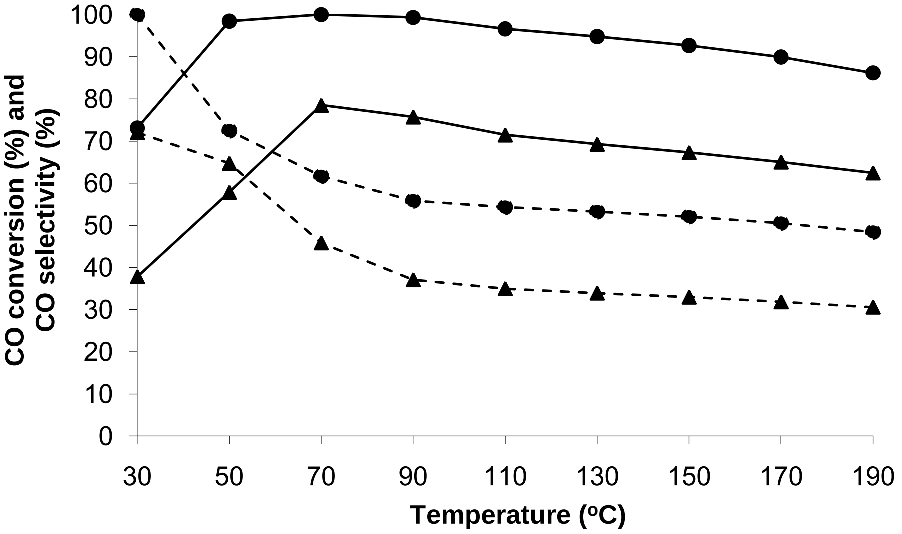
รูปที่ 4.20 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1)AuCuO/CeO_2 โดยมีปริมาณของโลหะ : (▲) ร้อยละ 0.5 (●) ร้อยละ 1 (■) ร้อยละ 2 ของน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.21 ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (1:1)AuCuO/CeO_2 โดยมีปริมาณของโลหะ : (▲) ร้อยละ 0.5 (●) ร้อยละ 1 (■) ร้อยละ 2 ของน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.6 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อน

ผลการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากร้อยละ 0 โดยปริมาตรของกระแสป้อนเป็นร้อยละ 10 โดยปริมาตรของกระแสป้อน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 แสดงในรูปที่ 4.22 พบว่าเมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อนทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แข่งกันดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกสาเหตุ คือ เกิดคาร์บอนเนตบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและไปขัดขวางไม่ให้ออกซิเจนบนตัวรองรับเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์ [27,29] ดังดูได้จากผลวิเคราะห์ของ FT-IR ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงจากร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เหลือเพียงร้อยละ 78.5 ที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงเช่นเดียวกัน โดยที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส กระแสป้อนที่ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับร้อยละ 61.6 แต่เมื่อมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนจะมีค่าเหลือเพียงร้อยละ 45.8 เท่านั้น



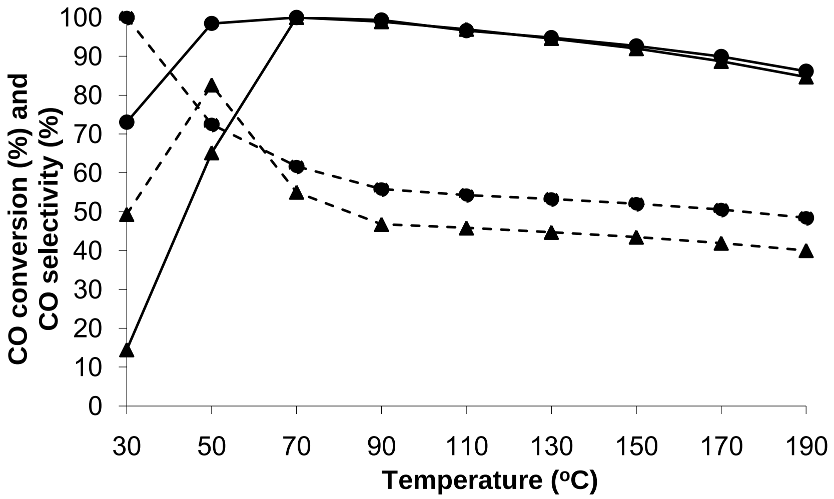
รูปที่ 4.22 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2: (——) conversion (----) selectivity, (●) 0%vol. CO_2 (▲)10%vol. CO_2

