

ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สซีพีบนตัวเร่งปฏิกริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีส  
เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้

นางสาวสุวิมล ปัญญาเลิศวุฒิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2554  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

WATER GAS SHIFT REACTION OVER Cu-Mn-BASED MIXED OXIDE CATALYSTS  
PREPARED BY COMBUSTION SYNTHESIS

Miss Suwimon Phanyalertwut

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ปฏิกริยาออเตอร์แก๊สซีฟต์บนตัวเร่งปฏิกริยาออกไซด์ผสมฐาน  
ทองแดง-แมงกานีสเตรียมโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้  
โดย นางสาวสุวิมล ปัญญาเลิศวุฒิ  
สาขาวิชา เคมีเทคนิค  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวลี พฤษชาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตตานนท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.ศิริพงษ์ โรจน์ลี้อย)

สุวิมล ปัญญาเลิศวุฒิ : ปฏิกริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์บนตัวเร่งปฏิกริยาออกไซด์ผสม  
 ฐานทองแดง-แมงกานีสเตรียมโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้. (WATER GAS  
 SHIFT REACTION OVER Cu-Mn-BASED MIXED OXIDE CATALYSTS  
 PREPARED BY COMBUSTION SYNTHESIS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.  
 ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : รศ.ดร.อาภาณี เหลือง  
 นฤมิตรชัย, 111 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-  
 แมงกานีสที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้สำหรับปฏิกริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิ  
 ต่ำ ภายใต้อิทธิพลการเติมสังกะสี คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  
 BET XRD TEM TPR และ FT-IR ผลการทดลองพบว่าการเติมสังกะสีทำให้ความว่องไวของ  
 ตัวเร่งปฏิกริยาทองแดง-แมงกานีสเพิ่มขึ้น โดยจากผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าตัวเร่ง  
 ปฏิกริยาประกอบด้วยเฟส  $CuMn_2O_4$   $ZnMn_2O_4$   $CuO$  และ  $ZnO$  และผลการวิเคราะห์ TPR  
 พบว่าพีคีดักชันของตัวเร่งปฏิกริยาเคลื่อนเข้าสู่ช่วงอุณหภูมิต่ำลงและเฟสต่างๆ ในตัวเร่ง  
 ปฏิกริยาเกิดรีดักชันในช่วงอุณหภูมิใกล้เคียงกัน เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาที่อัตราส่วนโดย  
 น้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงต่อ  
 ผลรวมของทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีเท่ากับ 0.15 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อในเตอรต  
 เท่ากับ 4.17 และตัวเร่งปฏิกริยาควรถูกรีดิวซ์ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์  
 สมดุลในฮีเลียม ที่ 260 องศาเซลเซียส ก่อนทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยา จะ  
 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 69-72 และค่าร้อยละผลได้สูงสุด  
 ของแก๊สไฮโดรเจน 61 ในช่วงอุณหภูมิ 270-300 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่ง  
 ปฏิกริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีสามารถทนต่อภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊ส  
 ป้อนเข้ามากกว่าตัวเร่งปฏิกริยาทองแดง-แมงกานีส และตัวเร่งปฏิกริยามีความเสถียรตลอด  
 ช่วงเวลา 2880 นาที ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส

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

# # 5372370723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : COPPER-MANGANESE CATALYSTS / WATER GAS SHIFT REACTION  
/ COMBUSTION SYNTHESIS

SUWIMON PHANYALERTWUT : WATER GAS SHIFT REACTION OVER Cu-Mn-BASED MIXED OXIDE CATALYSTS PREPARED BY COMBUSTION SYNTHESIS. ADVISOR : ASSOC.PROF.NATTHAYA PONGSTABODEE, Ph.D., CO-ADVISOR : ASSOC.PROF.APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 111 pp.

In this research, the performance of Cu-Mn-based mixed oxide catalysts with ZnO addition prepared by combustion synthesis for the low-temperature water gas shift reaction have been investigated. The characterization of catalyst was examined by BET XRD TEM TPR and FT-IR techniques. The experimental results showed that ZnO addition is an effective promoter for Cu-Mn catalyst. It was found by XRD analysis that the Cu-Mn-Zn catalysts are mainly composed of  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , CuO and ZnO phases. It was demonstrated by TPR that Cu-Mn-Zn catalysts shift the reduction peaks to lower temperature region. And all phases can reduce at the same temperature range. The reduced catalyst in 20%  $\text{H}_2$  in He balance with a Mn/Zn weight ratio of 1:0.5, Cu/(Cu+Mn+Zn) molar ratio of 0.15, urea/nitrate molar ratio of 4.17 expressed CO conversion of 69-72% and  $\text{H}_2$  yield of 61% in the temperature range of 270-300°C. In addition, the Cu-Mn-Zn catalyst showed higher performance than the Cu-Mn catalyst when containing oxygen in the feed. The stability of Cu-Mn-Zn catalyst was tested for 2880 minutes at 270 °C.

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

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

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

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาแนะแนวทางการดำเนินงานและให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีมาโดยตลอด รวมถึงให้การช่วยเหลืองานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงและมีความสมบูรณ์อย่างยิ่ง

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ และดร. ศิริพงษ์ ไรจน์ลือชัย ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และกรุณาให้คำแนะนำในการปรับปรุงและแก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทำงานวิจัย ตลอดจนคำแนะนำและการช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ พร้อมให้คำแนะนำและการช่วยเหลือ ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ต่างๆในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัย

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค และวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ที่ให้การช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และคำปรึกษาต่างๆ ตลอดจนเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา



บทที่	หน้า
คุณหมุมิต้า.....	17
2.3 การเร่งปฏิกิริยา.....	18
2.4 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	19
2.4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	19
2.4.1.1 สารว่องไว.....	20
2.4.1.2 ตัวรองรับหรือตัวพา.....	22
2.4.1.3 โปรโมเตอร์.....	23
2.4.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	23
2.4.2.1 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion).....	24
2.4.2.2 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion).....	25
2.4.2.3 การดูดซับ (Adsorption).....	25
2.4.2.4 ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction).....	26
2.4.2.5 การคาย (Desorption).....	27
2.4.2.6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.4.2.7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
2.5.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค.....	30
2.5.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากความเป็นพิษหรือพอยซันนิง (Poisoning).....	30
2.5.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก (Coking).....	31
2.5.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซินเทอริง (Sintering).....	32
2.5.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเปลี่ยนแปลงในภาวะของแข็ง (Solid state transformation).....	33
2.6 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
2.6.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้การดูดซับ/การคายของไนโตรเจน (N <sub>2</sub> adsorption/desorption).....	33
2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron	



บทที่	หน้า
Microscopy, TEM).....	34
2.6.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction).....	36
2.6.3.1 การเกิดรังสีเอกซ์.....	36
2.6.3.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	36
2.6.4 เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction, TPR).....	39
2.6.5 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FT-IR).....	41
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	43
3. การทดลอง.....	48
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	48
3.2 สารเคมีและแก๊ส.....	49
3.2.1 สารเคมี.....	49
3.2.2 แก๊ส.....	49
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis).....	49
3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
3.6 ตัวแปรที่ศึกษา.....	51
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	52
4.1 อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสี.....	53
4.2 อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี.....	61
4.3 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต.....	71
4.4 อุณหภูมิในการเผาไหม้.....	79
4.5 รีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดสอบปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิปต์และอุณหภูมิรีดักชัน.....	84
4.6 อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราไหลของแก๊สป้อนเข้า.....	88
4.7 ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า.....	90
4.8 การมีออกซิเจนในสายป้อน.....	92






















บทที่	หน้า
4.9 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	94
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	97
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	99
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	101
รายการอ้างอิง.....	102
ภาคผนวก.....	107
ภาคผนวก ก.....	108
ภาคผนวก ข.....	110
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	111

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	กระบวนการทางเลือกสำหรับการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ พิจารณาจากแหล่งอะตอมไฮโดรเจน แหล่งพลังงานสำหรับการผลิตโมเลกุลไฮโดรเจน และกระบวนการปฏิกิริยาเคมีที่ใช้.....	7
2.2	ตัวขับเคลื่อนสำหรับความก้าวหน้าด้านพลังงานไฮโดรเจนและระบบเซลล์เชื้อเพลิง.....	9
2.3	ตัวอย่างของสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่ง.....	22
2.4	สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับบางชนิด.....	23
2.5	สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
4.1	สัญลักษณ์ที่ใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	52
4.2	คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวจำเพาะ เฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	57
4.3	คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวจำเพาะ เฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	67
4.4	คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวจำเพาะ เฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.15}MnZn_{0.5}$ และ $Cu_{0.20}Zn$ ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตต่างๆ กัน.....	75
4.5	คุณสมบัติด้านเฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.15}MnZn_{0.5}$ และ $Cu_{0.20}Mn$ ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน.....	83

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงที่อยู่ในสถานะแก๊ส ของเหลว และของแข็ง สำหรับผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์เพื่อนำไปผลิตกระแสไฟฟ้าโดยผ่านเซลล์เชื้อเพลิง.....	11
2.2	การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่างๆ...	14
2.3	แสดงการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น.....	24
2.4	การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน.....	25
2.5	การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
2.6	การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B.....	26
2.7	การทำปฏิกิริยาระหว่างอะตอมไนโตรเจนและไฮโดรเจนบนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.8	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (A) ลดลง (B) เพิ่มขึ้น.....	29
2.9	การลดลงของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการคืนสภาพ.....	29
2.10	โครงข่ายการเกิดถ่านโค้กจากปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออกจากอัลเคนที่เป็น C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> .....	32
2.11	การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยเทคนิคบีอีที.....	34
2.12	แผนภาพขององค์ประกอบกล่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	35
2.13	แสดงการเกิดรังสีเอกซ์ (γ) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมหลุดออกไป (x) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมกับคายรังสีเอกซ์ออกมา.....	36
2.14	ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี.....	37
2.15	แสดงองค์ประกอบของเครื่องมือ Powder X-Ray Diffractometer.....	38
2.16	ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการวัดกัมมันตภาพรังสีตามอนุกรมที่มีโปรแกรม.....	41
3.1	แผนภาพแสดงเส้นทางการไหลของแก๊ส (ชุดทดสอบ).....	48
4.1	ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดย	

ภาพที่	หน้า
น้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน ได้แก่  1:0.3 (Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.3</sub> )  1:0.5 (Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub> )  1:1 (Cu <sub>0.15</sub> MnZn)  1:0 (Cu <sub>0.15</sub> Mn) และ  0:1 (Cu <sub>0.15</sub> Zn).....	54
4.2 รูปแบบเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.3</sub> (ข) Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ค) Cu <sub>0.15</sub> MnZn (ง) Cu <sub>0.15</sub> Mn และ (จ) Cu <sub>0.15</sub> Zn โดยที่  CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  Cu <sub>1.4</sub> Mn <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>  ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  CuO  Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> และ  ZnO.....	56
4.3 ผลการวิเคราะห์ที่ฟิวรีโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Cu <sub>0.15</sub> Zn (ข) Cu <sub>0.15</sub> Mn (ค) Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.3</sub> (ง) Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub> และ (จ) Cu <sub>0.15</sub> MnZn.....	59
4.4 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีต่างๆ กัน ได้แก่  0.10 (Cu <sub>0.10</sub> MnZn <sub>0.5</sub> )  0.15 (Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub> )  0.20 (Cu <sub>0.20</sub> MnZn <sub>0.5</sub> ) และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสต่างๆ กัน ได้แก่  0.10 (Cu <sub>0.10</sub> Mn)  0.15 (Cu <sub>0.15</sub> Mn)  0.20 (Cu <sub>0.20</sub> Mn).....	62
4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 60,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Cu <sub>0.10</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ข) Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub> และ (ค) Cu <sub>0.20</sub> MnZn <sub>0.5</sub> .....	64
4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 60,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Cu <sub>0.10</sub> Mn (ข) Cu <sub>0.15</sub> Mn และ (ค) Cu <sub>0.20</sub> Mn.....	65
4.7 รูปแบบเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Cu <sub>0.10</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ข) Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ค) Cu <sub>0.20</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ง) Cu <sub>0.10</sub> Mn (จ) Cu <sub>0.15</sub> Mn และ (ฉ) Cu <sub>0.20</sub> Mn โดยที่  CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  CuO  Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> และ  ZnO.....	66
4.8 ผลการวิเคราะห์ที่ฟิวรีโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Cu <sub>0.10</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ข) Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ค) Cu <sub>0.20</sub> MnZn <sub>0.5</sub> (ง) Cu <sub>0.10</sub> Mn (จ) Cu <sub>0.15</sub> Mn และ (ฉ) Cu <sub>0.20</sub> Mn.....	70
4.9 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊ส	



ภาพที่	หน้า
<p>4.15</p> <p>ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนใน                      ภาวะที่ไม่มีการรีดิวซ์และมีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊ส                      ไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียมก่อนทำการทดสอบ                      ปฏิกิริยา กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา <math>Cu_{0.15}MnZn_{0.5}</math> <span style="color: blue;">◆</span> ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่ง                      ปฏิกิริยา <span style="color: red;">■</span> มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส <span style="color: green;">▲</span> มี                      การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และกรณีที่ใช้ตัวเร่ง                      ปฏิกิริยา <math>Cu_{0.20}Mn</math> <span style="color: purple;">✕</span> ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา <span style="color: blue;">✱</span> มีการรีดิวซ์ตัวเร่ง                      ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส <span style="color: orange;">●</span> มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่                      อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส.....</p>	<p>85</p>
<p>4.16</p> <p>รูปแบบของเอ็กซ์อาร์ดิซของตัวเร่งปฏิกิริยา <math>Cu_{0.15}MnZn_{0.5}</math> ในภาวะที่ (ก) ไม่มี                      การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศา                      เซลเซียส (ค) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และ                      ตัวเร่งปฏิกิริยา <math>Cu_{0.20}Mn</math> ในภาวะที่ (ง) ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (จ) มีการ                      รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และ (ฉ) มีการรีดิวซ์ตัวเร่ง                      ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส โดย (◆) <math>CuMn_2O_4</math> (▼) <math>ZnMn_2O_4</math>                      (●) <math>CuO</math> (✱) <math>ZnO</math> (○) <math>Zn</math> (■) <math>Mn_2O_3</math> (✕) <math>Mn_3O_4</math> (□) <math>\gamma-Mn_2O_3</math> และ                      (⊕) <math>MnO</math>.....</p>	<p>86</p>
<p>4.17</p> <p>ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊ส                      ไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา <math>Cu_{0.15}MnZn_{0.5}</math> ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของ                      ตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สขาเข้าต่างๆ กัน ได้แก่ <span style="color: blue;">◆</span> 0.002 กรัม-                      นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร <span style="color: red;">■</span> 0.004 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร <span style="color: green;">▲</span>                      0.006 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา <math>Cu_{0.20}Mn</math> ที่                      อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สขาเข้า                      ต่างๆ กัน ได้แก่ <span style="color: purple;">✕</span> 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร <span style="color: blue;">✱</span> 0.004 กรัม-                      นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ (●) 0.006 กรัม นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร..</p>	<p>89</p>
<p>4.18</p> <p>ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊ส                      ไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา <math>Cu_{0.15}MnZn_{0.5}</math> ในภาวะที่กระแสแก๊สป้อนเข้ามี                      ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ กัน ได้แก่ <span style="color: blue;">◆</span> 1.5                      เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร <span style="color: red;">■</span> 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเมื่อใช้ตัวเร่ง</p>	

ภาพที่	หน้า
	91
4.19	93
4.20	95
4.21	96
4.22	97



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบัน ระบบพลังงานส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงฟอสซิล ได้แก่ ปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน ซึ่งถือเป็นระบบการใช้พลังงานที่ไม่ยั่งยืน โดยพื้นฐานแล้ว แหล่งฟอสซิลไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเป็นพลังงานสิ้นเปลือง (Nonrenewable energy) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาวิธีการใช้ประโยชน์จากแหล่งพลังงานดังกล่าวให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การวิจัยด้านพลังงานสะอาดและพลังงานทางเลือกเป็นสาขาหนึ่งที่สำคัญสำหรับการพัฒนาด้านพลังงานที่มีความยั่งยืน โดยการพัฒนาในสาขานี้เกี่ยวข้องกับการผลิตและการทำให้ไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) มีความบริสุทธิ์และกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิง (Fuel processing) ซึ่งมีศักยภาพในการแข่งขัน เนื่องจากเหตุผลหลัก 3 ประการ ได้แก่ การผลิตเชื้อเพลิงสะอาดให้เพียงพอกับความต้องการใช้เชื้อเพลิงเหลวและแก๊สและไฟฟ้าสะอาดที่เพิ่มขึ้น การเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงานในการผลิตเชื้อเพลิงและไฟฟ้า และการกำจัดสารมลพิษ (Pollutant) ระหว่างการผลิตเชื้อเพลิงสะอาด ร่วมกับการสร้างความเชื่อมโยงระหว่างการใช้พลังงานและการปล่อยแก๊สเรือนกระจก

ไฮโดรเจน (Hydrogen,  $H_2$ ) เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกชนิดหนึ่ง เพื่อทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลในอนาคต ทั้งนี้เนื่องจากการพัฒนา IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) และเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงทำให้ความต้องการเชื้อเพลิงไฮโดรเจนบริสุทธิ์เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ ไฮโดรเจนยังมีความสำคัญมากต่ออุตสาหกรรมผลิตสารเคมีและน้ำมัน โดยไฮโดรเจนจะถูกใช้เป็นส่วนประกอบหรือวัตถุดิบในการผลิตแอมโมเนียและเมทานอล และใช้ในการกลั่นปิโตรเลียมเพื่อผลิตเชื้อเพลิงสะอาด เป็นต้น กระบวนการผลิตไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น สตีมรีฟอร์มมิง (Steam reforming) การออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) หรือออกซิเดทีฟรีฟอร์มมิง (Oxidative reforming) และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift) เป็นต้น

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ถือเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญสำหรับการผลิตไฮโดรเจนในภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากช่วยเพิ่มอัตราส่วนระหว่างปริมาณไฮโดรเจนต่อปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งผลิตจากถ่านหินให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนแปลงเป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยทั่วไปแล้ว การเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แบ่งออกเป็น 2

ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกคือการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (300-500 องศาเซลเซียส) เพื่อลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์จาก 10-13 เปอร์เซ็นต์ เหลือประมาณ 2-3 เปอร์เซ็นต์ นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กออกไซด์และใช้โครเมียมเป็นโปรโมเตอร์ ส่วนขั้นตอนที่สองคือการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (200-300 องศาเซลเซียส) ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วหากสัมผัสกับอากาศ ดังนั้นจึงมีการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมทองแดง-แมงกานีสสามารถปฏิบัติการภายใต้ภาวะที่มีอากาศ อีกทั้งยังมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์สูง แต่เนื่องจากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมทองแดง-แมงกานีสสำหรับการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์จะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจทำให้อุณหภูมิของแดงเกิดการหลอมรวมตัว (Sintering) จึงจะทำการเพิ่มศักยภาพโดยการเติมตัวสนับสนุน ซึ่งในที่นี้เลือกใช้สังกะสีเพื่อลดการหลอมรวมตัวของอุณหภูมิของแดง และใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า โดยพิจารณาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจากการลดลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาความว่องไวสำหรับการลดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีส ซึ่งเตรียมโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีส และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้
2. ศึกษาผลความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีสและตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี ต่อร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์
3. ศึกษาผลของตัวแปรเหล่านี้ต่อร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ได้แก่
  - ปริมาณทองแดง
  - ปริมาณแมงกานีส
  - การเติมสังกะสี

- ปริมาณยูเรีย
- อุณหภูมิในการแคลไซน์
- อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
- ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
- ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีสที่เตรียมโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ ให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ และมีความสามารถในการลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และสามารถลดการหลอมรวมตัวของทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวสนับสนุนสังกะสี

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

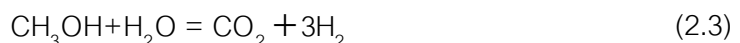
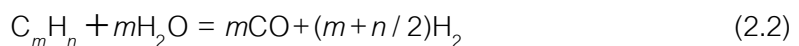
#### 2.1 การผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์<sup>[1]</sup>

##### 2.1.1 หลักการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์

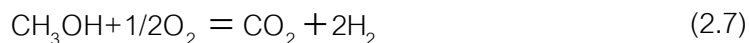
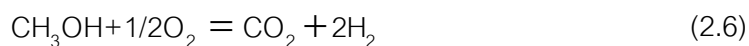
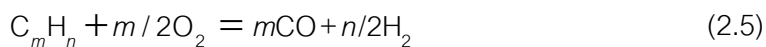
เมื่อใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสถานะแก๊สหรือของเหลว และแอลกอฮอล์ วัตถุประสงค์คาร์โบไฮเดรตตั้งต้น (Carbohydrate feedstock) จะมีกระบวนการทางเลือกสำหรับผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ ได้แก่ สตีมีรีฟอร์มมิงหรือการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) การออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) หรือออกซิเดทีฟสตีมีรีฟอร์มมิง (Oxidative steam reforming) ส่วนในกรณีที่วัตถุดิบตั้งต้นเป็นของแข็ง เช่น ถ่านหิน (Coal) ปิโตรเลียมโค้ก (Petroleum coke) หรือชีวมวล (Biomass) จะมีกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification process) ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับแก๊สซิฟิเคชันแบบดูดความร้อนโดยใช้ไอน้ำ (Endothermic steam gasification) และปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบคายความร้อน (Exothermic oxidation reaction) ที่จำเป็นต้องมีการให้ความร้อนในระยะเริ่มต้นเพื่อให้กระบวนการของปฏิกิริยาสามารถดำเนินไป

สมการ 2.1-2.22 แสดงปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ในขั้นตอนกระบวนการต่างๆ โดยใช้สารตั้งต้นแตกต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ ( $\text{CH}_4$ ) และแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied petroleum gas, LPG) สำหรับการประยุกต์ใช้การผลิตแก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สสังเคราะห์แบบอยู่กับที่ (Stationary application) เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเหลว ( $\text{C}_m\text{H}_n$ ) และเมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) และแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ สำหรับการประยุกต์ใช้การผลิตแก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สสังเคราะห์แบบเคลื่อนที่ (Mobile application) และแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหิน (Coal gasification) สำหรับการประยุกต์ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ปฏิกริยาส่วนใหญ่ (สมการ 2.1-2.14 และสมการ 2.19-2.21) จำเป็นต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะของกระบวนการที่เหมาะสม ปฏิกริยาตามสมการ 2.15-2.18 และสมการ 2.22 นั้นเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด แต่มักจะเกิดร่วมเสมอในสภาวะการเกิดปฏิกิริยาของสมการ 2.1-2.14 และของสมการ 2.19-2.21

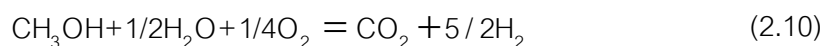
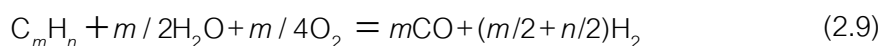
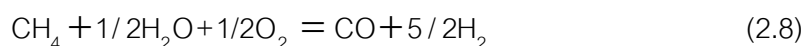
- สตีมีรีฟอร์มมิง



- การออกซิเดชันบางส่วน



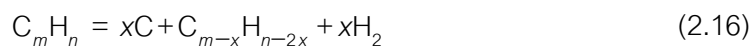
- ออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงหรือออกซิเดทีฟสตีมีรีฟอร์มมิง



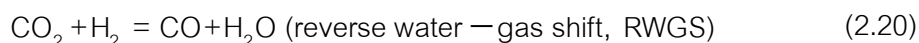
- แก๊สซิฟิเคชันของคาร์บอน (ถ่านหิน ถ่านโค้ก)



- การเกิดคาร์บอน



- ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์



- ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective CO oxidation)



สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตจากกระบวนการรีฟอร์มมิงหรือแก๊สซิฟิเคชันขึ้นอยู่กับวัตถุดิบตั้งต้นและสถานะของกระบวนการ เช่น สัดส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่ป้อนเข้าสู่ระบบ อุณหภูมิและความดันของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาอวเตอ์แก๊สซิฟิเคชันสามารถเพิ่มสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์จากถ่านหินให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงเหลว และปฏิกิริยาดังกล่าวยังเป็นขั้นตอนสำคัญสำหรับการผลิตไฮโดรเจนในอุตสาหกรรมผลิตไฮโดรเจน แอมโมเนีย และเมทานอล ที่ใช้แก๊สธรรมชาติหรือถ่านหินเป็นวัตถุดิบตั้งต้น

### 2.1.2 ทางเลือกในการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์

แหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป (Nonrenewable energy source) และแหล่งพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy source) ถือเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญสำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ทั้งสิ้น หรือเรียกว่าตัวพาพลังงาน (Energy carrier) ไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ เชื้อเพลิงแอลกอฮอล์ และเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังสามารถผลิตได้จากน้ำโดยตรง ซึ่งน้ำถือเป็นแหล่งของอะตอมไฮโดรเจนที่มีอยู่มากมาย โดยนำมาผ่านกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) วงจรเทอร์โมเคมีคัล (Thermochemical cycle) ซึ่งใช้ความร้อนนิวเคลียร์ หรือการแยกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสง (Photocatalytic splitting)

จากตารางที่ 2.1 เมื่อพิจารณาแหล่งพลังงานและแหล่งของอะตอมไฮโดรเจน จะเห็นว่าไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่สามารถผลิตได้จาก

- 1) ถ่านหิน โดยผ่านกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันและการเผาถ่านหิน หรือคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)
- 2) แก๊สธรรมชาติและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดเบา เช่น แก๊สโพรเพน โดยอาศัยกระบวนการสตีมรีฟอร์มมิง การออกซิเดชันบางส่วน ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง และพลาสมารีฟอร์มมิง (Plasma reforming)
- 3) การแยกปิโตรเลียม โดยผ่านกระบวนการดีไฮโดรไซโคลเซชัน (Dehydrocyclization) และแอโรแมไทเซชัน (Aromatization) ออกซิเดทีฟสตีมรีฟอร์มมิงและการย่อยสลายแบบไพโรไลติก (Pyrolytic decomposition)

**ตารางที่ 2.1** กระบวนการทางเลือกสำหรับการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ พิจารณาจากแหล่งอะตอมไฮโดรเจน แหล่งพลังงานสำหรับการผลิตโมเลกุลไฮโดรเจน และกระบวนการปฏิกิริยาเคมีที่ใช้<sup>[1]</sup>

แหล่งไฮโดรเจน	แหล่งพลังงาน	กระบวนการปฏิกิริยา
1. ฟอสซิลไฮโดรคาร์บอน แก๊สธรรมชาติ ปิโตรเลียม ถ่านหิน ทรายน้ำมัน หินน้ำมัน แก๊สธรรมชาติในสถานะ ของแข็ง	1. ชั้นปฐมภูมิ พลังงานฟอสซิล ชีวมวล ของเสียอินทรีย์ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานแสงอาทิตย์	1. กระบวนการเชิงพาณิชย์ สตีร์ฟอร์มมิง อโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง การออกซิเดชันบางส่วน การขจัดไฮโดรเจนโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สซิฟเคชัน คาร์บอนไนเซชัน อิเล็กโทรลิซิส
2. ชีวมวล	โฟโตโวลตาอิก	
3. น้ำ	พลังน้ำ	2. วิธีการใหม่
4. ของเสียอินทรีย์/สัตว์	ลม คลื่น ความร้อนใต้พิภพ	เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน
5. เชื้อเพลิงสังเคราะห์ เมทานอล เป็นต้น	2. ชั้นทุติยภูมิ	พลาสมารีฟอร์มมิง
6. สาขาเฉพาะ สารประกอบอินทรีย์	ไฟฟ้า ไฮโดรเจน เมทานอล อื่นๆ	โฟโตแคตาไลติก เคมีทางความร้อนจาก แสงอาทิตย์ การเร่งปฏิกิริยาทางความร้อนจากแสงอาทิตย์
โลหะไฮไดรด์ สารไฮ ไดรด์เชิงซ้อน แอมโมเนีย ไฮดราซีน ไฮโดรเจนซัลไฟด์	3. กรณีพิเศษ พลังงานทางพันธะโลหะ พลังงานทางพันธะเคมี	ผลผลิตทางชีวภาพ วงจรถอรั่มเคมีคัล อิเล็กโทรคะตะไลติก
7. อื่นๆ	4. อื่นๆ	3. อื่นๆ

- 4) ชีวมวล โดยผ่านกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน สตีมีรีฟอร์มมิง และการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพ (Biologic conversion)
- 5) น้ำ โดยอาศัยอิเล็กโทรไลซิส การเปลี่ยนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสง (Photocatalytic conversion) และการเปลี่ยนทางเคมีและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทั้งนี้การเปรียบเทียบความแตกต่างในแต่ละกระบวนการจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา กำลังการผลิต ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ขั้นตอนการผลิต ต้นทุนของวัตถุดิบตั้งต้นและกระบวนการ และแหล่งพลังงานที่หาได้ง่าย

จากการวิจัยด้านพลังงานอย่างต่อเนื่อง จะทราบว่าส่วนหนึ่งของการพัฒนาในด้านนี้คือการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์จากแหล่งของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น เชื้อเพลิงฟอสซิล ชีวมวล และคาร์โบไฮเดรต ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ กระบวนการผลิตและเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นขั้นตอนระหว่างกลางสำหรับการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนผลได้ โดยคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ทำปฏิกิริยากับน้ำโดยปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟิเคชัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

ในปัจจุบัน กระบวนการทางอุตสาหกรรมสำหรับการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงฟอสซิลทั้งที่เป็นแหล่งของไฮโดรเจนและเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิต เชื้อเพลิงฟอสซิลถือเป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลือง จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนากระบวนการทางเลือกที่ไม่ขึ้นกับแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิล กระบวนการทางเลือกนี้ควรมีความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์ ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีความสามารถในการแข่งขัน เพื่อเกิดอุตสาหกรรมใหม่ นอกจากนี้ยังพบว่า การแยกไฮโดรเจนออกจากแก๊สอื่นๆ ในผลิตภัณฑ์เป็นอีกหนึ่งปัญหาที่พบมากในระบบอุตสาหกรรม จึงมีการใช้การสลับความดัน (Pressure swing adsorption, PSA) และการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านชนิดต่างๆ ให้สามารถแยกแก๊สได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

### 2.1.3 พลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง

ตัวขับเคลื่อนหลักสำหรับการพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังตารางที่ 2.2 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนมีการประยุกต์ใช้หลากหลายทั้งในอุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมอาหาร และระบบเซลล์เชื้อเพลิง จากประสิทธิภาพและข้อดีด้านสิ่งแวดล้อมทำให้มีความพยายามที่จะศึกษาวิจัยพลังงานไฮโดรเจนร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มมากขึ้น โดยที่ความก้าวหน้าด้านพลังงานไฮโดรเจนขึ้นกับการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งจะแตกต่างจากแหล่งพลังงาน



ตารางที่ 2.2 ตัวขับเคลื่อนสำหรับความก้าวหน้าด้านพลังงานไฮโดรเจนและระบบเซลล์เชื้อเพลิง<sup>[1]</sup>

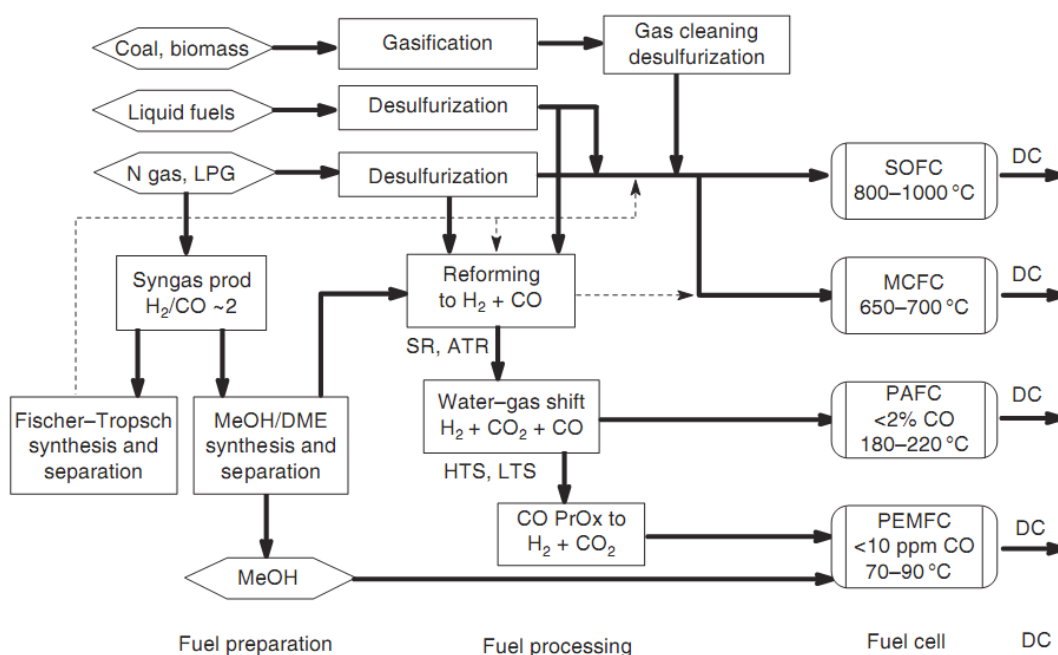
ประเภท	ตัวขับเคลื่อน	ข้อสังเกต
ปฏิกิริยาพื้นฐาน	$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ $\Delta H = -241.8 \text{ kJ/mol (Gw, LHV)}$ $\Delta H = -285.8 \text{ kJ/mol (Lw, HHV)}$	LHV อ้างอิงจากปฏิกิริยาที่น้ำมีสถานะเป็นไอ
เทคนิค	<ul style="list-style-type: none"> <li>ประสิทธิภาพ - การพัฒนาส่วนใหญ่เป็นการปรับปรุงศักยภาพของเซลล์เชื้อเพลิง</li> <li>สิ่งแวดล้อม - ไม่มีการปล่อยมลสาร (Pollutant) และคาร์บอนไดออกไซด์</li> </ul>	ลดข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบการเผาไหม้
ความยั่งยืน	ช่วยเชื่อมโยงระหว่างการใช้พลังงานสิ้นเปลือง (ฟอสซิล) และพลังงานหมุนเวียน (ชีวมวล) ในรูปแบบของแหล่งไฮโดรเจนอะตอม	อะตอมไฮโดรเจนจากน้ำ
การเมืองและท้องถิ่น	<ul style="list-style-type: none"> <li>ความปลอดภัยและความหลากหลายด้านพลังงาน</li> <li>การขึ้นอยู่กับน้ำมันที่นำเข้า</li> </ul>	สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้กับแหล่งพลังงานที่หลากหลาย
เชิงเศรษฐกิจ	<ul style="list-style-type: none"> <li>โอกาสทางธุรกิจแบบใหม่</li> <li>ลดปัญหาด้านแหล่งพลังงาน</li> <li>เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้/การพัฒนาทางการตลาด</li> <li>ศักยภาพด้านบทบาทและขอบเขต</li> <li>สำหรับนักลงทุนรายใหม่</li> </ul>	ผู้ผลิตแก๊ส อุตสาหกรรมอื่นๆ และองค์กรธุรกิจขนาดเล็ก
การประยุกต์ใช้เฉพาะทาง	<ul style="list-style-type: none"> <li>แหล่งพลังงานที่เคลื่อนที่ได้</li> <li>แหล่งพลังงานระยะไกล</li> <li>การสำรวจอวกาศ</li> <li>การประยุกต์ใช้ในทางทหาร</li> </ul>	

