

ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น
บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂

นายณัฐพล สุ่มนวงศ์

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.

PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN HYDROGEN-RICH STREAM
OVER CuO/CeO₂ CATALYSTS

Mr.Nuthapon Sumonwong

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	ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO ₂
โดย	นายณัฐพล สุขมนวงศ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.แก้วลี พฤกษาทร)

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

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

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

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เชมะปะบุตร)

ณัฐพล สุขมนวงศ์ : ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂. (PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN HYDROGEN-RICH STREAM OVER CuO/CeO₂ CATALYSTS) อ. ที่
 ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปดี, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ.
 ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย จำนวน 112 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 210 องศาเซลเซียส โดยศึกษาผลของตัวรองรับ 2 ชนิด ได้แก่ ซีเรียเกรดการค้าและซีเรียสังเคราะห์จากวิธีการสลายตัวทางความร้อน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าประมาณ 25 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ ได้แก่ วิธีเคลือบฝัง วิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน วิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตตั้งภายใต้แสงยูวี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนซีเรียสังเคราะห์ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน จะให้ค่าความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีอื่น ๆ โดยแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 99 และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 44 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบความว่องไวระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ที่มีการเติมโปรโมเตอร์แลนทานัมและสังกะสี พบว่าการเติมสังกะสีเป็นโปรโมเตอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าการเติมแลนทานัม ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงกว่า 1%CuO/CeO₂ โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 99 และมีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 71 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเพิ่มค่าน้ำหนักของทองแดงออกไซด์-สังกะสีออกไซด์ พบว่าอุณหภูมิ ณ จุดว่องไวสูงสุดลดลง 20 องศาเซลเซียสสำหรับร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แต่ความว่องไวจะลดลงสำหรับร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเกิดการรวมตัวเป็นก้อนทองแดงและการเติม 15%CO₂ 10%H₂O หรือ 15%CO₂+10%H₂O ในกระแสป้อนส่งผลในเชิงลบต่อความว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งสิ้น

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

5272303623: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: PREFERENTIAL OXIDATION / CARBON MONOXIDE / HYDROGEN /
CERIA / COPPER OXIDE

NUTHAPON SUMONWONG: PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON
MONOXIDE IN HYDROGEN-RICH STREAM OVER CuO/CeO₂ CATALYSTS.

ADVISOR: ASSOC.PROF.NATTAYA PONGSTABODEE, Ph.D., CO-ADVISOR:
ASSOC.PROF.APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 112 pp.

The objective of this work was to study the CO-PROX catalytic activities of CuO/CeO₂ in H₂-rich stream. The reaction temperature was in a range of 50 °C to 210 °C. The catalyst was prepared by impregnation. The experimental results revealed that 1%CuO/CeO_{2,synthesized} expressed higher CO conversion than that of 1%CuO/CeO_{2,commercial} at 190 °C. The catalyst was prepared by impregnation, deposition-precipitation, photodeposition and chelating-photodeposition. Additional, 1%CuO/CeO_{2,synthesized} prepared by deposition-precipitation showed higher catalytic activities than that prepared by photodeposition, impregnation, and chelating-photodeposition, respectively. Higher catalytic activities for the CO-PROX was obtained when adding Zn as promoter. 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ expressed maximum CO conversion at 99% with 71% selectivity at 170 °C. When increasing CuO-ZnO loading from 1 wt% to 5 wt%, the temperature at the maximum CO conversion was shifted to lower temperature about 20 °C. Further increasing CuO-ZnO loading from 5 wt% to 10 wt%, the catalytic activities were then decreased due to agglomerating of copper. Presence of 15%CO₂, 10%H₂O and 15%CO₂+10%H₂O in reactant feed stream have a negative effect on CO-PROX activities of 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/ CeO_{2,synthesized} catalyst.

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

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

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

กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบตี และรองศาสตราจารย์ ดร. อภาภาณี เหลืองนฤมิตชัย ที่กรุณาแนะแนวทางการดำเนินงานและให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีมาโดยตลอด ตลอดจนช่วยให้การช่วยเหลืองานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้ความรู้และเอาใจใส่ที่ดีเสมอมา

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เชมะปะบุตร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะและให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ รวมถึงอุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทำงานวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำและการช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ พร้อมให้คำแนะนำและการช่วยเหลือ ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ต่างๆ

ขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มอบทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิตเพื่อสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆในงานวิจัย

ขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้การช่วยเหลือ ให้คำแนะนำตลอดจนเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ท้ายสุดนี้ กราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่คอยอบรมเลี้ยงดูสั่งสอน ตลอดจนให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน.....	4
2.1.1 กระบวนการและปฏิกิริยาพื้นฐานในกระบวนการเชื้อเพลิง.....	4
2.1.2 กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ.....	6
2.1.3 กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำโดยแยกด้วยเมมเบรน.....	8
2.1.4 กระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วนและกระบวนการเปลี่ยน รูปแบบออร์โตเทอร์มอล.....	9
2.1.5 กระบวนการชิฟต์.....	10
2.1.6 กระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์....	11
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.2.1 การจำแนกชนิดของปฏิกิริยาเชิงเร่ง.....	15
2.2.2 กระบวนการของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์.....	16
2.2.3 ความหมายของการดูดซับ.....	17
2.2.4 ชนิดของการดูดซับ.....	18

	หน้า
2.2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.2.5.1 วิธี impregnation.....	24
2.2.5.1.1 วิธีดูดซับ adsorption.....	24
2.2.5.1.2 วิธีการเติมในช่องรูพรุน (pore filling).....	25
2.2.5.1.3 วิธี incipient wetness.....	25
2.2.5.1.4 วิธีการระเหยแห้ง (evaporation to dryness).....	25
2.2.5.1.5 วิธีพ่น (spray).....	25
2.2.5.2 วิธีการตกตะกอน.....	26
2.2.5.2.1 วิธีการตกตะกอนร่วม.....	26
2.2.5.2.2 วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ.....	27
2.2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.3.6.1 ความเป็นพิษเนื่องจากการฉาบ (deposited poisons).....	27
2.3.6.2 ความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับทางเคมี (chemisorbed poisons).....	28
2.3.6.3 ความเป็นพิษที่มีต่อการเลือก (selectivity poisons).....	28
2.3.6.4 ความเป็นพิษที่มีต่อความเสถียร (stability poison).....	28
2.3.6.5 ความเป็นพิษที่มีต่อการแพร่ (diffusion poisons).....	29
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	29
บทที่ 3 เครื่องมือ อุปกรณ์ สารเคมีและการทดลอง.....	34
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	34
3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา...	34
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
3.2 สารเคมี.....	35
3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	35
3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
3.3 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36

	หน้า
3.3.1 การเตรียมตัวรองรับ.....	36
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.3.2.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝัง.....	36
3.3.2.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนแบบพอกพูน.....	37
3.3.2.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนแบบพอกพูน ภายใต้แสงยูวี.....	37
3.3.2.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนแบบพอกพูนคี่ เลทติ่งภายใต้แสงยูวี.....	38
3.3.3 การเติมตัวโปรโมเตอร์.....	39
3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	39
3.5 ตัวแปรที่ศึกษา.....	40
3.5.1 ตัวรองรับ (Supports).....	40
3.5.2 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Preparation methods).....	40
3.5.3 ชนิดโปรโมเตอร์ (Effect of dopants).....	40
3.5.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ (CuO:ZnO mol ratio).....	40
3.5.5 ปริมาณผลรวมทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่ง ปฏิกิริยา (%CuZnO loading).....	41
3.5.6 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษา (Temperature range).....	41
3.5.7 สภาวะแก๊สเข้า (Reactant Condition).....	41
3.5.8 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควนคู่กับการนำกลับมาใช้ใหม่.....	42
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	43
4.1 ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
4.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.3 ชนิดโปรโมเตอร์.....	56
4.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์.....	63
4.5 ปริมาณผลรวมทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	68

	หน้า
4.6 องค์ประกอบแก๊สขาเข้า.....	74
4.7 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคงกับการนำกลับมาใช้ใหม่	
แบบ In-situ.....	78
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	80
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	80
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	82
รายการอ้างอิง.....	86
ภาคผนวก.....	89
ภาคผนวก ก.....	90
ภาคผนวก ข.....	92
ภาคผนวก ค.....	93
ภาคผนวก ง.....	94
ภาคผนวก จ.....	97
ภาคผนวก ฉ.....	105
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	112

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	กระบวนการและปฏิกิริยาพื้นฐานในการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิง.....	5
2.2	ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวจากแก๊สและของเหลว.....	6
2.3	การดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมี.....	21
3.1	ภาวะแก๊สซาเข้า.....	41
4.1	ขนาดของผลึกซีเรียที่ระนาบ (111) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับต่างชนิดกัน.....	47
4.2	แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเตรียมแบบต่าง ๆ.....	50
4.3	เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีต่าง ๆ.....	53
4.4	แสดงชนิดตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแลนทานัมและสังกะสีในฐานะตัวรองรับกับสารว่องไว.....	57
4.5	เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ชนิดต่าง ๆ.....	62
4.6	ขนาดของผลึกซีเรียและขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ ที่ปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์แตกต่างกัน.....	72
จ.1	เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบอัตราส่วนของทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์.....	109
จ.2	เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบอัตราส่วนของทองแดงต่อสังกะสี.....	110

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	แผนภาพแสดงการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ.....	7
2.2	สมมูลความเข้มข้นของการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำเป็นฟังก์ชันต่ออุณหภูมิ (ที่ภาวะความดันบรรยากาศ).....	7
2.3	แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำโดยใช้แยกด้วยโลหะเมมเบรน	8
2.4	แผนภาพแสดงกระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน.....	9
2.5	แผนภาพแสดงกระบวนการ autothermal reforming.....	10
2.6	ประสิทธิภาพของเตาปฏิกรณ์เลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในรูปแบบฟังก์ชันของอัตราส่วนระหว่างปริมาณออกซิเจนที่ใช้จริงและปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอไซด์ในกระแสป้อนเข้า.....	12
2.7	บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานก่อกัมมันต์.....	13
2.8	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและเวลา โดย (ก) มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ (ข) ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.9	ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออุณหภูมิการดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์.....	21
2.10	แผนภาพวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป.....	22
2.11	แผนภาพของวิธี impregnation.....	24
2.12	แผนภาพของวิธีการตกตะกอนร่วม.....	26

ภาพที่	หน้า	
4.1	<p>ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_{2,เกรดการดำ} และ 1%CuO/CeO_{2,สังเคราะห์} ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และ คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	43
4.2	<p>ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_{2,เกรดการดำ} และ 1%CuO/CeO_{2,สังเคราะห์} ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และ คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	44
4.3	<p>กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการดำ และซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง ปริมาณทองแดงออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะกำหนดมีค่าเท่ากับ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก.....</p>	45
4.4	<p>รูปร่างสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับ (ก) ซีเรียเกรดการดำ (ข) ซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง.....</p>	46
4.5	<p>กราฟการรีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_{2,เกรดการดำ} และตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_{2,สังเคราะห์} ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝังด้วยเทคนิค TPR.....</p>	48

ภาพที่	หน้า	
4.6	<p>ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ <small>สังเคราะห์</small> ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation) การตกตะกอนแบบพอกพูน (deposition-precipitation) การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photodeposition) และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตตั้งภายใต้แสงยูวี (chelating-photodeposition) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	49
4.7	<p>ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ <small>สังเคราะห์</small> ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation) การตกตะกอนแบบพอกพูน (deposition-precipitation) การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photodeposition) และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตตั้งภายใต้แสงยูวี (chelating-photodeposition) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	51
4.8	<p>กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง การตกตะกอนแบบพอกพูน การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตตั้งภายใต้แสงยูวี.....</p>	52
4.9	<p>การเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ <small>สังเคราะห์</small> ซึ่งเตรียมด้วย 4 วิธี คือ การเคลือบฝัง (impregnation) การตกตะกอนแบบพอกพูน (deposition-precipitation) การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photodeposition) และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตตั้งภายใต้แสงยูวี (chelating-photodeposition).....</p>	54

ภาพที่	หน้า
4.10	กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO ₂ 56
4.11	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน โดยเปรียบเทียบการมีแลนทานัม (La) และสังกะสี (Zn) ในฐานะตัวรองรับกับสารว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.... 57
4.12	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO ₂ 1%Cu _{0.5} La _{0.5} O/CeO ₂ และ 1%Cu _{0.5} Zn _{0.5} O/CeO ₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม..... 59
4.13	ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO ₂ 1%Cu _{0.5} La _{0.5} O/CeO ₂ และ 1%Cu _{0.5} Zn _{0.5} O/CeO ₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม..... 60
4.14	การเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu _{0.5} La _{0.5} O/CeO ₂ และ 1%Cu _{0.5} Zn _{0.5} O/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนและใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์..... 61

ภาพที่	หน้า
<p>4.15 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_xZn_yO/CeO_{2,สังเคราะห์}$ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ที่ค่า 1:0 0.8:0.2 0.5:0.5 และ 0:1 เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	63
<p>4.16 ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_xZn_yO/CeO_{2,สังเคราะห์}$ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ที่ค่า 1:0 0.8:0.2 0.5:0.5 และ 0:1 เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	65
<p>4.17 การเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_xZn_yO/CeO_{2,สังเคราะห์}$ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ (x:y) มีค่าเท่ากับ 1:0 0.8:0.2 0.5:0.5 และ 0:1 ตามลำดับ.....</p>	66
<p>4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือ TEM และกราฟแสดงการกระจายของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $1\%CuO/CeO_{2,สังเคราะห์}$ และ (ข) $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_{2,สังเคราะห์}$ ตามลำดับ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน.....</p>	67

ภาพที่	หน้า	
4.19	<p>ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$,สังเคราะห์เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ คือ ร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	69
4.20	<p>ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$,สังเคราะห์เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ คือร้อยละ 1 ร้อยละ5 และร้อยละ10 โดยน้ำหนัก เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	70
4.21	<p>กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$,สังเคราะห์ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก.....</p>	71
4.22	<p>การไฮโดรเจนรีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ และ $10\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน.....</p>	73
4.23	<p>ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$,สังเคราะห์เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส เมื่อองค์ประกอบแก๊สขาเข้าต่างกัน.....</p>	74

ภาพที่	หน้า
4.24	<p>ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ สังเคราะห์เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส เมื่อองค์ประกอบแก๊สเข้าต่างกัน.....</p> <p style="text-align: right;">76</p>
4.25	<p>การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ ในช่วงระหว่าง 400-4000 cm^{-1}</p> <p>(a) ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่</p> <p>(b) *ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน</p> <p>(c) *ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน</p> <p>(d) **ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน</p> <p>(e) **ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน</p> <p>(f) ***ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน</p> <p>(g) ***ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน</p> <p>(h) ****ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน</p> <p>(i) ****ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน</p> <p>*สภาวะป้อน: 40%H₂, 1%CO, 1%O₂ in He balance (สภาวะอุดมคติ)</p> <p>**สภาวะป้อน: สภาวะอุดมคติ+ 10%H₂O</p> <p>***สภาวะป้อน: สภาวะอุดมคติ+ 15%CO₂</p> <p>****สภาวะป้อน: สภาวะอุดมคติ+ 10%H₂O + 15%CO₂ (สภาวะจริง).....</p> <p style="text-align: right;">77</p>

ภาพที่	หน้า	
4.26	<p>เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂สังเคราะห์ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทดสอบ 4 สภาวะรวมเท่ากับ 3200 นาที โดยองค์ประกอบแก๊สขาเข้าในภาวะอุดมคติ คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม และองค์ประกอบแก๊สขาเข้าในภาวะจริง คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 น้ำร้อยละ 10 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 สมดุลในแก๊สฮีเลียม.....</p>	79
จ.1	<p>แสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส โดยทดสอบในสภาวะอุดมคติ สภาวะมีคาร์บอนไดออกไซด์ และสภาวะจริง โดยใช้สภาวะละ 120 นาที.....</p>	97
จ.2	<p>กราฟแสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส โดยทดสอบในสภาวะอุดมคติ สภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สภาวะที่มีน้ำ และสภาวะที่มีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ.....</p>	99
จ.3	<p>แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1.....</p>	101

ภาพที่		หน้า
จ.4	แสดงร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu _{0.8} Zn _{0.2} O/CeO ₂ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีสารสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1.....	102
จ.5	แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu _{0.8} Zn _{0.2} O/CeO ₂ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีสารสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1.....	103
จ.6	แสดงร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu _{0.8} Zn _{0.2} O/CeO ₂ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีสารสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1.....	104
ด.1	กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ โดยเปรียบเทียบการมีสารโปรโมเตอร์ คือ แลนทานัม (La) และสังกะสี (Zn) ในอัตราส่วนโดยโมลที่เท่ากับทองแดง (Cu) ในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	105