4.2.7 ความเข้มข้นของไอน้ำในกระแสป้อน

ผลการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไอน้ำจากร้อยละ 0 โดยปริมาตรของกระแสป้อนเป็นร้อยละ 10 โดยปริมาตรของกระแสป้อน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 แสดงในรูปที่ 4.23 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียส เมื่อมีไอน้ำในกระแสป้อน ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงชัดเจน โดยที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงจากร้อยละ 73.1 เหลือร้อยละ 14.4 แต่ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสขึ้นไป ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงในสภาวะที่มีไอน้ำในกระแสป้อนกลับมามีค่าใกล้เคียงกับในสภาวะที่ไม่มีไอน้ำในกระแสป้อน โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

พิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่าในทุกช่วงอุณหภูมิ ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่ไม่มีไอน้ำในกระแสป้อนมีค่าสูงกว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีไอน้ำในกระแสป้อน ยกเว้นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

การที่ในกระแสป้อนมีไอน้ำปะปนแล้วทำให้ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเป็นเพราะ น้ำถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลงและขัดขวางไม่ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจน[27,29] อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลน้ำถูกดูดซับลงบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยลง จึงไม่ส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกับในกระแสป้อนที่ไม่มีไอน้ำ



รูปที่ 4.23 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2: (——) conversion (----) selectivity, (●) 0%vol. H_2O (▲)10%vol. H_2O

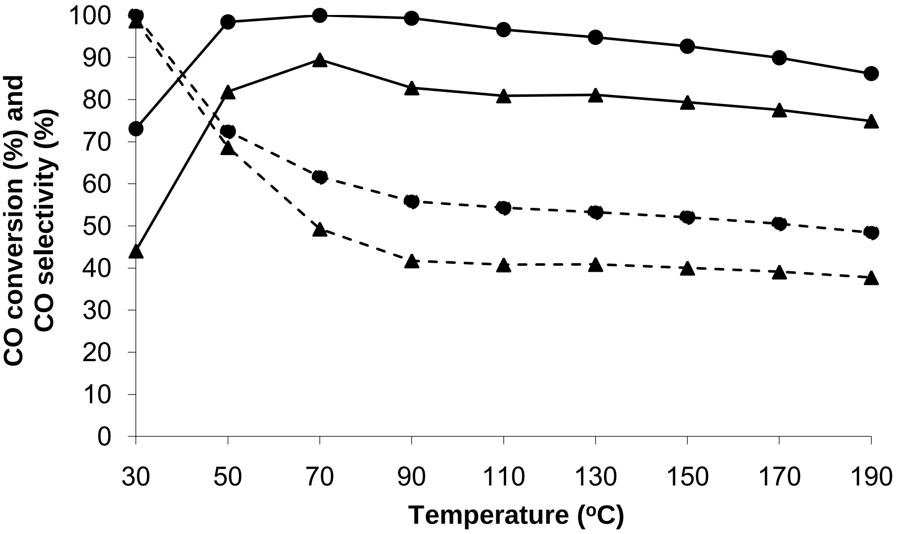
4.2.8 ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อน

ผลการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำจากร้อยละ 0 โดยปริมาตรของกระแสป้อนเป็นอย่างละร้อยละ 10 โดยปริมาตรของกระแสป้อน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 แสดงในรูปที่ 4.24 พบว่ากระแสป้อนที่ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำแสดงผลความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าอย่างชัดเจน โดยที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำในกระแสป้อนมีค่าลดลง จากร้อยละ 100 เหลือเพียงร้อยละ 89.5

พิจารณาค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่า ในทุกช่วงอุณหภูมิ ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อนที่มีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำมีค่าต่ำกว่าในกระแสป้อนที่ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ

การที่ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่อกระแสป้อนมีองค์ประกอบของไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปะปน เป็นเพราะไอน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร่วมกันขัดขวางไม่ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ [30] ผลการทดลองที่ได้คล้ายกับงานวิจัยของนางสาวสุธารวดีและคณะ [30] ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuPt/CeO_2 พบว่าหากในกระแสป้อนมีองค์ประกอบของไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่จะส่งผลให้ความว่องไวขอตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน

เมื่อเปรียบเทียบการทดลองที่กระแสป้อนมีทั้งไอน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนไดออกไซด์ปะปนกับการทดลองที่กระแสป้อนมีไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนจะพบว่า ในกระแสป้อนที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงมากที่สุด รองลงมาคือในกระแสป้อนที่มีทั้งไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนและในกระแสป้อนที่มีไอน้ำตามลำดับ