ปฐมภูมิ (Primary energy source) ได้แก่ ปิโตรเลียม ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากพลังงานไฮโดรเจนส่วนใหญ่เกิดจากการเปลี่ยนรูปทางเคมีของสารอื่น ความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในการผลิตไฮโดรเจนยังมีความสำคัญสำหรับกระบวนการทางเคมีที่มีประสิทธิภาพและสำหรับใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดในอนาคต

ความก้าวหน้าของระบบพลังงานฐานไฮโดรเจนและฐานแก๊สสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับการศึกษาตำแหน่งไฮโดรเจน การผลิตไฮโดรเจน การแยกไฮโดรเจน การจัดเก็บไฮโดรเจน การนำไฮโดรเจนไปใช้และเซลล์เชื้อเพลิง ไฮโดรเจนเซ็นเซอร์ และความปลอดภัย เช่นเดียวกับโครงสร้างพื้นฐานและมาตรฐานทางเทคนิค การผลิตและการประยุกต์ใช้พลังงานไฮโดรเจนมีประเด็นสำคัญเกี่ยวข้องกับแหล่งพลังงานอื่นๆ เซลล์เชื้อเพลิง การปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ ความปลอดภัย และโครงสร้างพื้นฐาน การพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิงสัมพันธ์กับการลดการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเซลล์เชื้อเพลิงใช้ไฮโดรเจนในการผลิตไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพมากกว่า ดังนั้นจึงช่วยลดการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ต่อหน่วยปริมาณของพลังงานขั้นปฐมภูมิที่ใช้ไปหรือต่อพลังงานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในหน่วยกิโลวัตต์-ชั่วโมง

#### 2.1.4 กระบวนการเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

แนวคิดของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิง (Fuel processing) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าโดยผ่านเซลล์เชื้อเพลิง ดังแผนผังภาพที่ 2.1 โดยทั่วไป เซลล์เชื้อเพลิงทุกประเภทจะปฏิบัติการโดยไม่มีเผาไหม้เชื้อเพลิงและชิ้นส่วนส่วนใหญ่ไม่มีการเคลื่อนที่ และด้วยหลักด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมจึงทำให้เทคโนโลยีนี้มีความน่าสนใจมากยิ่งขึ้น โดยเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นไฟฟ้าสูงกว่าเครื่องยนต์สันดาปภายใน 2-3 เท่า เมื่อแบ่งตามอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ สามารถแบ่งชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงออกเป็น 5 ชนิด ซึ่งแตกต่างกันตามองค์ประกอบของอิเล็กโทรไลต์ ช่วงอุณหภูมิที่ปฏิบัติการ และระดับของการพัฒนา ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) โดยเซลล์เชื้อเพลิงทุกชนิดจะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นแยกกันที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ประจุไอออนจะเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์ขณะที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนไปตามวงจรไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าจะต้องมีรูพรุนเพื่อให้แก๊สสามารถสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ได้ในเวลาเดียวกัน



ภาพที่ 2.1 กระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงที่อยู่ในสถานะแก๊ส ของเหลว และของแข็ง สำหรับผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์เพื่อนำไปผลิตกระแสไฟฟ้าโดยผ่านเซลล์เชื้อเพลิง<sup>[1]</sup>

วิธีที่ง่ายที่อธิบายประสิทธิภาพของอุปกรณ์เปลี่ยนแปลงพลังงานคือพิจารณาจากประสิทธิภาพสูงสุดตามทฤษฎี โดยขีดจำกัดด้านประสิทธิภาพของกลจักรความร้อน (Heat engine) เช่น กังหันไอน้ำและแก๊ส อธิบายโดยวัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot cycle) ซึ่งประสิทธิภาพสูงสุดเท่ากับ  $(T_1 - T_2)/T_1$  เมื่อ  $T_1$  คืออุณหภูมิสูงสุดของของไหลในกลจักรความร้อน และ  $T_2$  คืออุณหภูมิที่ของไหลร้อนถูกปล่อยออก โดยทุกอุณหภูมิที่นำมาคำนวณมีหน่วยเป็นเคลวิน ( $K = 273 +$  อุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียส) สำหรับกังหันไอน้ำที่ปฏิบัติการที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส น้ำผ่านคอนเดนเซอร์ (Condenser) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ขีดจำกัดประสิทธิภาพตามวัฏจักรคาร์โนต์จะเท่ากับ  $(673 - 323)/673 = 0.52$  หรือคิดเป็น 52 เปอร์เซ็นต์ (ไอน้ำที่ผลิตจากหม้อไอน้ำที่อาศัยการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะมีสถานการณ์แตกต่างออกไป การปฏิบัติการเซลล์เชื้อเพลิงเป็นกระบวนการทางเคมี เช่น การออกซิเดชันของไฮโดรเจน เพื่อผลิตน้ำ ( $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ ) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (Enthalpy) หรือความร้อน ( $\Delta H$ ) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G$ ) โดยการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของการเกิดจะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า ประสิทธิภาพสูงสุด สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงสามารถคำนวณจาก  $\Delta G/(-\Delta H)$  เมื่อค่า  $\Delta H$  สำหรับปฏิกิริยาแตกต่างกันขึ้นกับผลิตภัณฑ์น้ำในสถานะไอหรือในสถานะของเหลว ถ้าน้ำอยู่ในสถานะของเหลว

ดังนั้น  $(-\Delta H)$  จะมีค่ามากกว่า เนื่องจากการปลดปล่อยความร้อนของการควบแน่น (Condensation) โดยค่าที่มากกว่านี้จะเรียกว่า ค่าความร้อนสูง (Higher heating value, HHV) และค่าน้อยกว่าจะเรียกว่า ค่าความร้อนต่ำ (Lower heating value, LHV) ในการคำนวณมักใช้ค่าความร้อนต่ำเนื่องจากให้ค่าประสิทธิภาพสูงกว่าในกรณีที่ใช้ค่าความร้อนสูง

ไฮโดรเจน แก๊สสังเคราะห์ หรือรีฟอร์มเมต (Reformate) ซึ่งเป็นแก๊สสังเคราะห์จากการรีฟอร์มมิงเชื้อเพลิง และมักมีไฮโดรเจนอยู่ในปริมาณมาก และเมทานอลถือเป็นเชื้อเพลิงปฐมภูมิ (Primary fuel) ที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบัน รีฟอร์มเมตสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิสูง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งและเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอม ที่จำเป็นต้องทำการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส ขณะที่ไฮโดรเจนถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงจริงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีอุณหภูมิต่ำ เช่น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนและเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก เมื่อแก๊สสังเคราะห์หรือเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่นถูกใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก รีฟอร์มเมตจะต้องผ่านกระบวนการปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 1-2 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน แก๊สผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ต้องมีความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน (ppm)

#### 2.1.5 การกำจัดกำมะถัน

กำมะถันมีอยู่ในแหล่งไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่ เช่น ปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน กระบวนการกำจัดกำมะถันฟอสฟอไรด์ออกไซด์ของเชื้อเพลิงทั้งก่อนและหลังรีฟอร์มมิงหรือแก๊สซิฟิเคชันมีความสำคัญเป็นอย่างมากสำหรับการผลิตไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ และเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่ที่ยังคงใช้เชื้อเพลิงแก๊ส ของเหลว หรือของแข็งแบบเดิม กำมะถันที่อยู่ในเชื้อเพลิงเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับรีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ นอกจากนี้ ปริมาณซัลเฟอร์เพียงเล็กน้อยในสายป้อนเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซิวแอนดในเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องลดปริมาณซัลเฟอร์ให้เหลือต่ำกว่า 1 ส่วนในล้านส่วน

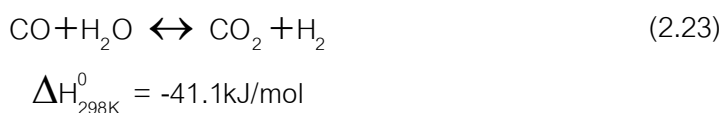
#### 2.1.6 การจับและการแยกคาร์บอนไดออกไซด์

การจับและการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ได้กลายเป็นประเด็นสำคัญทั่วโลกในทศวรรษที่ผ่านมา ไม่เพียงแต่สำหรับการทำไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ให้บริสุทธิ์ แต่ยังรวมถึง

การควบคุมแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gas) อีกด้วย เมื่อแก๊สสังเคราะห์ถูกนำไปผลิตเชื้อเพลิงเหลว คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกนำกลับและเติมเข้าไปในแก๊สสายป้อนสำหรับรีฟอร์มมิงเพื่อปรับค่าสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหมาะสม มีการเสนอแนวคิดของกระบวนการใหม่ที่เรียกว่า ไตรรีฟอร์มมิง (Tri-reforming) และกำหนดไว้สำหรับการนำคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ในรีฟอร์มมิงผลิตแก๊สสังเคราะห์ในอุตสาหกรรมที่ต้องการสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch synthesis) และการสังเคราะห์เมทานอล การศึกษาวิจัยด้านการใช้ประโยชน์จากคาร์บอนไดออกไซด์และการนำกลับมาใช้เป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีถือว่ามีค่าความสำคัญในระยะยาว เมื่อไม่นานมานี้ งานวิจัยหลายฉบับได้แย้งกันในประเด็นที่เกี่ยวกับคาร์บอนไดออกไซด์ รวมถึงวิธีการใหม่ๆ ในการจับคาร์บอนไดออกไซด์โดยการดูดซับบนตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง (Solid sorbent)

## 2.2 ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์<sup>[1]</sup>

ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์เป็นปฏิกริยาคายความร้อนที่สามารถผันกลับได้ระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ (ไอน้ำ) เพื่อผลิตไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการ 2.23



โดยทั่วไป ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์มักมีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ซึ่งเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกริยาชิฟต์ (Shift catalyst) และมีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งขึ้นกับสตีมีเทนรีฟอร์มมิง ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่มักทำการผลิตไฮโดรเจนร่วมกับกระบวนการใช้ไฮโดรเจน เช่น การผลิตแอมโมเนีย หรือไฮโดรโพรเซสซิง (Hydroprocessing) ของส่วนประกอบปิโตรเลียม

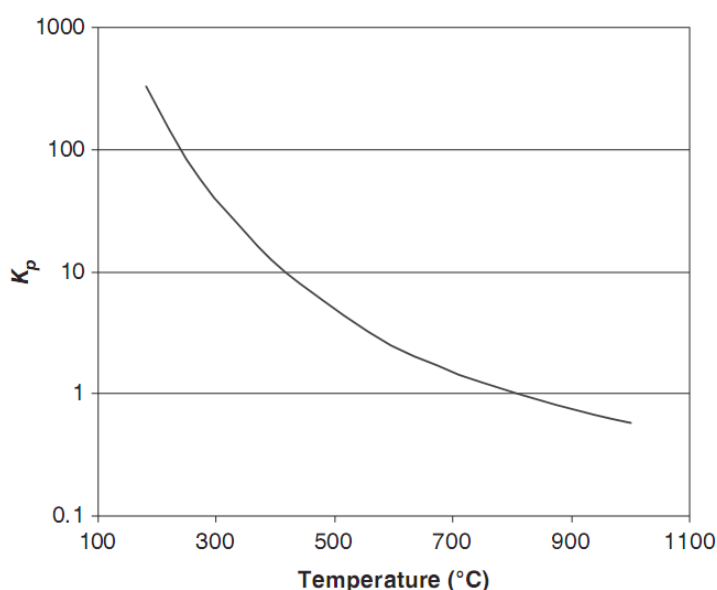
ไฮโดรเจนได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นจากการที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงทั้งในระดับอุตสาหกรรม ที่พักอาศัย และยานพาหนะ ในปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนส่วนใหญ่มักกระทำในระบบขนาดใหญ่ อีกทั้งยังมีจุดมุ่งหมายใหม่ที่จะประยุกต์วิธีการผลิตในระบบขนาดเล็ก ในอนาคตอันใกล้ ความต้องการไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นจึงต้องอาศัยเทคโนโลยีเชื้อเพลิงฐานฟอสซิล ได้แก่ สตีมีรีฟอร์มมิง ออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง หรือการออกซิเดชันบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา (Catalytic partial oxidation) ซึ่งกระบวนการเหล่านี้จะผลิตคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณมาก ส่งผลให้ความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนลดลงและเป็น

พืชต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการปลายทาง (Downstream process) ตัวอย่างเช่น คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นพืชต่อตัวเร่งปฏิกิริยาหลักที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนีย และส่งผลเสียต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน อัลคาไลน์ และกรดฟอสฟอริก อย่างไรก็ตาม ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่อผ่านปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ โดย คาร์บอนมอนอกไซด์แต่ละโมลที่ถูกเปลี่ยนจะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 1 โมล

## 2.2.1 การพิจารณาเทอร์โมไดนามิกส์

ปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ ดังที่แสดงในสมการ 2.23 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเพียงเล็กน้อย ( $\Delta H = -41.16$  kJ/mol ในสภาวะแก๊ส) และเป็นตัวอย่างของปฏิกิริยาโดยทั่วไปที่ถูกรควบคุมด้วยสมดุล โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง ค่าคงที่สมดุลเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ปฏิกิริยาดำเนินไปโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมล ส่วนความดันนั้นไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยามากนัก สำหรับที่ความดันระหว่าง 10-50 บาร์ ค่าคงที่สมดุลซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิแสดงดังสมการ 2.24

$$K_p = \begin{cases} \exp(-4.3701 + 4604/T [K]) & \text{at about } 250^\circ \text{C} \\ \exp(-4.2939 + 4546/T [K]) & \text{at about } 440^\circ \text{C} \\ \exp(-3.670 + 3971/T [K]) & \text{at } 750\text{-}1050^\circ \text{C} \end{cases} \quad (2.24)$$



ภาพที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่างๆ<sup>[1]</sup>

เมื่อพิจารณาภาพที่ 2.2 ค่าคงที่สมดุลมีค่าประมาณ 1 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 10 ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และมีค่าเท่ากับ 330 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม ความต้องการให้แก๊สที่ไหลออกมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำและความเข้มข้นของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยไม่จำเป็นต้องเพิ่มปริมาณไอน้ำที่มากเกินไป อีกทั้งยังต้องการให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่ที่สภาวะที่อุณหภูมิต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงและปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยจลพลศาสตร์

### 2.2.2 กระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม

แต่เดิม ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในอุตสาหกรรมแบ่งการปฏิบัติการออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (High-temperature shift, HTS) เป็นขั้นตอนแรกที่ทำหน้าที่ลดความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์จาก 10-13 เปอร์เซ็นต์ ให้เหลือ 2-3 เปอร์เซ็นต์ ในสภาวะแห้ง (Dry basis) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ แมกนีไทต์ (Magnetite,  $Fe_3O_4$ ) และใช้โครเมียมเป็นโปรโมเตอร์ คาร์บอนไดออกไซด์ที่มาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ส่วนใหญ่จะถูกกำจัดออกตั้งแต่อยู่ในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ HTS โดยใช้สครับบิง (Scrubbing) แล้วจึงทำการเติมไอน้ำปริมาณมากเกินไปในขั้นตอนนี้มักปฏิบัติการในสภาวะไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน โดยมีอุณหภูมิเข้าอยู่ในช่วง 350-550 องศาเซลเซียส (ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบในสายป้อน) ความดันสูงกว่า 20 บาร์ และในบางกรณีความดันอาจสูงกว่า 30 บาร์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความต้องการ นอกจากนี้ยังพบว่า ค่า Gas hourly space velocity (GHSV) นิยมใช้ในช่วง 400-1,200 ต่อชั่วโมง หรือ Superficial contact time 3-9 วินาที ในสภาวะที่มีความชื้น (Wet basis)

ปฏิกิริยาชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (Low-temperature shift, LTS) เป็นขั้นตอนที่สองซึ่งอาศัยข้อดีของการเกิดสมดุล ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส เพื่อลดความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือ 0.2-0.4 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO หรือ CoMo ข้อจำกัดของอุณหภูมิต่ำสุดในขั้นตอนนี้ประมาณ 200 องศาเซลเซียสคือ จุดที่ไอน้ำเริ่มกลั่นตัว (Dew point) ภายใต้สภาวะที่ปฏิบัติการ เนื่องจากหากเกิดการควบแน่นของไอน้ำจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดความเสียหาย โดยทั่วไป องค์ประกอบในสายป้อนฐานแห้งมักประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ 2-3 เปอร์เซ็นต์ และไฮโดรเจน 77-78 เปอร์เซ็นต์ และสัดส่วนไอน้ำต่อแก๊สแห้งประมาณ 0.4 ความดันของระบบประมาณ 10-30 บาร์ และค่า GHSV ประมาณ 3,600 ต่อชั่วโมง หรือ Superficial contact time ประมาณ 1 วินาที

### 2.2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โครเมียม สำหรับปฏิกิริยาซิฟต์ที่อุณหภูมิสูง

กระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาซิฟต์ที่อุณหภูมิสูงนำเสนอโดยบริษัท บีเอเอสเอฟ ประเทศเยอรมนี ประมาณปี 1915 ยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในปัจจุบัน และอาจมีการปรับปรุงแต่ยังคงประกอบยังคงคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอดีต ซึ่งประกอบด้วยแมกนีไทต์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ที่มีโครเมียม ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) เป็นโปรโมเตอร์ช่วยป้องกันการเกิดซินเทอริง การรีดักชันในบรรยากาศของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์จำเป็นต้องมีการควบคุมไม่ให้เกิด Spinel เป็น  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  หลีกเลี่ยงการเกิดเหล็กคาร์ไบด์และโลหะเหล็ก โดยการใช้น้ำในปริมาณที่มากเกินไป เนื่องจากคาร์ไบด์จะเร่งให้เกิดการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป ขณะที่โลหะจะสนับสนุนให้เกิดการสะสมตัวของคาร์บอนผ่านทางปฏิกิริยาเบาดาร์ด (Boudouard reaction) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จัดเป็นวัสดุไพโรฟอริก (Pyrophoric) สามารถเกิดการลุกไหม้ได้เอง และจำเป็นต้องผ่านการทำให้เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (Passivation) ก่อนสัมผัสกับอากาศ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถทนต่อสารประกอบซัลเฟอร์และคลอรีน อย่างไรก็ตาม ซัลเฟอร์อาจสะสมเป็นเหล็กซัลไฟด์ ( $\text{FeS}$ ) ทำให้ความว่องไวและความเสถียรทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสในสภาวะที่มีไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามถ้าสภาวะที่มีไอน้ำและมีความร้อนสูง อาจทำให้เกิดการแตกชิ้นส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบอาจเกิดการอุดตันภายในตัวเร่งปฏิกิริยาอันมีสาเหตุมาจากการรวมตัวของถ่านโค้ก เมื่ออะเซทิลีน (Acetylene) ไดอีน (Diene) และสารตั้งต้นของถ่านโค้กอื่นๆ ปรากฏอยู่ในสายป้อนที่มาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงที่ไม่สมบูรณ์ การกำจัดถ่านโค้ก (Decoking) สามารถกระทำได้ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไอน้ำและออกซิเจน 1-2 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งช่วยคืนสภาพความว่องไวในตอนเริ่มต้นได้สมบูรณ์ ภายใต้สภาวะที่แน่นอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสารที่ป้อนนั้นมาจากแก๊สฟิเคชันของถ่านหิน มีโอกาสที่จะเกิดพิษจากสารหนู (Arsenic) แบบผันกลับไม่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โครเมียม เมื่อปฏิบัติการในสภาวะปกติ อายุการใช้งานโดยประมาณสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้อยู่ในช่วง 1-3 ปี

### 2.2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสี สำหรับปฏิกิริยาซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ

ขั้นตอนของปฏิกิริยาซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมตั้งแต่ต้นปี 1960 ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นมาจากสารตั้งต้นของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) และอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) โดยองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ 32-33 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซิงค์ออกไซด์ 34-53 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอะลูมินา 15-33 เปอร์เซ็นต์



โดยน้ำหนัก บางครั้งอาจมีการใช้โครเมียมแทนอะลูมินา โดยทั่วไปมักใช้สัดส่วน  $ZnO:Cr_2O_3:CuO$  เท่ากับ 1:0.24:0.24 โดยใช้แมงกานีสออกไซด์ ( $MnO_x$ ) อะลูมินา และแมกนีเซียมออกไซด์ ( $MgO$ ) เป็นโปรโมเตอร์ในปริมาณ 2-5 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จำเป็นต้องถูกรีดิวซ์ให้ทองแดงอยู่ในรูปที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาการรีดักชันเป็นกระบวนการที่คายความร้อนสูงและจำเป็นต้องควบคุมให้อยู่ในบรรยากาศของไฮโดรเจนเจือจางในไนโตรเจน ทั้งนี้เพื่อจำกัดอุณหภูมิไม่ให้เกินกว่า 230-250 องศาเซลเซียส ซึ่งจะทำให้เกิดการชินเทอริงของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นจัดเป็นวัสดุไพโรฟริกและจำเป็นต้องผ่านการทำให้เฉื่อยต่อปฏิกิริยาด้วยน้ำในสถานะของเหลวก่อนที่จะนำไปสัมผัสกับอากาศ ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่องไวต่อปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส และนำไปปฏิบัติการในช่วงที่มีการถ่ายโอนมวลจำกัด ซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของทองแดงต่อสังกะสีที่เปลี่ยนแปลง ส่วนใหญ่นิยมให้สัดส่วน  $Cu/ZnO$  อยู่ในช่วง 0.2-0.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสีไวต่อสารที่เป็นพิษอย่างซัลเฟอร์และคลอรีนที่เจือปนอยู่ที่ความเข้มข้นมากกว่า 0.1 ส่วนในล้านส่วน ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีการควบคุมปริมาณสารปนเปื้อน จากการที่ซิงค์ออกไซด์สามารถเกิดพันธะกับซัลเฟอร์ได้ดี ซิงค์ออกไซด์จึงทำหน้าที่ในการกักซัลเฟอร์ไว้ ช่วยป้องกันตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) จากสิ่งที่เป็นพิษ การเกิดชินเทอริงเป็นปัญหาหลักสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ด้วยเช่นกัน ในสภาวะทั่วไปอนุภาคทองแดงจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 2 เท่า หลังจากปฏิบัติการเกิน 6 เดือนขึ้นไป คลอรีนทำหน้าที่คล้ายโปรโมเตอร์ในการชินเทอริง และทำให้เกิดการสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์โดยการระเหยของทองแดงคลอไรด์และซิงค์คลอไรด์ การเสื่อมสภาพแบบไม่สามารถฟื้นกลับได้จะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกันตามองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ 15-20 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ซิงค์ออกไซด์ 68-73 เปอร์เซ็นต์โดยมวล และโครเมียม 9-14 เปอร์เซ็นต์โดยมวล จะเกิดการเสื่อมสภาพแบบไม่สามารถฟื้นกลับได้ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส แต่มีการพบว่าโปรโมเตอร์ฐานแมงกานีสและโบรอน (B) ช่วยปรับปรุงความเสถียร (ถึง 400 องศาเซลเซียสในกรณีที่แมงกานีสเป็นโปรโมเตอร์และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม) โดยทั่วไป อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1-2 ปีเมื่อมีการควบคุมสารพิษอย่างเข้มงวด

### 2.2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม สำหรับปฏิกิริยาซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $Co-Mo/Al_2O_3$  ที่ทนต่อซัลเฟอร์ถูกใช้ในอุตสาหกรรมตั้งแต่ก่อนปี 1970 สำหรับสภาวะที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร่าแก๊สซิฟต์ในแก๊สจากถ่านหินและปิโตรเลียมหนัก ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในภาคอุตสาหกรรมคือ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ( $MoO_3$ ) 12.5

เปอร์เซ็นต์ และโคบอลต์ (II) ออกไซด์ (CoO) 3.5 เปอร์เซ็นต์บนอะลูมินา โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 270 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.5 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ทำให้เอ็บซุ่มด้วย ซีเซียม (Cs) ในปริมาณที่เหมาะสม (0.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรของปริมาตรรูพรุน) การเตรียมผิว (Pretreatment) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักทำในบรรยากาศที่มีไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) 6 เปอร์เซ็นต์ในไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปโคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสามารถทำงานต่อไปได้ถึงแม้ว่าจะมีสารประกอบซัลเฟอร์อยู่ในระบบ ในความเป็นจริง สัดส่วนระหว่างไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อน้ำควรมีค่าต่ำๆ ทั้งนี้เพื่อรักษาสภาพซัลไฟด์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา สารประกอบซัลเฟอร์ถูกเปลี่ยนให้เป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งต่อมาสามารถแยกออกพร้อมกับคาร์บอนไดออกไซด์ มีการใช้โปรโมเตอร์ชนิดอัลคาไลน์ เช่น โพแทสเซียม (K) และซีเซียม เพื่อเพิ่มความว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยซีเซียมจัดว่าเป็นโปรโมเตอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดหนึ่ง ขณะที่ตัวรองรับอะลูมินาช่วยให้ความเสถียรทางความร้อนในสภาวะที่มีความชื้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถใช้ได้ทั้งปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิช่วงกลาง (200-450 องศาเซลเซียส) อายุการใช้งานโดยทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมคือประมาณ 2 ปี

## 2.3 การเร่งปฏิกิริยา<sup>[2]</sup>

การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) หมายถึง การทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่สุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุด

การเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกได้เป็น 2 แบบ คือ 1) การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายผสมกัน 2) การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟส/สถานะต่างกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถแบ่งประเภทตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง และไวต่อปฏิกิริยา มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง สามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่างๆ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก อีกทั้งการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสถานะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งโดยทั่วไปมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ สามารถใช้ได้ในสถานะที่มีอุณหภูมิและ/หรือความดันสูง และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

## 2.4 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์<sup>[2]</sup>

### 2.4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มักมีองค์ประกอบหลัก 2 ส่วน คือ สารว่องไว (Active component) เพื่อช่วยในการทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) ซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว

นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปในปริมาณน้อย เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.4.1.1 สารว่องไว

เป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยา สามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1) โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม แพลตทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะสามารถเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะ เหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ที่บนแพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ซึ่งลำดับความว่องไวต่อปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโลหะบางชนิดจะลดลงดังนี้

แพลเลเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลตทินัมเท่านั้น (ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เออร์เดียม แพลตทินัม ทอง และเงิน) ที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลตทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนัก

ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้าเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

2) โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน โดยออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่ง

ปฏิกิริยาดังไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออก

3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา-อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรด เตรียมได้โดยการจับไฮดรอนของธาตุไฮโดรเจนเข้าไปในโครงสร้างของอะลูมินา ชนิดของกรดอาจจะเป็นแบบลิวอิส แบบบรอน-สเตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับการแลกเปลี่ยนไฮดรอน (Cation exchange resin) เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตเมทิลเทอร์เทียริบิวทิลอีเธอร์ (Methyl tert-butyl ether, MTBE) ในอดีตหรือกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) บนตัวพาซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  และซีโอไลต์ในรูปของกรด ใช้เร่งปฏิกิริยาแครกกิง

4) โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลตตินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และแพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/zeolite) ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

ตัวอย่างของสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่งแสดงดังตารางที่ 2.3

### ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างของสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่ง<sup>[2]</sup>

สารกัมมันต์	ธาตุ/สารประกอบ	ปฏิกิริยาที่เร่ง
โลหะ	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Hydrogenation, steam reforming, hydrocarbon reforming, dehydrogenation, synthesis ammonia, Fischer-Tropsch synthesis, oxidation
ออกไซด์	ออกไซด์ของ V, Mo, Fe, Cu, Mo, W, rare earth, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Complete and partial oxidation of hydrocarbons and CO, acid-catalyzed reactions (e.g. cracking, isomerization, alkylation), methanol synthesis
ซัลไฟด์	ซัลไฟด์ของ Co, Mo, W, Ni	Hydrotreating (hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation), hydrogenation
คาร์ไบด์	คาร์ไบด์ของ Fe, Mo, W	Hydrogenation, Fischer-Tropsch synthesis

#### 2.4.1.2 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือการมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ และอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาดังด้วยเช่นกัน โดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มักมีลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหลายเฟส (Multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

- 1) เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- 2) มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
- 3) มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- 4) มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุน รวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนที่พอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไป อาจทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวขึ้นกับกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

5) มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

ตัวอย่างของตัวรองรับและสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.4

**ตารางที่ 2.4** สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับบางชนิด<sup>[2]</sup>

ตัวรองรับ/ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	ปริมาตร ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	เส้นผ่านศูนย์กลาง ของรูพรุน (nm)
Activated carbon	500-1500	0.6-0.8	0.6-2
Zeolite (molecular sieves)	500-1000	0.5-0.8	0.4-1.8
Silica gels	200-600	0.4	3-20
Activated clays	150-225	0.4-0.52	20
Activated $\text{Al}_2\text{O}_3$	100-300	0.4-0.5	6-40
Kieselguhr (Celite 296)	4.2	1.14	2200

เทอมอันหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาคือ ตำแหน่ง (Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหมายถึงตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าที่มีความหมายเหมือนกันคือ ศูนย์กลางกัมมันต์ (Active center) หรือตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ซึ่งใช้แทนกลุ่มของตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.4.1.3 โพรโมเตอร์

โพรโมเตอร์เป็นสารที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกัมมันตภาพ สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา หรือเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการอธิบายผลของตัวโพรโมเตอร์ในเชิงวิทยาศาสตร์ยังไม่ชัดเจนนัก อาจเป็นทั้งผลเชิงโครงสร้างและ/หรือผลเชิงอิเล็กทรอนิกส์

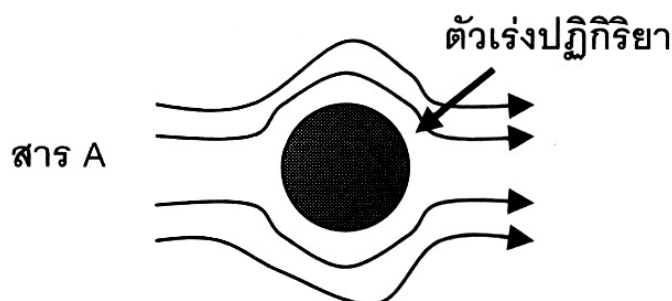
#### 2.4.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคัดกรอง

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่ การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน การดูดซับของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ การคายออกจากผิวหน้าของสารผลิตภัณฑ์ การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์

ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนสุดท้ายคือการแพร่ภายนอกของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนต่างๆ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.4.2.1 การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion)

การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นเป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจากกระแสของสารตั้งต้นไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2.3 ขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี



ภาพที่ 2.3 แสดงการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น<sup>[2]</sup>

จากภาพที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่าค่าคงตัวของ การแพร่ภายนอก ( $k_{\text{ext. diff.}}$ ) จะขึ้นกับพฤติกรรมของการไหลและสภาพของพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ 2.25 สมการนี้จะใช้ได้เมื่อปฏิกิริยาที่ผิวหน้าเกิดขึ้นเร็วมาก

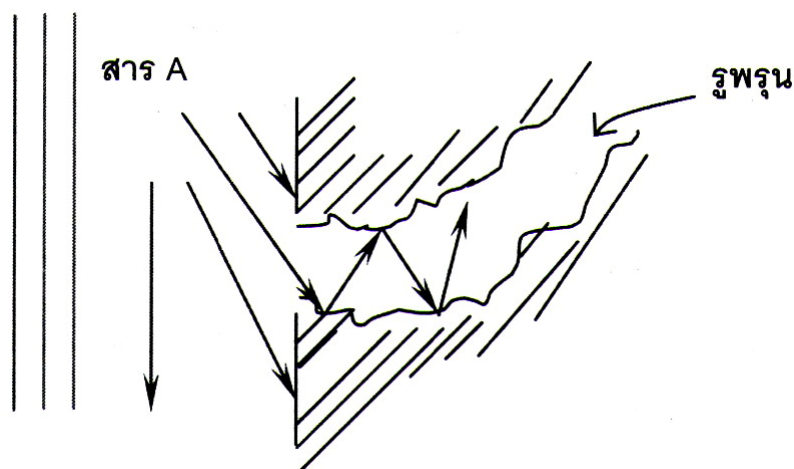
$$k_{\text{ext. diff.}} = k_g S_{\text{ext}} \quad (2.25)$$