ภาพที่	หน้า
<p>๑.2 รูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของอะตอมทองแดงและอะตอมสังกะสี วิเคราะห์ได้จากเครื่อง SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 1%CuO/CeO₂,สังเคราะห์ และ(ข) 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/ CeO₂,สังเคราะห์ ตามลำดับโดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน.....</p>	106
<p>๑.3 กราฟการรีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของทองแดงออกไซด์ (CuO).....</p>	110
<p>๑.4 กราฟการรีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน (CeO₂).....</p>	111

บทที่ 1

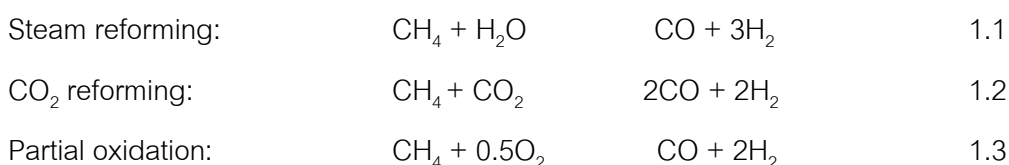
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การขยายตัวทางเศรษฐกิจของประเทศไทย ทั้งในส่วนของภาคเกษตรและภาคอุตสาหกรรมร่วมกับความต้องการมาตรฐานการดำรงชีวิตที่สูงขึ้นของประชากร ได้ส่งผลกระทบต่อความต้องการใช้พลังงานในประเทศสูงขึ้นจาก 1856 พันบาร์เรลเทียบเท่าน้ำมันดิบต่อวัน เป็น 1947 พันบาร์เรลเทียบเท่าน้ำมันดิบต่อวัน ภายในปี พ.ศ. 2555 ^[1] ในขณะที่แหล่งพลังงานภายในประเทศก็มีจำนวนจำกัด สามารถสนองต่อความต้องการการใช้พลังงานภายในได้เพียงร้อยละ 40 ^[2] จึงจำเป็นต้องมีการนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ ตลอดทั้งการมองหาแหล่งพลังงานทางเลือก เพื่อให้การพึงพิงพลังงานในประเทศ นอกจากนี้ภาครัฐยังส่งเสริมการใช้พลังงานสะอาด เพื่อไม่ก่อเกิดมลพิษและกระบวนการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพและประสิทธิผล

พลังงานไฮโดรเจนซึ่งถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง และจัดเป็นพลังงานสะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม พลังงานไฮโดรเจนนี้ได้รับการคาดหวังและยอมรับว่าจะจะเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญชนิดหนึ่งในอนาคต ทั้งนี้เนื่องจากไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อเกิดการเผาไหม้กับแก๊สออกซิเจน โดยจะมีเพียงไอน้ำเป็นผลพลอยได้ ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่น ๆ ที่ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จัดเป็นแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gas) ที่ส่งผลกระทบต่อโดยตรงทำให้โลกร้อนขึ้น (Global warming) และก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ

โดยในปัจจุบันนี้การผลิตแก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ ตัวอย่างเช่นกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ reforming) กระบวนการออกซิเดชันแบบแยกส่วน (Partial oxidation) เป็นต้น ซึ่งกระบวนการต่าง ๆ ที่กล่าวนี้จะใช้สารไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการ ได้แก่ แก๊สธรรมชาติ หรือมีเทน ดังแสดงตัวอย่างในสมการ 1.1 ถึงสมการ 1.3



จากสมการการผลิตแก๊สไฮโดรเจนทั้ง 3 กระบวนการ แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงจำเป็นต้องมีการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ กระบวนการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้แก่ กระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (Water gas shift) สามารถทำการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือเพียงประมาณ 10,000 ส่วนในล้านส่วน กระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential CO oxidation : PROX) โดยที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สออกซิเจน เปลี่ยนรูปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังอาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในกระบวนการนี้ คือ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งทำให้สูญเสียแก๊สไฮโดรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนซีเรีย (CuO/CeO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากสำหรับกระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากมีราคาถูกและมีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับโลหะมีตระกูล สำหรับซีเรียก็สามารถปลดปล่อยออกซิเจนให้แก่ระบบได้ โดยจะเกิดพันธะที่แข็งแกร่งกับทองแดง ซึ่งออกซิเจนที่ปลดปล่อยออกมาจากซีเรียจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการออกซิเดชันให้ดีขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนซีเรีย อีกทั้งยังศึกษาผลของการใช้แลนทานัมออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เป็นตัวส่งเสริมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนซีเรีย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 , $\text{Cu}_x\text{La}_y\text{O/CeO}_2$ และ $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{O/CeO}_2$

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยตัวแปรที่ได้ทำการศึกษา ได้แก่

1.3.1 ชนิดของตัวรองรับ

1.3.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 ชนิดตัวส่งเสริมหรือโปรโมเตอร์

- 1.3.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์
- 1.3.5 ปริมาณผลรวมทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.6 องค์ประกอบแก๊สขาเข้า ได้แก่ ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ปริมาณน้ำ และปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ
- 1.3.7 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควบคู่กับการนำกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 50-210 องศาเซลเซียส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง สำหรับกระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ให้มีปริมาณคงเหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน^[3]

กระบวนการผลิตไฮโดรเจน สามารถผลิตได้จากเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน อย่างเช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สโซลีน หรือเมทานอล โดยทั่วไปสามารถผลิตได้จากกระบวนการ เช่น

- กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming)
- กระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน (Partial oxidation)
- กระบวนการออโรโตเทอร์มอล รีฟอร์มเมชัน (Autothermal reformation) ซึ่งจะเป็นการรวมระหว่างกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน
- กระบวนการ shift reaction เป็นกระบวนการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สที่ผลิตจากกระบวนการเชื้อเพลิง
- กระบวนการ gas clean-up เป็นกระบวนการต่อไปที่ลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมตแก๊ส เช่นกระบวนการ Methanation กระบวนการ Membrane separation หรือกระบวนการ Preferential oxidation

2.1.1 กระบวนการและปฏิกิริยาพื้นฐานในกระบวนการเชื้อเพลิง^[3]

กระบวนการและปฏิกิริยาพื้นฐานที่ใช้ในกระบวนการเชื้อเพลิง ทั้งแบบปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ต้องการพลังงานในการเกิดปฏิกิริยา และแบบปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เมื่อเกิดขึ้นแล้วจะมีการคายพลังงานออกมาในรูปแบบความร้อน โดยพลังงานความร้อนแบบ Endothermic จะแสดงฝั่งซ้ายของสมการการเกิดปฏิกิริยาและพลังงานความร้อนแบบ Exothermic จะแสดงฝั่งขวาของสมการการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 2.1 สำหรับค่าพลังงานของปฏิกิริยาคำนวณได้จากความร้อนที่เกิดจากรูปแบบการฟอร์มตัว (Heat of formation of participating) ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 กระบวนการและปฏิกิริยาพื้นฐานในการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิง^[3]

Combustion	$C_mH_nO_p + (m+n/4-p/2)O_2 \rightarrow mCO_2 + (n/2)H_2O + \text{heat}$
Water vapor generated	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(g)} + 802.5 \text{ kJ}$
	$C_8H_{18} + 12.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O_{(g)} + 5063.8 \text{ kJ}$
	$CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(g)} + 638.5 \text{ kJ}$
Liquid water generated	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)} + 890.5 \text{ kJ}$
	$C_8H_{18} + 12.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O_{(l)} + 5359.8 \text{ kJ}$
	$CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)} + 726.5 \text{ kJ}$
Partial oxidation	$C_mH_nO_p + (m/2)O_2 \rightarrow (m-p)CO + pCO_2 + (n/2)H_2 + \text{heat}$
	$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 39.0 \text{ kJ}$
	$C_8H_{18} + 4O_2 \rightarrow 8CO + 9H_2 + 649.8 \text{ kJ}$
	$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2 + 154.6 \text{ kJ}$
Steam reforming	$C_mH_nO_p + mH_2O + \text{heat} \rightarrow (m-p)CO + pCO_2 + (m+n/2)H_2$
Water vapor used	$CH_4 + H_2O_{(g)} + 203.0 \text{ kJ} \rightarrow CO + 3H_2$
	$C_8H_{18} + 8H_2O_{(g)} + 1286.1 \text{ kJ} \rightarrow 8CO + 17H_2$
	$CH_3OH + H_2O_{(g)} + 87.4 \text{ kJ} \rightarrow CO_2 + 3H_2$
Liquid water used	$CH_4 + H_2O_{(l)} + 247.0 \text{ kJ} \rightarrow CO + 3H_2$
	$C_8H_{18} + 8H_2O_{(l)} + 1638.1 \text{ kJ} \rightarrow 8CO + 17H_2$
	$CH_3OH + H_2O_{(l)} + 131.4 \text{ kJ} \rightarrow CO_2 + 3H_2$
Gas Shift reaction	
Water vapor used	$CO + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + H_2 + 37.5 \text{ kJ}$
Liquid water used	$CO + H_2O_{(l)} + 6.5 \text{ kJ} \rightarrow CO_2 + H_2$
Preferential oxidation	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 + 279.5 \text{ kJ}$
Water Evaporation	$H_2O_{(l)} + 44.0 \text{ kJ} \rightarrow H_2O_{(g)}$

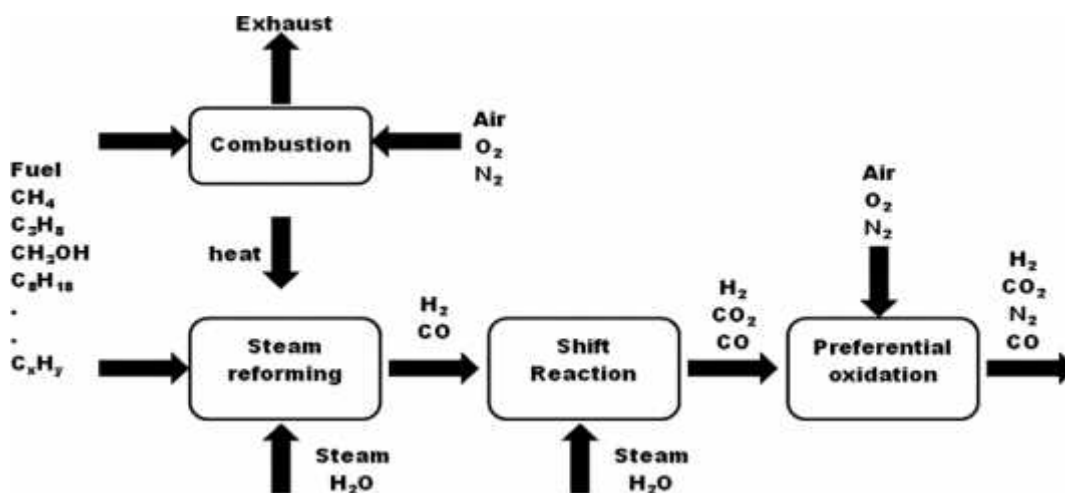
ตารางที่ 2.2 ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวจากแก๊สและของเหลว ^[3]

	Molecular Mass (g/mol)	Heat of Formation (kJ/mol)
Hydrogen, H ₂	2.016	0
Oxygen, O ₂	31.9988	0
Nitrogen, N ₂	14.0067	0
Carbon monoxide, CO	28.0106	-113.8767
Carbon dioxide, CO ₂	44.010	-393.4043
Water vapor, H ₂ O _(g)	18.0153	-241.9803
Water liquid, H ₂ O _(l)	18.0153	-286.0212
Methane, CH ₄	16.043	-74.85998
Methanol, CH ₃ OH	32.0424	-238.8151
Octane, C ₈ H ₁₈	114.230	-261.2312

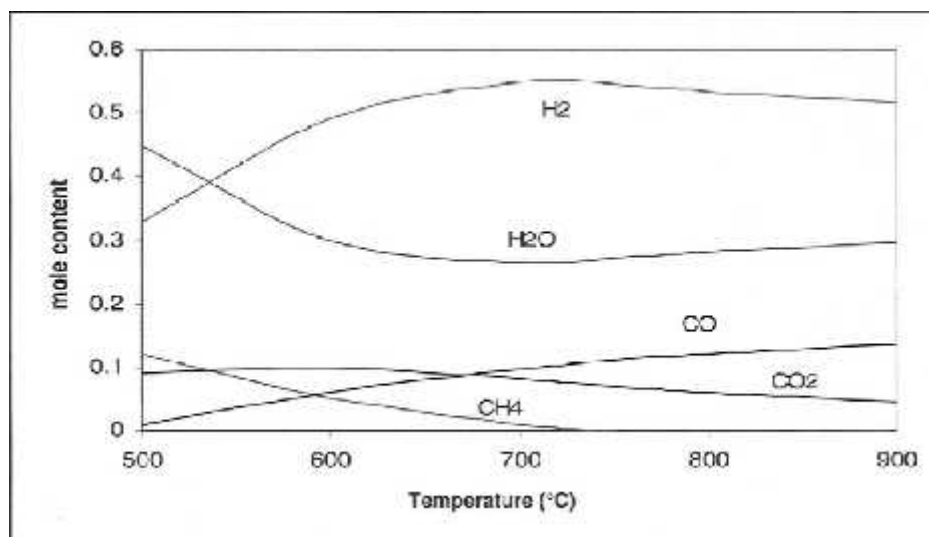
2.1.2 กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (steam reforming) ^[3]

กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการดูดความร้อน หมายถึงต้องมีการให้พลังงานความร้อนสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยทั่วไปพลังงานความร้อนที่ให้จะได้มาจากกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิง ปฏิกริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเป็นปฏิกริยาผันกลับได้ ในกระบวนการนี้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จะประกอบไปด้วย ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และเชื้อเพลิงที่ไม่สามารถเปลี่ยนรูปได้ ภาพที่ 2.1 เป็นแผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ โดยองค์ประกอบที่เกิดขึ้นจริงจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของแก๊สตั้งต้น และภาพที่ 2.2 แสดงสมดุลความเข้มข้นของการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ในรูปแบบอุณหภูมิ จะเห็นได้ว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่ ดังนั้นจึงต้องส่งไปในส่วนของเตาปฏิกรณ์กระบวนการชิฟต์ (shift reactor) เมื่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกริยากับไอน้ำ มันจะถูกเปลี่ยนรูปกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในขั้นตอนนี้ทำให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่มากขึ้นด้วยการเกิดปฏิกริยาแบบชิฟต์ อาจแยกได้เป็นช่วงอุณหภูมิสูง และช่วงอุณหภูมิต่ำ ผลสุดท้ายแก๊สผลิตภัณฑ์จะประกอบไปด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 1% กระบวนการต่อไปในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ กระบวนการ Preferential oxidation ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สออกซิเจน ในกระบวนการนี้การเลือกตัวเร่ง

ปฏิกิริยาและการควบคุมสภาวะการทำงานเป็นสิ่งสำคัญ โดยจะต้องไม่เกิดการเผาไหม้หรือเกิดการเผาไหม้ของแก๊สไฮโดรเจนน้อยที่สุด

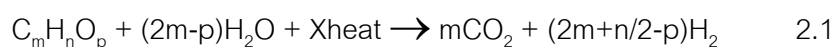


ภาพที่ 2.1 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ^[3]



ภาพที่ 2.2 สมดุลความเข้มข้นของการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำเป็นฟังก์ชันต่ออุณหภูมิ (ที่ภาวะความดันบรรยากาศ)^[3]

สำหรับสมการรวมของกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและกระบวนการชิฟท์ เป็นดังสมการที่ 2.1 ดังนี้