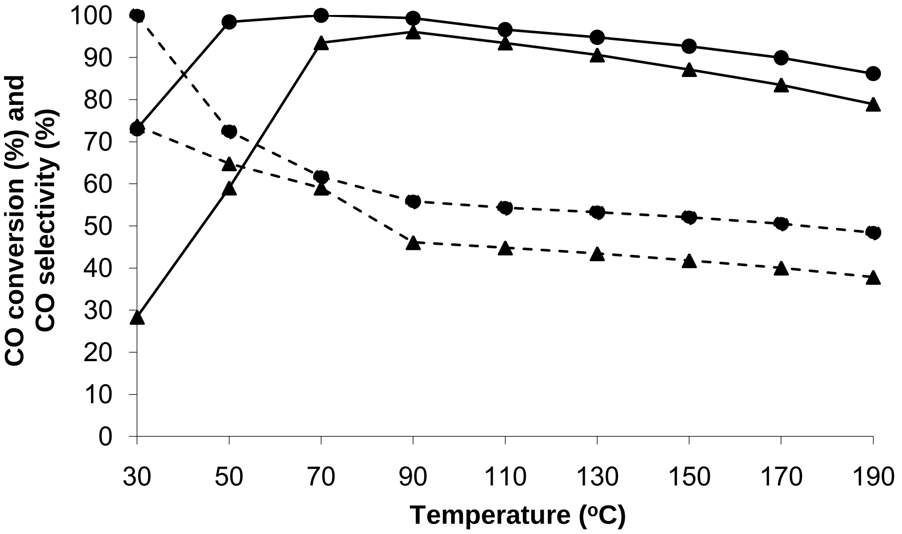


รูปที่ 4.24 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2: (——) conversion (----) selectivity, (●) 0%vol. CO_2 และ H_2O (▲)10%vol. CO_2 และ H_2O

4.2.9 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

ผลความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้วและถูกกระตุ้นเพื่อให้มีสภาวะพร้อมใช้อีกครั้งเปรียบทียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่แสดงในรูปที่ 4.25 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นมีความว่องไวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นมีค่าลดลง โดยในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 70 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าต่างกันมาก แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นมีค่าร้อยละ 96 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นในทุกช่วงอุณหภูมิและมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเช่นกัน

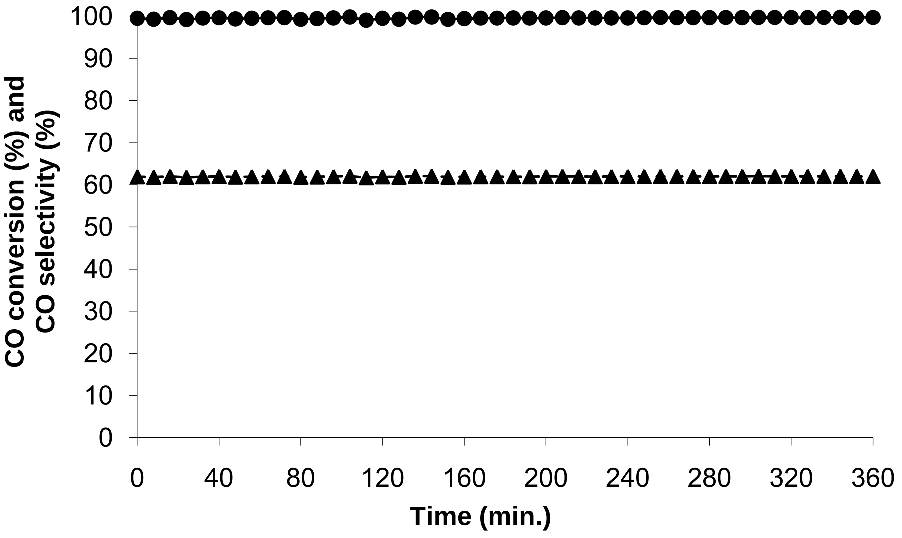
จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นให้ผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำกว่าทุกช่วงอุณหภูมิ เมื่อพิจารณาผล FT-IR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นมีหมู่คาร์บอเนตและหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันทั้งสองจะไปขัดขวางไม่ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกดูดซับลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง



รูปที่ 4.25 ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2: (——) conversion (----) selectivity, (●) fresh (▲) regeneration