เมื่อค่า  $k_g$  คือค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายโอนมวล (Mass transfer coefficient) มีหน่วยเป็น cm/s ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความเร็วในการไหล คุณสมบัติของสารตั้งต้นที่ไหลผ่านและสภาวะขณะไหลผ่าน เช่น อุณหภูมิและความดัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากเลขเชอร์วูด (Sherwood number, Sh) ค่า  $k_{\text{ext. diff.}}$  คือค่าคงตัวของ การแพร่ภายนอก และค่า  $S_{\text{ext}}$  คือพื้นที่ผิวภายนอกของอนุภาคต่อปริมาตรของอนุภาค (เหตุที่ใช้เทียบกับปริมาตรเนื่องจากการเทปบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระทำด้วยปริมาตร)



### 2.4.2.2 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion)

การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุนเป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2.4 เนื่องจากรูพรุนมีขนาดเล็กมากและไม่มีรูปร่างที่ชัดเจนแน่นอนตลอดรูพรุน ทำให้ระหว่างการแพร่แบบนี้จะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนของโมเลกุลกับผนังของรูพรุน ขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน



ภาพที่ 2.4 การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน<sup>[2]</sup>

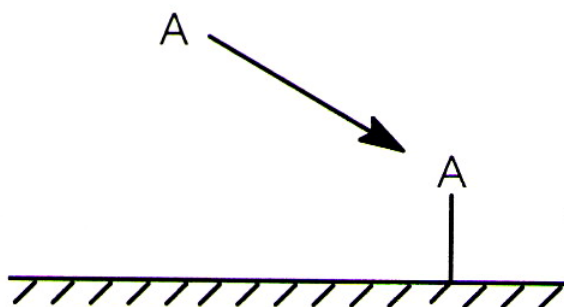
$$k_{\text{int.diff.}} = k_s S_{\text{int}} \eta \quad (2.26)$$

ค่าคงตัวของการแพร่สู่ภายในรูพรุนหาได้จากสมการ 2.26 เมื่อ  $k_s$  คือค่าคงตัวของการแพร่ต่อหน่วยของพื้นที่ผิว ซึ่งคำนวณตามสมการมีขนาดรูพรุนเป็นตัวกำหนด ค่า  $k_{\text{int.diff.}}$  คือค่าคงตัวของการแพร่ภายใน ค่า  $S_{\text{int}}$  คือพื้นที่ผิวภายในของอนุภาคต่อปริมาตรของอนุภาค และค่า  $\eta$  คือประสิทธิภาพของการแพร่ (Diffusion effectiveness)

### 2.4.2.3 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เสมอ นั่นคือเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสาร

ตั้งต้นในที่นี้เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และผิวหน้าของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในที่นี้เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) ดังตัวอย่างในภาพที่ 2.5 ซึ่งเป็นการดูดซับของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา การดูดซับนี้ทำให้เกิดการจับของสารตั้งต้นเป็นชั้นเดียวหรือโมโนเลเยอร์ (Monolayer) ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

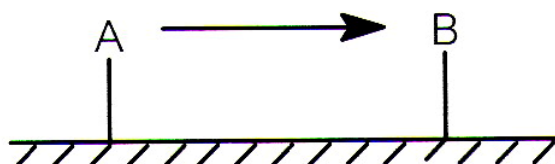


ภาพที่ 2.5 การดูดซับทางเคมีของสาร A บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[2]</sup>

ค่าคงตัวของการดูดซับแทนด้วยสัญลักษณ์  $k_{ads}$  จะขึ้นกับความถี่ที่สารตั้งต้นวิ่งชนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสมบัติทางกายภาพที่ขึ้นกับทั้งอุณหภูมิและความดัน โดยความน่าจะเป็นที่สารจะจับติดกับผิวหน้าหรือการเกิดพันธะเคมีจะขึ้นกับค่าเอนทัลปี (Enthalpy) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการดูดซับ (Activation energy of adsorption) และความแข็งแรงของการดูดซับ นอกจากนี้ ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ รูปร่างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารแต่ละตัว

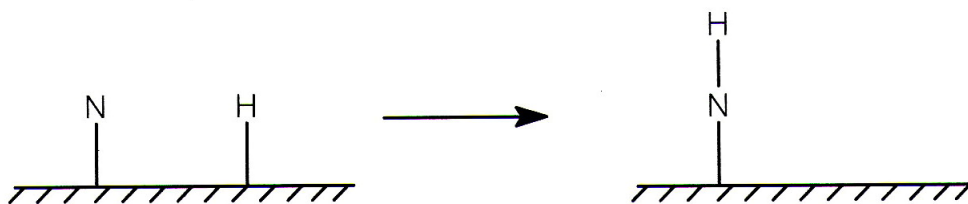
#### 2.4.2.4 ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction)

หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ เช่น ในภาพที่ 2.6 โมเลกุล A เปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล B ซึ่งเป็นลักษณะของปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization)



ภาพที่ 2.6 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเลกุล A ไปเป็น B<sup>[2]</sup>

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ อะตอมหรือโมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่ติดกันเคลื่อนที่มาพบกันและรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหม่ ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี การดูดซับต้องไม่แข็งแรงเกินไป เพราะถ้าการดูดซับแข็งแรงมากการเคลื่อนที่พบกันของสารจะเกิดได้ยาก ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย ตัวอย่างเช่นการรวมตัวกันของอะตอมไนโตรเจนกับไฮโดรเจนที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แอมโมเนีย ทำให้เกิดเป็นหมู่ -NH บนผิวหน้าดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 การทำปฏิกิริยาระหว่างอะตอมไนโตรเจนและไฮโดรเจนบนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[2]</sup>

#### 2.4.2.5 การคาย (Desorption)

การคายเป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคาย

#### 2.4.2.6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น อย่างไรก็ตามถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ก็จะมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกัน

#### 2.4.2.7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนนี้ก็เป็นเสมือนการย้อนกลับของขั้นตอนการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์และอาจมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกันในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์

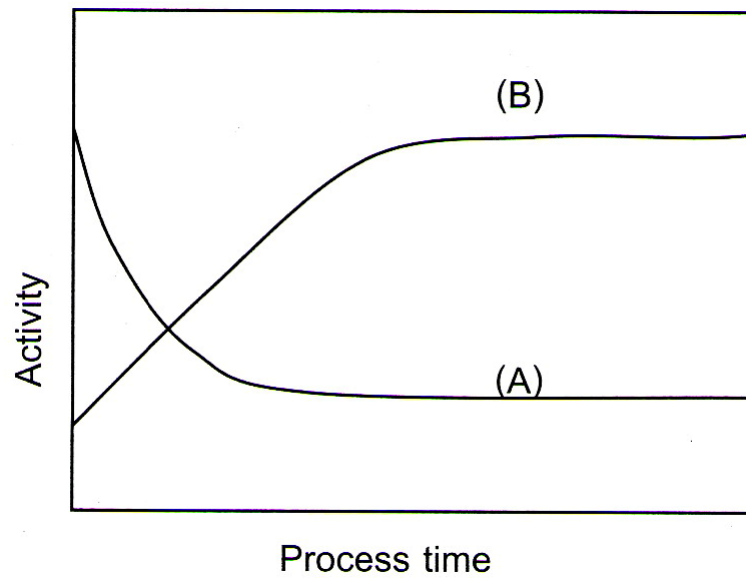
กระบวนการขั้นตอนทั้ง 7 จะเกิดขึ้นสมบูรณ์บนตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นรูปพรุน แต่เมื่อใดก็ตามที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปพรุนที่มีขนาดใหญ่หรือมีรูปพรุนที่น้อยมากๆ จนนับไม่ได้ว่ามีรูปพรุนปรากฏอยู่ ทำให้การแพร่หรือการถ่ายโอนมวลเกิดได้อย่างรวดเร็ว จนถึงได้ว่ากระบวนการโดยรวมไม่มีขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูปพรุนและขั้นตอนการแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูปพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[2]</sup>

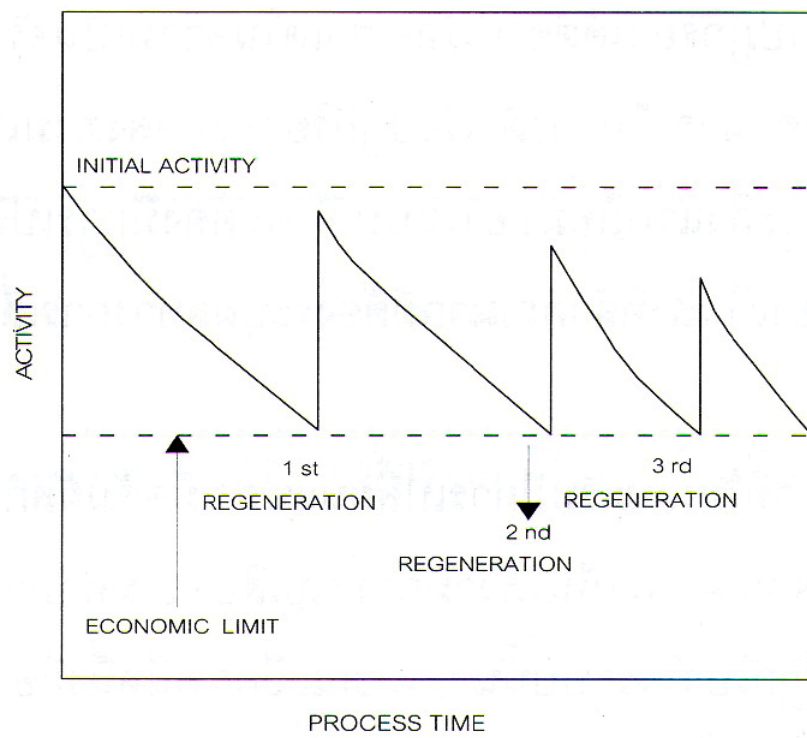
จากความเข้าใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาแล้วจะยังคงสภาพเดิม โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงและพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาได้ต่อไปเรื่อยๆ แต่ในความเป็นจริงแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้คงสภาพเช่นนั้นตลอด โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะลดลงตามเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดจากสภาวะของระบบ จึงต้องมีการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะๆ ดังนั้นระบบการทดลองเป็นสิ่งสำคัญมากที่ต้องระบุผลของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

การเปลี่ยนแปลงความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้ 2 กรณี ดังภาพที่ 2.8 กรณี (A) จะเห็นได้ว่าการสูญเสียความสามารถในการเปลี่ยนปฏิกิริยาจนในที่สุดเข้าสู่สมดุลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ ขณะที่ในกรณี (B) กัมมันตภาพจะเปลี่ยนแปลงในทางที่มากขึ้น ซึ่งการตีความหมายที่ถูกต้องนั้นขึ้นกับปฏิกิริยาที่ศึกษา เนื่องจากกรณีนี้จะพบเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนสภาพของเฟส ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามักเปลี่ยนสารตั้งต้นไปในทิศทางที่ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นแทนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งส่วนใหญ่มักเกิดจากการเปลี่ยนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง ถ้าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทำงานได้เหมือนเดิมต้องนำตัวเร่งมาผ่านกระบวนการคืนสภาพ (Regeneration process) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกครั้ง ภาพที่ 2.9 แสดงให้เห็นถึงความพยายามที่จะคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้การคืนสภาพจะกระทำเมื่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงถึงจุดต่ำสุด เมื่อพิจารณาในเชิงเศรษฐศาสตร์แล้วอาจส่งผลกระทบต่อการลงทุน



ภาพที่ 2.8 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (A) ลดลง (B) เพิ่มขึ้น<sup>[2]</sup>



ภาพที่ 2.9 การลดลงของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการคืนสภาพ<sup>[2]</sup>

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดได้หลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล (Mechanical type) ผลเชิงความร้อน (Thermal type) และผลเชิงเคมี (Chemical type) ในทางปฏิบัตินับว่าเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจน ตารางที่ 2.5 แสดงสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยย่อ

**ตารางที่ 2.5** สาเหตุและผลที่ตามมาของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[2]</sup>

รูปแบบ	สาเหตุ	ผลที่เกิด
ผลเชิงกล (Mechanical)	Particle failure	Bed channeling, plugging
	Fouling	Loss of surface
ผลเชิงความร้อน (Thermal)	Component volatilization	Loss of component
	Phase changes	Loss of surface
	Compound formation	Loss of component and surface
	Sintering	Loss of surface
ผลเชิงเคมี (Chemical)	Poison adsorption	Loss of active sites
	Coking	Loss of surface, plugging

### 2.5.1 การเสื่อมสภาพของเม็ดอนุภาค

แม้ว่าเม็ดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกแบบมาจำเพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการสูญเสียคุณสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมักเป็นสาเหตุสืบเนื่อง คืออาจเกิดการแตกหรือเกิดผลอนุภาคและนำไปสู่การอุดตันการไหล (Plugging) ซึ่งมีผลต่อการเพิ่มของความดันลดในระบบ หรือเกิดการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์ (Channeling) ซึ่งทำให้ระบบการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนรูปแบบไป นำไปสู่การสะสมความร้อนเฉพาะที่ (Hot spot) ซึ่งเป็นผลร่วมกับความร้อนและการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา

### 2.5.2 การเสื่อมสภาพเนื่องจากความเป็นพิษหรือพอยซันนิง (Poisoning)

พอยซันนิง เป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเกาะติดของสารพอยซัน (Poison) หรือสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา บนพื้นที่กัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง

จัดเป็นการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) อย่างแข็งแรง ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปและไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ สารพอยซันดังกล่าวนั้นอาจมีการปนเปื้อนในสารป้อน (Feed) ซึ่งพอยซันนี้จะส่งผลให้เกิดการปิดกั้น (Blocking) การทำงานของพื้นที่กระตุ้น และอาจทำให้มีการดูดซับสารอื่นที่ไม่ใช่สารตั้งต้นของปฏิกิริยาแทน ทั้งนี้เนื่องจากผลทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนไป

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเกิดพอยซันนี้จะยากต่อการคืนสภาพ ดังนั้นวิธีที่ดีที่สุดที่สามารถป้องกันการเกิดพอยซันคือการลดปริมาณสารพอยซันในสารป้อนให้อยู่ในระดับที่สามารถยอมรับได้ นอกจากนี้ อาจทำการวิจัยพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมมากยิ่งขึ้น หรือปรับปรุงสภาวะของเครื่องปฏิกรณ์

### 2.5.3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก (Coking)

สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหรือ  $\text{CO}_x$  มักมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้น ทำให้เกิดกลุ่มของคาร์บอนปกคลุมหรือปิดกั้นพื้นที่ผิวกระตุ้นแบบกายภาพ (Physical) ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยเรียกกลุ่มคาร์บอนดังกล่าวว่า ถ่านโค้ก (Coke) หรือการเกิดคาร์บอน (Carbonaceous) ปริมาณของถ่านโค้กหากมีมากถึง 15-20 เปอร์เซ็นต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการสะสมตัวของคาร์บอนบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะแตกต่างจากโลหะออกไซด์ดังนี้

1) การสะสมของกลุ่มคาร์บอนบนโลหะ จะอาศัยการแตกตัวของคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นคาร์บอนในหลายรูปแบบขึ้นกับสภาวะในการปฏิบัติการ

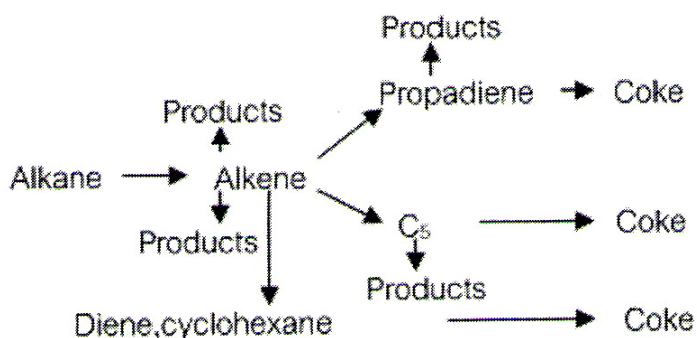
2) การสะสมของกลุ่มคาร์บอนบนโลหะออกไซด์ คล้ายกับกระบวนการการเกิดพอลิเมอร์ไฮโดรคาร์บอนแบบควบแน่น (Condensation polymerization) ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น และสามารถแทนได้เป็น  $\text{CH}_x$  โดยที่  $x$  มีค่าอยู่ระหว่าง 0.5-1 โดยทิศทางการเกิดปฏิกิริยามักเริ่มจากโอลิฟินหรือแอมโรแมติก ดังภาพที่ 2.10

- ก การดึงไฮโดรเจนออกเพื่อเกิดเป็นโอลิฟิน (Dehydrogenation to olefins)
- ข การเกิดพอลิเมอร์ไฮโดรคาร์บอนของโอลิฟิน (Olefin polymerization)
- ค การเกิดโมเลกุลที่เป็นวงแหวนจากโอลิฟิน (Olefin cyclization)

ง การเกิดสารกลุ่มไดอีน (Diene) ที่มีความ  
ว่องไวในการเปลี่ยนไปเป็นถ่านโค้กได้  
ง่าย

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดจากคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ที่มีการเร่ง  
โดยอาศัยพื้นผิวแก๊สที่เป็นการครอบงำของสเตรต คุณสมบัติของกลุ่มคาร์บอนขึ้นกับสภาวะที่  
ปฏิบัติการ อายุของตัวเร่งปฏิกิริยา และประเภทของสารป้อนและสารผลิตภัณฑ์

จะเห็นได้ว่าอัลเคนเป็นตัวกลางในการนำไปสู่ถ่านโค้กได้ การป้องกันการเกิดถ่าน  
โค้กคือ หากอัตราการสะสมคาร์บอนน้อยกว่าอัตราการคายของคาร์บอน จะเป็นลักษณะหลักใน  
การป้องกันการสะสมกลุ่มคาร์บอน



ภาพที่ 2.10 โครงข่ายการเกิดถ่านโค้กจากปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออกจากอัลเคนที่เป็น  
 $C_3-C_8$ <sup>[2]</sup>

#### 2.5.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการซินเทอริง (Sintering)

ซินเทอริง เป็นการลดลงของพื้นผิวแก๊สที่มีผลจากการปรับโครงสร้างภายในของ  
ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลจากความร้อนและทางกายภาพ ซินเทอริงสามารถเกิดได้กับทั้ง  
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ ซึ่งเป็นการเคลื่อนที่มา  
รวมกัน (Migration) ของผลึกโลหะหรืออะตอมโลหะไปเป็นผลึกหรืออะตอมโลหะที่ใหญ่ขึ้น โดย  
ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพคือการกระจายตัวของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ขนาด  
ของอนุภาค ความสามารถในการระเหยของอนุภาคอะตอมหรือผลึกโลหะ ณ สภาวะดำเนินการ  
สารป้อนป้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ เป็นต้น การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นและเห็นผล  
การเปลี่ยนแปลงของความสามารถเปลี่ยนปฏิกิริยาที่ลดลงอย่างชัดเจน เป็นหนึ่งในวิธีง่าย ๆ ที่จะ  
บอกว่าการเกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาจากซินเทอริง



สารปนเปื้อนที่ปรากฏในตัวรองรับ อาจมีผลทั้งทางบวกและลบต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คาร์บอน ออกซิเจน แคลเซียม แบเรียม ซีเรียม หรือเจอร์เมเนียม มีผลทางบวกคือช่วยลดการเคลื่อนตัวของอะตอมโลหะ ขณะที่ตะกั่ว บิสมัท คอลอรัล ฟลูออรัล ซัลเฟอร์ ให้ผลทางลบคือจะช่วยเพิ่มการเคลื่อนตัวของอะตอมโลหะ

## 2.5.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเปลี่ยนแปลงในภาวะของแข็ง (Solid state transformation)

เป็นการเสื่อมสภาพที่เป็นผลต่อเนื่องและรุนแรงขึ้นจากกระบวนการซินเทอริงที่อุณหภูมิสูงมากขึ้น กล่าวคือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกระตุ้นกับตัวรองรับ เช่น นิกเกิลกับอะลูมินา เกิดเป็นนิกเกิลออกไซด์ที่ 1000 องศาเซลเซียส การเกิด  $Rh_2O_3$  กับอะลูมินา ในสภาวะอุณหภูมิสูงและออกซิเจนต่ำ การรวมตัวกันเช่นนี้ ย่อมทำให้พื้นผิวกัมมันต์ลดลง

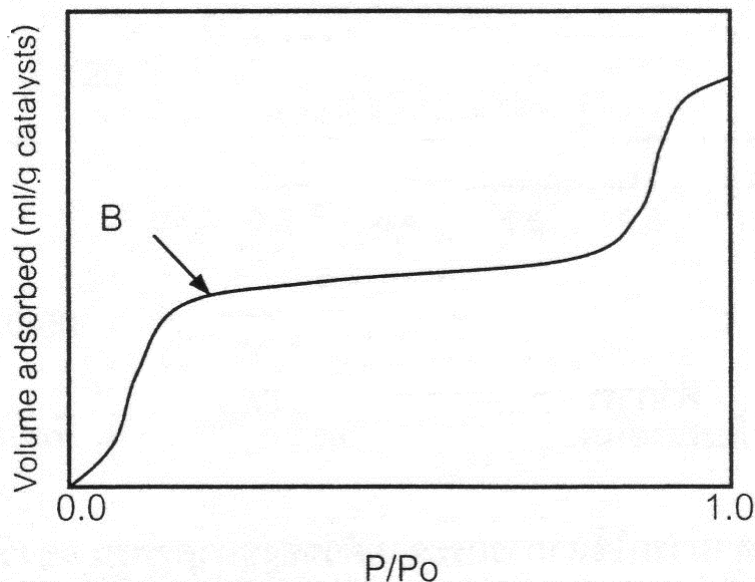
## 2.6 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[2]</sup>

การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งทางกายภาพและทางเคมีเป็นสิ่งสำคัญในการอธิบายการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ โดยเทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้แสดงดังต่อไปนี้

### 2.6.1 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้การดูดซับ/การคายของไนโตรเจน ( $N_2$ adsorption/desorption)

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุนเป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบริเวณที่ใช้วางองค์ประกอบกัมมันต์ (สารเร่งปฏิกิริยา) ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อให้เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของไนโตรเจนแสดงดังกราฟในภาพที่ 2.11 จะเกิดขึ้นเร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดันจนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวเป็นแบบชั้นเดียว และเมื่อความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนเกินจุดที่เป็นการดูดซับ

บนพื้นผิวเป็นแบบขั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนเหลวในรูพรุนทำให้ปริมาณของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

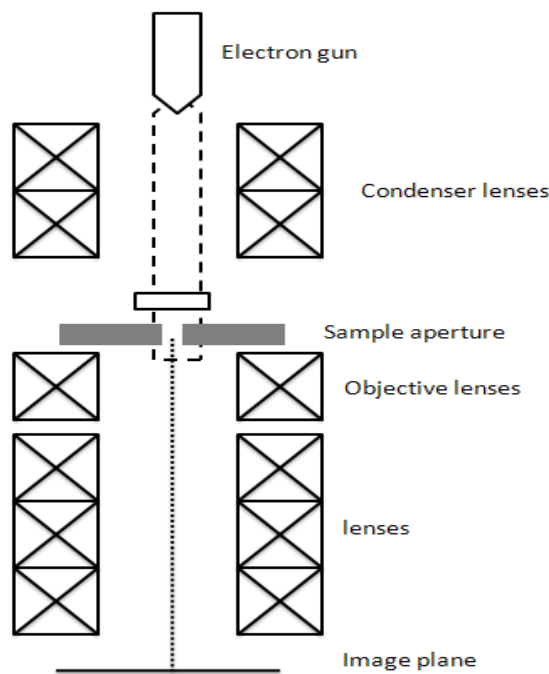


ภาพที่ 2.11 การวัดพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับของแก๊สด้วยเทคนิคบีบีซี<sup>[2]</sup>

## 2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูง ช่วยให้เห็นลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาถึงระดับอะตอม ซึ่งไม่สามารถเห็นได้จากกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของแสงช่วงที่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า (Visible light) ไม่เหมาะกับวัตถุที่มีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร เทคนิคนี้จึงต้องใช้ลำแสงอิเล็กตรอนแทนแสง ซึ่งจะทำให้ได้กำลังขยายมากกว่ากล้องจุลทรรศน์ธรรมดาถึงกว่าล้านเท่า สำหรับส่วนประกอบของกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงดังภาพที่ 2.12 การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง (Condenser lenses) กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกัน เข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มของแสงที่ผ่านออกมา จะขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดการฉายภาพ (Projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยอพติคส์อิเล็กตรอน (Electron optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่าภาพสนามสว่าง (Bright field Image) ส่วนภาพสนามมืด (Dark field image) นั้นจะได้จากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบน ซึ่งเกิดจากการที่

อิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และการแทรกสอด (Interference) ระหว่างคลื่นอิเล็กตรอนที่กระเจิงจากระนาบต่างกัน ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเชิงผลึกศาสตร์ (Crystallography)



ภาพที่ 2.12 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน<sup>[2]</sup>

สภาวะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ความเป็นสุญญากาศ  $10^{-6}$  บาร์ และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ  $3 \times 10^5$  ถึง  $10^6$  เท่า

ลักษณะความเปรียบต่างหรือคอนทราสต์ (Contrast) ของภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมา โดยจะมีผลมาจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่างรวมถึงการเลี้ยวเบนและการเกิดแทรกสอดด้วย ตัวอย่างเช่นอนุภาคในภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะแสดงคอนทราสต์ที่น้อยกว่าอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการถ้ามันอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (Bragg Diffraction) ได้ดี เนื่องจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะไม่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดภาพ การเอียงเพื่อปรับมุมของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนทราสต์มากขึ้น

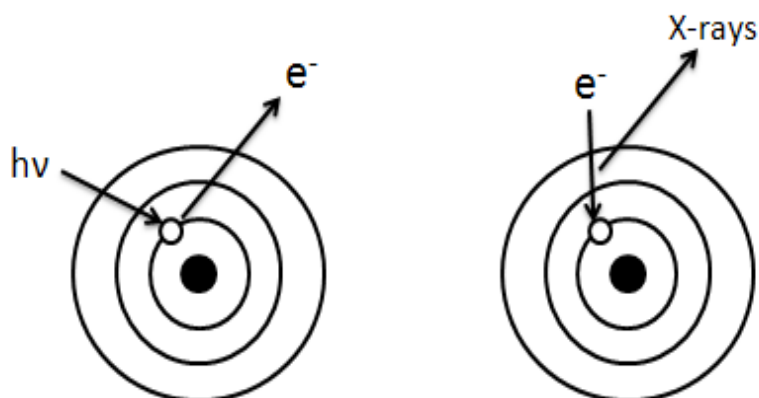
การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านอาจทำได้โดยการผสมตัวอย่างกับตัวทำละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารนั้น เช่น แอลกอฮอล์ เดเตร

คลอโรมีเทน แล้วนำมากระจายบนแท่นวางตัวอย่าง เช่น กริดทองแดง (Copper grid) ทำให้แห้งด้วยแก๊สเฉื่อย ก่อนนำเข้าสู่ช่องใส่ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์

## 2.6.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)

### 2.6.3.1 การเกิดรังสีเอกซ์

เมื่อยิงอนุภาคพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอน หรือรังสีเอกซ์ปฐมภูมิไปกระทบกับอนุภาคที่เป็นเป้า ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงในของอะตอมอนุภาคที่เป็นเป้าหลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น (ภาพที่ 2.13(ก)) ที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่างอยู่อย่างรวดเร็ว แต่การเข้ามาแทนที่นี้จะคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของความร้อนและรังสีเอกซ์ (ภาพที่ 2.13(ข))



ภาพที่ 2.13 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์ (ก) อนุภาคพลังงานสูงเข้าชน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมหลุดออกไป (ข) อิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่พร้อมกับคายรังสีเอกซ์ออกมา<sup>[2]</sup>

### 2.6.3.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

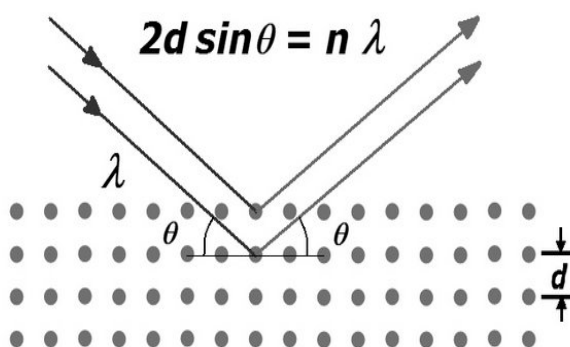
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-crystal X-Ray Diffraction)

1) Powder X-Ray Diffraction สามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอกซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิฤภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรืออสัณฐาน เทคนิค Powder X-Ray

Diffraction นี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เนื่องจากสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวัฏภาคของวัสดุได้

2) Single-crystal X-Ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวกันของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เป็นผลึกเดี่ยว จึงจะไม่กล่าวถึงในรายละเอียดของเทคนิคนี้

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอกซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 ปฏิกิริยาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี<sup>[2]</sup>

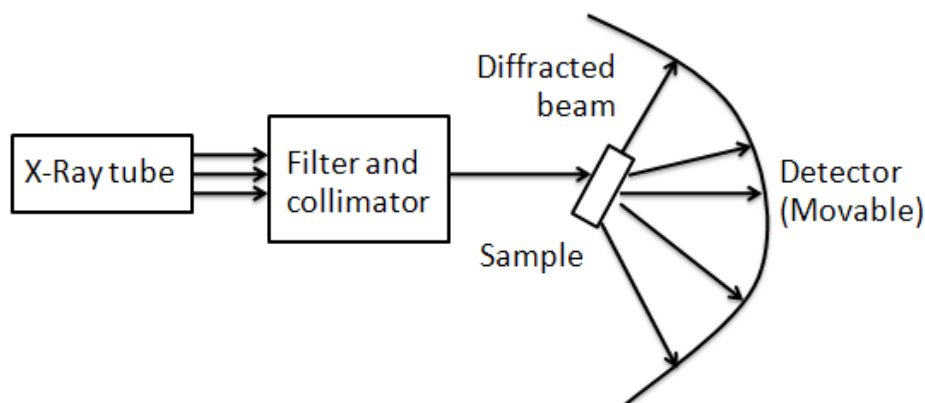
การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการกระเจิงของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม  $\theta$  กับผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอดของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (In phase) จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน (Out of phase) รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูด (Amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่า หรือไม่เห็นอะไรเลยหากเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.27

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.27)$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg's Equation โดย  $n$  คือจำนวนเต็มซึ่งเรียกว่าอันดับของการสะท้อน (Order of reflection)  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้  $d$  คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ  $\theta$  คือมุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

หากสามารถวัดมุม  $2\theta$  ซึ่งเป็นมุมระหว่างรังสีที่เกิดการแทรกสอดกับรังสีตกกระทบ จะสามารถหาค่า  $d$  ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดได้



ภาพที่ 2.15 แสดงองค์ประกอบของเครื่องมือ Powder X-Ray Diffractometer<sup>[2]</sup>

แผนภาพเครื่องมือ แสดงไว้ในภาพที่ 2.15 รายละเอียดและส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องมือมีดังนี้

1) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-Ray tube) สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือ หลอดรังสีเอกซ์หรือหลอดคูลิดจ์ (Coolidge tube) ซึ่งภายในบรรจุแคโทด เป็นขดลวดให้ความร้อน แอโนดคือโลหะที่เป็นเป้า ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี กล่าวคือ มีสภาพการนำความร้อนสูง มีจุดหลอมเหลวสูง เมื่อให้กระแสแก่แคโทดจนมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากแคโทดพุ่งเข้าชนแอโนด ทำให้อิเล็กตรอนวงในของแอโนดหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในภาพรังสีเอกซ์ และความร้อน โลหะที่นิยมใช้เป็นแอโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็น แหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่ หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดี

2) อุปกรณ์สำหรับเลือกความยาวคลื่น อาจจะเป็น โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) หรือแผ่นกรองแสง เป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ

ส่วนประกอบอีกอย่างหนึ่งคือตัวทำขนาน (Collimator) ทำหน้าที่บังคับทิศทางของรังสีให้ขนานกันตลอดจนตกกระทบกับตัวอย่าง

- 3) ที่ใส่ตัวอย่างและฐานวาง อาจเป็นพลาสติก หรือโลหะก็ได้ ส่วนฐานวางอาจเป็นแท่งที่ไม่เคลื่อนที่ หรือเป็นแท่งที่สามารถหมุนได้
- 4) ตัวตรวจวัดรังสีซึ่งจะเคลื่อนที่ได้ และสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้

การคำนวณหาขนาดของผลึกจากความกว้างได้จากสมการของ Debye-Scherrer ดังสมการที่ 2.28

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.28)$$

$L_{hkl}$  คือขนาดของอนุภาคในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบที่เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (นาโนเมตร)  $K$  คือค่าคงที่ มักจะให้ค่าเท่ากับ  $1/\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (นาโนเมตร)  $\beta$  คือความกว้างที่ความเข้มครึ่งหนึ่งของพีคที่สนใจ (เรเดียน)  $\theta$  คือมุมระหว่างลำรังสีเอกซ์กับระนาบที่เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์

#### 2.6.4 เทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction, TPR)

หลักการของเทคนิคนี้ คือการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพ และทางเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปตามที่ได้ตั้งโปรแกรมไว้ สำหรับปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมกันหรือซินเทอริง หรืออาจจะไม่เกิดสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์  $MO_n$  เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังสมการ 2.29



ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เมื่อค่าพลังงานอิสระกิบส์ที่เปลี่ยนแปลง ( $\Delta G$ ) จะต้องมีค่าเป็นลบ ซึ่งค่า  $\Delta G$  จะขึ้นกับอุณหภูมิและความดันดังสมการ 2.30

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (2.30)$$

เมื่อ  $\Delta G$  คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ในปฏิกิริยารีดักชัน  $\Delta G^\circ$  คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ในปฏิกิริยารีดักชันที่สภาวะมาตรฐาน  $n$  คือค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกิริยาซึ่งเป็นปริมาณสัมพันธ์  $R$  คือค่าคงที่ของแก๊ส  $T$  คืออุณหภูมิสัมบูรณ์  $P$  คือความดันย่อย