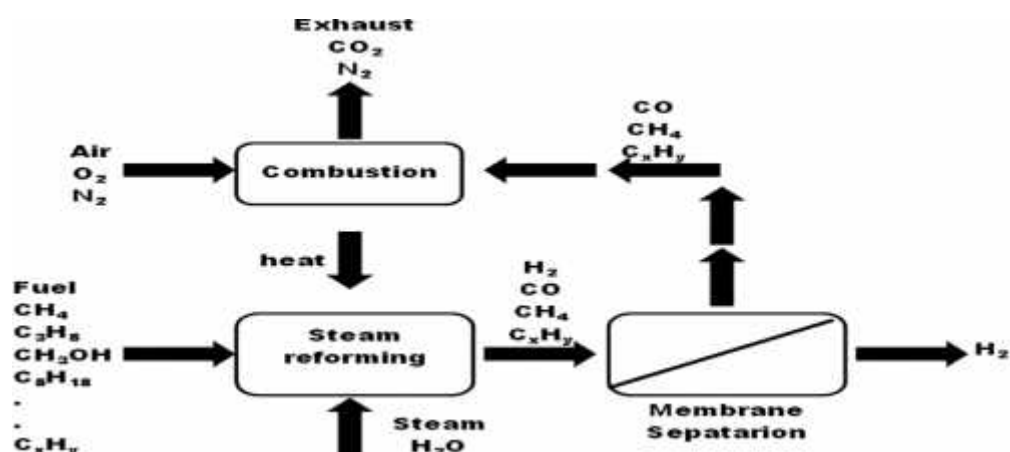


สำหรับพลังงานความร้อนที่ใช้ในกระบวนการนี้ (Xheat) ได้มาจากการเผาไหม้ ปริมาณเชื้อเพลิงที่ให้เข้าไปในระบบ (k) ดังสมการที่ 2.2



2.1.3 กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำโดยแยกด้วยเมมเบรน (steam reforming with membrane separation) ^[3]

การใช้เมมเบรนในการแยกแก๊สเป็นอีกทางเลือกหนึ่งซึ่งสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยไม่ต้องใช้กระบวนการชิฟต์ และกระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิด โดยกระบวนการนี้จะใช้โลหะเมมเบรนในการแยกแก๊สไฮโดรเจนจากรีฟอร์มเมตที่มาจากกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ ซึ่งเมมเบรนที่ใช้ในกระบวนการนี้จะให้เฉพาะแก๊สไฮโดรเจนผ่านได้เท่านั้น สำหรับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เชื้อเพลิงที่เปลี่ยนรูปไม่ได้ และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่น ๆ จากกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ จะถูกส่งกลับไปยังเตาเผาไหม้ (Combustion chamber) ดังภาพที่ 2.3 แต่อย่างไรก็ตามการกรองผ่านเมมเบรนต้องการความดันที่สูง เพราะเหตุนี้กระบวนการนี้จะเหมาะสมกับเชื้อเพลิงเหลว อย่างเช่น เมทานอล หรือเชื้อเพลิงที่ผ่านการอัดแรงดันมาแล้ว อย่างเช่น โพรเพน

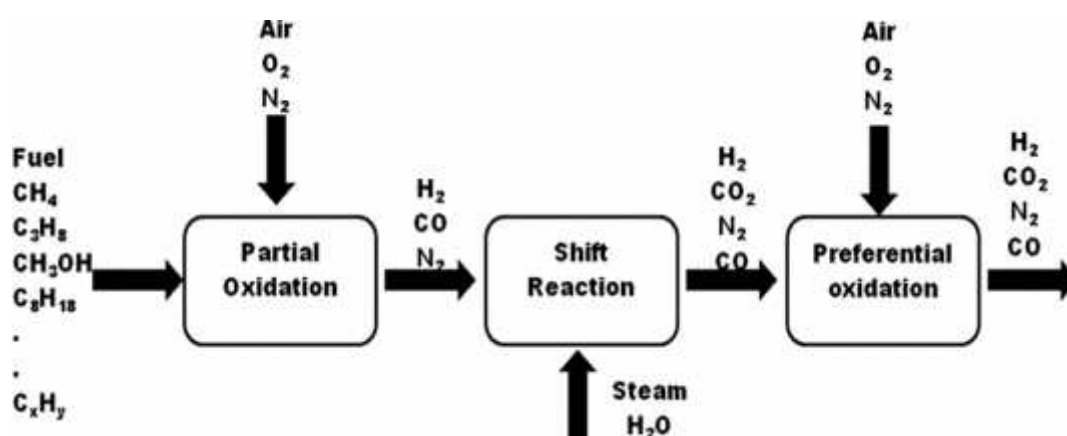


ภาพที่ 2.3 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำโดยใช้แยกด้วยโลหะเมมเบรน ^[3]

2.1.4 กระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วนและกระบวนการเปลี่ยนรูปแบบออโรโตเทอร์มอล (partial oxidation and autothermal reforming) ^[3]

กระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วนเป็นกระบวนการคายความร้อน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้ คือ การเผาไหม้กับแก๊สออกซิเจน โดยเป็นการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้ คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน (แทนที่จะเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้สมบูรณ์) ดังภาพที่ 2.4 สิ่งที่เหมาะสมกับกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ คือ รีฟอร์มเมตแก๊สต้องนำไปผ่านปฏิกิริยาชิฟต์เพื่อผลิตไฮโดรเจนให้มีจำนวนมากขึ้นและผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิด เพื่อลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้อยู่ในปริมาณที่รับได้

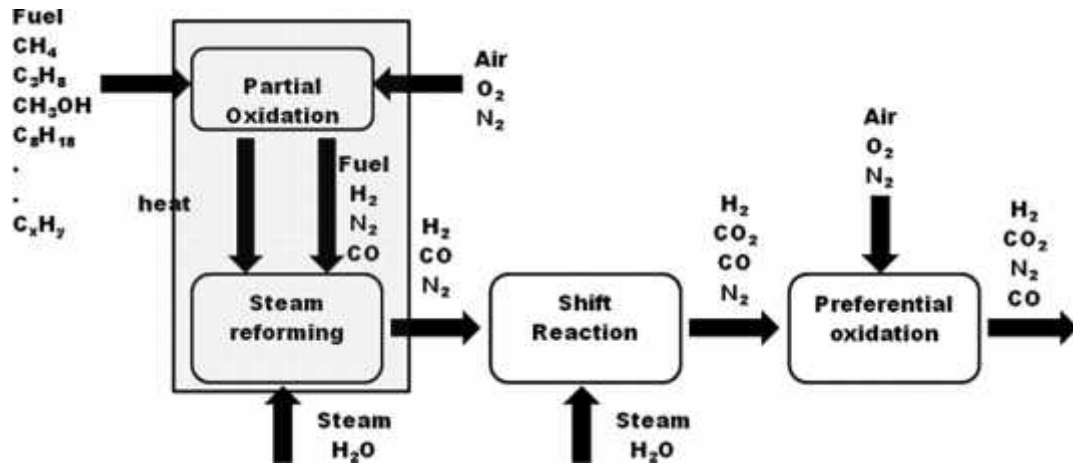
กระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน มีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนที่น้อยต่อโมล ของเชื้อเพลิง ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีของแก๊สมีเทน เมื่อนำมาผ่านกระบวนการนี้จะได้แก๊สไฮโดรเจนออกมาเพียง 2 โมลต่อ 1 โมลของแก๊สมีเทน ซึ่งน้อยกว่ากระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ ที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ถึง 3 โมลต่อ 1 โมลของแก๊สมีเทน



ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน ^[3]

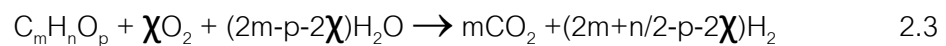
เนื่องจากกระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน เป็นกระบวนการคายความร้อนและกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ เป็นกระบวนการดูดความร้อน ดังนั้นจึงมีการนำ 2 กระบวนการนี้มาทำการรวมกัน โดยเรียกระบวนการนี้ว่ากระบวนการเปลี่ยนรูปแบบออโรโตเทอร์มอล โดยที่กระบวนการนี้ความร้อนจะผลิตได้จากกระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน แล้วเกิดถ่ายโอน

ความร้อนไปยังกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ และสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันแบบแบ่งส่วน ก็จะถูกส่งต่อไปยังกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ ต่อไป ดังภาพที่ 2.5

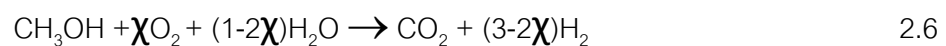
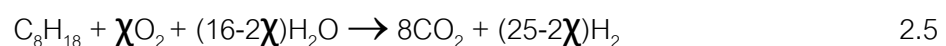
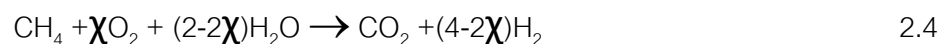


ภาพที่ 2.5 แผนภาพแสดงกระบวนการ autothermal reforming^[3]

โดยสมการทั้งหมดของกระบวนการออกซิเดชันรวมกับกระบวนการชิฟต์ เป็นดังสมการต่อไปนี้



โดย χ คือจำนวนโมลของออกซิเจนต่อโมลของเชื้อเพลิง และในกรณีของแก๊สมีเทน ออกเทน และเมทานอล จะมีสมการดังต่อไปนี้



2.1.5 กระบวนการชิฟต์ (shift reaction)^{[3],[4]}

กระบวนการชิฟต์ เป็นกระบวนการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในแก๊สที่ผลิตจากกระบวนการเชื้อเพลิง ซึ่งกระบวนการชิฟต์จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งแบบที่ทำปฏิกิริยากับน้ำ โดยจะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และแบบที่เกิดปฏิกิริยากับไอน้ำ ซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนโดยกระบวนการชิฟต์ จะแบ่งออกเป็นขั้นตอน คือ กระบวนการชิฟต์ ในช่วงอุณหภูมิสูง (High-Temperature Shift, HTS) โดยจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส

และกระบวนการชิฟต์ ที่อุณหภูมิต่ำ (Low-Temperature Shift, LTS) จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส ซึ่งจะใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้ในช่วงอุณหภูมิสูง (HTS) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมระหว่างเหล็กและโครเมียม และสำหรับกระบวนการในช่วงอุณหภูมิต่ำ (LTS) จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัมบนซีเรีย หรือ ทองบนซีเรีย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้นอกจากจะสามารถทนต่อซัลเฟอร์แล้ว ยิ่งไปกว่านั้นมันสามารถใช้ในสภาวะที่มีความเร็วในการป้อนแก๊สที่สูงได้ หลังจากผ่านกระบวนการชิฟต์ ยังคงเหลือปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในกระแสป้อนประมาณร้อยละ 0.25-0.5 โดยมีปริมาณสูงสุด คือร้อยละ 1 หรือประมาณ 10,000 ส่วนในล้านส่วน

2.1.6 กระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential CO oxidation) ^{[3],[4],[5]}

การกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่สำคัญ โดยมีการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.7

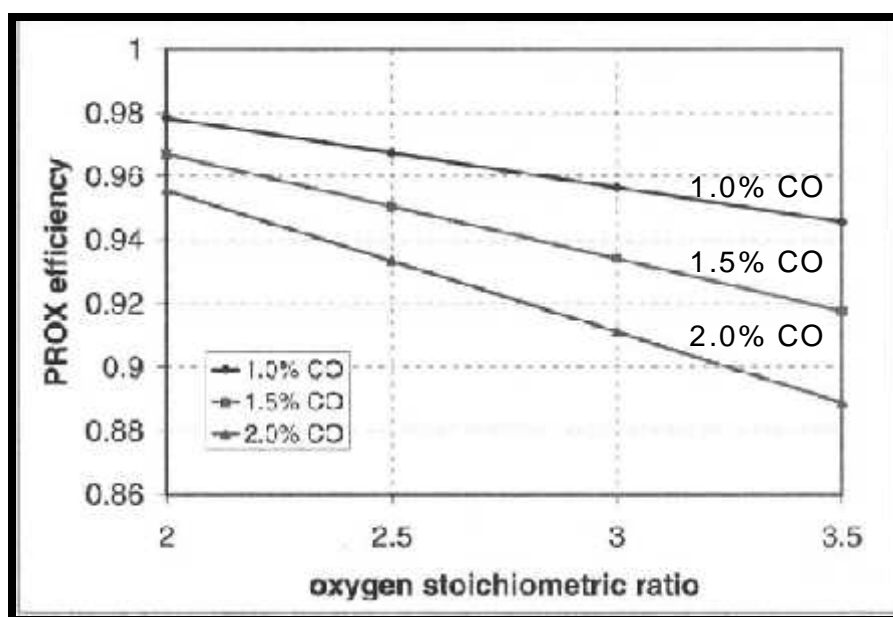


แต่ในขั้นตอนนี้ไม่สามารถทำให้การเลือกเกิดของปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ได้ เพราะไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เช่นเดียวกัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ดังสมการที่ 2.8



จากสมการที่ 2.7 เห็นได้ว่าอัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ตามทฤษฎีมีค่าเท่ากับ 0.5 ซึ่งตามความเป็นจริง ไม่สามารถที่จะทำการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงต้องทำการใช้ปริมาณออกซิเจนที่มากเกินไป โดยตามปกติจะใช้ปริมาณแก๊สออกซิเจนที่มากกว่าประมาณ 2.0-3.5 เท่าของปริมาณที่ใช้จริงตามทฤษฎี แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณของแก๊สออกซิเจนมากเกินไป ออกซิเจนส่วนที่เหลือจากทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเข้าทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สรีฟอร์มเมต สำหรับประสิทธิภาพของกระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คิดจากอัตราส่วนของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนขาออกและขาเข้า ภาพที่ 2.6 แสดงประสิทธิภาพของเตาปฏิกรณ์

ออกซิเดชันแบบเลือกเกิด (PROX reactor) ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณขององค์ประกอบแก๊สป้อนเข้ามีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งสิ้น พบว่าปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่มากเกินไปและปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปริมาณมากขึ้น ล้วนส่งผลต่อประสิทธิภาพของการเลือกเกิดปฏิกิริยาในเชิงลบ



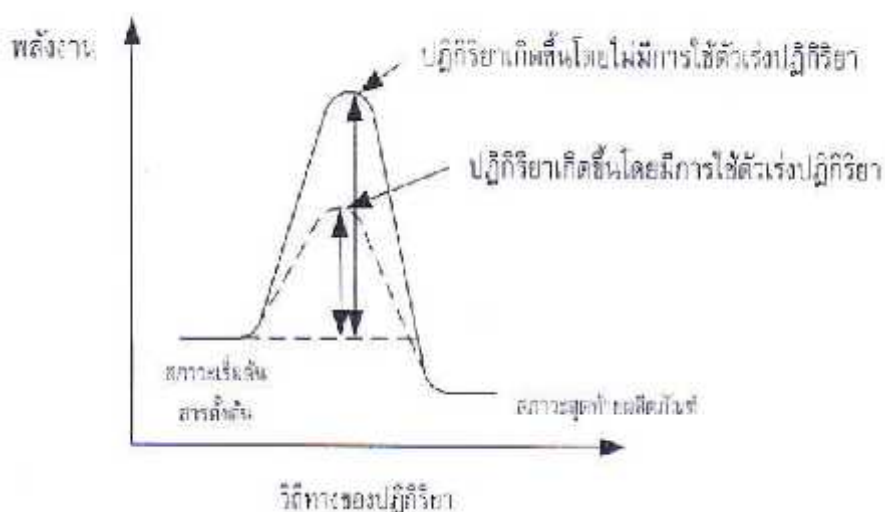
ภาพที่ 2.6 ประสิทธิภาพของเตาปฏิกรณ์เลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในรูปแบบฟังก์ชันของร้อยละปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสป้อนเข้า^[3]

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเร่งปฏิกิริยา^[6]

สารที่ถูกเติมลงไปเพียงเล็กน้อยที่มีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมาก ขณะที่สารนั้นจะไม่เข้าร่วมในปฏิกิริยา แต่จะยังคงเหลืออยู่หลังจากที่ปฏิกิริยาลิ้นสุดลง จะเรียกว่า **ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)** และปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะถูกเรียกว่า **ปฏิกิริยาเชิงเร่ง (catalyst reaction)**

สำหรับคุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถสรุปได้เป็นข้อ ๆ ดังนี้

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในภาพที่ 2.7

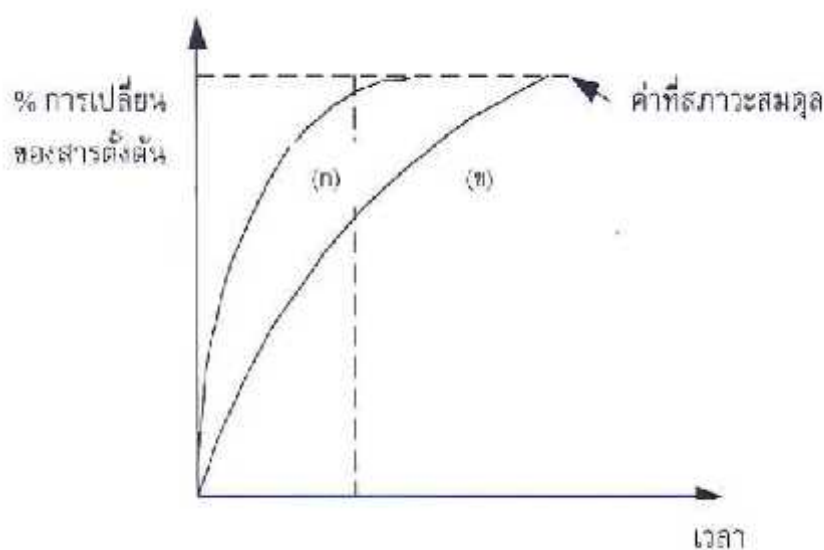


ภาพที่ 2.7 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานก่อกัมมันต์^[6]

2) บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจอธิบายได้ คือ โมเลกุลของสารที่เป็นวัตถุบิคาดว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและพลังงานไปเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediates) ซึ่งเป็นสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาในบริเวณที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีต่าง ๆ คือ ทฤษฎีแรกกล่าวว่า “สารมัธยันตร์เกิดขึ้นจากการรวมตัวระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับบริเวณตำแหน่งมัธยันตร์ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา” ส่วนอีกทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่า “โมเลกุลของสารตั้งต้นเคลื่อนที่จากบรรยากาศเข้าใกล้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยผลของแรงดึงดูด ในกรณีนี้โมเลกุลจะยังคงเคลื่อนที่พร้อม ๆ กับเกิดการเปลี่ยนแปลง” ส่วนทฤษฎีที่สามเชื่อว่า “อนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Active complex) เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอนุมูลอิสระนี้เกิดการเคลื่อนที่กลับสู่บรรยากาศของแก๊ส ก่อให้เกิดปฏิกิริยาถูกใช้ขึ้นกับโมเลกุลของสารตั้งต้นอื่น และจะถูกทำลาย เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา” ทฤษฎีนี้จะมี ความแตกต่างกับทั้งสองทฤษฎีข้างต้นที่กล่าวถึงปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่บริเวณใกล้ ๆ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ทฤษฎีหลังกล่าวว่า พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เสมือนตัว ก่อให้เกิดอนุมูลอิสระขึ้น และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในบรรยากาศของแก๊ส

ในวัฏจักรของการเกิดปฏิกิริยา ช่วงเริ่มต้น แหล่งกัมมันต์ของการเร่งปฏิกิริยาจะรวมกับสารตั้งต้นอย่างน้อย 1 ตัว หลังจากที่เกิดปฏิกิริยาแล้ว แหล่งกัมมันต์เหล่านี้จะกลับสู่สภาพเดิม และพร้อมที่จะรวมตัวกับสารตั้งต้นตัวใหม่อีกครั้ง

- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนเล็กน้อยจะสามารถผลิตสารที่เป็นผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ๆ ได้
- 4) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงจุดสิ้นสุดของปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ การเปลี่ยนของสารตั้งต้น (Conversion) ที่สภาวะสมดุลจะยังคงเหมือนเดิม โดยควบคุมด้วยหลักของเทอร์โมไดนามิกส์ ดังแสดงในภาพที่ 2.8 ดังนั้นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะคงที่เสมอ โดยไม่ขึ้นอยู่กับว่าปฏิกิริยานั้นมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ก็ตาม



ภาพที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและเวลา โดย (ก) มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ (ข) ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ^[6]

- 5) ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันด้วย ซึ่งจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของปฏิกิริยา

จากที่กล่าวข้างต้น เรากล่าวถึงบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำหน้าที่เพิ่มอัตราของปฏิกิริยาเท่านั้น ซึ่งการแสดงบทบาทเช่นนี้เป็นการแสดงการเร่งปฏิกิริยาเชิงบวก (Positive catalysis) แต่ยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดแสดงบทบาทการเร่งปฏิกิริยาในเชิงลบ (Negative catalysis) ซึ่งเราจะเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ว่า **ตัวหน่วงปฏิกิริยา** โดยทางทฤษฎีเชื่อว่าตัวหน่วงปฏิกิริยาเหล่านี้จะทำลายสายโซ่ของปฏิกิริยาหรือลำดับขั้นตอนของกลไกในการเกิดปฏิกิริยา

2.2.1 การจำแนกชนิดของปฏิกิริยาเชิงเร่ง ^[6]

ปฏิกิริยาเชิงเร่งสามารถจำแนกออกโดยพิจารณาถึงวัฏภาค ที่มีอยู่ในระบบซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic reaction) โดยจะมีสารตั้งต้นและการเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน และสำหรับปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) ในกรณีเช่นนี้มีสารตั้งต้นและการเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในสถานะวัฏภาคที่แตกต่างกัน

สำหรับข้อดีและข้อเสียของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์ ในทางอุตสาหกรรมเคมีส่วนใหญ่มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในกระบวนการปฏิกิริยาเคมีมากกว่า เหตุผลนั้นคือ ความสะดวกของการใช้งานในเชิงอุตสาหกรรม กล่าวคือ ถ้าเราลองเปรียบเทียบปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ ที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งและสารตั้งต้นเป็นแก๊สกับปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์ที่อยู่ในสถานะของเหลว จะพบว่าในกรณีของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ เมื่อปล่อยให้สารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะแก๊สไหลผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา ก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นและได้ผลิตภัณฑ์ออกมา และเมื่อแยกผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ก็จะได้สารตามที่ต้องการทันที ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์นั้น หลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้นลงแล้ว จำเป็นที่จะต้องแยกสารตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตัวทำละลายออก เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ นอกเหนือจากกระบวนการที่ต้องแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์แล้ว จึงเป็นผลทำให้เกิดความยุ่งยากมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ นอกจากนี้ในกรณีของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ ยังสามารถควบคุมภาวะในการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า ก็เนื่องมาจากสารตั้งต้นอยู่ในสถานะแก๊ส และเกิดปฏิกิริยาในลักษณะต่อเนื่องซึ่งเป็นผลทำให้ง่ายต่อการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นเราจึงอาจกล่าวได้ว่า ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์เหมาะสำหรับกระบวนการการผลิตที่มีความต่อเนื่องและต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนมาก และไม่เป็นการกล่าวเกินไปเลยว่า การพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีในปัจจุบัน เกิดขึ้นเนื่องจากการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง แต่อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์ที่มีกระบวนการผลิตแบบกะ (batch) นั้น จะเหมาะสำหรับกระบวนการผลิต ที่มีจำนวนน้อยและมีมากมายหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ทางด้านการเกษตรกรรม เป็นต้น

แต่ข้อเสียของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ คือ จะต้องทำให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะของแก๊สตลอดเวลาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นถ้าสารที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยามีมวลโมเลกุลสูง (ซึ่งมีจุดเดือดสูง) ก็จำเป็นที่จะต้องทำปฏิกิริยาที่ภาวะอุณหภูมิสูงเช่นกัน ซึ่งอาจมีผลกระทบ ทำให้สารบางชนิดเกิดความไม่เสถียรที่ภาวะนั้นได้ ดังนั้น ในกรณี

เช่นนี้จึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์ในวิภาคของเหลวโดยมีการใช้ตัวทำละลาย นอกจากนี้ ข้อดีอีกประการหนึ่งของปฏิกิริยาเชิงเร่งเอกพันธ์คือ ง่ายต่อการศึกษากลไกของปฏิกิริยาเชิงเร่ง กล่าวคือ ถ้าต้องการทำความเข้าใจถึงกลไกของปฏิกิริยาเชิงเร่ง ก็จำเป็นที่จะต้องศึกษาถึงกลไกการเร่งปฏิกิริยาและภาวะอิเลกทรอนิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น รวมถึงปฏิกิริยามัธยม (Intermediate reaction) ที่เกิดขึ้นเฉพาะในกรณีของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์

2.2.2 กระบวนการของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์^[6]

ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ โดยส่วนใหญ่มักจะเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในสถานะของแข็ง แต่ก็ยังมีกระบวนการแบบวิวิธพันธ์อีกมากมายที่ไม่อยู่ในวิภาคของแข็ง

ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ จะต้องคำนึงถึงขอบเขตระหว่างวิภาคที่ปรากฏอยู่ เช่น กระบวนการถ่ายโอนมวลสารและพลังงาน รวมถึงอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่แท้จริง (Intrinsic reaction rate) ลองพิจารณาในกรณีของระบบ ที่ประกอบด้วยแก๊สผสมและตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์จะทำได้ ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาแสดงในเทอมของความเข้มข้นรวม (Bulk concentration) ซึ่งหมายถึงความเข้มข้นในวิภาคของแก๊สและอุณหภูมิของวิภาคของแก๊ส อัตราเร็วของปฏิกิริยาดังกล่าวจะรวมถึงผลของกระบวนการถ่ายโอนมวลสารและพลังงานจากวิภาคของแก๊สไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนภายในอนุภาค) ด้วย ซึ่งเรียกอัตราของปฏิกิริยานี้ว่า “อัตราของปฏิกิริยาโดยรวม (Global or overall rates)” ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ได้ และเพื่อแสดงสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยรวมในเทอมของสมบัติรวม (Bulk properties) จำเป็นที่จะต้องหาสมการของแต่ละขั้นตอนในกระบวนการทั้งหมด ขั้นตอนในการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์สามารถกล่าวสรุปได้ดังนี้

- 1) การนำพาสารตั้งต้นจากของไหลภายนอกไปยังผิวสัมผัสระหว่างของไหลและของแข็ง (พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา)
- 2) การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion) ของสารตั้งต้นเข้าสู่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุน)
- 3) การดูดซับของสารตั้งต้นที่ตำแหน่งกัมมันต์ภายในของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4) การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไปเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งยังคงถูกดูดซับ (ปฏิกิริยาบนพื้นผิว-ขั้นตอนของปฏิกิริยาที่แท้จริง)

- 5) การคายซับของผลิตภัณฑ์ที่ถูกดูดซับ
- 6) การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งภายในกัมมันต์ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ออกสู่พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
- 7) การนำพาผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวสัมผัสระหว่างของไหลกับของแข็ง ไปยังอนุภาคของของไหลที่ภาวะสมดุล อัตราเร็วในแต่ละขั้นตอนจะเท่ากัน และโดยวิธีการเช่นนี้ จะทำให้สามารถหาสมการของอัตราเร็วโดยรวมในเทอมของความเข้มข้นและอุณหภูมิของวัฏภาคของแก๊ส

2.2.3 ความหมายของการดูดซับ ^[6]

โดยปกติ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่ราบเรียบแม้ว่าจะถูกขัดถูอย่างดีแล้วก็ตาม กล่าวคือพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีลักษณะขรุขระเป็นหลุมเป็นบ่อไม่สม่ำเสมอ บริเวณที่ไม่เรียบและสม่ำเสมอเช่นนี้ จะทำให้เกิดแรงดึงดูดตกค้างขึ้น ณ ที่ตำแหน่งเหล่านี้ อะตอมที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะดึงดูดอะตอมอื่นหรือโมเลกุลอื่นในวัฏภาคของแก๊สหรือวัฏภาคของเหลวที่อยู่รอบ ๆ และในทำนองเดียวกัน พื้นผิวของโครงผลึกของของแข็งบริสุทธิ์ก็จะมีแรงดึงดูดที่ไม่สม่ำเสมอเช่นกัน เนื่องจากโครงสร้างของโครงผลึกนั้น ที่พื้นผิวดังกล่าวจะมีตำแหน่งกัมมันต์ที่สามารถทำให้เกิดปรากฏการณ์การดูดซับได้ เมื่อโมเลกุลหรืออะตอมของสารที่เป็นแก๊ส (หรือของเหลว) เกิดการสัมผัสกับสารที่เป็นของแข็ง เราเรียกโมเลกุลหรืออะตอมของสารในวัฏภาคของแก๊สนี้ว่า **ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)** ส่วนสารที่เป็นของแข็งจะเรียกว่า **ตัวดูดซับ (Adsorbent)** ถ้าตัวถูกดูดซับไม่ได้หยุดนิ่งอยู่ที่พื้นผิวสัมผัสเท่านั้น แต่มีการแพร่เข้าสู่ภายในของตัวดูดซับแล้ว เราจะเรียกปรากฏการณ์เช่นนี้ว่า **การดูดซึม (Absorption)** ถ้าปรากฏการณ์การดูดซับและการดูดซึมเกิดขึ้นพร้อมกันจะเรียกว่า **Sorption** หรือ **Uptake** เมื่อความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่อยู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าที่มีอยู่ภายในวัฏภาคของของแข็งแล้ว การดูดซับเช่นนี้เป็นการดูดซับเชิงลบ แต่ถ้าเกิดขึ้นในทางตรงกันข้าม จะเป็นการดูดซับเชิงบวก โดยทั่วไปแล้วเมื่อพูดถึงการดูดซับแล้วมักจะหมายถึงการดูดซับเชิงบวก

ปริมาณการดูดซับ นิยามไว้ คือ จำนวนโมเลกุล (หรืออะตอม) หรือปริมาตรที่สภาวะมาตรฐานหรือน้ำหนัก หรือมวลของตัวถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นผิว หรือหนึ่งหน่วยมวลของตัวดูดซับ และ**ปริมาณการดูดซับที่สภาวะอิ่มตัว** หมายถึง ปริมาณของตัวถูกดูดซับที่ดูดซับบนพื้นผิวทั้งหมดของของแข็ง และ**สัดส่วนของการดูดซับ (Coverage)** จะหมายถึงสัดส่วนของปริมาณของตัวถูกดูดซับที่ดูดซับจริงต่อปริมาณการดูดซับที่สภาวะอิ่มตัว

2.2.4 ชนิดของการดูดซับ^[6]

การดูดซับสามารถแบ่งตามความแตกต่างของแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นในการดูดซับได้เป็น 2 ประเภท คือ **การดูดซับเชิงกายภาพ** (Physical adsorption หรือ Physisorption) และ **การดูดซับเชิงเคมี** (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นในการดูดซับเชิงกายภาพนั้นเป็นแรงดึงดูดแบบ Van der waals ส่วนแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นในการดูดซับเชิงเคมีจะเป็นแรงดึงดูดระหว่างพันธะเคมี เช่น พันธะไอออนิก หรือพันธะโคเวเลนต์ เราอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับเชิงเคมีเป็นการดูดซับกัมมันต์ (Activated adsorption) คำว่า “Chemisorption” ถูกบัญญัติขึ้นครั้งแรกโดย King ซึ่งเป็นผู้ได้ศึกษาการดูดซับแบบผันกลับไม่ได้ระหว่างออกซิเจนและคาร์บอน ส่วนคำว่า “Physisorption” นั้นเป็นคำศัพท์ที่บัญญัติขึ้นในภายหลัง

โดยหลักการแล้ว การดูดซับเชิงกายภาพและเชิงเคมีจะแบ่งแยกอย่างชัดเจน ในบางกรณีมีการศึกษาการดูดซับเชิงเคมีโดยอาศัยวิธีสเปกโทรมิเตอร์ ต่อจากนี้ไปจะได้กล่าวถึงหลักเกณฑ์ที่ใช้ในการแบ่งแยกชนิดของการดูดซับอย่างพอสังเขปดังนี้

- 1) การดูดซับเชิงกายภาพจะเกิดขึ้นเมื่ออยู่ในภาวะอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมโดยไม่จำเพาะ (non specific) ว่าแก๊สและของแข็งจะเป็นชนิดใด ซึ่งจะมีลักษณะคล้ายคลึงกับกระบวนการควบแน่น ในขณะที่การดูดซับเชิงเคมีจะเกิดขึ้นเฉพาะ (specific) กับแก๊สและอะตอมบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่สามารถเกิดพันธะทางเคมีได้เท่านั้น
- 2) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับกับของแข็ง ซึ่งเป็นตัวดูดซับที่เกิดขึ้นในการดูดซับเชิงกายภาพ จะอ่อนกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นในการดูดซับเชิงเคมี จากงานวิจัยของ Langmuir พบว่าโมเลกุลที่ถูกดูดซับเชิงเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดแรงดึงดูดแบบพันธะเคมีเช่นเดียวกับพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมในโมเลกุล
- 3) ความร้อนที่คายออกในระหว่างกระบวนการดูดซับเชิงกายภาพ จะมีค่าโดยประมาณใกล้เคียงกับค่าความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการควบแน่นคือ ประมาณ 8-20 กิโลจูลต่อโมล แต่ความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการดูดซับทางเคมี จะมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณความร้อนของปฏิกิริยาเคมีคือ ประมาณ 40-800 กิโลจูลต่อโมล
- 4) การดูดซับเชิงกายภาพเป็นการดูดซับแบบผันกลับได้ และเข้าสู่สมดุลระหว่างพื้นผิวของของแข็งและโมเลกุลของแก๊สได้ง่าย โมเลกุลที่ถูกดูดซับเชิงกายภาพสามารถคายออกได้ง่ายโดยการระบายแก๊สออก แต่กรณีของตัวดูดซับที่มีรูพรุน การคายซับอาจเกิดขึ้นได้ช้ากว่าเนื่องจากผลกระทบจากการแพร่ พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ของการคายซับเชิงกายภาพส่วนใหญ่จะมีค่าต่ำ ซึ่งมีค่าโดยประมาณไม่เกิน 15 กิโลจูลต่อโมล แต่สำหรับในกรณีของ