4.2.10 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 เป็นเวลา 360 นาที ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.26 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมีค่าการร้อยละเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนไซด์มีค่าคงที่ที่ร้อยละ 100 ตลอดเวลาทำการทดลอง 360 นาที ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่ที่ร้อยละ 62



รูปที่ 4.26 ผลความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%wt.(1:1)AuCuO/CeO_2 โดยทำการทดลองเป็นเวลา 360 นาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส: (●) CO conversion (▲) CO selectivity

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยทำการศึกษาความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรีย ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ โดยมีตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ชนิดของตัวรองรับ ชนิดของโลหะ ชนิดของสารละลายเบสที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของโลหะผสมระหว่างโลหะทองต่อคอปเปอร์ออกไซด์ ปริมาณโลหะที่โหลดลงบนตัวรองรับ องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ป้อนเข้า ความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา และ การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ซึ่งผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าการใช้ตัวรองรับไททาเนียมทางการค้า และ ตัวองรับซีเรียทางการค้า เนื่องจากซีเรียเป็นตัวรองรับที่มีสมบัติเด่น คือ สามารถกักเก็บออกซิเจนได้ดี ซึ่งส่งผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และมีพื้นที่ผิวสูง รูพรุนและผลึกซีเรียมีขนาดเล็ก โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับร้อยละ 99 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นพิจารณาเปรียบเทียบเทียบชนิดของโลหะบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าร้อยละ 99 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 70 ถึง 110 องศาเซลเซียส แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวทองที่อยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวคอปเปอร์ออกไซด์ที่อยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 150 ถึง 170 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมทำให้เกิดการจัดเรียงโครงร่างแบบใหม่ซึ่งสังเกตได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบชนิดสารละลายเบสที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายแอมโมเนีย พบว่าให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ใกล้เคียงกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตในการตกตะกอนให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลาย

แอมโมเนีย เนื่องจากการใช้สารละลาย Na_2CO_3 ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้สัดส่วนของทองต่อทองไอออน (Au^0/Au^{3+}) มีค่ามาก จึงทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีการเลือกจับกับออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น จากนั้นทำการเปรียบเทียบเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างโลหะทองและคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนอื่นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 70 ถึง 110 องศาเซลเซียส ปริมาณโลหะที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงสุด มีขนาดโลหะเล็กสุด โดยที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 100 และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 62 จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 เพื่อการศึกษาองค์ประกอบของแก๊สป้อนเข้า ความเสถียร และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

พิจารณาในกระแสป้อนที่มีไอน้ำพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีความว่องไวในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 70 องศาเซลเซียสขึ้นไป โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 100 ที่ 70 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาในกระแสป้อนที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีความว่องไวลดลง เนื่องจากไอน้ำและหมู่คาร์บอเนตปกคลุมบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นโดยการเผาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ เนื่องจากหมู่คาร์บอเนตบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้วถูกกำจัดออกไม่หมด

ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%(1:1)AuCuO/CeO_2 มีความเสถียรต่อการปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 100 และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 62 ตลอดเวลาทดสอบ 360 นาที ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะผสมโกล – คอปเปอร์ออกไซด์ บนตัวรองรับซีเรีย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 70 ถึง 110 องศาเซเลเซียส โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้กำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

รายการอ้างอิง

[1] Carlin Lee. **Biodiesel: An Economically Viable Alternative Energy?** [Online]. Available from: http://seekingalpha.com/article/43054-biodiesel-an-economically-viable-alternative-energy [2010,May20]

[2] Zhu, B., and others. Characterization and catalytic performance of TiO_2 nanotubes-supported gold and copper particles. **Journal of Molecular Catalysis A** Chemical 249 (2006): 211-217.

[3] Monyanon, S., Pongstabodee, S., and Luengnaruemitchai, A. Catalytic activity of Pt-Au/CeO_2 catalyst for the preferential oxidation of CO in H_2-rich stream. **Journal of Power Souorce** 163 (2006): 547-554.

[4] Avgouropoulos, G., Papavasiliou, J., and Tabakova, T. A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction. **Chemical Engineering Journal** 124 (2006): 41-45.

[5] Galletti, C., Fiorot, S., Specchia, S., Sarcco, G., and Specchia, V. Catalytic of Au-TiO_2 catalysts prepared by deposition-precipitation for CO preferential oxidation in H_2-rich gases. **Chemical Engineering Journal** 134 (2007): 45-50.