เมื่อต้องการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้แก๊สไฮโดรเจนไหลผ่าน จำเป็นต้องกำจัดสารผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งคือน้ำให้ออกไปจากระบบ เพื่อให้ให้อัตราส่วนระหว่างความดันย่อยของน้ำกับไฮโดรเจนมีค่าน้อยกว่า 1 ซึ่งจะส่งผลให้เทอมที่สองในค่า  $\Delta G$  (สมการ 2.30) เป็นลบเสมอ

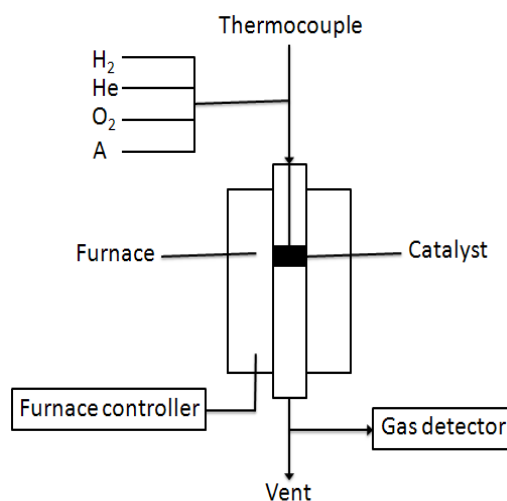
กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนั้น ขั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะ แล้วอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้นอัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นอยู่กับความเร็วของการดูดซับของไฮโดรเจน และความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เกิดขึ้น

การเกิดรีดักชันสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แบบการลดลงของแกนออกไซด์ (Shrinking core) ซึ่งอัตราเร็วของการเกิดรีดักชันจะเร็วในตอนต้น เนื่องจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ดี ทำให้การรีดักชันที่ผิวหน้าเกิดได้อย่างรวดเร็ว แต่การเกิดรีดักชันจะลดลงเรื่อยๆ เนื่องจากข้อจำกัดของการแพร่เข้าไปภายในของอนุภาค ดังนั้นการรีดักชันสำหรับออกไซด์ที่อยู่ลึกในอนุภาคจะเกิดได้ยาก ขณะที่การรีดักชันแบบการเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) การเกิดรีดักชันในตอนต้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ยาก แต่เมื่อมีโลหะเกิดขึ้นแล้ว โลหะที่เกิดขึ้นจะเป็นตำแหน่งกัมมันต์สำหรับให้ไฮโดรเจนมาดูดซับได้ง่าย จากนั้นไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์เหล่านี้จะเคลื่อนไปรีดิวซ์ออกไซด์ที่อยู่ใกล้เคียง ความเร็วในการเกิดรีดักชันจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งผิวหน้าทั้งหมดถูกรีดิวซ์และลักษณะของอนุภาคจะกลายเป็นแบบการลดลงของแกนออกไซด์ แล้วการรีดิวซ์จะช้าลงเนื่องจากปัจจัยด้านการแพร่ของไฮโดรเจน

ส่วนประกอบของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมแสดงดังภาพที่ 2.16 โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษาเช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน เป็นต้น โดยแก๊สเหล่านี้จะเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อยเช่น ฮีเลียม อาร์กอน หรือไนโตรเจน การไหลของแก๊สจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีเตาให้ความร้อนซึ่งต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิ การเพิ่มของอุณหภูมิส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงด้วยอัตราประมาณ 0.1 ถึง 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ตัวตรวจจับแก๊สอาจเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal



conductivity detector, TCD) หรืออาจเป็นเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีหรือเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนหรือออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือแก๊สที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิหรือเวลา



ภาพที่ 2.16 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม<sup>[2]</sup>

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

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของโมเลกุลของสารได้ทั้งในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส โดยศึกษาแทรนซิชันของการสั่นหรือการหมุนของฟังก์ชันของโมเลกุลในสารนั้นๆ ด้วยการยิงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าไปที่โมเลกุลของสารแล้วเกิดการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดของโมเลกุลที่ทำให้เกิดการแทรนซิชันของการสั่นของโมเลกุลและมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล ซึ่งปกติแล้วโมเลกุลโดยทั่วไปจะมีการสั่นของอะตอมภายในโมเลกุลอยู่ตลอดเวลา เมื่อความถี่ของการสั่นมีค่าเท่ากับความถี่ของอินฟราเรดที่ฉายมายังโมเลกุล โมเลกุลก็จะดูดกลืนรังสีและถูกกระตุ้นให้เกิดการสั่นหรือการหมุน การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อรังสีหรือแสงที่มีค่าพลังงานที่พอดีที่จะทำให้เกิดการแทรนซิชันได้ และจะต้องเกิดการควบคู่ (Coupling) ที่พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าที่เกิดจากรังสีที่ให้กับโมเลกุลที่จะดูดกลืน ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการสั่นและจะทำให้โมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป การสั่นของอะตอมที่ยึดกันด้วยพันธะเคมีจะเกิดการสั่น 2 ลักษณะคือ

1) การสั่นแบบยืด (Stretching vibrations) เป็นการสั่นที่เกิดจากความยาวของพันธะระหว่างอะตอมเปลี่ยนแปลง อาจยืดยาวขึ้นหรือหดสั้นลง มี 2 แบบ คือ

การสั่นแบบยี่ดมีสมมาตร (Symmetric vibrations) และการสั่นแบบยี่ดไม่มีสมมาตร (Asymmetric vibrations)

2) การสั่นแบบงอ (Bending vibrations) หรือการสั่นแบบบิดภาพ (Deformations) เป็นการสั่นที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงมุมระหว่างพันธะ รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าอินฟราเรดเป็นคลื่นที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.78-1000 มิลลิเมตร อยู่ระหว่างช่วงคลื่นวิสิเบิลและช่วงคลื่นไมโครเวฟ แบ่งเป็น 3 ช่วง ประกอบด้วย

1) Near-IR, NIR มีช่วงความยาวคลื่น 0.78-2.5 ไมโครเมตร เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล ให้การดูดกลืนแบบ Weak absorption band ใช้ประโยชน์ในการทำปริมาณวิเคราะห์ของหมู่ฟังก์ชันและการศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล

2) Middle-IR, MIR มีช่วงความยาวคลื่น 2.5-50 ไมโครเมตร ช่วงนี้จะขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจะให้พีคดูดกลืน (Peak absorption) และ Finger print ของโครงสร้างโมเลกุล สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยากและเป็นช่วงที่มีการใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์เป็นส่วนใหญ่

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

สำหรับการนำ FT-IR spectroscopy มาใช้งานในการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้น สามารถใช้กับสารที่เป็นได้ทั้งของแข็ง ของเหลว หรือ แก๊ส การวิเคราะห์ตัวอย่างใช้เวลาไม่นานและไม่ต้องเปลี่ยนสารเคมี จึงนิยมนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการวิเคราะห์ เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพ หรือเพื่อการยืนยันสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณา เปรียบเทียบจากอินฟราเรด สเปกตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับตัวอย่างที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน พีคต่อพีค ถ้าตรงกันเหมือนกันย่อมแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน เช่นการวิเคราะห์ชนิดหมึกพิมพ์บนแผ่นกระดาษ สารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร ตัวอย่างโพลีเมอร์ แผ่นพลาสติก เป็นต้น นอกจากนั้นยังสามารถนำมาใช้ในงานวิจัยด้านต่างๆ เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของสาร เช่น งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา ด้านโพลีเมอร์ หรืองานวิจัยด้านสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lima และคณะ(1998)<sup>[3]</sup> ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สำหรับปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Coprecipitation และวิธีดีวีซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 16.7 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สไนโตรเจนก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยา พบว่าที่อัตราส่วนอะตอมทองแดง/สังกะสี/อะลูมินาเท่ากับ 30/35/35 ทำให้ความว่องไวมากที่สุด โดยมีความว่องไวเท่ากับ  $3.3 \times 10^{-6}$  โมลต่อกรัม วินาที และพบว่าสังกะสีเป็นตัวที่ทำให้ทองแดงมีการกระจายตัวดีขึ้น และสร้างความเสถียรให้แก่ Cu<sup>+</sup> ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนอะลูมิเนียมทำหน้าที่ป้องกันการหลอมรวมตัวของทองแดง

Utaka และคณะ (2000)<sup>[4]</sup> ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO สำหรับปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ที่มีการเติมแก๊สออกซิเจนในสายป้อน โดยกำหนดให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO เท่ากับ 6:4 พบว่าในสถานะที่มีแก๊สออกซิเจน 2 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 30 wt.% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เนื่องจากทั้งปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์และออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) จะเกิดร่วมกัน นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมแก๊สออกซิเจนมีผลทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในระบบมีค่าลดลง เนื่องจากเกิดการออกซิเดชันของไฮโดรเจน ตามปฏิกิริยา  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Tanaka และคณะ (2003)<sup>[5]</sup> ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดงสำหรับปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ เปรียบเทียบกับ Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าการเติมแมงกานีสทำให้เกิดออกไซด์แบบ Spinel คือ CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> และทำให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 88 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส หรือคิดเป็นอัตราการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 580 ไมโครมิลลิตรต่อพื้นที่ต่อตารางเมตร ขณะที่อัตราการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีเพียง 10 ไมโครมิลลิตรต่อพื้นที่ต่อตารางเมตร ทั้งนี้เนื่องจาก MnO สามารถทำหน้าที่เป็นตำแหน่งการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์หรือออกซิเจน และช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์หรือปฏิกิริยาการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยอัตราส่วนของทองแดงต่อแมงกานีสที่ทำให้ความว่องไวมากที่สุดเท่ากับ 1/2<sup>[6]</sup> นอกจากนี้ เมื่อทำการทดสอบความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ในสถานะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณมาก พบว่าการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์บนตำแหน่งทองแดงแข่งขันกับน้ำ ทำให้การเกิดหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ

คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีจำนวนจำกัดและกลไกการรีดักชัน-ออกซิเดชันของตำแหน่งทองแดงดำเนินไปได้ยาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ยังคงให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูง และกล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์<sup>[6]</sup>

Tanaka และคณะ (2005)<sup>[7]</sup> ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่มีต่อความว่องไวสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์ ที่สัดส่วนอะตอมทองแดงต่อแมงกานีสเท่ากับ 1/2 โดยเปรียบเทียบวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Coprecipitation method (COP) Organic acid complex method (CIT) Urea homogeneous coprecipitation method (URE) และ Pechini method (PEC) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ CIT URE และ PEC ให้ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ COP สามารถเรียงลำดับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตามวิธีการเตรียมได้ดังนี้ CIT (83 เปอร์เซ็นต์) > URE (80 เปอร์เซ็นต์) > PEC (78 เปอร์เซ็นต์) > COP (12 เปอร์เซ็นต์) ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมด้วยวิธี CIT URE และ PEC ทำให้ Spinel precursor มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้ CuO มีการกระจายตัวดีและขนาดอนุภาคเล็ก จึงสามารถเกิดรีดักชันเป็นเฟสที่ว่องไวต่อปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์ได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์เพิ่มขึ้น

Shishido และคณะ (2006)<sup>[8]</sup> ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์ ที่เตรียมด้วยวิธี Homogeneous precipitation โดยใช้ Urea hydrolysis พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/MgO/ZnO ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 45/2/53 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งคิดเป็น 93.4 เปอร์เซ็นต์ โดยแมงกานีสช่วย  $\text{Cu}^+$  มีปริมาณมากขึ้น อีกทั้งพบว่าหลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมงในสภาวะที่มีอากาศ ทั้ง CuO และ ZnO อยู่ในรูปผลึก โดยปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์จะเกิดผ่านกลไกรีดักชัน-ออกซิเดชันระหว่าง  $\text{Cu}^0$  และ  $\text{Cu}^+$  โดยตำแหน่ง  $\text{Cu}^+$  เป็นตำแหน่งที่เกิดการดูดซับทางเคมีและการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจำนวนตำแหน่ง  $\text{Cu}^+$  จะขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคโลหะทองแดง และการเติม ZnO ช่วยให้อนุภาคทองแดงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง ตำแหน่ง  $\text{Cu}^+$  จึงเพิ่มขึ้น และโอกาสที่อนุภาคทองแดงจะเกิดการหลอมรวมตัวจึงลดลง สำหรับ  $\text{Cu}^0$  ที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาคทองแดงกับ ZnO ช่วยให้ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์เพิ่มขึ้น

Yong และคณะ (2008)<sup>[9]</sup> ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO MnO ZnO}$  และ  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Spinel lattice) สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอล (Methanol

decomposition) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Wet impregnation และกำหนดให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของทองแดง/สังกะสี/แมงกานีสเท่ากับ 2.5/2.7/8.5 พบว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  มีความว่องไวสำหรับการเปลี่ยนเมทานอลสูงที่สุดเท่ากับ 43 เปอร์เซ็นต์ โดยลำดับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของ Methoxy species และ Formate species บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหรือโลหะผสมคือ  $\text{Cu} > \text{MnO} > \text{ZnO}$  เนื่องจากทองแดงมีความสามารถในการคายไฮโดรเจนอะตอมที่ดีและมีความต่อเนื่องมากกว่าโลหะออกไซด์ ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) ของเมทานอลไปเป็นฟอเมตได้มากขึ้น อีกทั้งทองแดงสามารถดูดซับออกซิเจนจากเมทานอลได้โดยตรงจากสายป้อน ทำให้สามารถใช้ออกซิเจนสำหรับการออกซิเดชันบางส่วนของฟอร์มัลดีไฮด์เพื่อผลิตฟอเมตได้รวดเร็ว และความแข็งแรงของพันธะ C-H ของหมู่เมทอกซี (Methoxy group) ซึ่งสัมพันธ์กับความว่องไวในการเปลี่ยนเมทอกซีเป็นฟอเมต นอกจากนี้ยังพบว่าตำแหน่งของแมงกานีสเป็นตำแหน่งที่มีความว่องไวในการผลิตอะตอมไฮโดรเจน ส่วนทองแดงจะทำหน้าที่เป็นแหล่งรวบรวมไฮโดรเจนจากตำแหน่งของแมงกานีส ดังนั้นความว่องไวต่อปฏิกิริยาดังกล่าวจึงขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาระหว่างทองแดงและแมงกานีส

Guo และคณะ (2009)<sup>[10]</sup> ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2$  สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยา  $\text{CO}_2$  hydrogenation โดยทำการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมแบบ Urea nitrate combustion Conventional oxalate และ Carbonate co-precipitation พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธี Urea nitrate combustion โดยใช้ยูเรียในปริมาณมากกว่าปริมาณสารสัมพันธ์ 50 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงที่สุด โดยให้การเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 17 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวทำให้ผลึกของ  $\text{CuO}$  มีขนาดเล็กลง พื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจึงเพิ่มขึ้น และสามารถเกิดเมทานอลในปริมาณมากที่อุณหภูมิต่ำกว่าในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2$  ซึ่งเตรียมจากวิธี Conventional oxalate และ Carbonate co-precipitation เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย Urea nitrate combustion นั้นมีการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่ำในระยะเวลาที่สั้น ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างทองแดง  $\text{ZnO}$  และ  $\text{ZrO}_2$  ที่ดี ดังนั้นจึงสรุปว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Urea nitrate combustion เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของ  $\text{CuO}$   $\text{ZnO}$  และ  $\text{ZrO}_2$

Boumazza และคณะ (2010)<sup>[11]</sup> ศึกษาความว่องไวของออกไซด์เชิงประกอบระหว่างทองแดงกับอะลูมิเนียม สังกะสี แมงกานีส โคบอลต์ โครเมียม หรือเหล็ก สำหรับปฏิกิริยารวเตออร์แกนิคส์ โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และกำหนดให้ปริมาณทองแดงเป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  (B คือ อะลูมิเนียม

สังกะสี แมงกานีส โคบอลต์ โครเมียม หรือเหล็ก) พบว่าสารตัวอย่างทุกชนิดสามารถเกิด Spinel กับทองแดงได้เป็นอย่างดี และความสามารถในการรีดักชันของทองแดงและค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้นอยู่กับสารที่เป็นองค์ประกอบภายในออกไซด์เชิงประกอบนั้น โดยสามารถเรียงลำดับการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังนี้ Cu-Zn-Al (45 เปอร์เซ็นต์) > Cu-Al (40 เปอร์เซ็นต์) > Cu-Mn (34 เปอร์เซ็นต์), Cu-Cr (33 เปอร์เซ็นต์) > Cu-Fe (28 เปอร์เซ็นต์) >> Zn-Al (15 เปอร์เซ็นต์) > Cu-Co (8 เปอร์เซ็นต์) และจากการเปรียบเทียบผล  $H_2$ -TPR ของ Cu-Zn-Al, Cu-Al, Zn-Al และ CuO พบว่าการเติมสังกะสี ใน Cu-Al ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้อนุภาคทองแดงมีขนาดเล็กลง อนุภาคทองแดงจึงเกิดการรีดักชันง่ายขึ้น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (< 250 องศาเซลเซียส)

Zou และคณะ (2011)<sup>[12]</sup> ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> ที่มีการเติม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MnO<sub>2</sub> และ ZnO ซึ่งเตรียมด้วยวิธี Co-precipitation พบว่าการเติม ZnO บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> ในอัตราส่วนโดยโมลทองแดง/สังกะสี/ซีเรียเท่ากับ 1/1/9 (Cu<sub>1</sub>Zn<sub>1</sub>Ce<sub>9</sub>O<sub>8</sub>) การเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์คิดเป็น 76.4 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu<sub>1</sub>Ce<sub>9</sub>O<sub>8</sub> ที่ให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 44.3 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา Cu<sub>1</sub>Zn<sub>1</sub>Ce<sub>9</sub>O<sub>8</sub> และ Cu<sub>1</sub>Ce<sub>9</sub>O<sub>8</sub> มีค่าใกล้เคียงกันคือ 99.9 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจาก ZnO ช่วยสนับสนุนให้เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดตำแหน่ง Cu<sup>+</sup> จำนวนมากและมีความเสถียร และสนับสนุนให้เกิดโครงข่ายของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่การเติม ZnO ทำให้เกิด Carbonate species ซึ่งเป็นสาเหตุให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนในกรณีที่ทำการเติม MnO<sub>2</sub> ในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> (Cu<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>Ce<sub>9</sub>O<sub>8</sub>) พบว่าที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 93 และ 65 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจาก MnO<sub>2</sub> สนับสนุนให้เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่แข็งแรงบน Cu<sup>+</sup> ขณะที่ออกซิเจนและไฮโดรเจนเกิดการดูดซับแบบอ่อน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงเพื่อคายคาร์บอนมอนอกไซด์และเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน

Kugai และคณะ (2011)<sup>[13]</sup> ศึกษาผลของแก๊สออกซิเจนในสายป้อนสำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1 wt% Pd-5 wt%Cu/CeO<sub>2</sub> และ 1 wt%Pt-5 wt%Cu/CeO<sub>2</sub> พบว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่มีแก๊สออกซิเจน 20 นิวตัน มิลลิลิตรต่ออนาทีในสายป้อนสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ Pd-Cu (78 เปอร์เซ็นต์) > Pt (71 เปอร์เซ็นต์) > Pt-Cu (70 เปอร์เซ็นต์) > Cu

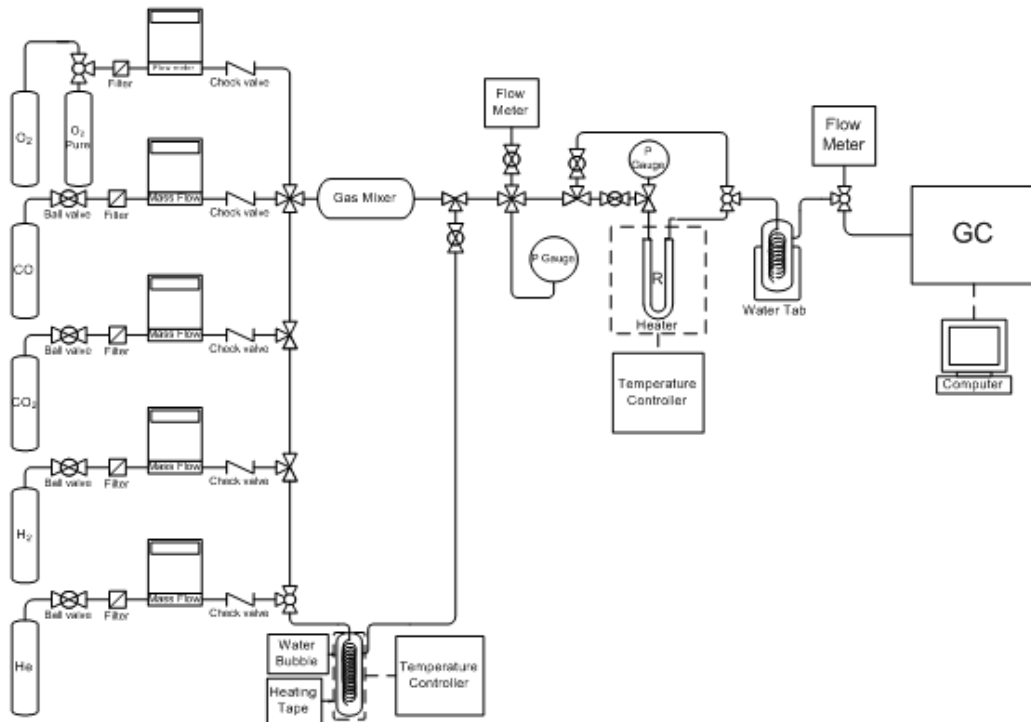
(60 เปอร์เซ็นต์) > Pd (17 เปอร์เซ็นต์) และลำดับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา  
วอเตอร์แก๊สชิฟต์ในกรณีที่มีแก๊สออกซิเจนคือ Pd-Cu (60 เปอร์เซ็นต์) > Cu และ Pt (40  
เปอร์เซ็นต์) > Pt-Cu (35 เปอร์เซ็นต์) > Pd (11 เปอร์เซ็นต์) เนื่องจากแก๊สออกซิเจนจะออกซิไดซ์  
คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับทางเคมีบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดตำแหน่งว่างสำหรับการ  
ดูดซับน้ำและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ นอกจากนี้ยังพบว่าทองแดงที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่ง  
ปฏิกิริยา Pd-Cu/CeO<sub>2</sub> ช่วยให้การคายคาร์บอนไดออกไซด์เกิดได้ง่ายมากขึ้น และทำให้ปริมาณ  
คาร์บอนที่ผิวของ CeO<sub>2</sub> ลดลง

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องควบคุมการไหล (AALBORG รุ่น GFC17)
2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Shinha)
3. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (GC รุ่น Agilent Technologies 6890N)
4. เครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วรูปตัวยู ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร
5. ตู้อบ
6. เต้าเผา
7. ชามกระเบื้อง
8. แท่งแก้วคน
9. ซ้อนดักสาร
10. ท่อและวาล์ว ประกอบเป็นชุดทดสอบให้แก๊สไหลผ่านดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แผนภาพแสดงเส้นทางกรไหลของแก๊ส (ชุดทดสอบ)



### 3.2 สารเคมีและแก๊ส

#### 3.2.1 แก๊ส

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

#### 3.2.2 สารเคมี

1. คอปเปอร์ (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; MW = 241.60) จากบริษัท Merck
2. แมงกานีส (II) ไนเตรทเตตระไฮเดรต ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; MW = 251.01) จากบริษัท Panreac
3. ซิงค์ไนเตรทเตตระไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; MW = 261.44) จากบริษัท Merck
4. ยูเรีย ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; MW = 60.06) จากบริษัท Ajax Finechem

### 3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis)

1. นำคอปเปอร์ (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต แมงกานีส (II) ไนเตรทเตตระไฮเดรต ซิงค์ไนเตรทเตตระไฮเดรต และยูเรียมาผสมให้เข้ากันในอัตราส่วนโดยโมลที่กำหนด แล้วทำการเติมน้ำกลั่นในปริมาณน้อย จะได้สารที่มีความหนืด
2. นำสารที่ได้ไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง จะได้สารที่มีลักษณะเป็นเจลหนืด

3. นำเจลดั่งกล่าวไปเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 450 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 15 นาที จากนั้นจึงทำการเผาต่อที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้ภาวะที่มีอากาศ
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาบดให้ละเอียด แล้วเก็บในตู้ดูดความชื้นเพื่อรอการทดสอบต่อไป

### 3.4 วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์รูปถ้วยที่ทำมาจากควอทซ์ ปริมาณ 0.1 กรัม แล้วต่อเข้ากับท่อ ให้แก๊สไหลผ่าน โดยมีควอทซ์วูล์ (Quartz wool) กั้นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกจากเครื่องปฏิกรณ์
2. เปิดแก๊สสังเคราะห์เข้าสู่ระบบ โดยวัดองค์ประกอบของแก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี และควบคุมอัตราการไหลของแก๊สทั้งหมดเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที
3. ตั้งค่าอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ตามช่วงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (210-390 องศาเซลเซียส) แล้วทำการวัดองค์ประกอบของแก๊สขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

### 3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscopy, XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS Diffraktometer รุ่น D8 เพื่อศึกษาองค์ประกอบและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนโดยใช้การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption/desorption measurement, BET) ยี่ห้อ Micrometrics รุ่น ASAP 2020 Surface area and porosity analyzer เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ยี่ห้อ TECNAI T20 รุ่น FEI เพื่อศึกษาขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4. เครื่องมือวิเคราะห์การเกิดรีดักชัน (Temperature programmed reduction, TPR) ยี่ห้อ Micrometrics รุ่น Autochem II Chemisorption Analyzer เพื่อศึกษาคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. เครื่องมือวิเคราะห์ฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

1. อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสี ได้แก่ 1:0.0 1:0.3 1:0.5 1:1.0 และ 0:1.0
2. อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี ได้แก่ 0.10 0.15 และ 0.20
3. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต ได้แก่ 2.38 4.17 และ 5.50
4. คุณสมบัติในการเผาไหม้ ได้แก่ 550 และ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะที่มีอากาศเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง
5. คุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาช่วงอุณหภูมิ 210-390 องศาเซลเซียส
6. การรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร่าแก๊สซิฟต์
7. อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้า ได้แก่ 0.002 0.004 และ 0.006 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
8. ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า ได้แก่ 1.5 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร
9. การเติมออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า ที่ระดับความเข้มข้น 1.25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร
10. ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีสทั้งที่ไม่มีกระดิมและมีการเติมสังกะสีเป็นโปรโมเตอร์ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ศึกษาคือ 210-390 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรายงานในรูปของค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion, %) และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$  yield, %) โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสี อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต อุณหภูมิในการเผาไหม้ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา การรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้า ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า การเติมแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยรายละเอียดและสัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สัญลักษณ์ที่ใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

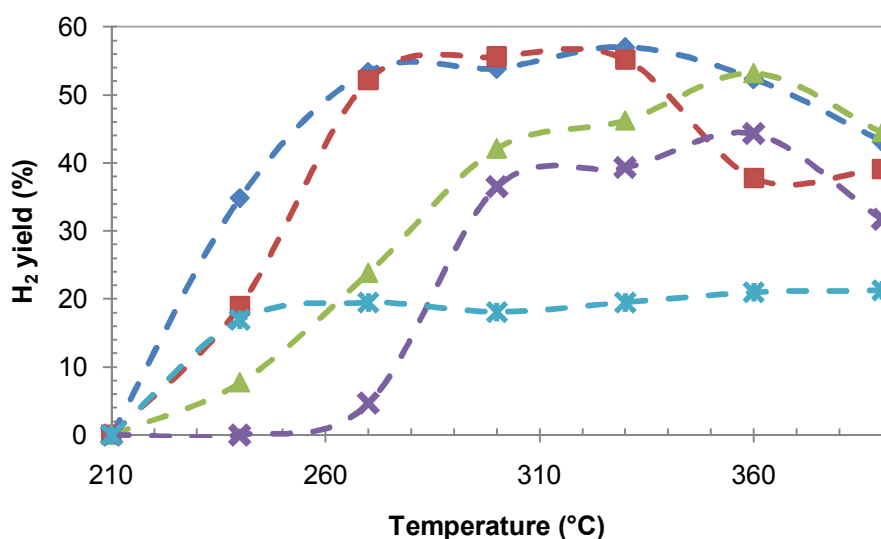
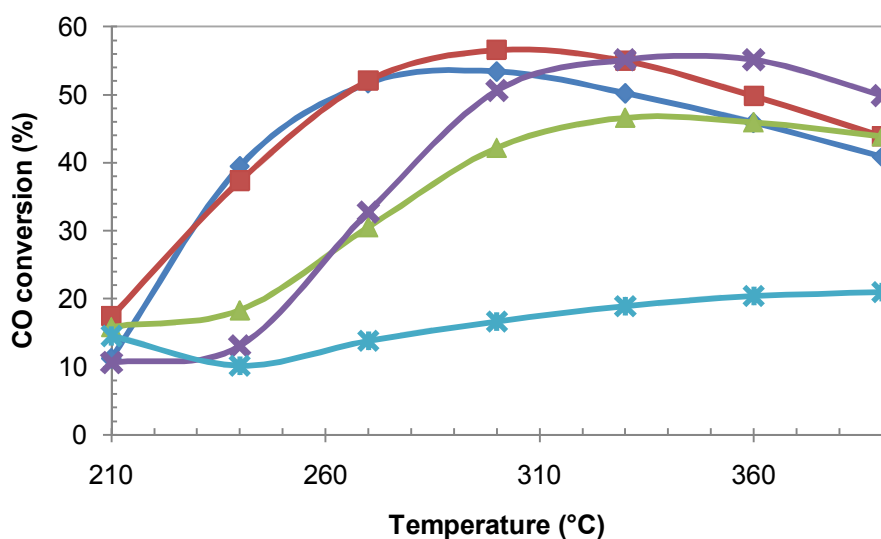
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ระหว่างแมงกานีสกับ สังกะสี	อัตราส่วนโดยโมลของทองแดง ต่อผลรวมขององค์ประกอบ ทั้งหมด (Cu/(Cu+Mn+Zn))	อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างยูเรียต่อ ไนเตรต
$Cu_{0.15}MnZn_{0.3}$	1:0.3	0.15	2.38
$Cu_{0.15}MnZn_{0.5}$	1:0.5	0.15	2.38
$Cu_{0.15}MnZn$	1:1.0	0.15	2.38
$Cu_{0.10}MnZn_{0.5}$	1:0.5	0.10	2.38
$Cu_{0.20}MnZn_{0.5}$	1:0.5	0.20	2.38
$Cu_{0.10}Mn$	1:0.0	0.10	2.38
$Cu_{0.15}Mn$	1:0.0	0.15	2.38
$Cu_{0.20}Mn$	1:0.0	0.20	2.38
$Cu_{0.15}Zn$	0:1.0	0.15	2.38

#### 4.1 อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสี

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีต่างๆ กัน ได้แก่ 1:0.0 1:0.3 1:0.5 1:1.0 และ 0:1.0 โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Mn}+\text{Zn})$ ) เท่ากับ 0.15 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.38 อุณหภูมิในการเผาไหม้เท่ากับ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีสและตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีส-สังกะสีให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดนั้นมีค่ามากกว่าในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-สังกะสี ทั้งนี้เนื่องจากแมงกานีสทำหน้าที่เป็นทั้งตัวรองรับและมีบทบาทสำคัญในการเป็นตำแหน่งดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์และการเกิดของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นอีกส่วนหนึ่งที่ช่วยเพิ่มความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์<sup>[14-16]</sup> และในการพิจารณาเปรียบเทียบระบบตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีสและตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีส-สังกะสี พบว่าเมื่อปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีส-สังกะสีให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีส ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1:0.3 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$ ) 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:1.0 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$ ) พบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดประมาณ 53 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 56 ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊ส

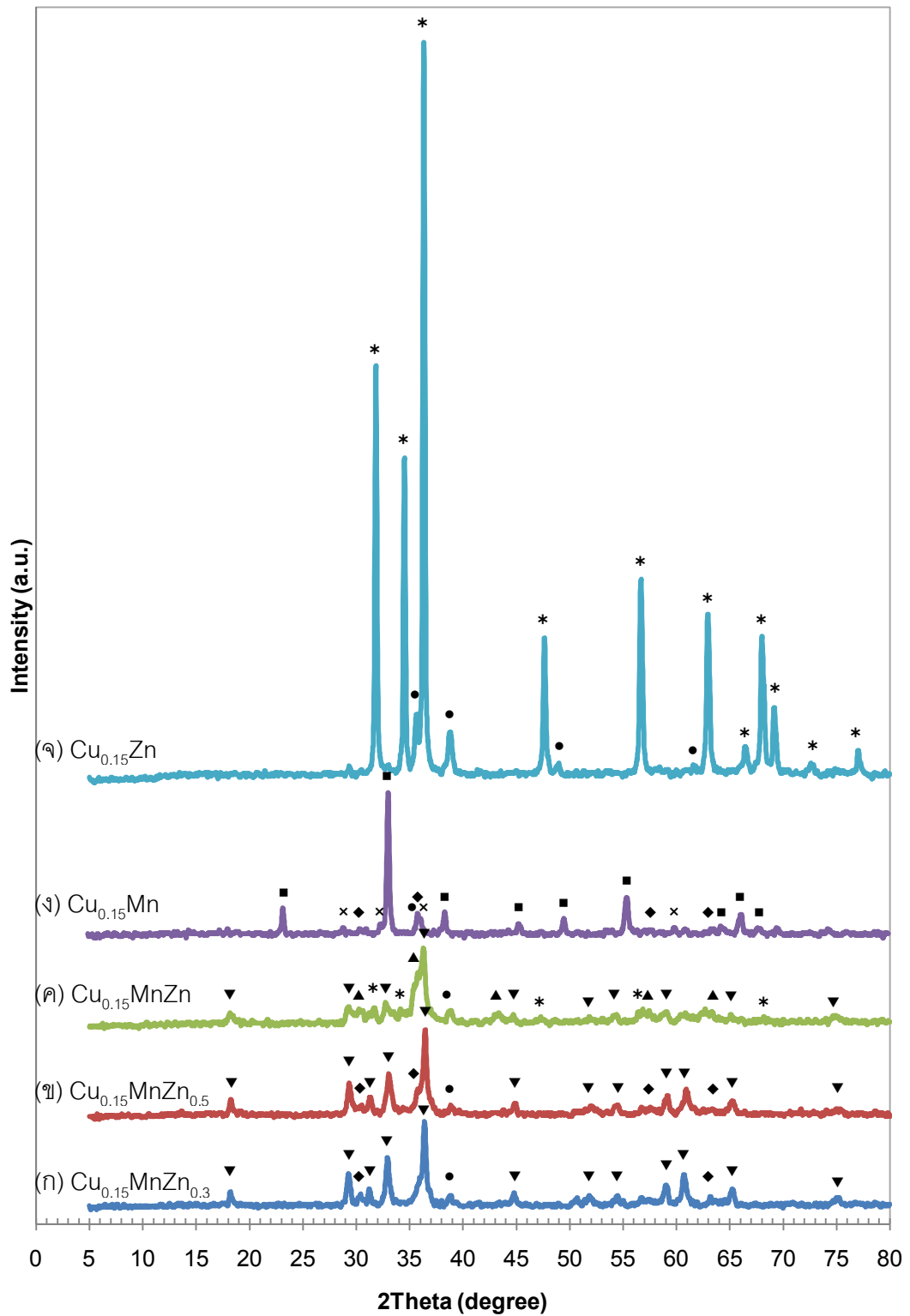


ภาพที่ 4.1 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน ได้แก่  $\blacklozenge$  1:0.3 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$ )  $\blacksquare$  1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ )  $\blacktriangle$  1:1.0 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$ )  $\times$  1:0.0 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$ ) และ  $\ast$  0:1.0 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$ )

คาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดประมาณ 57 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 56 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$  ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดประมาณ 47 ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 53 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$  และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส)

มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดคือ  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  (อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมสังกะสีช่วยให้ทองแดงสามารถกระจายตัวได้ดี ทำให้ทองแดงมีขนาดอนุภาคเล็กลง และสามารถรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้ง่ายขึ้น<sup>[14]</sup> แต่การเติมสังกะสีในปริมาณที่มากเกินไป จะทำให้ปริมาณของแมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้ตำแหน่งในการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแมงกานีสมีจำนวนลดลง<sup>[6,14]</sup> ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลงดังเช่นในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$

การวิเคราะห์ลักษณะเฟสของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีแสดงดังภาพที่ 4.2 และตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสทั้งที่ไม่มีการเติมและมีการเติมสังกะสีจะประกอบด้วยผลึกที่มีโครงร่างแบบ Spinel (ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ  $\text{AB}_2\text{O}_4$  โดยที่ A และ B คือไอออนบวกในตำแหน่งเตตระฮีดรัล (Tetrahedral) และออกตะฮีดรัล (Octahedral) ตามลำดับ<sup>[11]</sup>) แต่ไม่พบโครงร่างผลึกแบบ Spinel ในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  ประกอบด้วยฟีดส่วนใหญ่คือ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  รองลงมาคือ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และฟีดที่มีจำนวนและความเข้มข้นต่ำคือ CuO อาจเนื่องจาก CuO มีการกระจายตัวดี<sup>[15-21]</sup> หรือคอปเปอร์ไอออนเข้าไปรวมอยู่ในโครงร่าง Spinel ของ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ <sup>[14,22,23]</sup> ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีทุกอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสี ประกอบด้วยฟีดส่วนใหญ่คือ Spinel ของ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  รองลงมาคือฟีด Spinel ของ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (ยกเว้นในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$  ที่มีฟีดของ  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ) และฟีดที่เล็กของ CuO แต่ไม่พบฟีดของ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ซึ่งอาจเนื่องจาก  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  มีปริมาณน้อยมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้<sup>[14]</sup> ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$  จะประกอบด้วยฟีด ZnO และ CuO จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่าทั้งทองแดงและสังกะสีเป็นไอออนบวกที่อยู่ในตำแหน่งเตตระฮีดรัลเหมือนกัน ขณะที่แมงกานีสจะเป็นไอออนบวกในตำแหน่งออกตะฮีดรัล ดังนั้นทองแดงและสังกะสีสามารถเกิด Spinel กับแมงกานีสโดยมีสูตรโครงสร้างคือ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ตามลำดับ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีต่างๆ กัน พบว่าปริมาณฟีดของ Spinel ระหว่างทองแดงและแมงกานีสและความเข้มของฟีด (พิจารณาฟีด 2Theta 35.5 องศา) เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีที่ลดลง ขณะที่ความเข้มของฟีด Spinel ระหว่างสังกะสีและแมงกานีสลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$  ซึ่งมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:1.0 ปรากฏฟีดของ  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  ซึ่งเป็นเฟสที่ไม่เป็นไปตาม



ภาพที่ 4.2 รูปแบบเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$  (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  (ค)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$  (ง)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  และ (จ)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$  โดยที่ (◆)  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (▲)  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  (▼)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (●)  $\text{CuO}$  (■)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (×)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ (\*)  $\text{ZnO}$



**ตารางที่ 4.2** คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวจำเพาะ เฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดย น้ำหนักระหว่าง แมงกานีสกับ สังกะสี	พื้นที่ผิวจำเพาะ <sup>ก</sup> (ตารางเมตรต่อ กรัม)	เฟสของผลึก <sup>ข</sup>	ขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง- แมงกานีส <sup>ค</sup> (นาโนเมตร)
Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.3</sub>	1:0.3	21.22	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO	9.01
Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub>	1:0.5	19.70	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO	11.09
Cu <sub>0.15</sub> MnZn	1:1.0	12.45	Cu <sub>1.4</sub> Mn <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub> ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO ZnO	13.52
Cu <sub>0.15</sub> Mn	1:0.0	11.35	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12.90
Cu <sub>0.15</sub> Zn	0:1.0	-	CuO ZnO	-

<sup>ก</sup> พื้นที่ผิวจำเพาะวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายของไนโตรเจน (N<sub>2</sub> adsorption/desorption)

<sup>ข</sup> เฟสของผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี

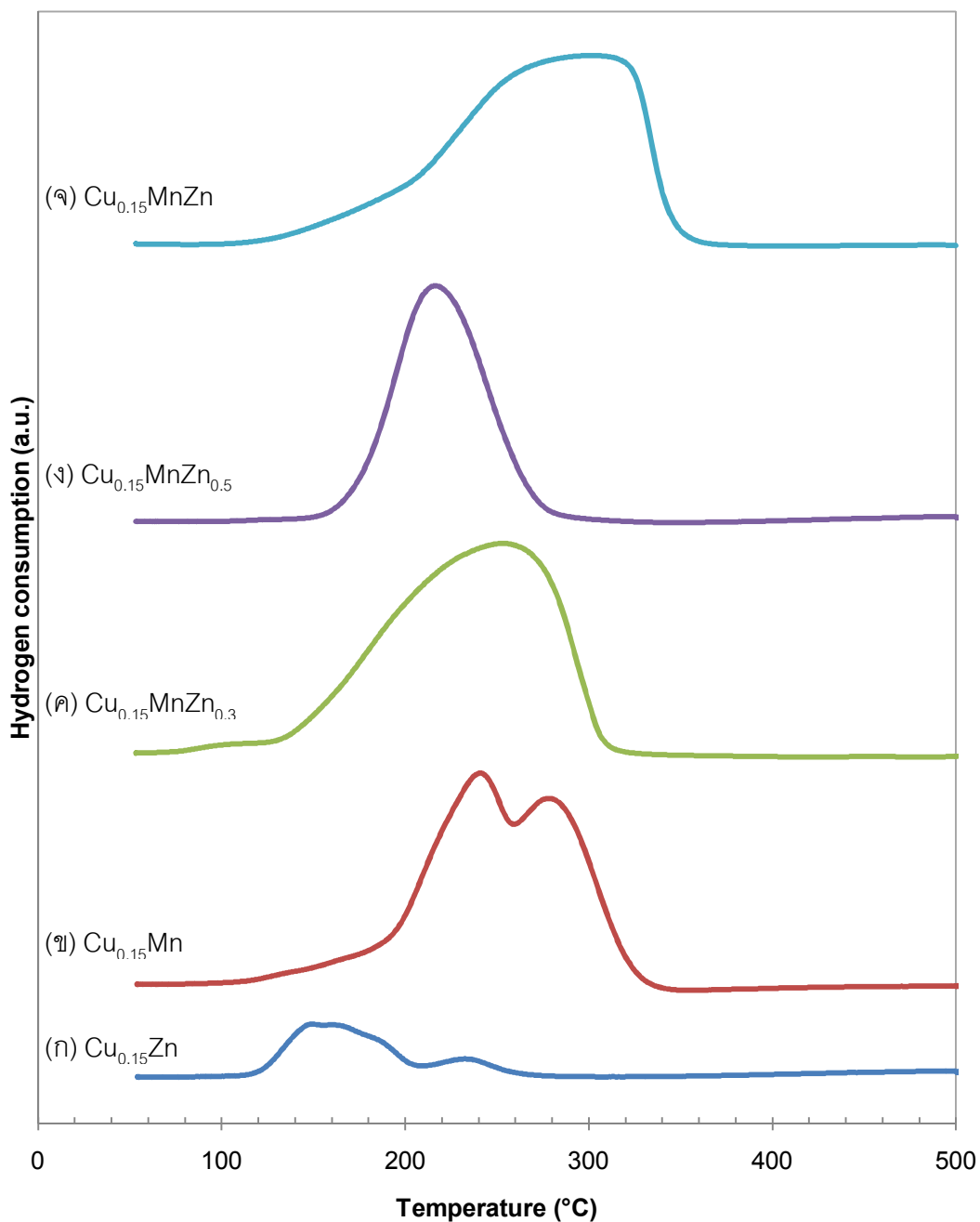
<sup>ค</sup> ขนาดผลึก Spinel ทองแดง-แมงกานีสที่ 2Theta 30.5° โดยคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

ปริมาณสัมพัทธ์ (Nonstoichiometry) ของ CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[7]</sup> และพบพีคของ ZnO อีกทั้งพีคของ CuO มีความเข้มเพิ่มขึ้น แสดงว่าการเติมสังกะสีในปริมาณที่มากเกินไป สังกะสีจะขัดขวางการรวมตัวของคอปเปอร์ไอออนในโครงร่าง Spinel ก่อให้เกิดอันตรกิริยา (Interaction) ที่ผิดปกติระหว่าง CuO และ MnO<sub>x</sub><sup>[14]</sup>

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu<sub>0.15</sub>Mn มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 11.35 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อเติมสังกะสีในอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.3 (Cu<sub>0.15</sub>MnZn<sub>0.3</sub>) จะทำให้พื้นที่ผิว

จำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น 21.22 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อปริมาณสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น คิดเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:1.0 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$ ) พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งเท่ากับ 19.70 และ 12.45 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เนื่องจากการเติมสังกะสีในปริมาณที่มากเกินไปจะส่งผลให้การกระจายตัวของทองแดงลดลง และเกิดการรวมตัวของ  $\text{CuO}$  และทองแดงในโครงร่าง Spinel สัมพันธ์กับขนาดผลึก Spinel ทองแดง-แมงกานีสที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง การรวมตัวกันของทองแดงทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างพื้นที่ผิวจำเพาะกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ พบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$  และ  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะและความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น แสดงว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในภาพที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคที่ฟิออไรด์ใช้แก๊สไฮโดรเจน เพื่อใช้ในการอธิบายความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด จากภาพจะเห็นว่าความสามารถในการรีดักชันของทองแดงขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปรีดักชันของ  $\text{CuO}$  เป็นโลหะทองแดง จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-350 องศาเซลเซียส โดยมีพีครีดักชันเพียงหนึ่งพีคซึ่งมีศูนย์กลางพีคที่อุณหภูมิ 215 องศาเซลเซียส<sup>[11]</sup> ขณะที่รีดักชันของ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส และมักประกอบด้วยพีครีดักชันจำนวน 2 พีค ซึ่งแสดงถึงรีดักชัน 2 ขั้นตอนคือ รีดักชันของ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ไปเป็น  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ที่อุณหภูมิต่ำ และรีดักชันของ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  เป็น  $\text{MnO}$  หรือโลหะแมงกานีส<sup>[33]</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  รีดักชันเริ่มต้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 120 ถึง 340 องศาเซลเซียส ซึ่งประกอบด้วยบ่าของกราฟในช่วงอุณหภูมิ 120-180 องศาเซลเซียส และพีครีดักชันหลักจำนวน 2 พีคในช่วงอุณหภูมิ 180-340 องศาเซลเซียส มีศูนย์กลางพีคที่อุณหภูมิ 240 และ 280 องศาเซลเซียส โดยบ่าของพีคที่อุณหภูมิต่ำแสดงถึงรีดักชันของ  $\text{CuO}$  ที่ไม่ได้รวมอยู่ในโครงร่าง Spinel ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) ซึ่งเป็นผลึกที่มีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี<sup>[14,25]</sup> ส่วนพีคที่อุณหภูมิต่ำแสดงถึงรีดักชันของทองแดงในโครงร่าง Spinel ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) และพีคที่อุณหภูมิสูงแสดงถึงรีดักชันของ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ไปเป็น  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ  $\text{MnO}$  ตามลำดับ<sup>[11]</sup> เนื่องจาก  $\text{CuO}$  สามารถรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ <sup>[6,14,24]</sup>  $\text{Cu}^{2+}$  ในโครงร่าง Spinel จะถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า  $\text{Cu}^{2+}$  ใน  $\text{CuO}$ <sup>[25,26]</sup> และอนุภาค  $\text{CuO}$  ที่มีขนาดเล็กมีแนวโน้มที่จะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่ากรณีของอนุภาค  $\text{CuO}$  ที่มีขนาดใหญ่<sup>[14,25,26]</sup> และแมงกานีสไฮดรอกไซด์ในโครงร่าง Spinel สามารถรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าการรีดิวซ์  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  บริสุทธิ์ เนื่องจากแมงกานีสไฮดรอกไซด์มีการกระจายตัวที่ดี<sup>[27]</sup> และทองแดงช่วยสนับสนุนให้เกิดการรีดิวซ์ของแมงกานีสในโครงร่าง Spinel<sup>[33]</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$



ภาพที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ที่พีอาร์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$  (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  (ค)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$  (ง)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ (จ)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$

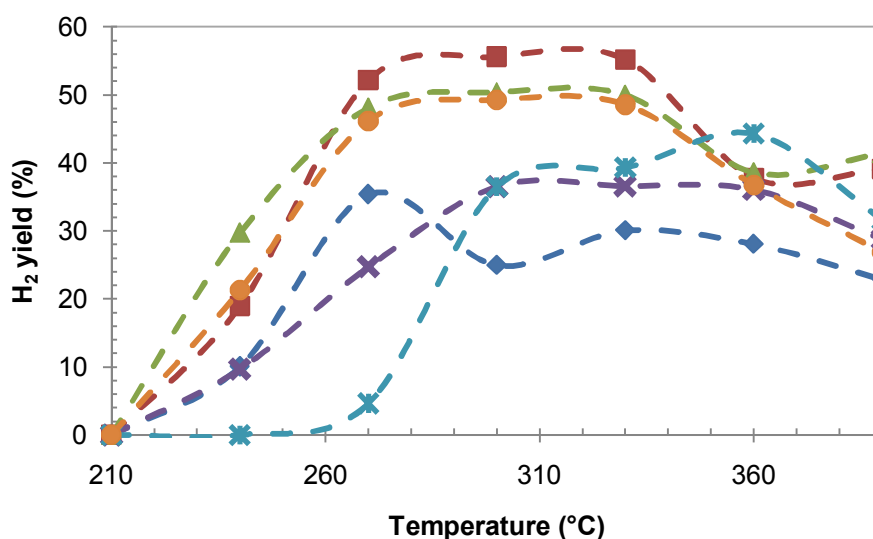
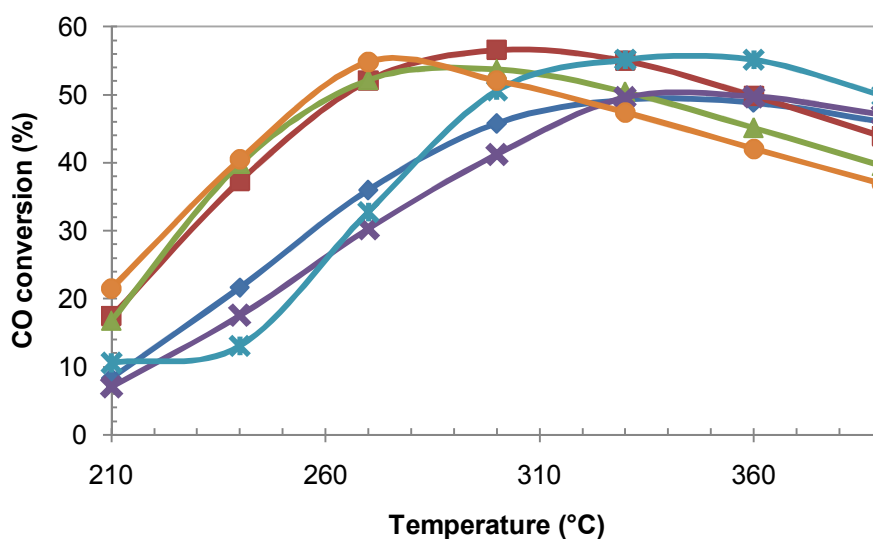
รีดักชันจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 120-260 องศาเซลเซียส ซึ่งประกอบด้วยพีคที่ซ้อนทับกันอย่างน้อย 3 พีค โดยพีคที่อุณหภูมิต่ำ 120-200 องศาเซลเซียส แสดงถึงรีดักชันของทองแดงที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ขณะที่พีคในช่วงอุณหภูมิสูง 200-260 องศา แสดงถึงรีดักชันของทองแดงที่มีขนาดอนุภาคใหญ่และ/หรือมีอันตรกิริยากับตัวรองรับสูง<sup>[34]</sup> นอกจากนี้ยังพบว่ารีดักชันของ  $\text{CuO}$  ในตัวเร่ง

ปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$  สามารถเกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิรีดักชันของทองแดงบริสุทธิ์ (200-350 องศาเซลเซียส) เนื่องจากสังกะสีช่วยให้ทองแดงสามารถรีดิวซ์ได้ง่ายมากขึ้น โดยทำให้อุณหภูมิของทองแดงกระจายตัวบน  $\text{ZnO}$  อุณหภูมิรีดักชันของ  $\text{Cu}^{2+}$  จึงลดลง<sup>[8]</sup> แต่เนื่องจากพื้นที่ได้กราฟรีดักชันมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น แสดงถึงความว่องไวในการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำ<sup>[7]</sup> เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีต่างๆ กัน พบว่ารีดักชันจะแตกต่างกันตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสี โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$  รีดักชันอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 90-310 องศาเซลเซียส ซึ่งประกอบด้วยป่าของกราฟในช่วงอุณหภูมิ 90-130 องศาเซลเซียส และพีคหลักอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 130-310 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ปรากฏพีคที่เหมาะสม โดยศูนย์กลางพีคที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$  รีดักชันในช่วงอุณหภูมิ 110-360 องศาเซลเซียส โดยมีป่าของกราฟอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 110-200 องศาเซลเซียส และพีคหลักที่ครอบคลุมช่วงอุณหภูมิ 200-360 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าการเติมสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส ทำให้พีครีดักชันของ  $\text{CuMn}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  เกิดการซ้อนทับกัน และเมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีเพิ่มขึ้น พีครีดักชันของ  $\text{CuO}$   $\text{CuMn}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  เกิดการซ้อนทับกัน โดย  $\text{CuO}$  จะเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขณะที่  $\text{CuMn}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  จะเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำลง แสดงว่าเฟสต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวที่ดีและสามารถเกิดรีดักชันได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำใกล้เคียงกัน<sup>[29]</sup> แต่เมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีเพิ่มขึ้นเท่ากับ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$ ) พีครีดักชันเคลื่อนไปทางอุณหภูมิสูง แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างทองแดงกับองค์ประกอบอื่นสูง จึงต้องการพลังงานที่สูงขึ้นเพื่อใช้ในรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[12]</sup> ซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีมีผลมาจากอนุภาคทองแดงขนาดเล็กที่กระจายตัวบน  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และปริมาณทองแดงในโครงร่าง  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ที่สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ง่าย<sup>[7]</sup> และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.3}$  และ  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  สามารถรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความว่องไวสูงในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$   $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$  และ  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงที่สุด จากการทดลองนี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีที่ทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งเท่ากับ 1:0.5 เพื่อนำไปใช้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้านอื่นๆ ต่อไป

#### 4.2 อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Mn}+\text{Zn})$ ) ต่างๆ กัน ได้แก่ 0.10 0.15 และ 0.20 โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_x\text{MnZn}_{0.5}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.38 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จากภาพที่ 4.4 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีเท่ากับ 0.10 ( $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$ ) ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 49 ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 35 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 57 และ 56 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และที่อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีเท่ากับ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$ ) ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 53 และ 50 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีมากเกินไป จะส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากทองแดงซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยาโดยตรง การเพิ่มปริมาณของทองแดงจึงส่งผลให้ตำแหน่งว่องไวมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยสนับสนุนการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง  $\text{CuO}$  และองค์ประกอบอื่นในตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามเมื่อ  $\text{CuO}$  มีปริมาณมากเกินไป จะทำให้อนุภาค  $\text{CuO}$  เกิดการรวมกลุ่มกัน สูญเสียตำแหน่งที่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยา และอันตรกิริยากับองค์ประกอบอื่นลดลง<sup>[14,28]</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา

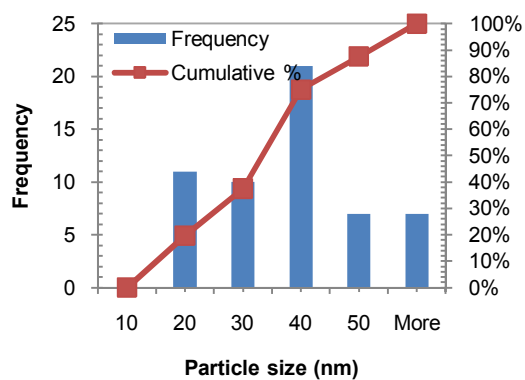
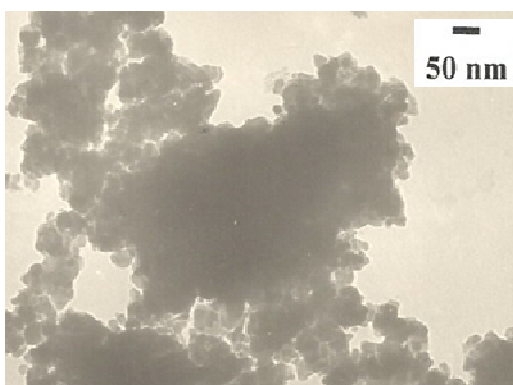
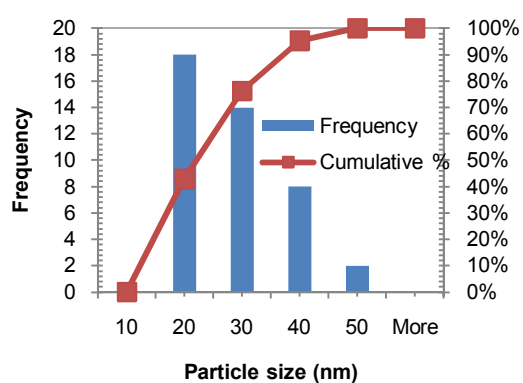
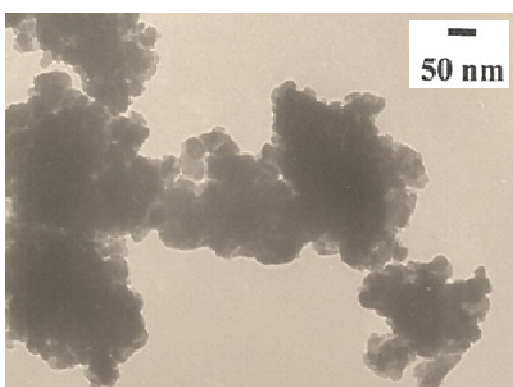
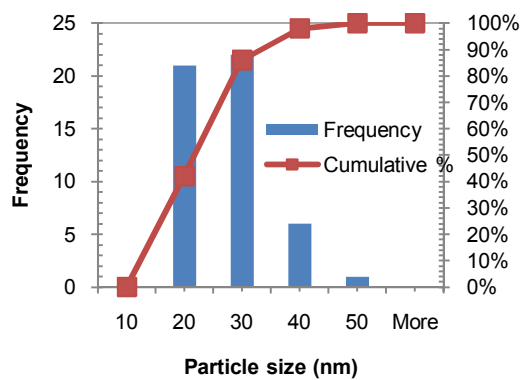
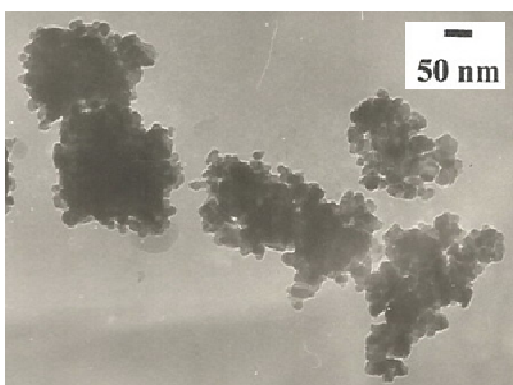


ภาพที่ 4.4 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีต่างๆ กัน ได้แก่  $\blacklozenge$  0.10 ( $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$ )  $\blacksquare$  0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ )  $\blacktriangle$  0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสต่างๆ กัน ได้แก่  $\times$  0.10 ( $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$ )  $\ast$  0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$ )  $\bullet$  0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ )

ทองแดง-แมงกานีส อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสเท่ากับ 0.10 ( $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$ ) ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด

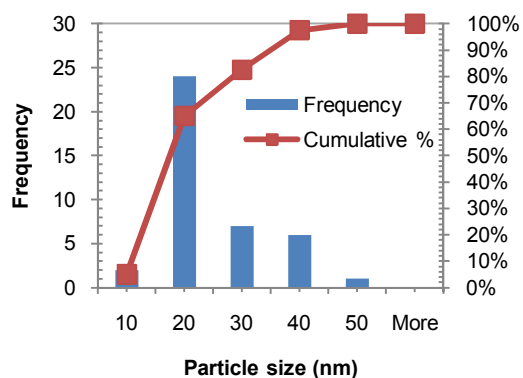
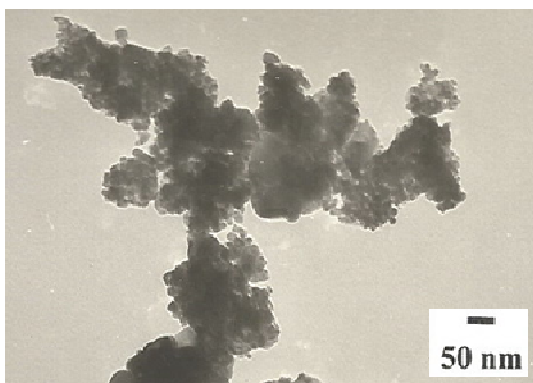
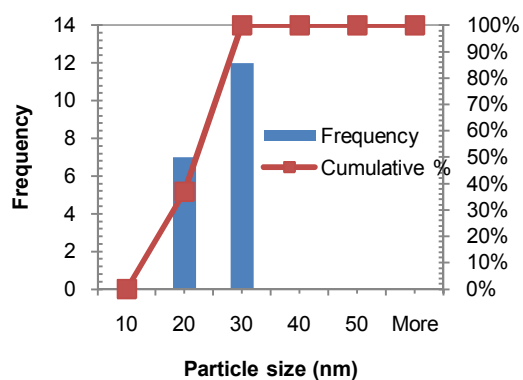
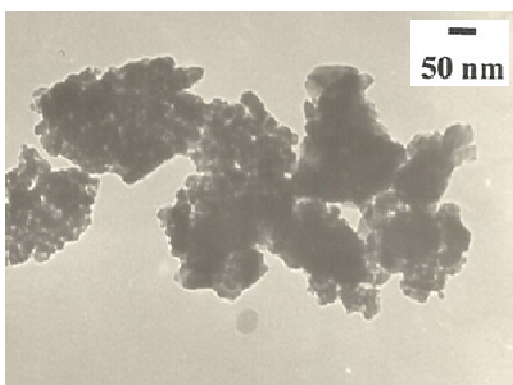
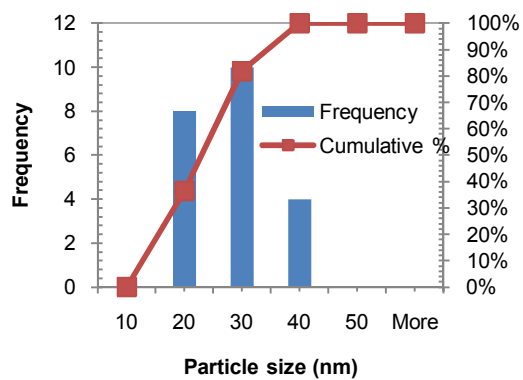
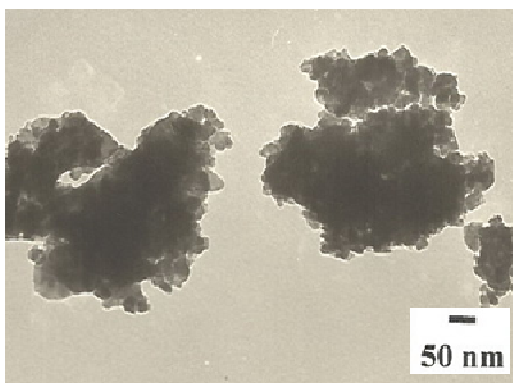
เท่ากับ 50 และ 37 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$ ) ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 55 ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 37 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส และที่อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสเท่ากับ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 55 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 49 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

เมื่อวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือที่อีเอ็มของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี (ภาพที่ 4.5) และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส (ภาพที่ 4.6) ที่กำลังขยาย 60,000 เท่า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของทองแดงแตกต่างกัน ทำให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่างกัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$   $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 33.6 22.8 และ 22.3 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  เท่ากับ 19.6 21.6 และ 24.3 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี ปริมาณของทองแดงที่เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าลดลง ซึ่งตรงข้ามกับผลของปริมาณของทองแดงที่มีต่อขนาดอนุภาคในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส

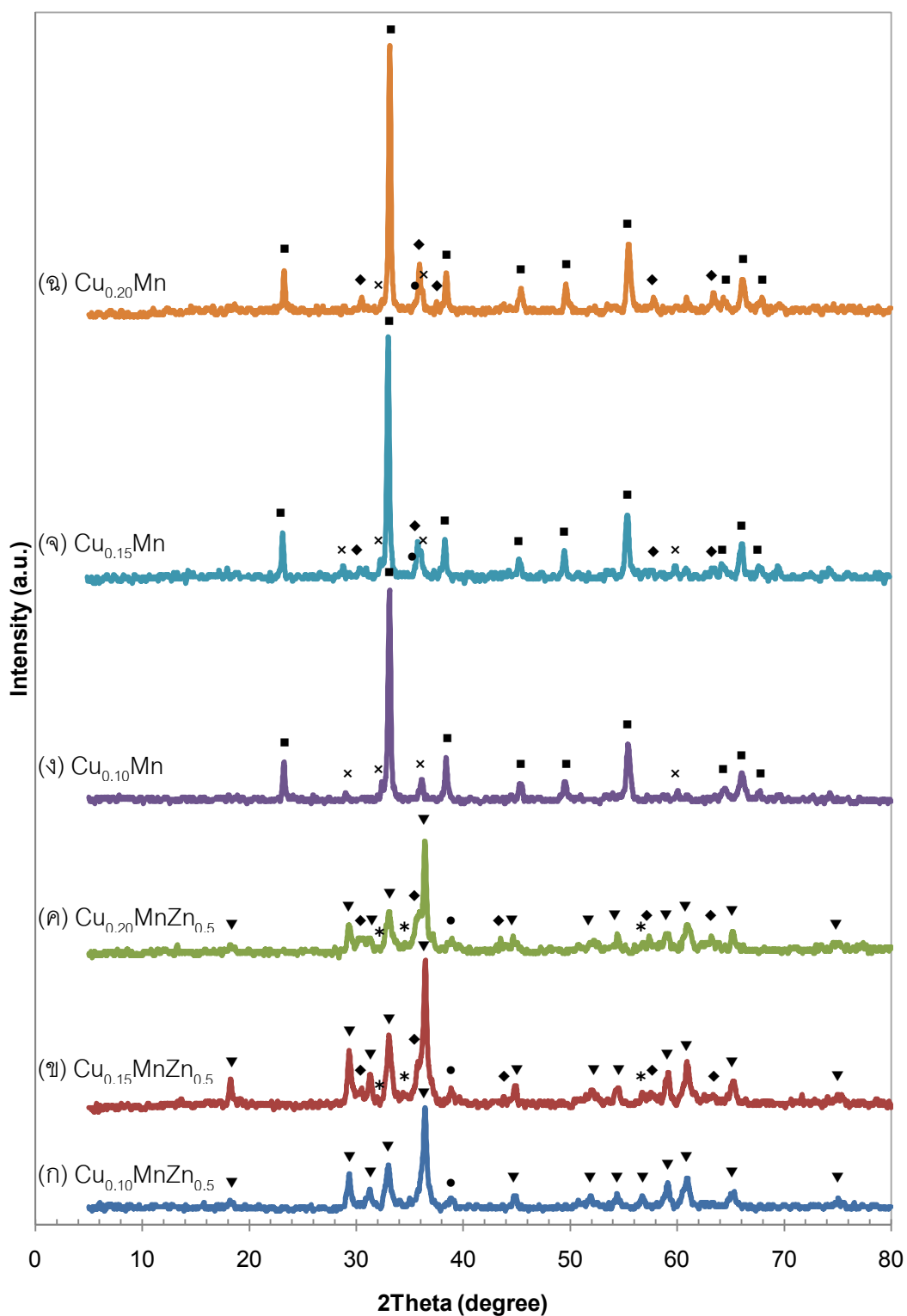
(ก)  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$ (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ (ค)  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$ 