การดูดซับเชิงเคมีนั้น โมเลกุลจะคายออกได้ยากกว่าโดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เกินกว่า 50 กิโลจูลต่อโมล บางครั้งเราจำเป็นต้องใช้เทคนิคพิเศษ เช่น การระบายแก๊สออกที่สภาวะอุณหภูมิสูง ๆ หรือการยิงด้วยแคตไอออน เพื่อให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเชิงเคมีเกิดการคายซับขึ้น การคายซับของโมเลกุลอาจจะเกิดขึ้นโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะของโมเลกุลนั้นเลยก็ได้ หรืออาจจะมีการสลายตัวก็ได้ เราอาจกล่าวสรุปได้ว่าการดูดซับเชิงเคมีเป็นการดูดซับแบบผันกลับไม่ได้

5) การดูดซับเชิงกายภาพนั้น โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเกิดการเรียงซ้อนกันหลาย ๆ ชั้น ในขณะที่การดูดซับเชิงเคมีจะเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว แต่ในบางครั้งอาจมีการดูดซับเชิงกายภาพบนชั้นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับเชิงเคมีก็ได้

6) เนื่องจากการดูดซับเชิงกายภาพเป็นปรากฏการณ์ที่คล้ายคลึงกับกระบวนการควบแน่น ดังนั้น การดูดซับเชิงกายภาพจึงมักเกิดขึ้นที่ภาวะอุณหภูมิและความดันใกล้เคียงกับภาวะการกลายเป็นของเหลวของตัวถูกดูดซับ แต่การดูดซับเชิงเคมีมักจะเกิดขึ้นที่ภาวะอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวหรือที่ความดันต่ำกว่าที่ความดันอิ่มตัว

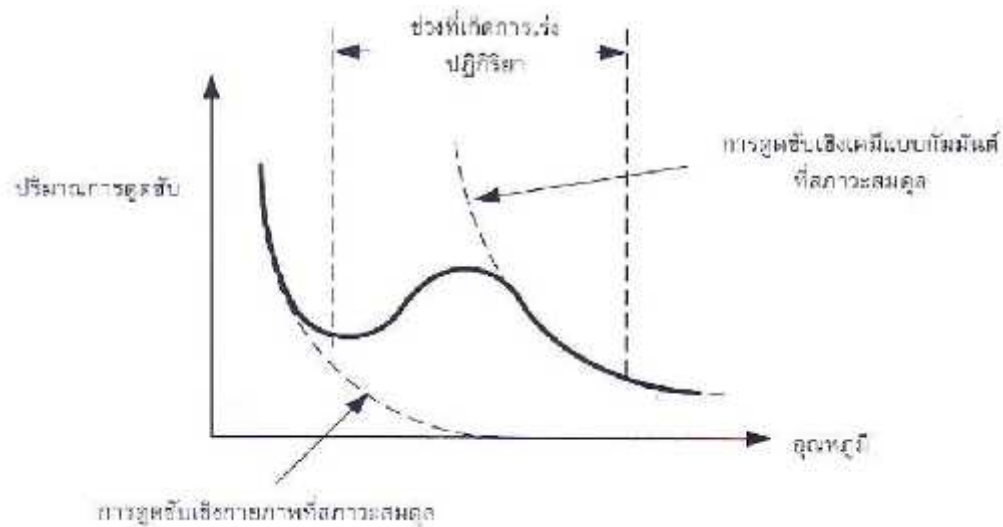
7) เนื่องจากพลังงานก่อกัมมันต์ของการดูดซับเชิงกายภาพมีค่าต่ำ ดังนั้นการดูดซับเชิงกายภาพจึงเกิดขึ้นได้เร็ว แต่ถ้าตัวดูดซับมีรูพรุนมาก การแพร่ของแก๊สเข้าสู่รูพรุนก็จะเกิดขึ้นได้ช้า ซึ่งอาจจะมีผลทำให้จำเป็นต้องใช้เวลาระยะหนึ่งที่จะทำให้การดูดซับเข้าสู่สมดุล โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่สภาวะความดันต่ำ ส่วนการดูดซับเชิงเคมีจะมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ค่อนข้างสูงกว่า จึงทำให้อัตราเร็วในการดูดซับเกิดขึ้นค่อนข้างช้า

8) การดูดซับเชิงกายภาพไม่สามารถใช้ในการอธิบายการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากเป็นไปไม่ได้ที่พลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดปฏิกิริยาจะสามารถลดลงได้อย่างมากมาย จนเหลือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์ของการดูดซับเชิงกายภาพได้ แต่ในบางครั้งปฏิกิริยาของอะตอมและอนุภาคมูลฐานที่บริเวณพื้นผิวจะเกี่ยวข้องกับพลังงานก่อกัมมันต์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เพราะฉะนั้นในกรณีเช่นนี้การดูดซับเชิงกายภาพอาจจะแสดงบทบาทสำคัญก็ได้ นอกจากนี้ การดูดซับเชิงกายภาพอาจจะมีส่วนสำคัญในการเพิ่มความเข้มข้นของโมเลกุลของสารบนพื้นผิว ซึ่งจะมียบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเชิงเคมีกับสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเชิงกายภาพ ปริมาณของโมเลกุลที่ถูกดูดซับเชิงกายภาพจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจะเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับนั้น นี้ก็ชี้ให้เห็นอย่างชัดเจนเช่นกันว่าการดูดซับเชิงกายภาพจะไม่แสดงบทบาทที่สำคัญต่อการเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น เราลองพิจารณาอัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยใช้ทองคำขาวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเร็วขึ้น

อย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมินี้จะอยู่เหนืออุณหภูมิวิกฤตของทั้งซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (157 องศาเซลเซียส) และออกซิเจน (-119 องศาเซลเซียส)

9) การดูดซับเชิงกายภาพสามารถนำมาใช้ในการหาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งได้ เช่น การหาพื้นผิวหรือการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการดูดซับเชิงเคมีจะสามารถใช้ในการหาพื้นที่ที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์ (active center) และใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ การดูดซับเชิงเคมีจะแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์และแบบไม่กัมมันต์ ในกรณีของการดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์ (Activated chemical adsorption) อัตราเร็วของการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและพลังงานก่อกัมมันต์ ดังนิยามในสมการของ Arrhenius ซึ่งจะค่อยๆเกิดขึ้น แต่ในบางระบบการดูดซับเชิงเคมีจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วโดยที่พลังงานก่อกัมมันต์จะมีค่าใกล้เคียงกับศูนย์ ซึ่งเราเรียกลักษณะของการดูดซับเช่นนี้ว่า การดูดซับเชิงเคมีแบบไม่กัมมันต์ (Non activated chemical adsorption) และบ่อยครั้งเรามักจะพบว่าในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับของแก๊สบนของแข็งจะเป็นการดูดซับเชิงเคมีแบบไม่กัมมันต์ แต่หลังจากนั้นกระบวนการดูดซับจะค่อยๆเกิดขึ้นอย่างช้าๆโดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซึ่งเป็นการดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์

ความสัมพันธ์เชิงคุณภาพระหว่างอุณหภูมิและปริมาณการดูดซับ (ทั้งการดูดซับเชิงกายภาพและเชิงเคมี) แสดงดังภาพที่ 2.9 ในกรณีนี้การดูดซับเชิงเคมีเป็นแบบกัมมันต์เมื่ออุณหภูมิเกินกว่าอุณหภูมิวิกฤติของสาร ปริมาณการดูดซับเชิงกายภาพจะน้อยลงมากที่สภาวะสมดุล และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีกอย่างต่อเนื่อง ปริมาณการดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์จะมีบทบาทมากขึ้น เพราะอัตราเร็วของการดูดซับจะสูงเพียงพอที่จะทำให้สารถูกดูดซับในช่วงเวลาหนึ่งได้ จากการทดลองจะพบว่า แนวเส้นของการดูดซับจะเพิ่มขึ้นจากค่าต่ำสุดเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



ภาพที่ 2.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออุณหภูมิการดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์^[6]

จากภาพที่ 2.9 ถ้าอุณหภูมิยังคงสูงขึ้นต่อไปอีก การลดลงของค่าสมดุลของการดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์จะมีผลหน่วง ทำให้ปริมาณการดูดซับลดต่ำลงและเข้าใกล้เส้นปะซึ่งเป็นเส้นสมดุลของการดูดซับเชิงเคมีแบบกัมมันต์นั้น ความแตกต่างระหว่างการดูดซับเชิงเคมีและการดูดซับเชิงกายภาพได้รวบรวมแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

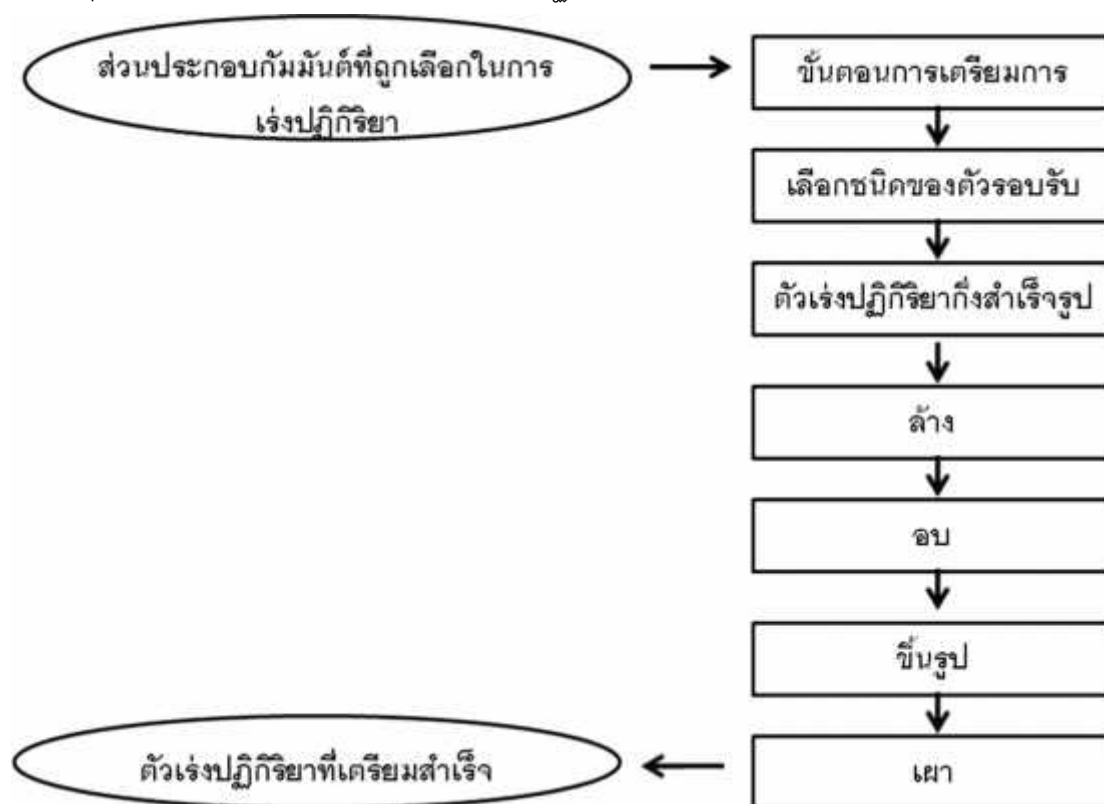
ตารางที่ 2.3 การดูดซับเชิงกายภาพและการดูดซับเชิงเคมี^[6]

พารามิเตอร์	การดูดซับเชิงกายภาพ	การดูดซับเชิงเคมี
ตัวดูดซับ	ของแข็งทุกชนิด	ของแข็งบางชนิด
ตัวถูกดูดซับ	แก๊สทุกชนิดที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤติ	แก๊สบางชนิดที่มีความว่องไวทางเคมี
ช่วงของอุณหภูมิที่เกิดการดูดซับ	เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ	เกิดขึ้นที่อุณหภูมิก่อนข้างสูง
ความร้อนของการดูดซับ	ต่ำ (ประมาณ H_{cond})	สูง ; ระดับใกล้เคียงกับความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา
อัตราเร็วและพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a)	เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ค่า E_a ต่ำ	กรณีของแบบไม่กัมมันต์ ค่า E_a ต่ำ แต่กรณีของแบบกัมมันต์ ค่า E_a สูง
ลักษณะการปกคลุม	เกิดแบบหลายชั้น	เกิดแบบชั้นเดียว

พารามิเตอร์	การดูระดับเชิงกายภาพ	การดูระดับเชิงเคมี
ผันกลับได้หรือผันกลับไม่ได้	ผันกลับได้	ผันกลับไม่ได้
ประโยชน์	หาพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน	หาพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์และศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่พื้นผิว

2.2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ^[6]

ในหัวข้อนี้ จะได้กล่าวแนะนำวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดต่าง ๆ โดยกล่าวถึงลักษณะพิเศษและขั้นตอนในการเตรียมของแต่ละวิธี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักจะประกอบไปด้วยสารกัมมันต์หลักที่สามารถเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ และในบางกรณีอาจมีการเติมตัวส่งเสริม (promoter) เนื่องจากการทำงานในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นผิว ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีพื้นผิวมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ นอกจากนี้ยังจะต้องหาวิธีการต่าง ๆ ที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีเสถียรภาพมากที่สุด ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 2.10

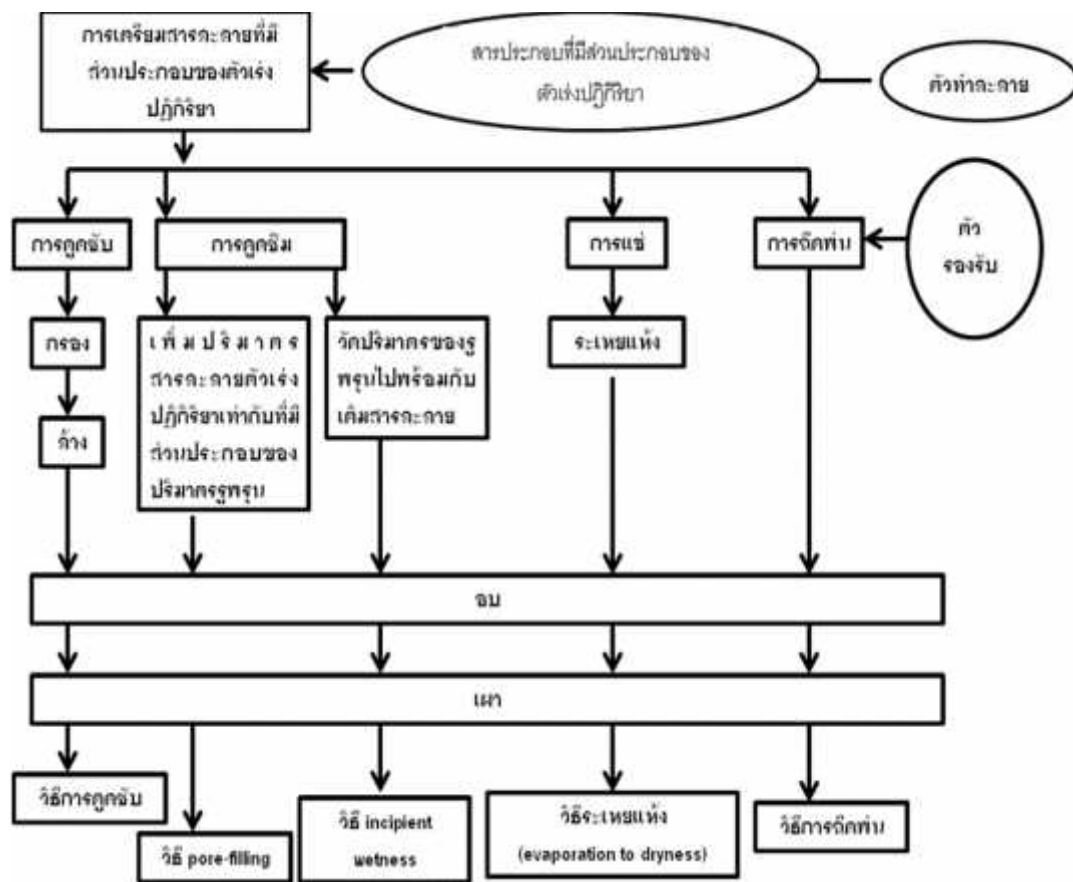


ภาพที่ 2.10 แผนภาพวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป ^[6]