[6] Monyanon, S., Pongstabodee, S., and Luengnaruemitchai, A. Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt, Au monometallic catalyst, and Pt – Au bimetallic catalyst supported on ceria in hydrogen-rich reformate. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers** 38 (2007): 435-441.

[7] Manzoli, M., Avgoruopoulos, G., Tabakova, T., Papavasiliou, J., Loannides, T., and Boccuzzi, F. Preferential CO oxidation in H_2-rich gas mixtures over Au/doped ceria catalysts. **Catalysis Today** 138 (2008): 239-243.

[8] Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S., and Gulari, E. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H_2 over gold catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy** 29 (2004): 429-435.

[9] Chang, L.H., Sasirekha, N., Rajesh, B., and Chen, Y.W. CO oxidation on ceria- and manganese oxide-supported gold catalysts. **Separation and Purification Technology** 58 (2007): 211-218.

[10] 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.

[11] Tao, H., Jian, Y., Jun, Z., Danjun, W., Huanling, S., and Lingjun, C. Preparation of a Cu-Ce-O catalyst by urea combustion for removing CO from hydrogen. **Chinese Journal of Catalysis** 28 (2007): 844-846.

[12] ขันทอง สุนทราภา. **การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง**. เงินทุนงบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

[13] พัฒนพงษ์ สงวนรักษ์. **การออกแบบหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

[14] Ballard. **How fuel cells work**[Online]. Available from: http://www.ballard.com/About_Ballard/Resources/How_Fuel_Cells_Work.htm [2010,May20]

[15] วสิน กาญจนภู. **การทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์จากแสสังเคราะห์โดยวอเตอร์แก๊สชิฟต์และตัวดูดซับทางเคมี**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

[16] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. **การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์**. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.

[17] ผศ.ดร.สมชัย อัครทิวา. **ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง**. กรุเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ท๊อป จำกัด, 2546.

[18] ธีระทัศน์ ศักดิ์วราธรณ์. **การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนซีเรียโดยการพอกพูนกับการตกตะกอนสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

[19] อนันต์ เศรษฐพฤทธิ์. **การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

[20] กัมพล ศิริชัยประเสริฐ. **ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเข้าไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

[21] Tu, Y.B., Luo, J.Y., Meng, M., Wang, G., and He, J.J. Ultrasonic-assisted synthesis of highly active catalyst Au/MnO_x–CeO_2 used for the preferential oxidation of CO in H_2-rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy** 34 (2009): 3743-3754.

[22] Jung, C.R., Han, J., Nam, S.W., Lim, T.H., Hong, S.A., and Lee, H.I. Selective oxiadation of CO over CuO-CeO_2 catalyst: effect of calcinations temperature. **Catalysis Today** 93 – 95 (2004): 183-190.

[23] Fu, Q., Deng, W., Saltsburg, H., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Enviromental** 56 (2005): 57-68.

[24] Vinod Selvaganesh, S., Mathiyarasu, J., Phani, K.L.N., and Yegnaraman, V. Chemical Synthesis of PEDOT-Au Nanocomposite. **Nanoscale Resource Letter** (2007): 546-549

[25] Yang, H.C., Chang, F.W., and Selva Roselin, L. Hydrogen production by partial oxidation of methanol over Au/CuO/ZnO catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 276 (2007): 184-190.

[26] Ou, T.C., Chang, F.W., and Selva Roselin, L. Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic Au-Cu/TiO_2 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 293 (2008): 8-16.

[27] Park, J.W., and others. Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu – Ce catalyst promoted with transition metals. **International Journal of Hydrogen Energy** 30 (2005): 209-220.

[28] Kandoi, S., Gokhale, A.A., Grabow, L.C., Dumesic, J.A., and Mavrikakis, M. Why Au and Cu Are More Selective Than Pt for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature. **Catalysis Letters** 93 (2004): 93-100.

[29] Gamarra, D., and Martinez-Arias, A. Preferential oxidation of CO in rich H_2 over CuO/CeO_2: Operando-DRIFTS analysis of deactivate effect of CO_2 and H_2O. **Journal of Catalysis** 263 (2009): 189-195.

[30] สุธารวดี มัญยานนท์. **ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับทอง**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

[31] Naknam, P., Luengnaruemitchai, A., Wongkasemjit, S., and Osuwan S. Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts. **Journal of Power Sources** 165 (2007): 353 – 358.