ภาพที่ 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 60,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$  (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ (ค)  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$



(ก)  $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$ (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$ (ค)  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ 

ภาพที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 60,000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$  (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  และ (ค)  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$



ภาพที่ 4.7 รูปแบบเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$  (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  (ค)  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  (ง)  $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$  (จ)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  และ (ฉ)  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  โดยที่ (◆)  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (▼)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (●)  $\text{CuO}$  (■)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (×)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ (\*)  $\text{ZnO}$

**ตารางที่ 4.3** คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวจำเพาะ เฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมด	พื้นที่ผิวจำเพาะ <sup>ก</sup> (ตารางเมตรต่อกรัม)	เฟสของผลึก <sup>ข</sup>	ขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีส <sup>ค</sup> (นาโนเมตร)
Cu <sub>0.10</sub> MnZn <sub>0.5</sub>	0.10	18.96	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO	n/a
Cu <sub>0.15</sub> MnZn <sub>0.5</sub>	0.15	19.70	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO	11.09
Cu <sub>0.20</sub> MnZn <sub>0.5</sub>	0.20	22.37	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO	14.19
Cu <sub>0.10</sub> Mn	0.10	21.59	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	n/a
Cu <sub>0.15</sub> Mn	0.15	11.35	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12.90
Cu <sub>0.20</sub> Mn	0.20	20.29	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.14

<sup>ก</sup> พื้นที่ผิวจำเพาะวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายของไนโตรเจน (N<sub>2</sub> adsorption/desorption)

<sup>ข</sup> เฟสของผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี

<sup>ค</sup> ขนาดผลึก Spinel ทองแดง-แมงกานีสที่ 2Theta 30.5° โดยคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

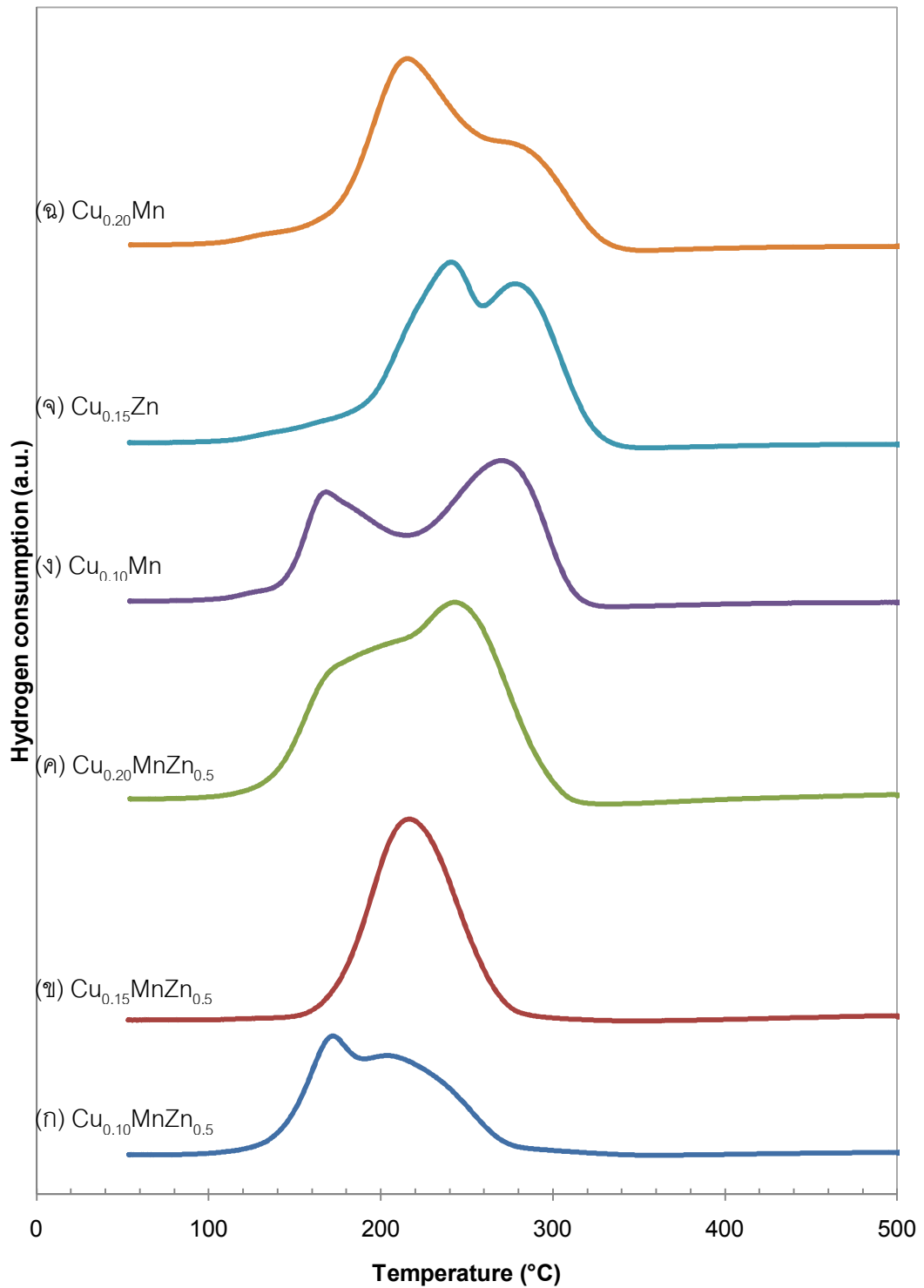
การวิเคราะห์ลักษณะเฟสของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีแสดงดังภาพที่ 4.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีเท่ากับ 0.10 (Cu<sub>0.10</sub>MnZn<sub>0.5</sub>) จะประกอบด้วยพีคของ ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> และ CuO และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีเพิ่มขึ้นเป็น 0.15 (Cu<sub>0.15</sub>MnZn<sub>0.5</sub>) และ 0.20 (Cu<sub>0.20</sub>MnZn<sub>0.5</sub>) จะปรากฏพีคของ CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> และ CuO โดยจำนวนและความเข้มของพีค CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีที่เพิ่มขึ้น

ซึ่งต่างจากพีคของ  $ZnMn_2O_4$  ที่มีความเข้มของพีคลดลง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสเท่ากับ 0.10 ( $Cu_{0.10}Mn$ ) จะประกอบด้วยพีคของ  $Mn_2O_3$  และ  $Mn_3O_4$  แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสเพิ่มขึ้นเป็น 0.15 ( $Cu_{0.15}Mn$ ) และ 0.20 ( $Cu_{0.20}Mn$ ) จะปรากฏพีคของ  $CuMn_2O_4$ ,  $Mn_2O_3$  และ  $Mn_3O_4$  ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน โดยเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและแมงกานีสเพิ่มขึ้น ทำให้จำนวนพีค  $CuMn_2O_4$  เพิ่มขึ้น ส่วนพีค  $Mn_3O_4$  จะมีจำนวนและความเข้มลดลง ขณะที่พีค  $Mn_2O_3$  มีความเข้มมากขึ้น จะเห็นว่าเมื่อทองแดงซึ่งเป็นตำแหน่งว่างไม่มีจำนวนเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสเพิ่มขึ้น เนื่องจากสับบงกันให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างทองแดงและแมงกานีสในรูปโครงร่าง Spinel  $CuMn_2O_4$  มีจำนวนมากขึ้น<sup>[33]</sup> ดังนั้นโอกาสที่  $Cu^{2+}$  ในโครงข่าย Spinel จะรีดิวซ์เป็นตำแหน่งว่างต่อปฏิกิริยา ( $Cu^0$  หรือ  $Cu^+$ ) ที่มีจำนวนและมีการกระจายตัวสูงจึงเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความว่างต่อปฏิกิริยามากขึ้น<sup>[5,6,7,14,27]</sup> สำหรับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส ซึ่งปรากฏเฟสของ  $MnO_x$  ที่แตกต่างกันเนื่องมาจากแมงกานีสมีเลขออกซิเดชันหลายค่า โดยที่เฟส  $Mn_3O_4$  ช่วยให้การถ่ายโอนของอิเล็กตรอนสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ซึ่งจะช่วยให้รีดักชันของแมงกานีสเกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำลง<sup>[39]</sup>

การวิเคราะห์ขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสและพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีหรือปริมาณของทองแดงเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น สัมพันธ์กับการเกิดผลึกและขนาดของผลึก Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น แต่ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส พบว่าการเพิ่มปริมาณของทองแดง ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยากลับลดลง เนื่องจากปริมาณทองแดงที่มากขึ้น ทำให้ทองแดงอยู่ในโครงร่าง Spinel  $CuMn_2O_4$  มากขึ้น ความเป็นผลึกและขนาดของผลึก  $CuMn_2O_4$  มากขึ้น จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง นอกจากนี้ยังมีผลของปริมาณเฟสต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะเช่นเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบระหว่างพื้นที่ผิวจำเพาะกับความว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ พบว่าสำหรับระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีเท่ากับ 0.15 ( $Cu_{0.15}MnZn_{0.5}$ ) มีความว่างต่อปฏิกิริยามากที่สุด แต่มีพื้นที่ผิวจำเพาะในระดับกลาง ส่วนระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดงและ

แมงกานีสเท่ากับ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด และมีพื้นที่ผิวจำเพาะในระดับกลาง แสดงว่าพื้นที่ผิวจำเพาะไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคที่พื้อารโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนแสดงดังภาพที่ 4.8 จะเห็นว่าความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสขึ้นอยู่กับปริมาณทองแดงหรืออัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$  รีดักชันในช่วงอุณหภูมิ 100-270 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยพีคที่อุณหภูมิต่ำ โดยมีศูนย์กลางพีคที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และพีคที่อุณหภูมิสูง ซึ่งมีศูนย์กลางพีคที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ปรากฏพีคหลักเพียงหนึ่งพีคและมีลักษณะที่สมมาตร โดยมีศูนย์กลางพีคที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  รีดักชันในช่วงอุณหภูมิ 110-310 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยพีคที่ซ้อนทับกันอย่างน้อย 3 พีคที่ไม่สามารถระบุขอบเขตระหว่างพีคที่ชัดเจน โดยพีคกว้างที่อยู่ในช่วงอุณหภูมิต่ำ 110-220 องศาเซลเซียส และพีคที่อุณหภูมิสูง 220-310 องศาเซลเซียส ซึ่งมีศูนย์กลางพีคที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  มีอุณหภูมิเริ่มต้นรีดักชันต่ำ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  มีอุณหภูมิเริ่มต้นรีดักชันสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากทองแดงที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$  มีขนาดอนุภาคที่เล็กมากหรือมีความเป็นผลึกต่ำ (จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี ภาพที่ 4.7(ก)) จึงสามารถรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าอนุภาคทองแดงที่มีความเป็นผลึกสูง ทำให้อุณหภูมิมิรีดักชันของเฟสทองแดงต่ำลง<sup>[14,25,26]</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  ซึ่งมีทองแดงในปริมาณมากที่สุด จึงมีตำแหน่งของทองแดงในเฟส  $\text{CuO}$  และในโครงร่าง Spinel อยู่เป็นจำนวนมาก รีดักชันของทองแดงจึงมีโอกาสเกิดขึ้นได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  รีดักชันของ  $\text{CuO}$  เคลื่อนไปทางช่วงอุณหภูมิสูง ขณะที่  $\text{CuMn}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  จะเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำลง(จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี ภาพที่ 4.7(ข)) แต่เมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟรีดักชันหรือปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสัมพันธ์กับจำนวนของตำแหน่งว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$  มีพื้นที่ใต้กราฟรีดักชันน้อยที่สุด จึงเป็นสาเหตุให้ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  สามารถรีดักชันได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงในช่วงอุณหภูมิต่ำ (210-270 องศาเซลเซียส) ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ซึ่งมีอุณหภูมิมิรีดักชันที่สูงกว่า จึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  (270-300 องศาเซลเซียส) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของ

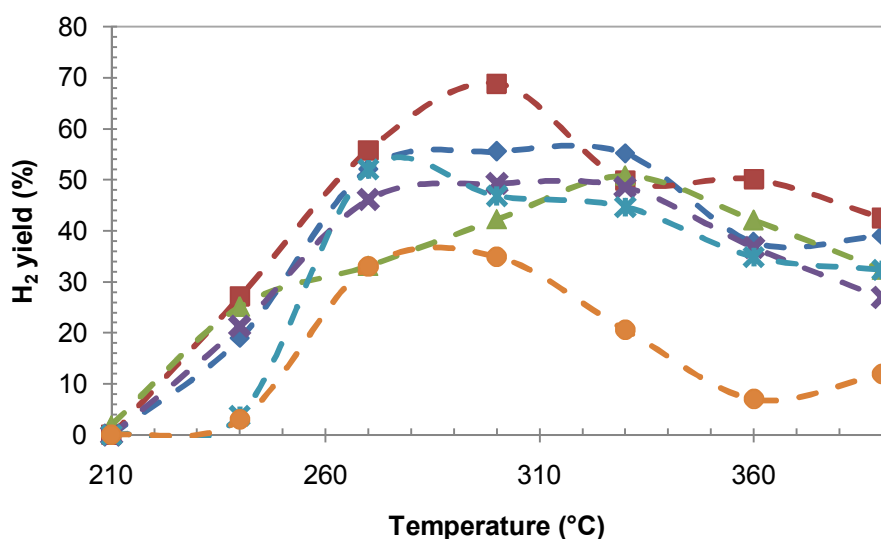
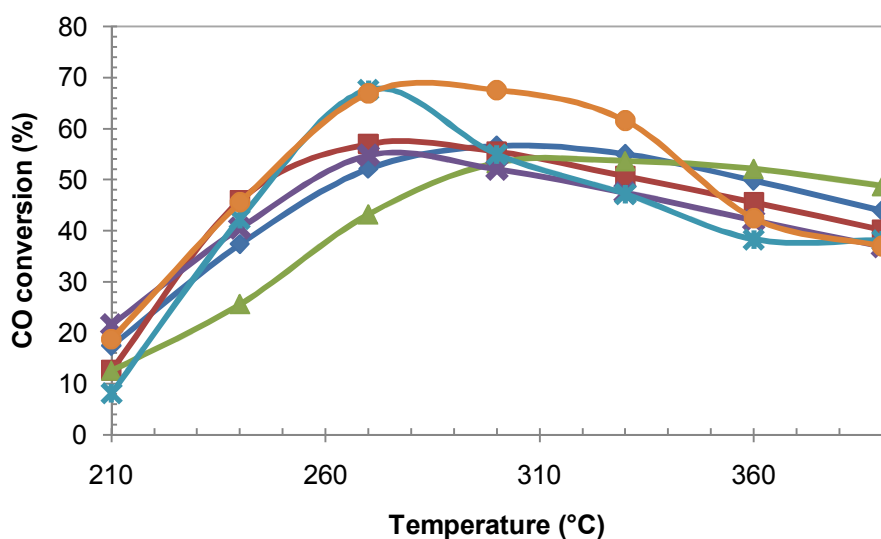


ภาพที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ทีพีอาร์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{Cu}_{0.10}\text{MnZn}_{0.5}$  (ข)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  (ค)  $\text{Cu}_{0.20}\text{MnZn}_{0.5}$  (ง)  $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$  (จ)  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  และ (ฉ)  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$

ทองแดง-แมงกานีสมีผลต่อรีดักชันของเซินเดียวกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}$  รีดักชันในช่วงอุณหภูมิ 110-320 องศาเซลเซียส ซึ่งประกอบด้วยป่าของกราฟ 110-140 องศาเซลเซียส และพีครีดักชันหลักจำนวน 2 พีคในช่วงอุณหภูมิ 150-320 โดยมีศูนย์กลางพีคที่ 170 และ 270 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}$  มีป่าของกราฟกว้าง โดยเริ่มตั้งแต่ 120 ถึง 180 องศาเซลเซียส และพีครีดักชันหลักจำนวน 2 พีค โดยมีศูนย์กลางพีคที่ 240 และ 280 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ประกอบด้วยป่าของกราฟ 100-170 องศาเซลเซียส และพีครีดักชันหลักจำนวน 2 พีคในช่วงอุณหภูมิ 170-340 โดยมีศูนย์กลางพีคที่ 220 และ 280 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จะเห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อุณหภูมิรีดักชันลดลงและปริมาณของไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น<sup>[35]</sup> แสดงถึงความว่องไวและจำนวนของตำแหน่งว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีมากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถรีดักชันได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำและมีการใช้ไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากคือ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ซึ่งสัมพันธ์กับผลการทดสอบความว่องไวที่มีความว่องไวในช่วงอุณหภูมิต่ำ (210-270 องศาเซลเซียส) จากการทดลองนี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่ทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งเท่ากับ 0.15 และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสที่มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง-แมงกานีสที่ทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุดเท่ากับ 0.20 เพื่อนำไปใช้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้านอื่นๆ ต่อไป

#### 4.3 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตต่างๆ กัน ได้แก่ 2.38 4.17 และ 5.5 โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:0 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



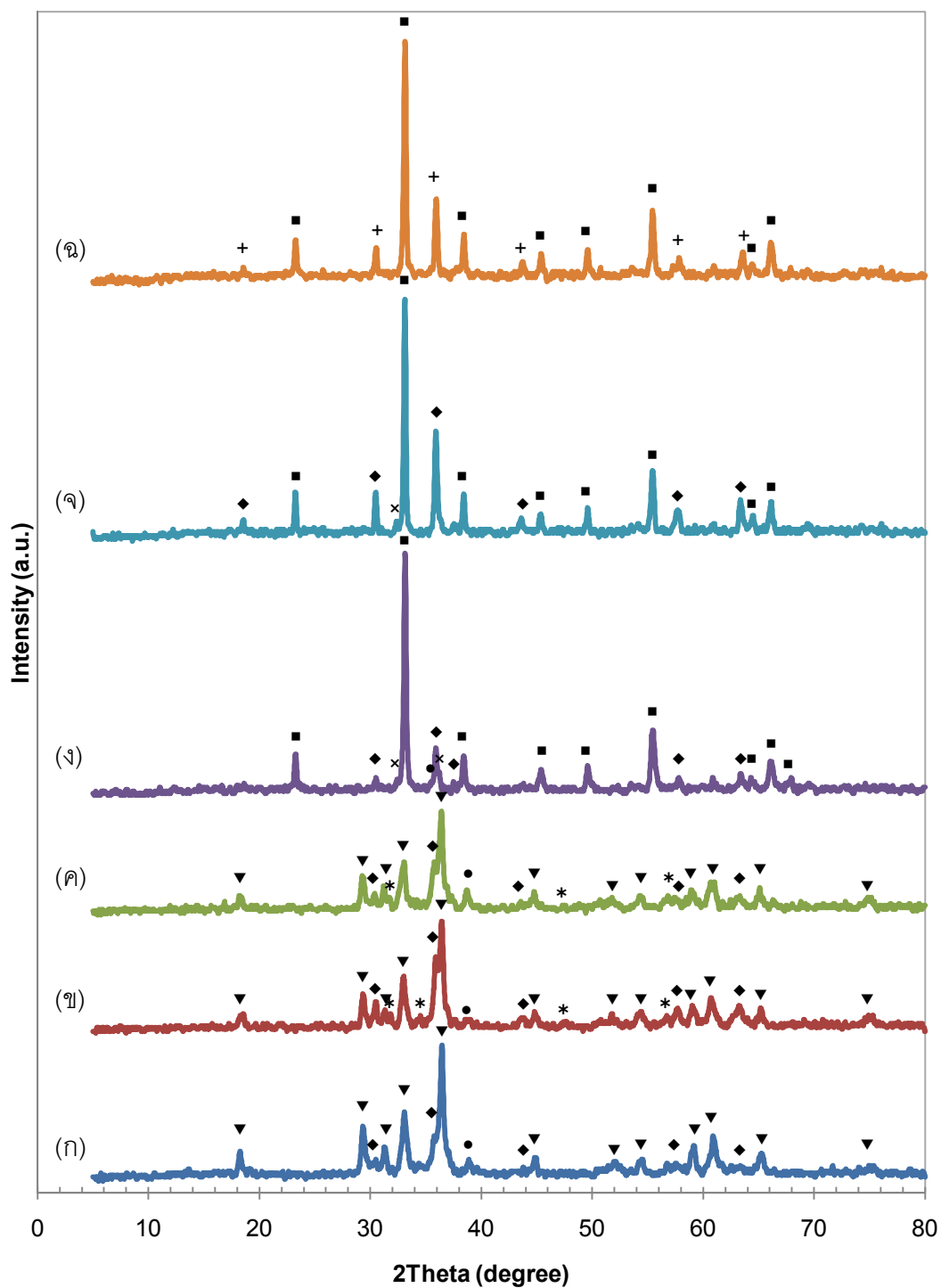
ภาพที่ 4.9 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตต่างๆ กัน ได้แก่ ◆ 2.38 ■ 4.17 ▲ 5.50 และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตต่างๆ กัน ได้แก่ × 2.38 \* 4.17 ● 5.50

จากภาพที่ 4.9 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาโดยตรง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.38 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 57 และ 56 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง



ที่สุดเท่ากับ 57 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด 69 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 5.50 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 54 และ 51 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.38 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 55 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 49 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 68 และ 52 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 5.50 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 67 และ 35 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงที่สุดเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 แต่เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 5.5 ทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าลดลง ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง<sup>[16]</sup>

การวิเคราะห์ลักษณะเฟสของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีแสดงดังภาพที่ 4.10 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อเฟสต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ฟีด  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีความเข้มเพิ่มขึ้น ขณะที่ฟีด  $\text{CuO}$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  มีความเข้มลดลง และมีฟีด  $\text{ZnO}$  เกิดขึ้นจำนวนมาก แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นไปอีก พบว่าความเข้มฟีด  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ลดลงและฟีด  $\text{ZnO}$  มีจำนวนลดลง ขณะที่ฟีด  $\text{CuO}$  มีความเข้มเพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเฟสต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  โดยเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ฟีด  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีความเข้มเพิ่มขึ้น ขณะที่ฟีด  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  มีจำนวนฟีดลดลง และไม่พบฟีด  $\text{CuO}$  แต่เมื่ออัตราส่วน



ภาพที่ 4.10 รูปแบบของเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ (ก) 2.38 (ข) 4.17 (ค) 5.50 และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ (ง) 2.38 (ฉ) 4.17 (ฉ) 5.50 โดย (◆)  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (+)  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (▼)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (●)  $\text{CuO}$  (■)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (×)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ (\*)  $\text{ZnO}$

**ตารางที่ 4.4** คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวจำเพาะ เฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Zn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตต่างๆ กัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต	พื้นที่ผิวจำเพาะ <sup>ก</sup> (ตารางเมตรต่อกรัม)	เฟสของผลึก <sup>ข</sup>	ขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีส <sup>ค</sup> (นาโนเมตร)
$\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$	2.38	19.70	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ CuO	11.09
	4.17	13.56	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ CuO ZnO	11.83
	5.50	18.66	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ CuO ZnO	10.75
$\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$	2.38	20.29	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ CuO $\text{Mn}_2\text{O}_3$ $\text{Mn}_3\text{O}_4$	10.14
	4.17	15.96	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ $\text{Mn}_3\text{O}_4$	11.63
	5.50	21.15	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ $\text{Mn}_2\text{O}_3$	10.91

<sup>ก</sup> พื้นที่ผิวจำเพาะวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ( $\text{N}_2$  adsorption/desorption)

<sup>ข</sup> เฟสของผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี

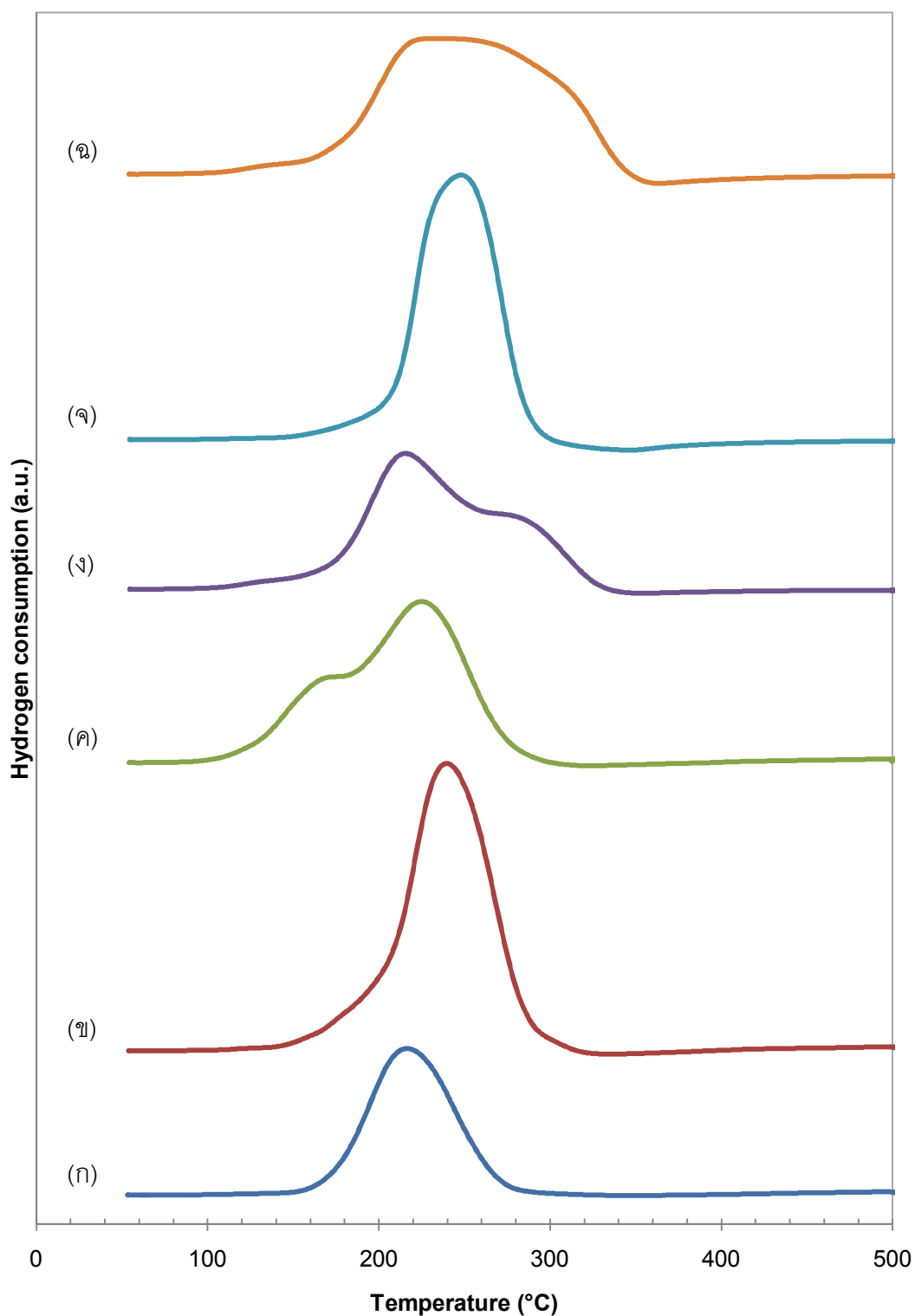
<sup>ค</sup> ขนาดผลึก Spinel ทองแดง-แมงกานีสที่  $2\theta$   $30.5^\circ$  โดยคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

โดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นไปอีก พบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสของ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  เป็น  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  และไม่พบฟีดของ CuO และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเปลี่ยนแปลงของฟีดสามารถอธิบายได้ในเทอมของอุณหภูมิของปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการเผาไหม้ โดยเมื่อปริมาณของยูเรียเพิ่มขึ้น เอนทัลปี (Enthalpy) ของปฏิกิริยาการเผาไหม้จึงเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงอุณหภูมิของปฏิกิริยาสูง นอกจากนี้ยังมีผลของแก๊สที่เกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาการเผาไหม้จะทำให้เกิดการกระจายความร้อนและอุณหภูมิของเปลวไฟลดลง

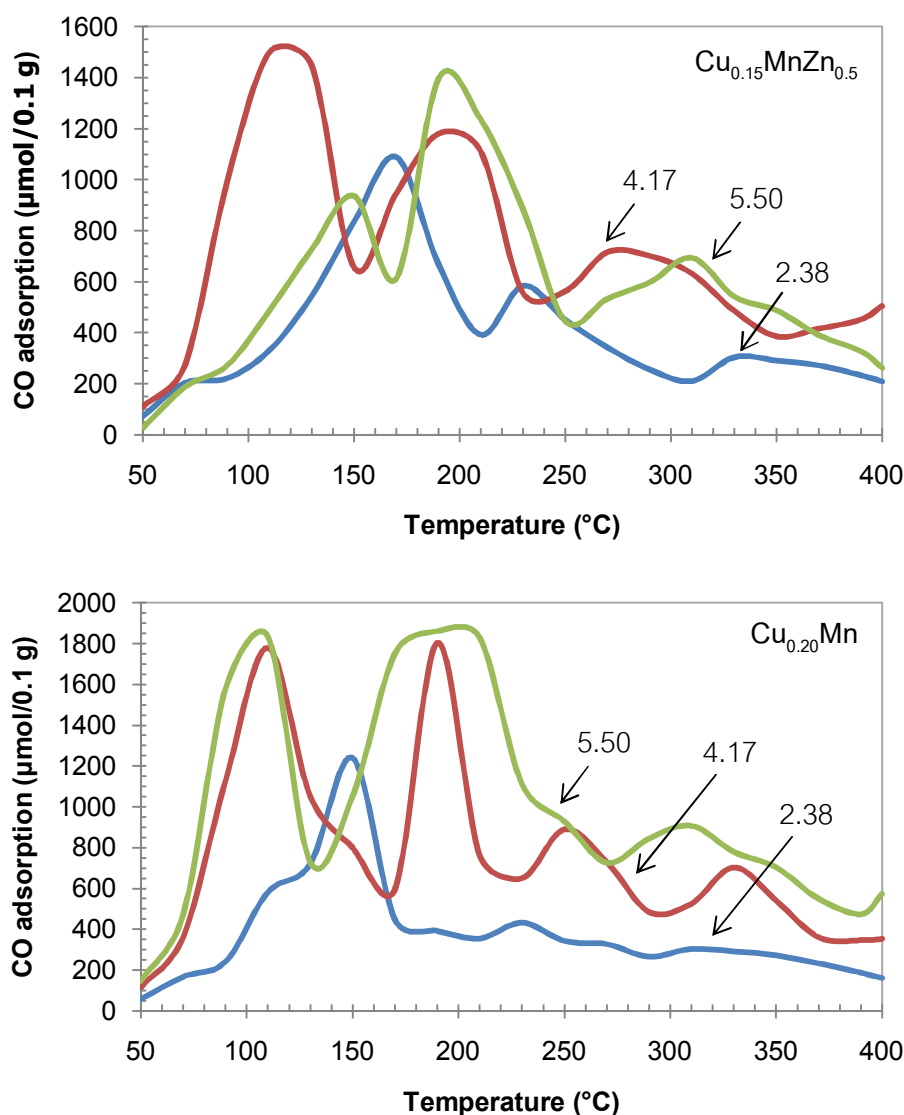
โดยปริมาณของแก๊สจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยูเรียที่เพิ่มขึ้น และส่งผลให้อุณหภูมิของปฏิกิริยาการเผาไหม้ลดลงได้<sup>[10]</sup>

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตารางที่ 4.4 พบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ในขณะที่ขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสจะมากกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 2.38 และ 5.50 แสดงให้เห็นว่าการเกิด Spinel ทองแดง-แมงกานีสจำนวนมากทั้งในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคทีอาร์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนแสดงดังภาพที่ 4.11 พบว่าพีครีดักชันเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเพิ่มขึ้น ทำให้ช่วงอุณหภูมิของรีดักชันกว้างขึ้น โดยอุณหภูมิเริ่มต้นรีดักชันต่ำลง แสดงให้เห็นว่ารีดักชันของ  $\text{CuO}$  ที่มีขนาดอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัวสูง ขณะที่  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{ZnO}$  สามารถรีดักชันได้ใกล้เคียงกันในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ไอออนกับโลหะออกไซด์ที่ล้อมรอบอยู่ค่อนข้างแข็งแรง จึงทำให้อุณหภูมิรีดักชันสูงขึ้น<sup>[12]</sup> สอดคล้องกับลักษณะของผลึกของ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเพิ่มขึ้นเป็น 5.50 รีดักชันเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำลง โดยปรากฏพีครีดักชันหลัก 2 พีค โดยบ่าของกราฟและพีครีดักชันที่อุณหภูมิต่ำแสดงถึงรีดักชันของ  $\text{CuO}$  และทองแดงในโครงร่าง  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี (ภาพที่ 4.10) จะเห็นว่า  $\text{CuO}$  มีปริมาณมากขึ้น ซึ่ง  $\text{CuO}$  จะถูกรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเฟสอื่นๆ<sup>[14,25,26]</sup> แต่เนื่องจากมี  $\text{CuO}$  ที่มีความเป็นผลึกสูง ขณะที่  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีปริมาณลดลง แสดงว่าการกระจายตัวของทองแดงลดลง จึงมีโอกาสเกิดการหลอมรวมตัวกันมากขึ้น<sup>[2]</sup> ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  เมื่อเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตสูงขึ้น ทำให้เฟสต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรีดักชันได้ในช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น เช่นเดียวกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตสูงขึ้นเป็น 5.50 รีดักชันเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำลง พีครีดักชันหลักมีลักษณะกว้างซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันของพีครีดักชันอย่างน้อย 2 พีค และเคลื่อนมาทางอุณหภูมิต่ำ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงร่าง Spinel สามารถรีดักชันได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความว่องไวในการเปลี่ยนของแก๊ส



ภาพที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ที่พีอาร์โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ (ก) 2.38 (ข) 4.17 (ค) 5.50 และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ (ง) 2.38 (จ) 4.17 (ฉ) 5.50



ภาพที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก)  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ (—) 2.38 (—) 4.17 (—) 5.50