ขั้นตอนในการเตรียมการก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการสำรวจรวบรวมข้อมูลต่าง ๆ จากวารสารทางวิชาการ และเตรียมสารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ขั้นตอนต่อไปจะเลือกชนิดของตัวรองรับ และผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำเร็จรูป การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำเร็จรูปนี้สามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธี impregnation วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีตกตะกอน (precipitation) วิธีคลุกเคล้า (Kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และวิธีหลอมเหลว (Melting) เป็นต้น และหลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำเร็จรูปเรียบร้อยแล้ว ก็อาจจำเป็นที่จะต้องทำการล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสามารถละลายน้ำได้ ถ้าเป็นเช่นนั้น ในขณะที่ทำการล้างส่วนประกอบเหล่านี้ อาจจะทำให้ละลายหายไปกับน้ำได้ ดังนั้น เราอาจจะต้องตรวจสอบปริมาณของส่วนประกอบหลักเหล่านี้ ที่ละลายหายไปเพื่อปรับปริมาณการใช้วัตถุดิบในตอนแรก หรือจำเป็นต้องใช้สารอื่นที่ไม่ใช้น้ำในการล้าง ต่อจากนั้นจะทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 °C ข้อควรระวังในขณะที่ทำการอบแห้ง คือ การเกิดความร้อนไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่ฉาบบนตัวรองรับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักและตัวรองรับมีค่าสัมพรรคภาพ (Affinity) ที่ต่ำ ก็จะทำให้ส่วนประกอบหลักเกิดการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอขึ้นบนตัวรองรับได้ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้ เราสามารถทำได้โดยการอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำ และใช้เวลาในการอบให้นานขึ้น ในขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำเร็จรูปภายใต้สภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป นอกจากจุดประสงค์เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นสุดท้ายอาจทำขึ้นเพื่อเพิ่มค่าการเลือก (selectivity) ของปฏิกิริยาให้สูงขึ้น โดยการปรับความแรงของตำแหน่งก่อกัมมันต์ ด้วยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเกิดการ sintering ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้สภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น ข้อควรระวัง คือ สภาวะบรรยากาศที่ใช้ ในขณะที่ให้ความร้อนนั้นแม้จะทำที่อุณหภูมิเดียวกัน ก็จะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน

2.2.5.1 วิธี impregnation

วิธีนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธี Impregnation เป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธี ดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 แผนภาพของวิธี impregnation^[6]

2.2.5.1.1 วิธีดูดซับ adsorption

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่า ตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้าการดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาก

เกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิ่มตัว และตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้ว เราจะเรียกวิธีนี้ว่า **การดูดซับที่สภาวะสมดุล (Equilibrium adsorption)**

2.2.5.1.2 วิธีการเติมในช่องรูพรุน (pore filling)

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมต้องวัดหาปริมาณของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลาย ที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณเท่ากับปริมาณของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับจะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

2.2.5.1.3 วิธี incipient wetness

วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อม ๆ กับการวัดปริมาณของรูพรุนของตัวรองรับนั้น กรรมวิธี คือ เราจะกวนตัวรองรับไปพร้อม ๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไป ปริมาณฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

2.2.5.1.4 วิธีการระเหยแห้ง (evaporation to dryness)

วิธีนี้เป็นวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อม ๆ กับให้ความร้อน ตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมาก ๆ หรือในกรณีที่สัมพรรคภาพ (affinity) ระหว่างตัวรองรับและสารละลาย ที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ แต่ข้อเสียของวิธีนี้ คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวของส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

2.2.5.1.5 วิธีพ่น (spray)

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และทำการกวนไปพร้อม ๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั้น หลังจากนั้นทำการฉีดพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อม ๆ กับอบแห้ง

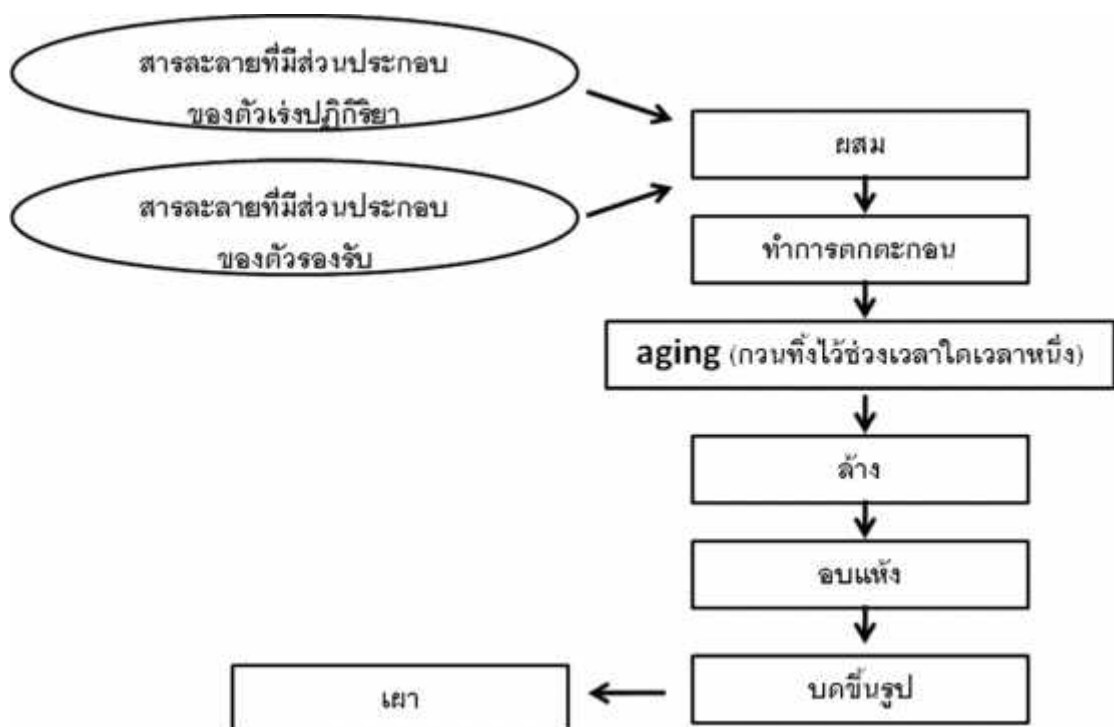
จากวิธีต่าง ๆ ที่กล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่าวิธี Impregnation เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ค่อนข้างง่าย และสามารถควบคุมปริมาณการฉาบของสารได้

ข้อควรระวัง คือ นอกจากวิธีการดูซ้ำดังวิธีที่ 2.2.5.1.1 แล้ว วิธีอื่น ๆ จะไม่มีกระบวนการล้าง ดังนั้นถ้ามีส่วนประกอบที่ไม่ต้องการปะปนอยู่แล้ว ส่วนประกอบนี้ไม่สามารถถูกกำจัดออกได้ และเมื่อทำการอบหรือเผาก็ทำให้เกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้ เพื่อไม่ให้มีสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ เราจำเป็นที่จะต้องเลือกใช้วัสดุดิบที่บริสุทธิ์

2.2.5.2 วิธีการตกตะกอน

2.2.5.2.1 วิธีการตกตะกอนร่วม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมแสดงดังภาพที่ 2.12 สามารถทำได้โดย นำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสาร ที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสาร ที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (Precipitation) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วม อาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูปและเผาต่อไป



ภาพที่ 2.12 แผนภาพของวิธีการตกตะกอนร่วม ^[6]

2.2.5.2.2 วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อม ๆ กับเติมสารก่อตะกอน ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ต่อจากนั้น จะทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปหรือแอนไอออนออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งทำการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้ อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ด ผง Hydrogel และ Hydrosol ก็ได้

2.2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ^[6]

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ มักจะสืบเนื่องมาจากการดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ หรือสารแปลกปลอมต่าง ๆ ส่วนการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มักจะเกิดเนื่องจากการฉาบของสารเหล่านี้ในเชิงกายภาพที่บล็อกตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในบางครั้งการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วอาจถูกเรียกว่า “Fouling” นอกจากนี้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (เช่น การ Sintering) ที่มีสาเหตุเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอยู่ภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูง

การเสื่อมสภาพหรือความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับการนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไปใช้ โดยสามารถแบ่งประเภทของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด ดังนี้

2.2.6.1 ความเป็นพิษเนื่องจากการฉาบ (deposited poisons)

การฉาบด้วยคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เป็นการเสื่อมสภาพที่จัดอยู่ในประเภทนี้ กล่าวคือ คาร์บอนมักจะปกคลุมบนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีจำนวนมากที่มักจะอุดตันที่ปากทางเข้ารูพรุนบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้สามารถทำให้กลับสู่สภาพเดิมได้บางส่วน โดยการเผาไหม้ด้วยอากาศ เพื่อเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการทำให้กลับสู่สภาพเดิมนี่เป็นกระบวนการของปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ จำเป็นที่จะต้องคำนึงถึงกระบวนการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับสู่สภาพเดิมด้วย โดยการเพิ่มเติมระบบนี้เข้าไปในกระบวนการ

2.2.6.2 ความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับทางเคมี (chemisorbed poisons)

สารประกอบจำพวกกำมะถันและวัสดุอื่น ๆ บ่อยครั้ง มักจะถูกดูดซับทางเคมีบนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกนิกเกิล ทองแดง และทองคำขาว การลดลงของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะหยุด เมื่อการดูดซับสารพิษที่อยู่ในกระแสของสารตั้งต้นกับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเข้าสู่ภาวะสมดุล ถ้าความแข็งแรงของพันธะการดูดซับไม่แข็งแรงมาก ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอาจจะกลับสู่สภาพเดิมได้ เมื่อสารพิษเหล่านั้นถูกกำจัดออกจากสารตั้งต้น แต่ถ้าสารพิษเหล่านั้นถูกดูดซับไว้อย่างแข็งแรง ก็จะทำให้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นอย่างถาวร

2.2.6.3 ความเป็นพิษที่มีต่อค่าการเลือก (selectivity poisons)

การเลือกของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเลือกเร่งปฏิกิริยาหนึ่งมากกว่าอีกปฏิกิริยาหนึ่งนั้น ยังเป็นสิ่งที่เข้าใจได้ยาก แต่อย่างไรก็ตาม ยังทราบได้ว่ามีสารบางอย่างในกระแสของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นผลทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาอื่นที่ไม่เป็นที่ต้องการ ทำให้ค่าการเลือกของปฏิกิริยาลดต่ำลง ตัวอย่างเช่น ปริมาณเล็กน้อยของสารบางชนิด เช่น นิกเกิล วานาเดียม และเหล็ก เป็นต้น ในวัตตุดิบจำพวกปิโตรเลียม อาจจะแสดงบทบาทความเป็นพิษได้ในลักษณะดังกล่าวนี้ กล่าวคือ เมื่อวัตตุดิบดังกล่าวถูกนำไป crack โลหะเหล่านั้นจะฉาบบนตัวเร่งปฏิกิริยา และจะแสดงบทบาทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา dehydrogenation ซึ่งมีผลทำให้เกิดไฮโดรเจนและโค้กเพิ่มมากขึ้น และทำให้ yields ของแก๊สโซลีนเพิ่มมากขึ้นด้วย

2.2.6.4 ความเป็นพิษที่มีต่อความเสถียร (stability poison)

ถ้ามีไอน้ำผสมอยู่ในแก๊สผสมซัลเฟอร์ไดออกไซด์-อากาศ ซึ่งป้อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-อะลูมินา ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะลดลง การเสื่อมสภาพในลักษณะนี้เกิดขึ้น เนื่องจากผลของน้ำที่มีต่อโครงสร้างของอะลูมินาซึ่งเป็นตัวรองรับ นอกจากนี้คุณสมบัติยังมีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการ sintering หรือเกิดการหลอมเหลวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้คุณสมบัติยังมีผลทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงได้

2.2.6.5 ความเป็นพิษที่มีต่อการแพร่ (diffusion poisons)

ความเป็นพิษประเภทนี้ อาทิ การขาดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cracking ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วในข้างต้น การบดล็อกของคาร์บอนที่ปากกรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปยังผิวภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา การมีของแข็งปะปนในสารตั้งต้นหรือการที่ของไหลสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดเศษของแข็งขึ้น ก็สามารถทำให้เกิดความเป็นพิษในลักษณะนี้ได้

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Wu และคณะ^[7] ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยวิธี improved incipient wetness impregnation โดยใช้แอมโมเนียเป็นสารที่ก่อให้เกิด chelating ซึ่งทำการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ภายในเตาปฏิกรณ์ ซึ่งเป็นท่อควอทซ์รูปตัวยู และกระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 และทำการสมดุลด้วยแก๊สไนโตรเจน ในภาวะที่มีน้ำผสมอยู่ร้อยละ 10 และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ร้อยละ 15 จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้ทองแดงออกไซด์ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะแสดงความไวในการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 99.2 และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 78.5 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเสถียรสูง โดยสามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ร้อยละ 100 เป็นเวลา 1600 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ 140-150 องศาเซลเซียส โดยมีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ร้อยละ 75-85 เมื่อทำการวิเคราะห์การเกิดผลึกของทองแดงออกไซด์โดยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) พบว่าปริมาณทองแดงออกไซด์ร้อยละ 10 เป็นปริมาณสูงสุด ในการไหลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังไม่ทำให้พบการเกิดพีคของทองแดงออกไซด์ เนื่องจากปริมาณดังกล่าว ทองแดงออกไซด์ยังมีการกระจายตัวที่ตีบนพื้นผิวของตัวรองรับซีเรีย จากการวิเคราะห์การรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน โดยเทคนิค Hydrogen Temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี improved incipient wetness impregnation มีปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในส่วนของพีค มากกว่า incipient wetness impregnation แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี improved incipient wetness impregnation ส่งผลให้ทองแดงออกไซด์ที่มีการกระจายตัวที่ตีบนตัวรองรับซีเรียและเกิดปฏิกิริยากับตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นอย่างแข็งแรงมีปริมาณเพิ่มขึ้น และจากการวิเคราะห์การรีดักชันด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเทคนิค Carbonmonoxide Temperature-programmed reduction (CO -TPR) พบว่าปริมาณทองแดง

ออกไซด์ร้อยละ 10 เกิดพีคการรูดักชั้นด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับปริมาณทองแดงออกไซด์อื่น ๆ จึงกล่าวได้ว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนซีเรีย เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยสัมพันธ์ที่แข็งแรงระหว่างทองแดงออกไซด์ที่กระจายตัวกับตัวรองรับซีเรีย

Liu และคณะ^[8] เปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยวิธีต่าง ๆ ได้แก่ การตกตะกอนร่วม (co-precipitation), chelating, citric acid และ critical phase โดยทดสอบภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และกระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 และทำการสมมูลด้วยแก๊สอาร์กอน ซึ่งพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี chelating จะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด โดยแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 99.6 และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 52 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค XRD พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี chelating ไม่พบพีคของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 36 และ 38.6 เมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมแบบอื่น อีกทั้งยังมีความยังมีความเข้มของพีคซีเรียที่น้อยกว่า เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV Raman พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี chelating จะมีปริมาณออกซิเจนอิสระในแลตทิซและข้อบกพร่องของซีเรียที่มากกว่าวิธีอื่น ๆ และวิเคราะห์การรูดักชั้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน Temperature-programmed reduction (TPR) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมด้วยวิธี chelating จะมีอุณหภูมิในการรูดักชั้นที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวรองรับซีเรียเพียงอย่างเดียว เนื่องจากทองแดงออกไซด์สามารถแทรกเข้าไปในซีเรียแล้วก่อให้เกิดการปลดปล่อยออกซิเจนที่ง่ายขึ้น ซึ่งหมายถึงการเกิดปรากฏการณ์ synergic ระหว่างไอออนของทองแดงและซีเรีย ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย

Naknam และคณะ^[9] ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิงค์ออกไซด์และตัวรองรับผสมระหว่างซิงค์ออกไซด์กับเหล็กออกไซด์ โดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photodeposition) โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 30-130 องศาเซลเซียส โดยทดสอบภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งรูปตัวยู และกระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 และทำการสมมูลด้วยแก๊สฮีเลียม อีกทั้งยังมีการทดสอบในภาวะที่มีน้ำผสมอยู่ร้อยละ 10 และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ร้อยละ 15 ผลจาก Transmission electron microscopy (TEM) พบว่าของ

อนุภาคของทองโดยเฉลี่ยในตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 3-5 นาโนเมตร นอกจากนี้ผลจาก DR/UV-vis spectra พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยไอออนของทองและทองไร้ประจุ ซึ่งเป็นส่วนที่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิด จึงสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี จะแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีแม้กระทั่งในภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 30-50 องศาเซลเซียส

Liu และคณะ^[10] ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและล้างด้วยเอทานอล เปรียบเทียบกับการไม่ล้างด้วยเอทานอล โดยทดสอบภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และกระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 และทำการสมมูลด้วยแก๊สอาร์กอน อีกทั้งยังมีการทดสอบในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ร้อยละ 8 และน้ำร้อยละ 20 ที่ความเร็วในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 120,000 ml g⁻¹h⁻¹ และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer Emmett Teller (BET) พบว่าการล้างด้วยเอทานอลจะให้ค่าพื้นที่ผิวที่สูงกว่า เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) พบว่า ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 6.5 นาโนเมตร จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและล้างด้วยเอทานอล มีความเข้มของพีคซีเรียที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล ซึ่งบ่งบอกถึงการมีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กกว่า และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล จะเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า จากผลการทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส โดยมีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาร้อยละ 100 ในภาวะที่ประกอบไปด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 8

Zheng และคณะ^[11] เตรียมอนุภาคซีเรียขนาดนาโนด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อน แล้วทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียด้วยวิธีเคลือบฝัง โดยทดสอบภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และกระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 และทำการสมมูลด้วยอากาศ ตัวรองรับซีเรียและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HR-TEM พบว่า ตัวรองรับซีเรียขนาดนาโนด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส จะมีรูปร่าง

โดยทั่วไปเป็นทรงกลม (spherical) และที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะมีรูปร่างหลายแบบ คือ spherical claviform subuliform และ rhombohedral และมีขนาดใหญ่กว่าอุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส แสดงว่า อุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนมีผลต่อลักษณะทางกายภาพของอนุภาคซีเรีย เช่น ขนาดของอนุภาคและโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าขนาดที่ได้สอดคล้องกับผล HR-TEM คือ 17.5 18.2 และ 39.6 นาโนเมตร ตามลำดับ จากผลวิเคราะห์ H₂-TPR พบว่า รูปแบบของทองแดงออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียมีหลายรูปแบบและมีปริมาณแตกต่างกัน ซึ่งขึ้นกับลักษณะทางกายภาพของตัวรองรับซีเรีย และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) พบว่า ไอออนส่วนใหญ่ของซีเรียนจะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 4+ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณทองแดงออกไซด์จะมีค่ามากที่สุดบนตัวรองรับซีเรียที่เตรียมด้วยวิธีสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งจะมีบางส่วนของทองแดงออกไซด์จะอยู่ในแลตทิซของซีเรีย สำหรับส่วนอื่น ๆ จะอยู่บนพื้นผิวของซีเรีย อุณหภูมิของการเผาไหม้จะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามถ้าใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า เช่น 800 องศาเซลเซียสจะมีผลอย่างมากต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากการเกิดผลึกอย่างรวดเร็วและมีการแยกเฟสของทองแดงออกไซด์กับซีเรียเกิดขึ้น

Huang และคณะ^[12] ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน โดยทดสอบภายในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และกระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 และทำการสมดุลด้วยอากาศ และทำการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างโดยเทคนิค Thermogravimetry-Differential thermal analysis (TG-DTA) พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของไทเทเนียมออกไซด์จาก amorphous เป็น anatase และตั้งแต่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของไทเทเนียมออกไซด์จาก anatase เป็น rutile ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งเฟสต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในเทคนิค XRD โดยพบว่าอนุภาคของ anatase มีขนาดเล็กกว่า rutile และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าการมี binding energy ที่สูงเป็นผลมาจากปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์กับส่วนว่องไว โดยพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิในการเผาตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ ปริมาณของทองแดงออกไซด์ และอุณหภูมิในการเผาตัวเร่ง

ปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเผาตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ คือ 400 องศาเซลเซียส การใช้ปริมาณทองแดงออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักจะมีความว่องไวมากที่สุด และอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 300 องศาเซลเซียส โดยแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ จะเกี่ยวข้องกับเฟสของผลิตภัณฑ์และขนาดอนุภาคของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์กับทองแดงออกไซด์ซึ่งเป็นส่วนที่ว่องไว

Padilla และคณะ^[13] ศึกษาผลของการเติมออกไซด์ที่แตกต่างกันบนตัวรองรับอะลูมินาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยทดสอบภายในเตาปฏิกรณ์ Microactivity Reference PID Eng&Tech และกระแสแก๊สป้อนเข้าประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 41 และทำการสมดุลด้วยแก๊สไนโตรเจน ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเป็นไปตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir-Hinshelwood ซึ่งแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะดูดซับอย่างสมบูรณ์บนสารว่องไว การเติมแลนทานัมออกไซด์จะทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไป โดยในกรณีนี้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะไม่ถูกดูดซับลงบนสารว่องไวแพลทินัมเท่านั้น แต่จะเกิดพันธะบนแลนทานัมออกไซด์ด้วย ซึ่งก่อให้เกิดความว่องไวที่สูงที่อุณหภูมิต่ำ

บทที่ 3

เครื่องมือ อุปกรณ์ สารเคมีและการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก ๆ คือ เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดสอบ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องมือและอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และ เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแต่ละส่วนมีรายละเอียดดังนี้

3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1) ท่อและวาล์ว | 9) อุปกรณ์ดักจับความชื้น |
| 2) อุปกรณ์สำหรับผสมแก๊สต่าง ๆ | 10) เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น Agilent Technologies 9890N |
| 3) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ | 11) เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส |
| 4) สายผ้าให้ความร้อน | 12) เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส ปฏิกิริยาที่ใช้การทดสอบ |
| 5) หลอดแก้วปฏิกรณ์รูปตัวยู | (AALBORG รุ่น GFC1715) |
| 6) ขดลวดเทอร์โมคัปเปิล | |
| 7) ลำลึนไยแก้ว | |
| 8) อุปกรณ์ที่ให้ไอน้ำแก่ระบบ | |

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 1) ปีกเกอร์ | 10) ไมโครปิเปต |
| 2) หลอดหยดสาร | 11) กระจกชั่งน้ำหนัก |
| 3) กระจกตวง | 12) เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า |
| 4) แท่งแม่เหล็กกวนสาร | 13) ถังปฏิกรณ์ UV-VIS |
| 5) เครื่องให้ความร้อนและกวนสาร | 14) ตู้อบ |
| 6) ช้อนตักสาร | 15) เตาเผา |
| 7) เครื่องชั่งสาร | 16) โถรงบดเซรามิก |
| 8) กระจกชั่งสาร | 17) โถดูดความชื้น |
| 9) เครื่องดูดควัน | |

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- | | |
|--|--|
| 1) เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS Diffraktometer D8 | |
|--|--|

- 2) เครื่องมือวิเคราะห์การดูดซับและการคายซับออกของแก๊สไนโตรเจน (BET) ยี่ห้อ micrometrics รุ่น ASAP 2020 Surface area and porosity analyzer
- 3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100
- 4) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (SEM_EDS) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5800LV
- 5) เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรมิเตอร์ (XRF) ยี่ห้อ Philips รุ่น PW2400
- 6) เครื่องมือวิเคราะห์การเกิดรีดักชันโดยแก๊สไฮโดรเจน (H_2 -TPR) ยี่ห้อ micrometrics รุ่น Autochem II Chemisorption Analyzer
- 7) เครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One

3.2 สารเคมี ที่ใช้ในงานวิจัยแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก ๆ คือ สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ได้แก่

- 1) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียมจากบริษัท ไทยอินดัสเตเรียล แก๊ส จำกัด (TIG)
- 2) แก๊สออกซิเจนร้อยละ 5 โดยปริมาตร ในแก๊สฮีเลียมจากบริษัท ไทยอินดัสเตเรียลแก๊ส จำกัด (TIG)
- 3) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยปริมาตรจากบริษัท แพรกซ์แอร์ จำกัด (PRAXAIR)
- 4) แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูงร้อยละ 99.999 โดยปริมาตรจากบริษัท ไทยอินดัสเตเรียล จำกัด (TIG)
- 5) แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์สูงร้อยละ 99.99 จากบริษัท แพรกซ์แอร์ จำกัด (PRAXAIR)

3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) คอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; MW = 241.60 g/mol) ความบริสุทธิ์ 99.5% จากบริษัท Merck จำกัด
- 2) ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; MW = 434.23 g/mol) ความบริสุทธิ์ 98.5% จากบริษัท Merck จำกัด

- 3) ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2 ; MW = 172.12 g/mol) ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Riedel-deHaën
- 4) แลนทานัมคลอไรด์เฮปตะไฮเดรต ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; MW = 371.38 g/mol) เกรด วิเคราะห์ จากบริษัท Ajax Finechem
- 5) สังกะสีไนเตรตเตตระไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; MW = 261.44 g/mol) ความบริสุทธิ์ 98.5% จากบริษัท Merck จำกัด
- 6) สารละลายแอมโมเนีย 28% (NH_3 solution; MW = 17.03 g/mol) จากบริษัท Qrec
- 7) เมทานอล (CH_3OH ; MW = 32.04 g/mol) จากบริษัท Merck จำกัด
- 8) น้ำปราศจากไอออน (DI water; MW = 18 g/mol)

3.3 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ขั้นตอนการสังเคราะห์ แบ่งออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ ๆ คือ การสังเคราะห์ตัวรองรับ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการเติมตัวโปรโมเตอร์

3.3.1 การเตรียมตัวรองรับ จะทำการเตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) โดยจะนำซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต มาทำการเผาภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งจะทำให้ได้ตัวรองรับซีเรีย

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นขั้นตอนในการโหลดสารว่องไวของแดงบนตัวรองรับ ซึ่งจะมีวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 4 แบบ คือ วิธีเคลือบฝัง วิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน วิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนคือเลทติงภายใต้แสงยูวี โดยแต่ละแบบมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

3.3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝัง

1) นำตัวรองรับซีเรียที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3.1 ใส่ในบีกเกอร์แล้วทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

2) ทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต เข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ลงบนตัวรองรับโดยทำการหยดทีละหยด

3) ในขณะที่ทำการหยดน้ำแห้งแก้วจนมาทำการคลุกเคล้าสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต กับตัวรองรับ โดยคลุกเคล้าจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะคล้าย ๆ ทราชั้นน้ำ

4) นำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

5) นำตัวอย่างที่ผ่านการอบแห้ง มาทำการเผาภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

6) ทำการเก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบต่อไป

3.3.2.2 วิธีการเตรียมตัวอย่างปฏิกิริยาแบบตกตะกอนแบบพอกพูน

1) นำตัวอย่างรับซีเรียที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3.1 ใส่ลงบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 150 มิลลิลิตร และทำการกวนเพื่อให้ซีเรียกระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน พร้อมให้ความร้อนจนกระทั่งอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

2) ในขณะที่ทำการกวนทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต ลงในสารแขวนลอยสีเหลืองขุ่น โดยขณะทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต พบว่าสารแขวนลอยค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวอมเหลือง

3) ในขณะที่ทำการกวนทำการปรับค่าความเป็นกรดเบสของสารแขวนลอยให้มีค่าความเป็นเบสเท่ากับ 9 โดยใช้สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 28% โดยขณะทำการหยดสารละลายแอมโมเนีย พบว่า เมื่อสารละลายแอมโมเนียสัมผัสกับสารแขวนลอย จะปรากฏสีน้ำเงินขึ้นมาแล้วหายไปแล้วส่งผลให้สารแขวนลอยสีเขียวอมเหลืองเข้มข้นเล็กน้อย

4) นำตะกอนที่เตรียมได้ไปทำการ aging โดยปิดกระดาดชฟรอยด์แล้วตั้งทิ้งไว้เฉย ๆ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5) จากนั้นนำตะกอนจากข้อ 4) ไปทำการกรอง แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกว่าน้ำที่ผ่านการล้างตะกอนจะมีค่าการนำไฟฟ้าเทียบเท่าน้ำปราศจากไอออนก่อนการล้าง

6) นำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

7) นำตัวอย่างที่ผ่านการอบแห้ง มาทำการเผาภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

8) ทำการเก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบต่อไป

3.3.2.3 วิธีการเตรียมตัวอย่างปฏิกิริยาแบบตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี

1) นำตัวอย่างรับซีเรียที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3.1 ใส่ลงบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 150 มิลลิลิตร และทำการกวนเพื่อให้ซีเรียกระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน พร้อมให้ความร้อนจนกระทั่งอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

2) ในขณะทำการกวนทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต ลงในสารแขวนลอยสีเหลืองขุ่น โดยขณะทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต พบว่าสารแขวนลอยค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวอมเหลือง

3) ในขณะทำการกวนทำการปรับค่าความเป็นกรดเบสของสารแขวนลอยให้มีค่าความเป็นเบสเท่ากับ 9 โดยใช้สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 28% โดยขณะทำการหยดสารละลายแอมโมเนีย พบว่า เมื่อสารละลายแอมโมเนียสัมผัสกับสารแขวนลอย จะปรากฏสีน้ำเงินขึ้นมาแล้วหายไปแล้วส่งผลให้สารแขวนลอยสีเขียวอมเหลืองเข้มข้นเล็กน้อยทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต ลงบนตะกอนดังข้อ 1)

4) นำตะกอนที่เตรียมได้ไปทำการกวนภายใต้แสงยูวี ในถังปฏิกรณ์ UV-VIS โดยใช้กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 33 วัตต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

5) นำตะกอนที่เตรียมได้ไปทำการ aging โดยปิดกระดาดชะพรอยด์แล้วตั้งทิ้งไว้เฉย ๆ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6) จากนั้นนำตะกอนจากข้อ 5) ไปทำการกรอง แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกว่าน้ำที่ผ่านการล้างตะกอนจะมีค่าการนำไฟฟ้าเทียบเท่าน้ำปราศจากไอออนก่อนการล้าง

7) นำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

8) นำตัวอย่างที่ผ่านการอบแห้ง มาทำการเผาภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

9) ทำการเก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบต่อไป

3.3.2.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตภายใต้แสงยูวี

1) นำตัวรองรับซีเรียที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3.1 ใส่ลงปีกเกอร์ที่บรรจุเมทานอล ปริมาตร 150 มิลลิลิตร และทำการกวนเพื่อให้ซีเรียกระจายตัวในเมทานอล พร้อมให้ความร้อนจนกระทั่งอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

2) ในขณะทำการกวนทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต ลงในสารแขวนลอยสีเหลืองขุ่น โดยขณะทำการหยดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต พบว่าสารแขวนลอยค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวอมเหลือง

3) ในขณะทำการกวนทำการปรับค่าความเป็นกรดเบสของสารแขวนลอยให้มีค่าความเป็นเบสเท่ากับ 9 โดยใช้สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 28% โดยขณะทำการหยดสารละลาย

แอมโมเนีย พบว่า เมื่อสารละลายแอมโมเนียสัมผัสกับสารแขวนลอย จะปรากฏสีน้ำเงินขึ้นมาแล้วหายไปแล้วส่งผลให้สารแขวนลอยสีเขียวอมเหลืองเข้มขึ้นเล็กน้อย

4) นำตะกอนที่เตรียมได้ไปทำการกวนภายใต้แสงยูวี ในถังปฏิกรณ์ UV-VIS โดยใช้กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 33 วัตต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

5) นำตะกอนที่เตรียมได้ไปทำการ aging โดยปิดกระดาดพรอยด์แล้วตั้งทิ้งไว้เฉย ๆ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

6) นำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

7) นำตัวอย่างที่ผ่านการอบแห้ง มาทำการเผาภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