[32] Gómez-Cortès, A., Márquez, Y., Arenas-Alatorre, J., and Díaz, G. Selective CO oxidation in excess of H_2 over high-surface area CuO-CeO_2 catalysts. **Catalyst Today** 133 – 135 (2008): 743 – 749.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาตรสารละลายทองและสารละลายทองแดงที่ต้องใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:1)AuCuO/CeO_2 ปริมาณ 1500 มิลลิกรัม แบ่งเป็น

ตัวรองรับซีเรีย 1485 มิลลิกรัม โลหะผสมทอง – ทองแดง 15 กรัม

อัตราส่วนทองต่อทองแดงเท่ากับ 1 ต่อ 1

มวลโมเลกุลของ Au เท่ากับ 196.97

มวลโมเลกุลของ Cu เท่ากับ 63.55

	Au	:	Cu	
	1	:	1	โดยอะตอม
	1/6.02e23	:	1/6.02e23	
	1.6611e-24	:	1.6611e-24	โดยโมล
	1.6611e-24 * 196.97	:	1.6611e-24 * 63.55	
	3.2719e-22	:	1.0556e-22	โดยน้ำหนัก
หรือ	1	:	0.3226	โดยน้ำหนัก

โลหะผสมทอง – ทองแดง 15 กรัม แบ่งเป็น

โลหะทอง เท่ากับ $15 * \left(\frac{1}{1+0.3226} \right) = 11.3413$ มิลลิกรัม

โลหะทองแดง เท่ากับ $15 * \left(\frac{0.3226}{1+0.3226} \right) = 3.6587$ มิลลิกรัม

$HAuCl_4{\cdot}3H_2O$ 1 โมล มวลโมเลกุลเท่ากับ 394.97 แบ่งเป็นมวลของ Au เท่ากับ 196.97

ต้องการ Au 11.3413 มิลลิกรัม ต้องใช้สารละลาย $HAuCl_4{\cdot}3H_2O$ เท่ากับ

$$\frac{394.97 * 11.3413}{196.97} = 22.7419 \text{ มิลลิกรัม}$$

ดังนั้นต้องใช้สารละลาย $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ความเข้มข้น 5 กรัม ต่อ 200 มิลลิลิตร เท่ากับ

$$\frac{22.7419 * 200}{5 * 1000} = 0.91 \text{ มิลลิลิตร}$$

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 1 โมล มวลโมเลกุลเท่ากับ 241.6 แบ่งเป็นมวลของ Cu เท่ากับ 63.55

ต้องการ Cu 3.6587 มิลลิกรัม ต้องใช้สารละลาย $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ เท่ากับ

$$\frac{241.6 * 3.6587}{63.55} = 13.9105 \text{ มิลลิกรัม}$$

ดังนั้นต้องใช้สารละลาย $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ความเข้มข้น 24.16 กรัม ต่อ 1000 มิลลิลิตร เท่ากับ

$$\frac{13.9105 * 1000}{24.16 * 1000} = 0.576 \text{ มิลลิลิตร}$$

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

CO conversion (%) คือ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{in}$ คือ ความเข้มข้นขาเข้าของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{out}$ คือ ความเข้มข้นขาออกเข้าของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

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

CO selectivity (%) คือ ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{in}$ คือ ความเข้มข้นขาเข้าของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[CO]_{out}$ คือ ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$[O_2]_{in}$ คือ ความเข้มข้นขาเข้าของแก๊สออกซิเจน

$[O_2]_{out}$ คือ ความเข้มข้นขาออกของแก๊สออกซิเจน

การคำนวณหาขนาดผลึกของซีเรีย

$$D_b = \frac{K \times \lambda}{B_b \times \cos\theta}$$

D_b คือ Mean crystallite diameter (Å)

K คือ Scherrer constant = 0.9

λ คือ X – ray wave length (Å) = 1.54

B_b คือ Angular width of peak in term of Δ (2θ)

θ คือ Bragg's angle of reflection (degree)

ตัวอย่างการคำนวณ

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้ค่า 2Theta = 28.589

FWHM = 0.7

θ = ((2Theta)/2)*(22/7)/180

θ = (28.589/2)*(22/7)/180

θ = 0.25

B_b = (22/7)/180*FWHM

B_b = (22/7)/180*0.7

B_b = 0.012

ดังนั้น D_b = (0.9*1.54)/(0.012*cos0.25)

D_b = 117.03 Å

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกวิศ ตั้งพูลสินธนา เกิดวันที่ 7 พฤศจิกายน พ.ศ. 2527 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551