คาร์บอนมอนอกไซด์สูงในช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อพิจารณาค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนซึ่งมีค่าลดลง อาจเนื่องมาจากความเลือกเฉพาะในการผลิตไฮโดรเจนบนโครงร่าง Spinel ที่ไม่ตรงตามปริมาณสารสัมพันธ์ ( $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) ต่ำกว่าในกรณีที่โครงร่าง Spinel ที่ตรงตามปริมาณสารสัมพันธ์ ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ )<sup>[10]</sup>

เมื่อวิเคราะห์การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.12) พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  การเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง

ยูเรียต่อไนเตรตเพิ่มขึ้นจาก 2.38 เป็น 4.17 ทำให้พีคของการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิที่มีความเข้มข้น โดยสามารถเกิดการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 110-130 องศาเซลเซียส แสดงว่าตำแหน่งทองแดงที่มีความเหมาะสมในการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีจำนวนมากขึ้น<sup>[41]</sup> และทองแดงที่มีการกระจายตัวสูงจะสามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าในกรณีของ CuO อนุภาคขนาดใหญ่<sup>[42]</sup> และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 5.50 พีคของการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีความเข้มข้นลงและมีการเคลื่อนของพีคไปทางอุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยที่การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 190 องศาเซลเซียส ซึ่งสัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีที่พบว่าปริมาณ Spinel ทองแดง-แมงกานีสลดลงและ CuO มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น จึงทำให้ทองแดงมีการกระจายตัวลดลง ความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงลดลง และทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย<sup>[42]</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  การเตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่เพิ่มขึ้น ทำให้พีคของการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  แต่ต่างกันที่เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 5.50 พบว่าความเข้มข้นและความกว้างของพีคมากกว่าในกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตอื่นๆ โดยที่การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 170-210 องศาเซลเซียส อาจเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการดูดซับที่แข็งแรงบนตำแหน่งวงวอ โดยอาจเกิดจากการดูดซับได้หลายพิกัดบนตำแหน่งวงวอ<sup>[41]</sup> สัมพันธ์กับเฟสของผลึกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีและค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

จากการทดลองนี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ทำให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งเท่ากับ 4.17 เพื่อนำไปใช้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้านอื่นๆ ต่อไป

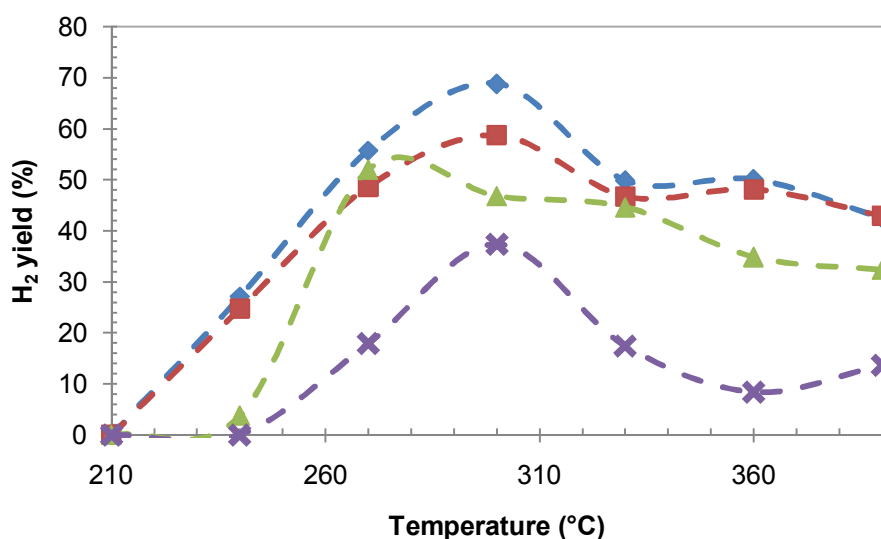
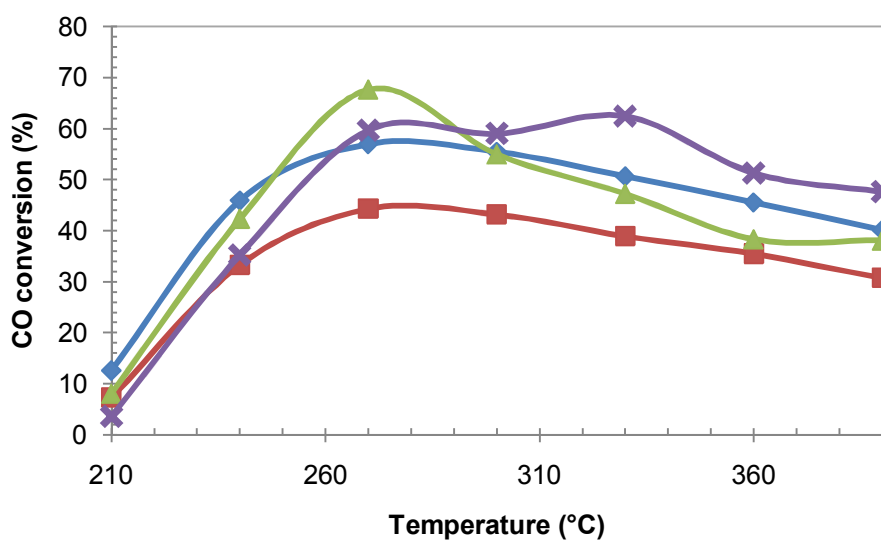
#### 4.4 อุณหภูมิในการเผาไหม้

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ได้แก่ 550 และ 700 องศาเซลเซียส โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:0.0 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15

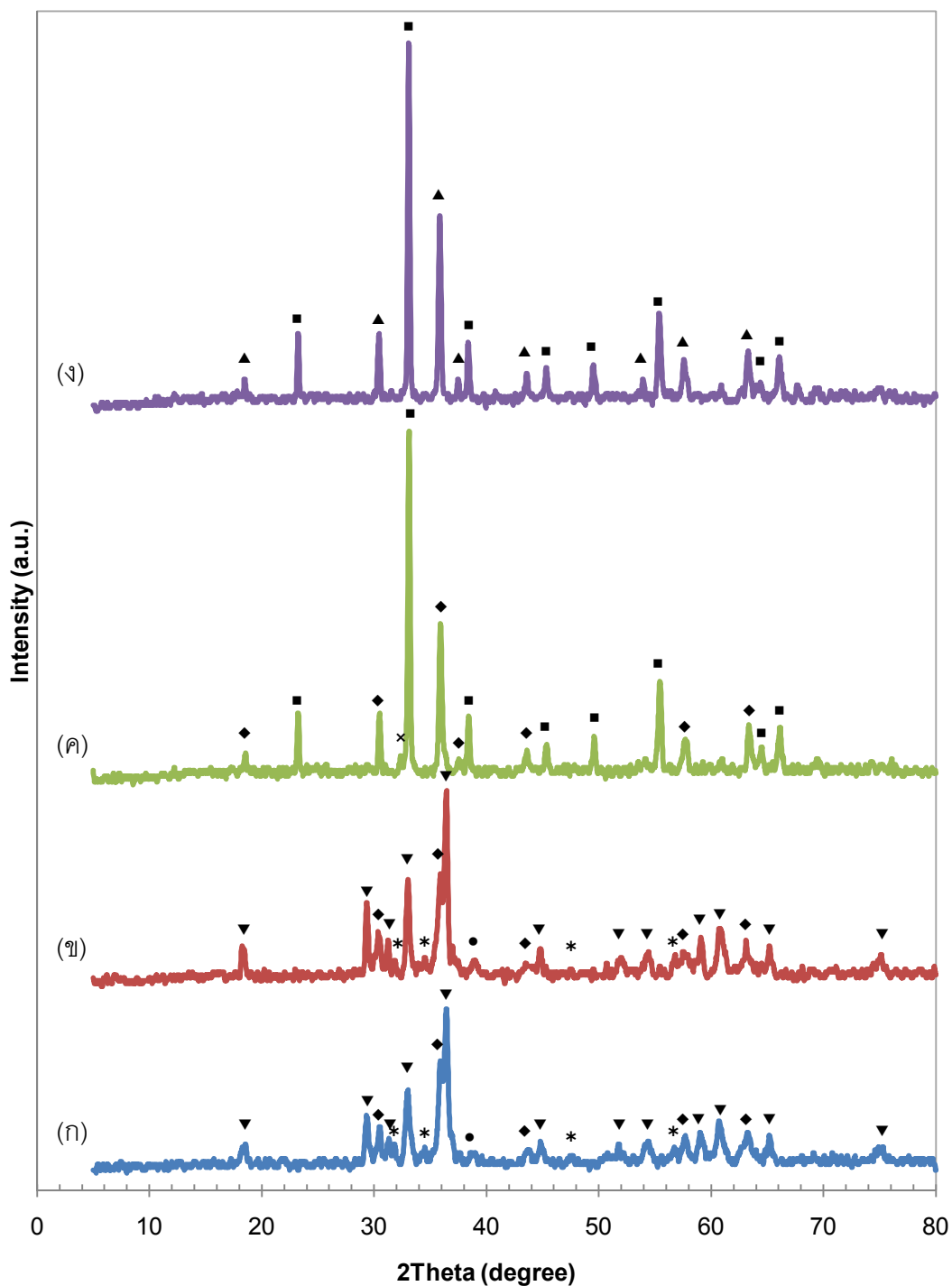
( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับ อัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จากภาพที่ 4.13 พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  เมื่อทำการเผาไหม้ที่ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 57 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 69 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 44 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 59 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  เมื่อทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน สูงที่สุดเท่ากับ 68 และ 52 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด เท่ากับ 60 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูง ที่สุดเท่ากับ 37 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส





ภาพที่ 4.13 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ได้แก่  $\blacklozenge$  550 องศาเซลเซียส  $\blacksquare$  700 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ได้แก่  $\blacktriangle$  550 องศาเซลเซียส  $\times$  700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.14 รูปแบบของเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ได้แก่ (ก) 550 องศาเซลเซียส (ข) 700 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ได้แก่ (ค) 550 องศาเซลเซียส (ง) 700 องศาเซลเซียส โดย (◆)  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (▲)  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  (▼)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (●)  $\text{CuO}$  (■)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (×)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ (\*)  $\text{ZnO}$

**ตารางที่ 4.5** คุณสมบัติด้านเฟสของผลึก และขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการเผาไหม้ (องศาเซลเซียส)	เฟสของผลึก <sup>†</sup>	ขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีส <sup>‡</sup> (นาโนเมตร)
$\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$	550	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ $\text{CuO}$ $\text{ZnO}$	11.83
	700	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ $\text{CuO}$ $\text{ZnO}$	11.79
$\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$	550	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ $\text{Mn}_3\text{O}_4$	11.63
	700	$\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ $\text{Mn}_2\text{O}_3$	10.92

<sup>†</sup> เฟสของผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี

<sup>‡</sup> ขนาดผลึก Spinel ทองแดง-แมงกานีสที่  $2\theta = 30.5^\circ$  โดยคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

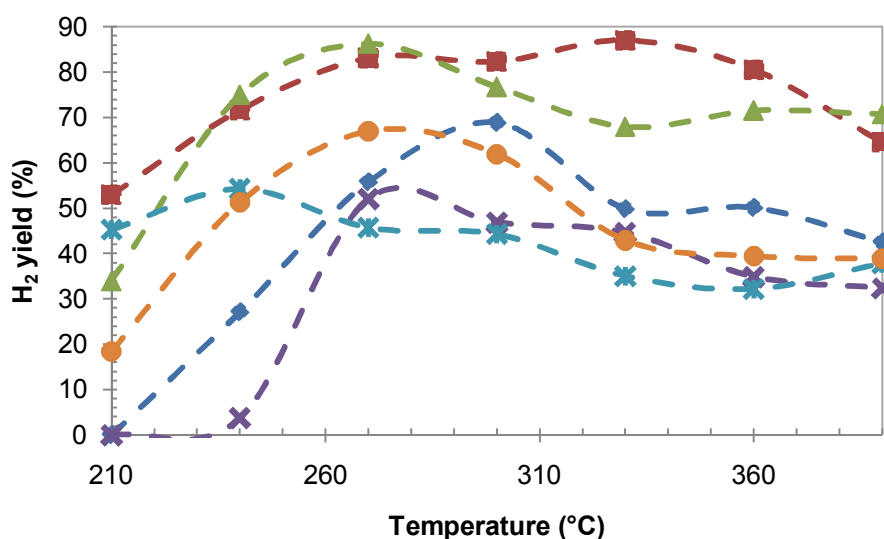
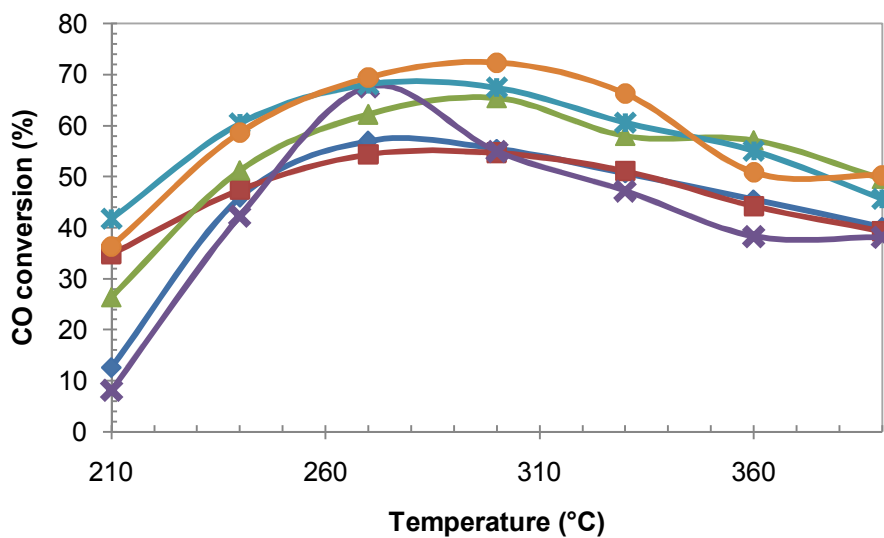
การวิเคราะห์ลักษณะเฟสของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีแสดงดังภาพที่ 4.14 และตารางที่ 4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ทั้งที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 550 และ 700 องศาเซลเซียส จะประกอบด้วยฟีด  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$   $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$   $\text{CuO}$  และ  $\text{ZnO}$  ในอัตราส่วนที่เท่ากันแต่ความเข้มของฟีดต่างกัน โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาไหม้เพิ่มขึ้น ทำให้ความเข้มของฟีด  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ลดลง ตรงข้ามกับความเข้มของฟีด  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{CuO}$  เพิ่มขึ้น แสดงว่าทองแดงอยู่ในรูป  $\text{CuO}$  มากขึ้นและอยู่ในโครงร่าง  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  น้อยลง โอกาสที่ทองแดงจะรวมเป็นกลุ่มอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นจึงมีสูงกว่า และส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในการเผาไหม้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยผลึก  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$   $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนเฟสของ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  เป็น  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  แสดงว่า  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ไม่มีความเสถียรเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาไหม้สูง โดยขนาดผลึกของ Spinel ทองแดง-แมงกานีสจะมีค่าลดลง ซึ่งสัมพันธ์กับงานวิจัยที่ผ่านมาที่พบว่า การเปลี่ยนแปลงในโครงร่าง Spinel ระหว่างทองแดงและแมงกานีสจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส<sup>[7,26]</sup> อีกทั้งความเลือกเฉพาะในการผลิตไฮโดรเจนบนโครงร่าง Spinel ที่ไม่ตรงตามปริมาณสารสัมพันธ์จะต่ำกว่าในกรณีที่โครงร่าง Spinel ที่ตรงตามปริมาณสารสัมพันธ์ ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ )<sup>[10]</sup> ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง จากการทดลองนี้จึงเลือกตัวเร่ง

ปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่เตรียมโดยการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ความว่องไวของตัวปฏิกิริยามากที่สุด เพื่อนำไปใช้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ต่อไป

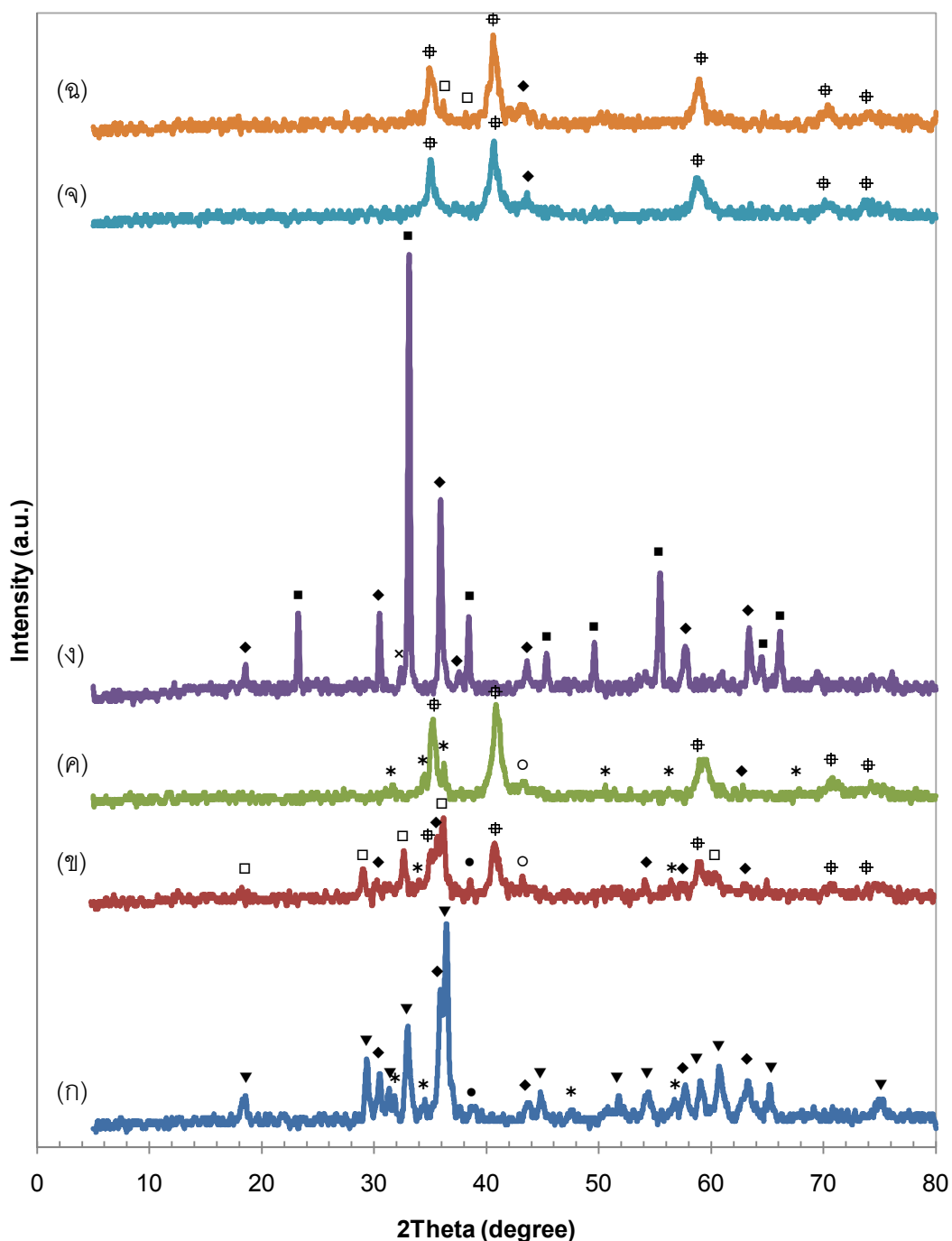
#### 4.5 รีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดสอบปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์และอุณหภูมิ รีดักชัน

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่ไม่มีการรีดิวซ์และมีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดสอบปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 220 และ 260 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียม เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:0 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อ ไนเตรตเท่ากับ 4.17 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จากภาพที่ 4.15 พบว่ารีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียม ก่อนนำมาทดสอบปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น โดยรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 54 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 83 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส และเมื่อรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 65 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 86 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส แต่ในกรณีที่ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 57 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 69 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 330 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  เมื่อรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละ



ภาพที่ 4.15 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนในภาวะที่ไม่มีการรีดิวซ์และมีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียมก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยา กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  (◆) ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (■) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส (▲) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  (×) ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (\*) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส (●) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.16 รูปแบบของเอ็กซ์อาร์ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ในภาวะที่ (ก) ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส (ค) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ในภาวะที่ (ง) ไม่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (จ) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และ (ฉ) มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส โดย (◆)  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (▼)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (●)  $\text{CuO}$  (\*)  $\text{ZnO}$  (○)  $\text{Zn}$  (■)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (×)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (□)  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  และ (♯)  $\text{MnO}$

ละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 68 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส และคาร์บอนมอนอกไซด์ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 54 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 240 องศาเซลเซียส และเมื่อรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส คาร์บอนมอนอกไซด์ของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 72 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส และคาร์บอนมอนอกไซด์ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 66 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส ในกรณีที่ไม่มี การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์และการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 68 และ 52 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์ลักษณะเฟสของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีแสดงดังภาพที่ 4.16 พบว่าการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยา ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้ความเป็นผลึกลดลง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ในภาวะปกติที่ไม่ได้ถูกนำไปรีดิวซ์ จะประกอบด้วยเฟส  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  และ  $\text{ZnO}$  เมื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เฟส  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีความเข้มของพีคลดลง (2Theta 63 องศา) และปรากฏเฟส  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Zn}$  แต่ไม่ปรากฏเฟส  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ซึ่งแสดงว่า  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ไม่มีความเสถียรในภาวะรีดักชัน โดยมีการแตกตัวเป็น  $\text{MnO}_x$  และ  $\text{ZnO}$  และพบว่า  $\text{ZnO}$  บางส่วนถูกรีดิวซ์เป็นโลหะสังกะสี และเมื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เฟสที่ปรากฏมีเพียงเฟสของ  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Zn}$  แต่ไม่ปรากฏเฟส  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{CuO}$  แสดงว่าเฟส Spinel ทั้งหมดแตกตัวและ  $\text{CuO}$  มีความเป็นผลึกลดลงจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ในภาวะปกติที่ไม่ได้ถูกนำไปรีดิวซ์ จะประกอบด้วยเฟส  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  แต่เมื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส พบว่าเฟส  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มีจำนวนและความเข้มของพีคลดลง และปรากฏเฟส  $\text{MnO}$  ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 260 องศาเซลเซียส จะปรากฏเฟส  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  เฟส Spinel จะลดลงแล้วเกิด  $\text{Cu}$  และ  $\text{MnO}$  ซึ่งเป็นเฟสที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาปฏิกิริยาออกเตอรแกซิสซิฟต์ และจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า  $\text{Cu}^{2+}$  ในโครงร่าง Spinel จะรีดิวซ์เป็น  $\text{Cu}^0$  ที่มีการกระจายตัวสูงและเป็นตำแหน่งว่องไว ( $\text{Cu}^0$  หรือ  $\text{Cu}^+$ )<sup>[5-8,14,27]</sup> ตามปฏิกิริยา  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ <sup>[31]</sup>

ในการทดลองนี้จึงเลือกภาวะที่มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดย

ปริมาตร ในแก๊สฮีเลียมก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงที่สุด และนำไปใช้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้านอื่นๆ ต่อไป

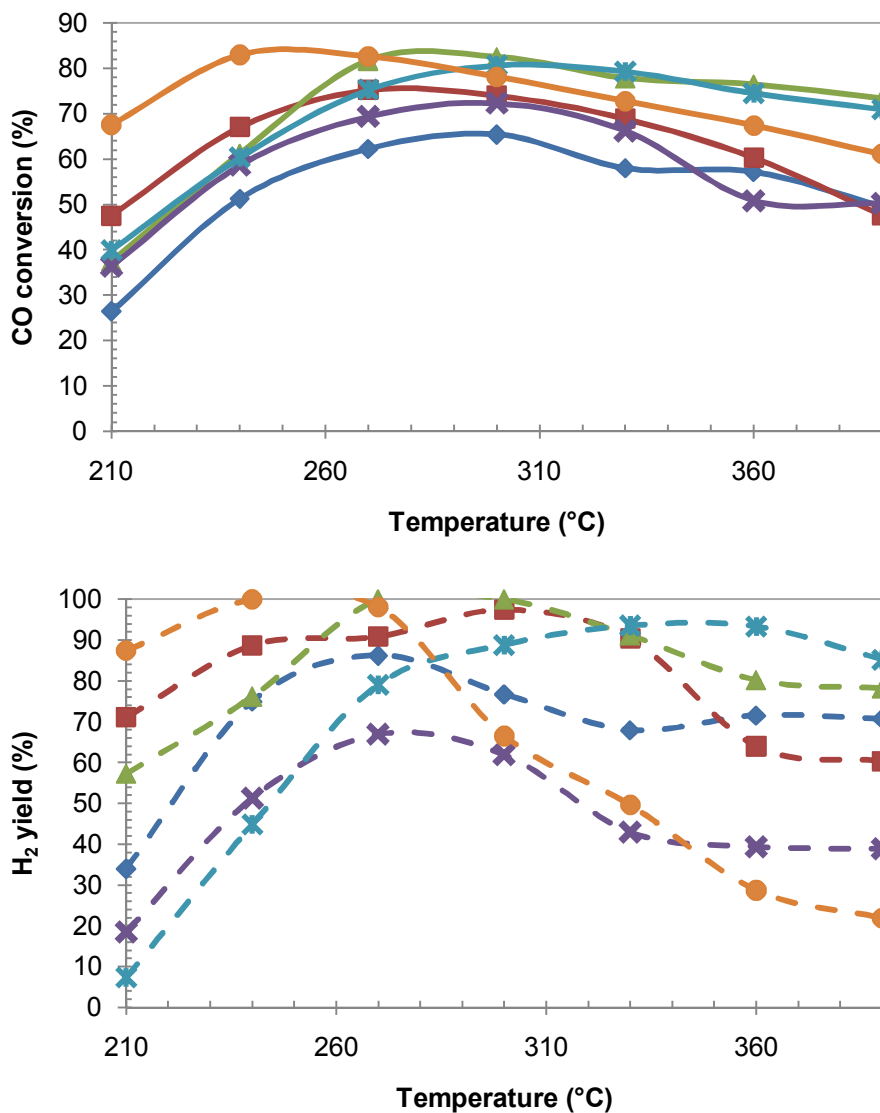
#### 4.6 อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้า

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 0.004 และ 0.006 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:0 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม โดยทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงก่อนทดสอบปฏิกิริยา

จากภาพที่ 4.17 จะเห็นว่าที่เมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นทั้งในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้า 0.006 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 82 และ 100 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้า 0.006 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 83 และ 100 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เนื่องจากอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเพิ่มขึ้น ย่อมแสดงถึงความสูงของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น (Residence time เพิ่มขึ้น) หรืออัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าลดลง ดังนั้นระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเบดตัวเร่งปฏิกิริยาจึงนานขึ้นและมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊ส



ป้อนเข้าต่ำ ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น<sup>[40]</sup>

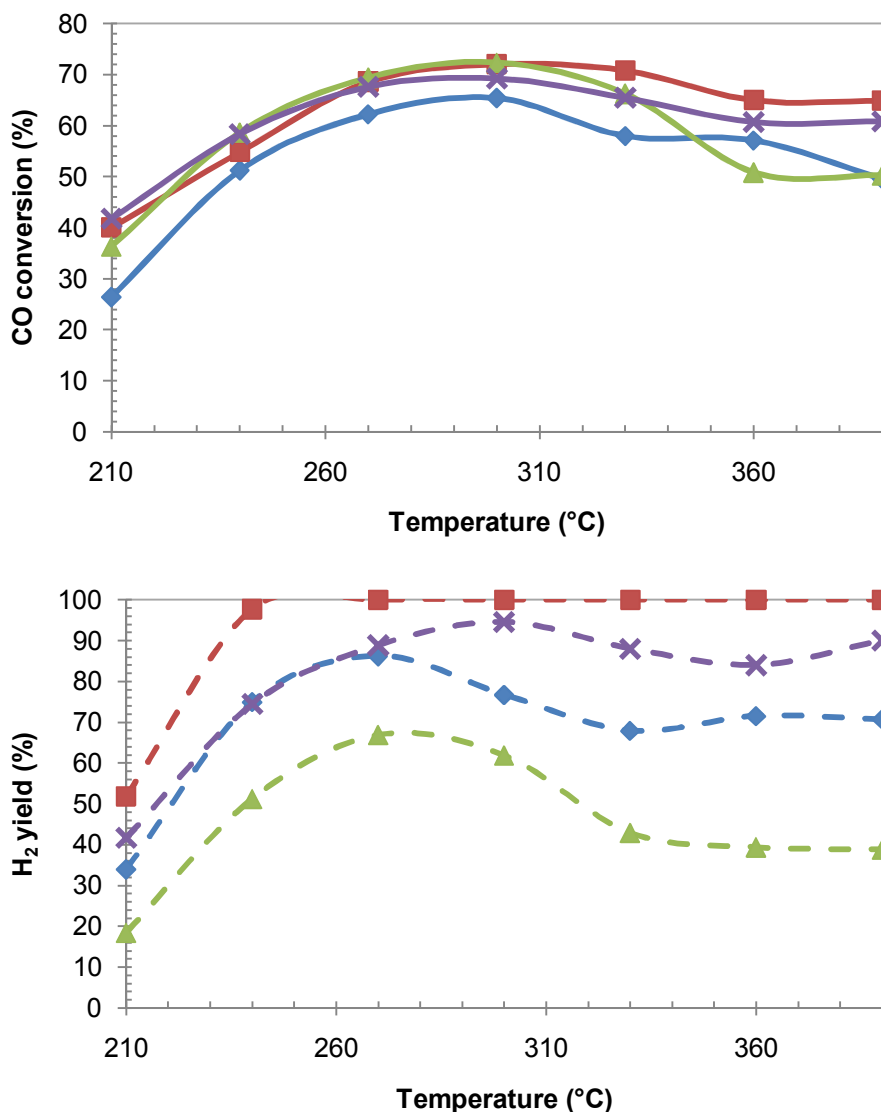


ภาพที่ 4.17 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการผลิตของแก๊สเข้าต่างๆ กัน ได้แก่ ◆ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ■ 0.004 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ▲ 0.006 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการผลิตของแก๊สเข้าต่างๆ กัน ได้แก่ × 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร \* 0.004 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ (●) 0.006 กรัม นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

#### 4.7 ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้าต่างๆ กัน ได้แก่ 1.5 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:0 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้นดังกล่าวข้างต้น สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยทำการวัดตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงก่อนทดสอบปฏิกิริยา

จากภาพที่ 4.18 ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้ามีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ แตกต่างกัน โดยในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในกระแสแก๊สป้อนเข้า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดประมาณ 65 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 86 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดประมาณ 72 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 270-390 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้น 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในกระแสแก๊สป้อนเข้า จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดประมาณ 72 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 67 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนลดลงเหลือ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดประมาณ 69 และ 95



ภาพที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ในภาวะที่กระแสแก๊สป้อนมีความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ กัน ได้แก่  $\blacklozenge$  1.5  $\blacksquare$  3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ในภาวะที่กระแสแก๊สป้อนมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ กัน ได้แก่  $\blacktriangle$  1.5  $\times$  3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

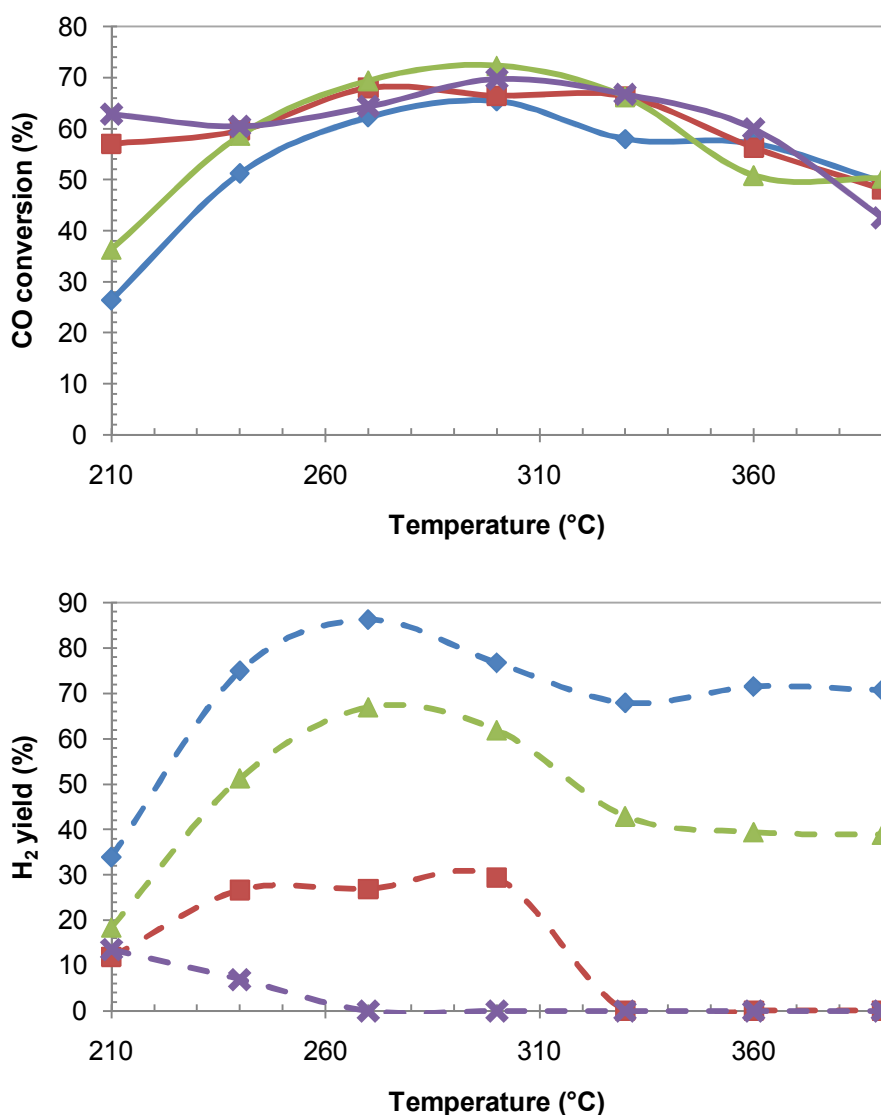
ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จากผลการทดสอบ จะให้เห็นว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้าลดลง ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  การลดความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า ช่วยให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่ไม่

มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 210-300 องศาเซลเซียสมากนัก เมื่อพิจารณาในรูปอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อปริมาณไอน้ำที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา จะพบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ปริมาณไอน้ำที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาจึงลดลง และไอน้ำที่เหลือในระบบมีปริมาณมากขึ้น จึงขับเคลื่อนปฏิกิริยาสมดุลไปข้างหน้า (ตามสมการ 2.23) และผลิตไฮโดรเจนได้มากขึ้น<sup>[36]</sup>

#### 4.8 การมีออกซิเจนในสายป้อน

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ในกรณีที่ไม่มียกออกซิเจนและมีออกซิเจนในสายป้อนที่ความเข้มข้น 1.25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:0 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และแก๊สออกซิเจนที่ความเข้มข้นดังกล่าวข้างต้น สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงก่อนทดสอบปฏิกิริยา

ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4.19 พบว่าในภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งตรงข้ามกับค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่มีค่าต่ำกว่ากรณีที่ไม่มียกออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้าตลอดช่วงอุณหภูมิที่ปฏิบัติการ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ในภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 210-270 องศาเซลเซียส โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดประมาณ 68 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส แต่จะไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูง<sup>[5]</sup> ขณะที่ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดประมาณ 29 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจะลดลงและเท่ากับ 0 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 330



ภาพที่ 4.19 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ในภาวะที่กระแสแก๊สป้อนเข้า  $\blacklozenge$  ไม่มีออกซิเจน  $\blacksquare$  มีออกซิเจน 1.25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ในภาวะที่กระแสแก๊สป้อน  $\blacktriangle$  ไม่มีออกซิเจน  $\times$  มีออกซิเจน 1.25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

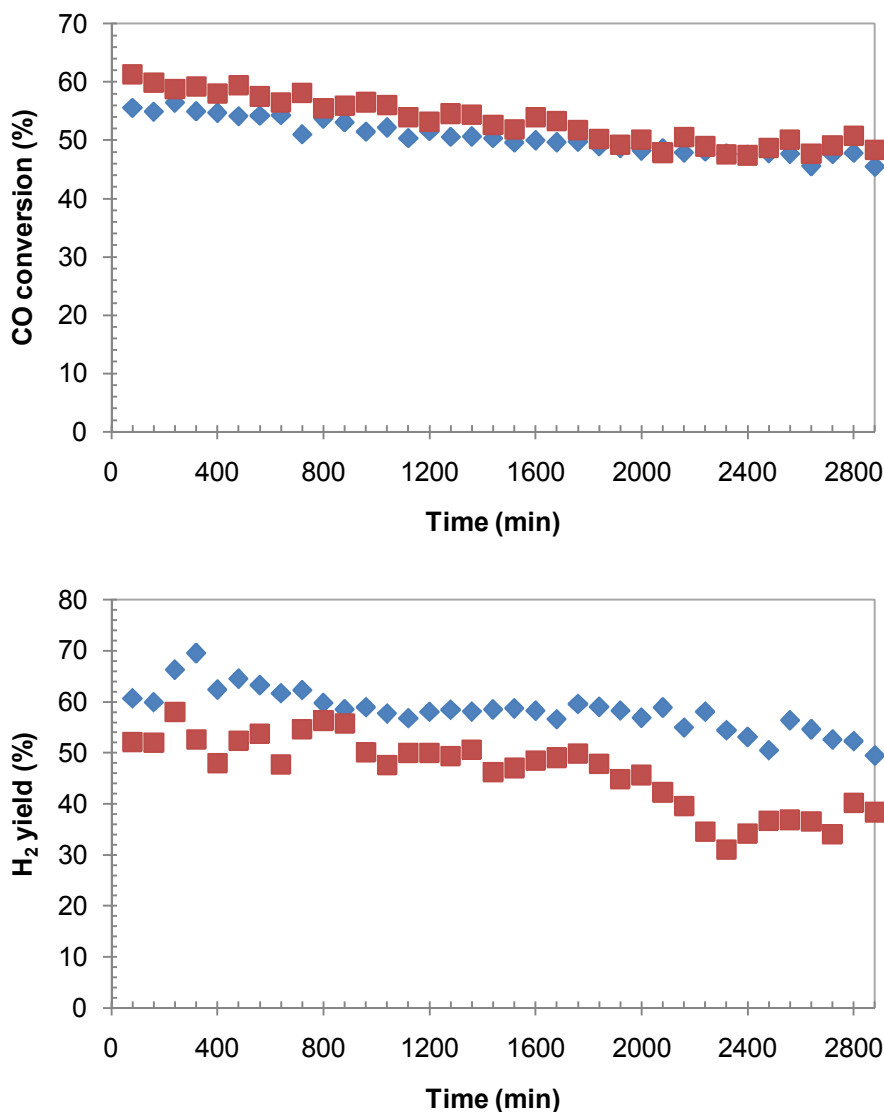
องศาเซลเซียสขึ้นไป ทั้งนี้ในภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้าส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนลดลงมากที่สุดถึงร้อยละ 70 เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ทำการศึกษาในภาวะที่ไม่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  การมีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้าส่งผลเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 210-240 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดประมาณ 70 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่ง

มีค่าใกล้เคียงกับในกรณีที่ทำกาทดสอบในภาวะที่ไม่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า ส่วนค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจะลดลงอย่างต่อเนื่องตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 13 และมีค่าเท่ากับ 0 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 270 องศาเซลเซียสขึ้นไป ทั้งนี้เนื่องจากในภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนในสายป้อนทำให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ )<sup>[13]</sup> อีกทั้งยังสามารถเกิดการออกซิเดชันของไฮโดรเจน ( $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งทำให้ค่าผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนลดลง โดยที่อุณหภูมิต่ำ ปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ยังคงสามารถดำเนินไปได้ พร้อมๆ กับการเปลี่ยนไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$  conversion) ตามปฏิกิริยาดังกล่าว แต่เมื่อปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นในช่วงอุณหภูมิสูง จะเกิดการผันกลับของปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )<sup>[4]</sup> ซึ่งจากข้อสรุปดังกล่าวนี้จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  มีความเลือกเฉพาะสำหรับการผลิตไฮโดรเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  โดยยังคงมีไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระแสแก๊สออกมากกว่าในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ถึงแม้ว่าจะมีไฮโดรเจนบางส่วนถูกใช้ไปในปฏิกิริยาการเปลี่ยนไฮโดรเจน

#### 4.9 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

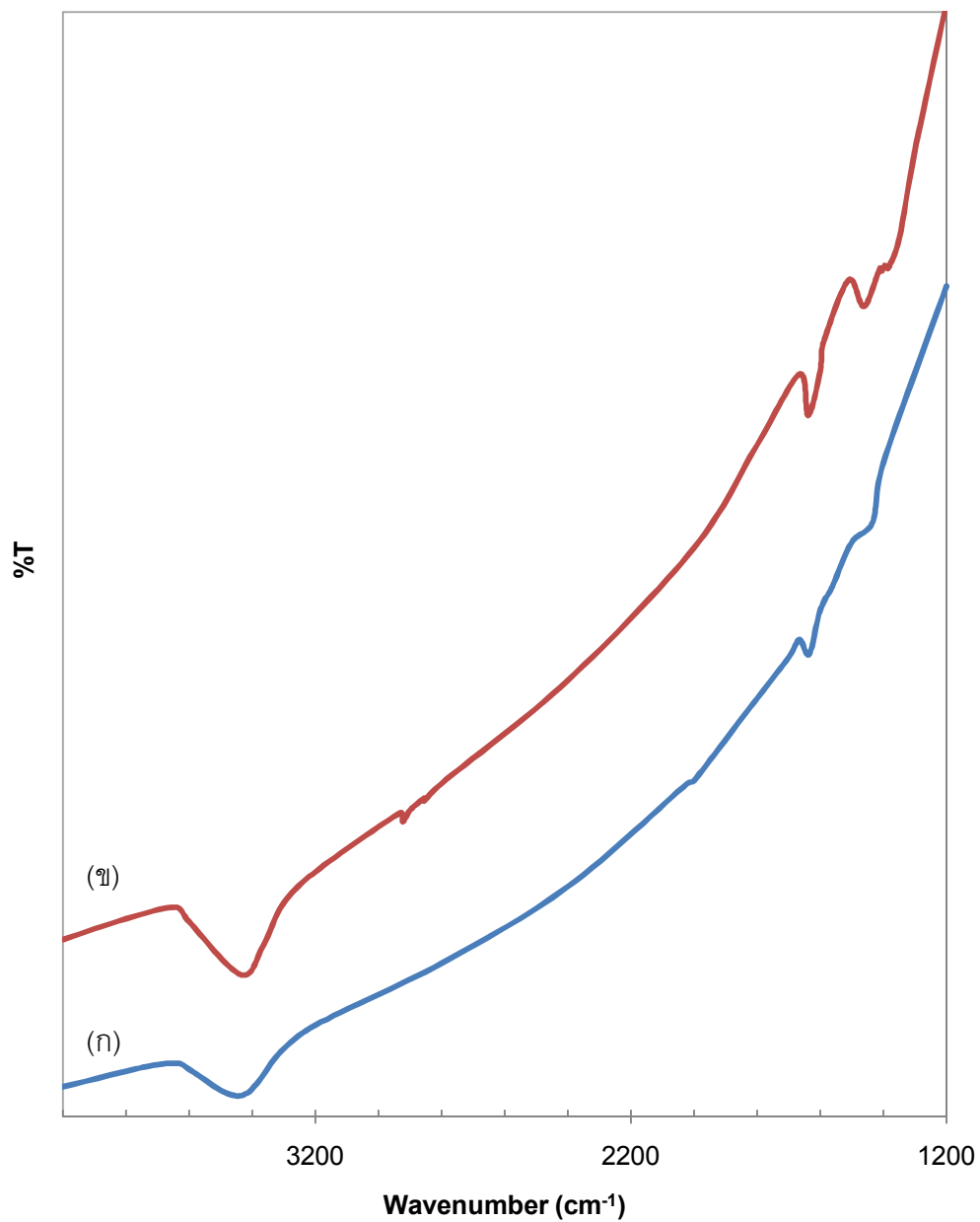
การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง โดยกำหนดให้ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คงที่ ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 1:0 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตเท่ากับ 4.17 อุณหภูมิในการเผาไหม้ 550 องศาเซลเซียส กระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และไอน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเท่ากับ 0.002 กรัม-นาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในแก๊สฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงก่อนทดสอบปฏิกิริยา

การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงที่สุด เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.20 พบว่าความว่องไวของทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา



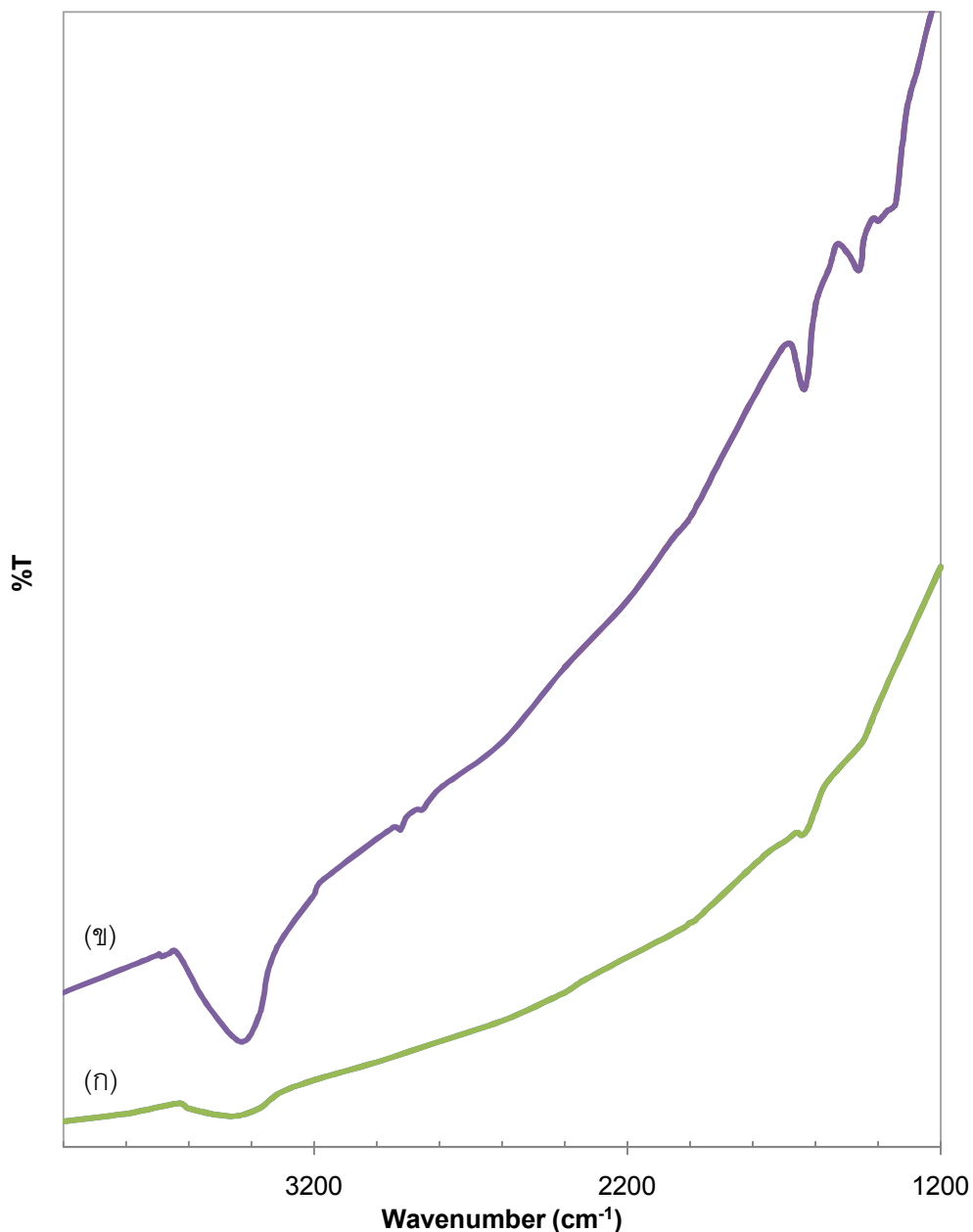
ภาพที่ 4.20 ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน ในการทดสอบความเสถียรที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2880 นาที เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\blacklozenge$   $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\blacksquare$   $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$

$\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ลดลงอย่างต่อเนื่องตามระยะเวลาที่มากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เวลาเริ่มต้นและที่เวลาสุดท้ายเท่ากับ 56 และ 45 ตามลำดับและค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาเริ่มต้นและที่เวลาสุดท้ายเท่ากับ 61 และ 50 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เวลาเริ่มต้นและที่เวลาสุดท้ายเท่ากับ 61 และ 48 ตามลำดับ และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาเริ่มต้นและที่เวลาสุดท้ายเท่ากับ 58 และ 38 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ด้วยเทคนิคเอฟทีไออาร์ ในภาวะ (ก) ยังไม่ผ่านการใช้งาน และ (ข) หลังทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา





ภาพที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ด้วยเทคนิคเอพทีไออาร์ ในภาวะ (ก) ยังไม่ผ่านการใช้งาน และ (ข) หลังทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอพทีไออาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  (ภาพที่ 4.21) และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  (ภาพที่ 4.22) สามารถแบ่งการเกิดพีคออกเป็น 2 ช่วง โดยพีคที่เกิดขึ้นระหว่าง 2800 ถึง 3600  $\text{cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันในกลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyls oxide) ส่วนพีคที่เกิดขึ้นระหว่าง 1200 ถึง 1800  $\text{cm}^{-1}$  จะแสดงถึงหมู่

ฟังก์ชันของสารประกอบคาร์บอเนต สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  ในกรณีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน จะประกอบด้วยพีคที่ตำแหน่ง  $3436$  และ  $1638 \text{ cm}^{-1}$  และเมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา  $2880$  นาที พบว่าความเข้มของพีคสูงขึ้น โดยประกอบด้วยพีคที่ตำแหน่ง  $3436$   $2923$   $1638$   $1461$  และ  $1385 \text{ cm}^{-1}$  สำหรับพีค  $1385$  และ  $1461 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของโมนิเดนเทตคาร์บอเนต (Monodentate carbonate) และพีค  $1638 \text{ cm}^{-1}$  เป็นตำแหน่งของไบเดนเทตคาร์บอเนต (bidentate carbonate)<sup>[7,27]</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ตำแหน่งของพีคใกล้เคียงกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  โดยเมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน จะประกอบด้วยพีคที่ตำแหน่ง  $3436$  และ  $1642 \text{ cm}^{-1}$  และเมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา  $2880$  นาที พบว่าความเข้มของพีคสูงขึ้น โดยประกอบด้วยพีคที่ตำแหน่ง  $3436$   $2925$   $1634$   $1459$  และ  $1383 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า หมู่คาร์บอเนตเกิดขึ้นเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างปฏิกิริยา และถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง<sup>[37,38]</sup>

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีส ที่เตรียมด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบเผาใหม่ สำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสี อัตราส่วนโดย โมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรท อุณหภูมิในการเผาใหม่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา การรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการใช้ของแก๊สป้อนเข้า ความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า และการเติมแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า

จากผลการทดลอง พบว่าการเติมสังกะสีสามารถเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมฐานทองแดง-แมงกานีสสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ โดยเมื่อปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า และค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างแมงกานีสกับสังกะสีเท่ากับ 1:0.5 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$ ) ทั้งนี้เนื่องจากสังกะสีช่วยให้ทองแดงมีการกระจายตัวที่ดีทั้งในโครงร่าง Spinel  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  และบน  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ทีพีอาร์ซึ่งพบว่าพีคที่รีดักชันของ  $\text{CuO}$   $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  และ  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  เกิดการซ้อนทับกัน แสดงว่าเฟสต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวในรูปแบบเดียวกัน และสามารถรีดักชันได้ในช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกัน

เมื่อทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาหรือปริมาณของทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการที่ปริมาณของทองแดงเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดโครงร่างแบบ Spinel ระหว่างทองแดงและแมงกานีสเพิ่มขึ้นทั้งในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสี และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากทำให้ตำแหน่งว่องไวมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น และสนับสนุนการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง  $\text{CuO}$  และองค์ประกอบอื่นในตัวเร่งปฏิกิริยา รีดักชันเริ่มต้นในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำลง อย่างไรก็ตาม สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีที่มี  $\text{CuO}$  ในปริมาณมากเกินไป อาจทำให้อนุภาค  $\text{CuO}$  เกิดการรวมกลุ่มกัน สูญเสียตำแหน่งที่ว่องไว

สำหรับปฏิกิริยา และอันตรกิริยากับองค์ประกอบอื่นลดลง อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมขององค์ประกอบทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีสมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงที่สุดเท่ากับ 0.15 ( $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$ ) และ 0.20 ( $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$ ) ตามลำดับ จากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ไปทำการทดสอบผลของปัจจัยอื่นๆ ต่อไป

สำหรับการทดสอบผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต พบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรตที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงที่สุดคือ 4.17 โดยพบว่า  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  เพิ่มมากขึ้น ขณะที่  $\text{CuO}$  ลดลง แสดงว่าทองแดงสามารถกระจายตัวได้ดีขึ้น ทำให้รัศมีของเฟสต่างๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดใกล้เคียงกันมากขึ้น อาจเนื่องมาจากเชื้อเพลิงส่วนเกินทำให้เกิดแก๊สจากการเผาไหม้ปริมาณมากขึ้น ซึ่งแก๊สเหล่านี้จะทำหน้าที่กระจายความร้อน ทำให้ปฏิกิริยาการเผาไหม้มีอุณหภูมิที่พอเหมาะ

การศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาไหม้ พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาไหม้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  คือ 550 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  จะมีการจัดเรียงตัวของทองแดงอยู่ในโครงร่าง  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  มากกว่าจะอยู่ในรูป  $\text{CuO}$  การกระจายตัวจึงดีกว่า และลดโอกาสที่จะเกิดการหลอมรวมตัวของ  $\text{CuO}$  ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงสูงกว่าในกรณีที่ใช้อุณหภูมิในการเผาไหม้สูง ขณะที่เฟสของ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  จะมีความเสถียรน้อยกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิในการเผาไหม้สูงขึ้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของ  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  เป็น  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  ส่งผลให้ความเลือกเฉพาะในการผลิตไฮโดรเจนบนโครงร่าง Spinel ต่ำลง

ในการทดสอบการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียม เป็นการเปลี่ยน  $\text{CuO}$  ให้อยู่ในรูปที่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยา ( $\text{Cu}^0$  หรือ  $\text{Cu}^+$ ) และ  $\text{Cu}^{2+}$  ในโครงร่าง Spinel จะรีดิวซ์เป็น  $\text{Cu}^0$  ที่มีการกระจายตัวสูงและเป็นตำแหน่งว่องไวตามปฏิกิริยา  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$  โดยอุณหภูมิรีดิวซ์ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  คือ 260 องศาเซลเซียส

ในส่วนของการศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้า พบว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าเพิ่มขึ้น ความสูงของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น Residence time จึงเพิ่มขึ้น แสดงถึงระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเบดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะเวลานานขึ้นและมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของแก๊สป้อนเข้าต่ำ

ส่งผลให้คาร์บอนเกิดการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น

เมื่อทำการทดสอบผลความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้า พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสแก๊สป้อนเข้าลดลง ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณไอน้ำที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาจะลดลงและไอน้ำที่เหลือในระบบมีปริมาณมากขึ้น จึงขับเคลื่อนปฏิกิริยาสมดุลไปข้างหน้าตามปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟต์ และทำให้ไฮโดรเจนเกิดมากขึ้น ในการศึกษาภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า พบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ให้คาร์บอนเกิดการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งตรงข้ามกับคาร์บอนไดออกไซด์ของแก๊สไฮโดรเจนที่ต่ำกว่ากรณีที่ไม่ได้มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้าตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ เนื่องจากในภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า ทำให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟต์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ อีกทั้งยังเกิดการออกซิเดชันของไฮโดรเจน ( $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ของแก๊สไฮโดรเจนลดลง

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu}_{0.15}\text{MnZn}_{0.5}$  และ  $\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}$  ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2880 นาที พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงต่อเนื่องตามระยะเวลาที่มากขึ้น เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างปฏิกิริยา ทำให้เกิดหมู่คาร์บอนเนตขึ้นและดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ดี และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการของปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ ในการวิจัยพัฒนาต่อไปควรมุ่งเน้นศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีอิทธิพลต่อสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก เช่น ปัจจัยด้านชนิดของเชื้อเพลิง อีกทั้งควรพิจารณาเลือกวิธีวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เช่น การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-แมงกานีส-สังกะสีประกอบด้วยเฟสของผลึกแบบ Spinel จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ และไม่สามารถใช้ในการอธิบายคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เพียงพอ

## รายการอ้างอิง

- [1] Liu, K., Song, C., and Subramani, V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. United States of America : John Wiley & Sons, 2010.
- [2] จตุพร วิทยาศาสตร์ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [3] Lima, A.A.G., Nele, M., Moreno, E.L., and Andrade, H.M.C. Composition effects on the activity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach. Applied Catalysis A: General 171 (1998): 31-43.
- [4] Utaka, T., Sekizawa, K., and Eguchi, K. CO removal by oxygen-assisted water gas shift reaction over supported Cu catalysts. Applied Catalysis A: General 194-195 (2000): 21-26.
- [5] Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., and Eguchi, K. Water gas shift over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. Applied Catalysis A: General 242 (2003): 287-295.
- [6] Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Takeguchi, T., Sasaki, K., and Eguchi, K. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide. Journal of Catalysis 215 (2003): 271-278.
- [7] Tanaka, Y., Takeguchi, T., Kikuchi, R., and Eguchi, K. Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. Applied Catalysis A: General 279 (2005): 59-66.
- [8] Shishido, T., and others. Cu/Zn-based catalysts improved by adding magnesium for water-gas shift reaction. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 253 (2006): 270-278.
- [9] Yong, S.T., Hidajat, K., and Kawi, S. The roles of Cu, Zn and Mn in Cu<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel-lattice catalyst for methanol decomposition. Catalysis Today 131 (2008): 188-196.
- [10] Guo, X., Mao, D., Wang, S., Wu, G., and Lu, G. Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. Catalysis Communications 10 (2009): 1661-1664.

- [11] Boumaza, S., and others. Water gas shift reaction over the  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  spinel catalysts. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 100 (2010): 145-151.
- [12] Zou, H., Chen, S., Liu, Z., and Lin, W. Selective CO oxidation over  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts doped with transition metal oxides. Powder Technology 207 (2011): 238-244.
- [13] Kugai, J., Miller, J.T., Guo, N., and Song, C. Oxygen-enhanced water gas shift on ceria-supported Pd-Cu and Pt-Cu bimetallic catalysts. Journal of Catalysis 277 (2011): 46-53.
- [14] Du, X., Yuan, Z., Cao, L., Zhang, C., and Wang, S. Water gas shift reaction over Cu-Mn mixed oxides catalysts: Effects of the third metal. Fuel Processing Technology 89 (2008): 131-138.
- [15] Avgouropoulos, G., and Ioannides, T. Selective CO oxidation over  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. Applied Catalysis A: General 244 (2003): 155-167.
- [16] Liu, W., and Flytzani-stephanopoulos, M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: I. catalyst composition and activity. Journal of Catalysis 153 (1995): 304-316.
- [17] Hocevar, S., Krasovec, U.O., Orel, B., Arico, A.S., and Kim, H. CWO of phenol on two differently prepared  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 28 (2000): 113-125.
- [18] Bera, P., Aruna, S.T., Patil, K.C., and Hegde, M.S. Studies on  $\text{Cu/CeO}_2$ : A new NO reduction catalyst. Journal of Catalysis 186 (1999): 36-44.
- [19] Liu, W., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over  $\text{Cu-CeO}_2$ . The Chemical Engineering Journal 64 (1996): 283-294.
- [20] Kundakovic, L., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. Applied Catalysis A: General 171 (1998): 13-29.

- [21] Luo, M., Zhong, Y., Yuan, X., and Zheng, X. TPR and TPD studies of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature CO oxidation. Applied Catalysis A: General 162 (1997): 121-131.
- [22] Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., and Ioannides, T. Steam reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalysts. Catalysis Communications 6 (2005): 497-501.
- [23] Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., and Ioannides, T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen. Applied Catalysis, B: Environmental 66 (2006): 168-174.
- [24] Mirzaei, A.A., Shaterian, H.R., Habibi, M., Hutchings, G.J., and Taylor, S.H. Characterisation of copper–manganese oxide catalysts: effect of precipitate ageing upon the structure and morphology of precursors and catalysts. Applied Catalysis A: General 253 (2003): 499-508.
- [25] Yahiro, H., Nakaya, K., Yamamoto, T., Saiki, K., and Yamaura, H. Effect of calcinations temperature on the catalytic activity of copper supported on  $\gamma$ -alumina for the water-gas-shift reaction. Catalysis Communications 7 (2006): 228-231.
- [26] Yeragi, D.C., Pradhan, N.C., and Dalai, A.K. Low-temperature water-gas shift reaction over Mn-promoted Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Catalysis Letters 112 (2006): 139-148.
- [27] Morales, M.R., Barbero, B.P., and Cadus, L.E. Total oxidation of ethanol and propane over Mn–Cu mixed oxide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006): 229-236.
- [28] Li, Y., Fu, Q., and Flytzani-Stephanopoulos, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000): 179-191.
- [29] Zhang, L., Wang, X., Millet, J.M.M., Matter, P.H., and Ozkan, U.S. Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction. Applied Catalysis A: General 351 (2008): 1-8.



- [30] Djinicovic, P., Batista, J., and Pintar, A. Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst activity for water-gas shift reaction. Applied Catalysis A: General 347 (2008): 23-33.
- [31] Pan, H., Li, Z., Xia, Q., Xi, H., and He, C. Catalytic activity of copper based catalysts pretreated with H<sub>2</sub> reduction for catalytic combustion of styrene. Catalysis Communications 10 (2009): 1166-1169.
- [32] Rhodes, C., and Hutchings, G.J. Studies of the role of the copper promoter in the iron oxide/chromia high temperature water gas shift catalyst. Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003): 2719-2723.
- [33] Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., and Ioannides, T. Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts. Journal of Catalysis 251 (2007): 7-20.
- [34] Agrell, J., Birgersson, H., Boutonnet, M., Melian-Cabrera, I., Navarro, R.M., and Fierro, J.L.G. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Catalysis 219 (2003): 389-403.
- [35] Lenzion-Bielun, Z., Bettahar, M.M., and Monteverdi, S. Fe-promoted CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst: Structural characterization and CO oxidation activity. Catalysis Communications 11 (2010): 1137-1142.
- [36] Battersby, S., Duck, M.C., Liu, S., Rudolph, V., and Diniz da Costa, J.C. Metal doped silica membrane reactor: Operational effects of reaction and permeation for the water gas shift reaction. Journal of Membrane Science 316 (2008): 46-52.
- [37] Luo, J.Y., and others. Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis, Characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. Journal of Catalysis 254 (2008): 310-324.
- [38] Marbán, G., López, I., and Solís, T.V. Preferential oxidation of CO by CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocatalysts prepared by SACOP: Mechanisms of deactivation under reactant stream. Applied Catalysis A: General 361 (2009): 160-169.
- [39] Morales, M.R., Barbero, B.P., and Cadus, L.E. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content. Fuel 87 (2008): 1177-1186.

- [40] Chen, W.-H., Hsieh, T.-C., and Jiang, T.L. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. Energy Conversion and Management 49 (2008): 2801-2808.
- [41] Ciuparu, D., Bensalem, A., and Pfefferle, L. Pd-Ce interactions and adsorption properties of palladium: CO and NO TPD studies over Pd-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 26 (2000): 241-255.
- [42] Luo, M.-F., Zhong, Y.-J., Yuan, X.-X., and Zheng X.-M. TPR and TPD studies of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature CO oxidation. Applied Catalysis A: General 162 (1997): 121-131.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

ก1 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี ( $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Mn}+\text{Zn})$ ; z)

$$z = \frac{\left( \frac{W_{\text{Cu}}}{AW_{\text{Cu}}} \right)}{\left( \frac{W_{\text{Cu}}}{AW_{\text{Cu}}} + \frac{W_{\text{Mn}}}{AW_{\text{Mn}}} + \frac{W_{\text{Zn}}}{AW_{\text{Zn}}} \right)} \quad (\text{ก1.1})$$

เมื่อ z คือ อัตราส่วนโดยโมลของทองแดงต่อผลรวมของทองแดง แมงกานีส และสังกะสี

$W_{\text{Cu}}$  คือ น้ำหนักที่ชั่งได้ของทองแดงใน  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  หน่วยเป็นกรัม

$W_{\text{Mn}}$  คือ น้ำหนักที่ชั่งได้ของแมงกานีสใน  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  หน่วยเป็นกรัม

$W_{\text{Zn}}$  คือ น้ำหนักที่ชั่งได้ของสังกะสีใน  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  หน่วยเป็นกรัม

$AW_{\text{Cu}}$  คือ น้ำหนักอะตอมของทองแดง มีค่าเท่ากับ 63.546 กรัมต่อโมล

$AW_{\text{Mn}}$  คือ น้ำหนักอะตอมของแมงกานีส มีค่าเท่ากับ 54.938 กรัมต่อโมล

$AW_{\text{Zn}}$  คือ น้ำหนักอะตอมของสังกะสี มีค่าเท่ากับ 65.370 กรัมต่อโมล

ก2 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต (Urea/nitrate molar ratio; U/N)

$$U/N = \frac{\left( \frac{W_{\text{urea}}}{MW_{\text{urea}}} \right)}{\left( \frac{W_{\text{Cunitrate}}}{MW_{\text{Cunitrate}}} + \frac{W_{\text{Mnnitrate}}}{MW_{\text{Mnnitrate}}} + \frac{W_{\text{Znnitrate}}}{MW_{\text{Znnitrate}}} \right)} \quad (\text{ก2.1})$$

เมื่อ U/N คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างยูเรียต่อไนเตรต

$W_{\text{Urea}}$  คือ น้ำหนักที่ชั่งได้ของยูเรีย ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) หน่วยเป็นกรัม

$W_{\text{Cu nitrate}}$  คือ น้ำหนักที่ชั่งได้ของ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  มีหน่วยเป็นกรัม

$W_{\text{Mn nitrate}}$  คือ น้ำหนักที่ชั่งได้ของ  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีหน่วยเป็นกรัม

$W_{\text{Zn nitrate}}$  คือ น้ำหนักที่ชั่งได้ของ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีหน่วยเป็นกรัม

$MW_{\text{Cu nitrate}}$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  มีค่าเท่ากับ 241.60 กรัมต่อโมล

$MW_{\text{Mn nitrate}}$  คือ น้ำหนักอะตอมของแมงกานีส มีค่าเท่ากับ 251.01 กรัมต่อโมล

$MW_{\text{Zn nitrate}}$  คือ น้ำหนักอะตอมของสังกะสี มีค่าเท่ากับ 261.44 กรัมต่อโมล

## ภาคผนวก ข

### ข1 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{ข1.1})$$

เมื่อ CO conversion (%) คือ ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

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

### ข2 การคำนวณร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{[\text{H}_2]_{\text{out}} - [\text{H}_2]_{\text{in}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{ข2.1})$$

เมื่อ  $\text{H}_2$  yield (%) คือ ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน

$[\text{H}_2]_{\text{in}}$  คือ ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนในกระแสแก๊สป้อนเข้า

$[\text{H}_2]_{\text{out}}$  คือ ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนในกระแสแก๊สขาเข้า

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

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุวิมล ปัญญาเลิศวุฒิ เกิดวันที่ 7 กันยายน 2529 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553