8) ทำการเก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อบรรจุทดสอบต่อไป

3.3.3 การเติมตัวโปรโมเตอร์ ในงานวิจัยนี้โปรโมเตอร์ที่ใช้จะมี 2 ชนิด คือ แลนทานัมออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ ซึ่งจะใช้สารละลายแลนทานัมคลอไรด์เฮปตะไฮเดรต และสารละลายสังกะสีไนเตรตเตตระไฮเดรตเป็น precursor ตามลำดับ โดยทำการเติมในขั้นตอนที่ 2 ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเติมภายหลังการหยุดสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรตแล้วจึงหยุดตัวโปรโมเตอร์ตามลำดับ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

1) ทำการเปิดเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแล้วทำการรจจน baseline หนึ่ง

2) ทำการเปิดแก๊สสภาวะที่ต้องการศึกษา โดยการนำเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สมาทำการวัดอัตราการไหลของแก๊สผสมเข้าให้ได้เท่ากับ 50 มิลลิเมตรต่อนาที

3) ทำการฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ค่าปริมาณแก๊สเข้าแต่ละชนิด

4) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม ในหลอดแก้วปฏิกรณ์รูปตัวยู โดยใช้สำลีใยแก้วกัน เพื่อไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกจากหลอดแก้วปฏิกรณ์

5) ปรับวาล์วให้แก๊สผสมเข้าไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วทำการฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

6) ปรับอุณหภูมิที่เครื่องควบคุมอุณหภูมิ ให้มีค่าในช่วงที่ทำการศึกษา ตั้งแต่ 50-190 องศาเซลเซียส

7) ทำการวิเคราะห์แก๊สตั้งต้นและแก๊สผลิตภัณฑ์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้ thermal conductivity detector (TCD) และ carbosphere column

3.5 ตัวแปรที่ศึกษา

3.5.1 ตัวรองรับ (Supports)

ตัวรองรับที่ใช้ แบ่งเป็น 2 ชนิดคือ ซิเรียเกรดทางการค้าและซิเรียที่สังเคราะห์จากวิธีการสลายตัวทางความร้อน (แสดงในหัวข้อ 3.3.1) โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง และกำหนดปริมาณทองแดงออกไซด์ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาตัวแปรต่อไป

3.5.2 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Preparation methods)

ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิเรียที่สังเคราะห์จากวิธีการสลายตัวทางความร้อน โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 4 วิธี คือ วิธีเคลือบฝัง วิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน วิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนคือ เลทติงภายใต้แสงยูวี โดยยึดปริมาณทองแดงออกไซด์อยู่ที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาตัวแปรต่อไป

3.5.3 ชนิดโปรโมเตอร์ (Effect of dopants)

ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซิเรียที่สังเคราะห์จากวิธีการสลายตัวทางความร้อน โดยโปรโมเตอร์ 2 ชนิดที่ใช้ในการศึกษา คือ แลนทานัมออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ ซึ่งทำการเติมสารละลายแลนทานัมคลอไรด์เฮปตะไฮเดรตและสารละลายสังกะสีไนเตรตเตตระไฮเดรตควบคู่กับสารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรตตามลำดับ ในอัตราส่วนของแดงออกไซด์ต่อแลนทานัมออกไซด์ ($\text{CuO}:\text{La}_2\text{O}_3$) และทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ ($\text{CuO}:\text{ZnO}$) เท่ากับ 0.5:0.5 โดยโมล ซึ่งยึดผลรวมของปริมาณทองแดงออกไซด์และโปรโมเตอร์ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาตัวแปรต่อไป

3.5.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ ($\text{CuO}:\text{ZnO}$ mol ratio)

ทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ คือ 1:0 0.8:0.2 0.5:0.5 และ 0:1 ตามลำดับ สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซิเรียที่สังเคราะห์จากวิธีการสลายตัวทางความร้อน

โดยยึดผลรวมของปริมาณทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ศึกษาตัวแปรต่อไป

3.5.5 ปริมาณผลรวมทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (%CuZnO loading)

ทำการเปรียบเทียบปริมาณผลรวมทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากวิธีการสลายตัวทางความร้อน ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เท่ากับ 0.8:0.2 ผลที่ดีที่สุดของตัวแปรนี้จะนำไปใช้ในการศึกษาตัวแปรต่อไป

3.5.6 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษา (Temperature range) โดยจะทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ ตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียสจนถึง 210 องศาเซลเซียส

3.5.7 ภาวะแก๊สขาเข้า (Reactant Condition) โดยเป็นไปตามตารางที่ 3.1 ดังนี้

	H ₂	O ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
Ideal condition	40%	1%	1%	-	-
Ideal condition + CO ₂	40%	1%	1%	15%	-
Ideal condition + H ₂ O	40%	1%	1%	-	10%
Ideal condition + CO ₂ +H ₂ O	40%	1%	1%	15%	10%

*ทุกภาวะทำการสมดุลด้วยแก๊สฮีเลียม

3.5.8 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควบคู่กับการนำกลับมาใช้ใหม่

ทำการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุดอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดในสภาวะอุดมคติ โดยจะศึกษาเสถียรภาพในสภาวะอุดมคติเป็นระยะเวลา 800 นาที จากนั้นทำการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะจริง เป็นระยะเวลา 800 นาที โดยการเพิ่มปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 และน้ำร้อยละ 10 ต่อมาทำการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการให้เฉพาะแก๊สออกซิเจนปริมาณ 10,000 ส่วนในล้านส่วน ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 120 นาที จากนั้นทำการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะอุดมคติและสภาวะจริงอีกครั้ง โดยใช้ระยะเวลาศึกษาในแต่ละสภาวะเท่ากับ 800 นาที ซึ่งใช้เวลาในการศึกษาตัวแปรในหัวข้อนี้เท่ากับ 3200 นาที

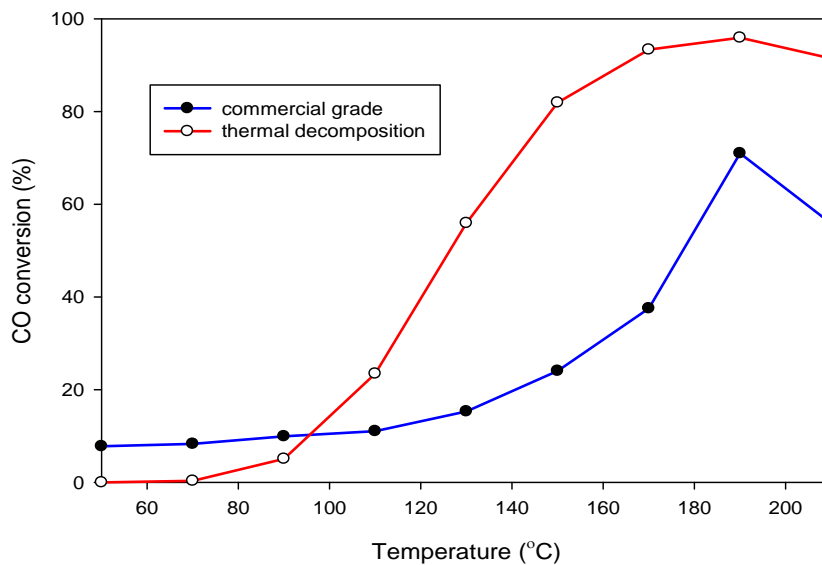
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การทดลองเพื่อทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะถูกรายงานผลในรูปของร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

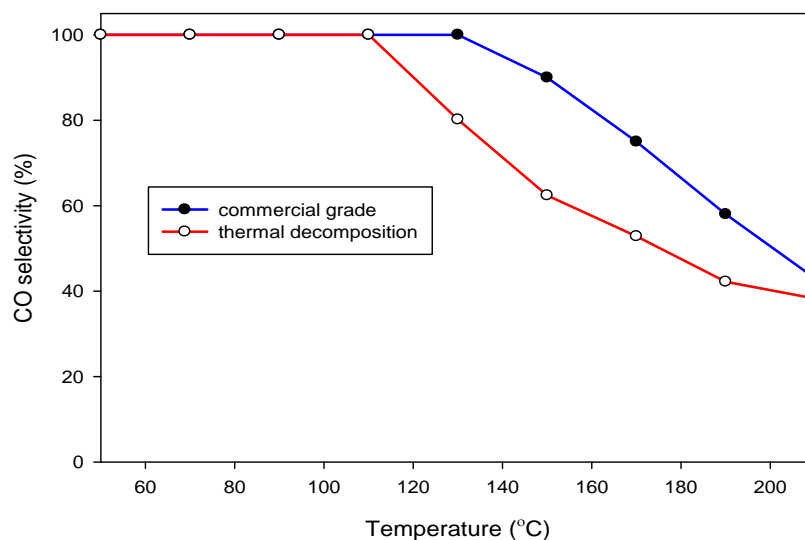
4.1 ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจึงเลือกศึกษาตัวรองรับซีเรียที่มีแหล่งกำเนิดต่างกัน โดยจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยปริมาณทองแดงออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะกำหนดมีค่าเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์เหล่านี้ถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



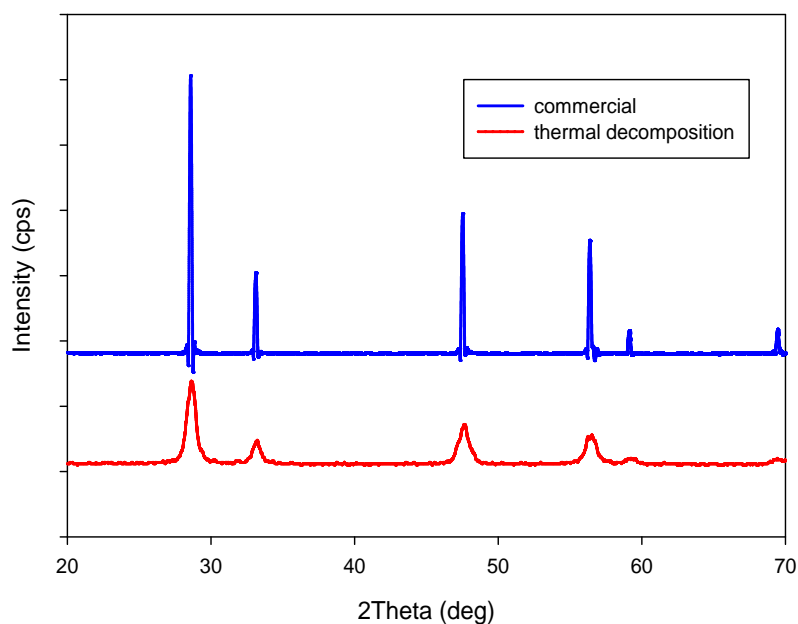
ภาพที่ 4.1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ เกรดการค้า และ 1%CuO/CeO₂ สังเคราะห์ ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจน ร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

จากภาพที่ 4.1 จะพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเจอร์ดการค้ำและซีเรียสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนมีค่ามากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนถึง 190 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิต่อไปอีกจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีค่าสูงสุดมีค่าเท่ากับ 96 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน และมีค่าเท่ากับ 71 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเจอร์ดการค้ำ เมื่อพิจารณาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียจะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนให้ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเจอร์ดการค้ำ เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากกว่า 100 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.2 ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂เจอร์ดการค้ำ และ 1%CuO/CeO₂สังเคราะห์ ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจน ร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สเสียเต็ม

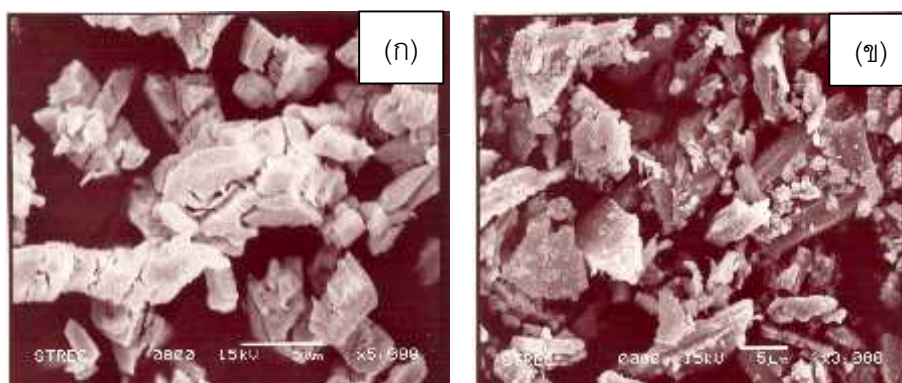
เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเล็กเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังภาพที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้า จะให้ค่าร้อยละการเล็กเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้น จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส จะให้ค่าร้อยละการเล็กเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 60 และ 42 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.3 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้าและซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง ปริมาณของแดงออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะกำหนดมีค่าเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณาคูณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้าและบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยใช้เทคนิค XRD ดังภาพที่ 4.3 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนและบนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้า จะปรากฏพีคของซีเรียที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 และ 69.5 ตามลำดับ แต่ไม่ปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องมาจากทองแดงออกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับซีเรียมีการกระจายตัวที่ดีหรือทองแดงออกไซด์ที่ได้มีขนาดอนุภาคที่เล็ก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้า จะมีค่าความเข้มของพีคซีเรียที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากซีเรีย

เกรดการค้ำมีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกมากกว่าซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยภาพที่ 4.4 แสดงรูปร่างสัณฐานวิทยาของตัวรองรับซีเรียเกรดการค้ำและตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค SEM พบว่าผลึกซีเรียที่สังเคราะห์มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอนและมีผิวที่ค่อนข้างขรุขระ แต่ซีเรียเกรดการค้ำมีลักษณะรูปทรงคล้ายสี่เหลี่ยมซึ่งมีผิวค่อนข้างเรียบ



ภาพที่ 4.4 รูปร่างสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับ (ก) ซีเรียเกรดการค้ำ (ข) ซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง

เมื่อทำการหาขนาดผลึกโดยใช้สมการของ Scherrer และใช้ค่า FWHM ที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 28.6 หรือระนาบ (111) จะพบว่าซีเรียเกรดการค้ำมีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่าซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยมีค่าเท่ากับ 43 และ 11 นาโนเมตร ตามลำดับ หรือประมาณ 4 เท่า ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และเมื่อพิจารณาที่ระนาบ (111) ของซีเรียพบว่า การที่ซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนมีขนาดเล็กกว่าอีกทั้งยังมีผิวที่ค่อนข้างขรุขระรูปร่างไม่แน่นอน ส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าซีเรียเกรดการค้ำ ซึ่งสอดคล้องกับขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะดังแสดงในตารางที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 60.7 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมากกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับเป็นซีเรียเกรดการค้ำถึง 15 เท่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนจึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับเป็นซีเรียเกรด การค้า ดังแสดงในภาพที่ 4.1

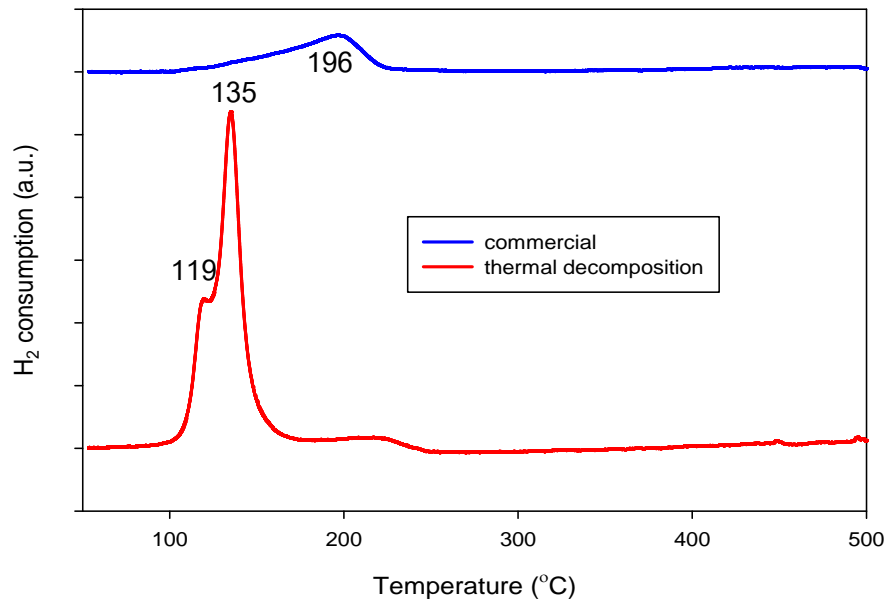
ตารางที่ 4.1 ขนาดของผลึกซีเรียที่ระนาบ (111) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับต่างชนิดกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีเตรียมตัวรองรับ	วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกซีเรีย ^(ก) (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวจำเพาะ ^(ข) (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน ^(ข) (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน ^(ข) (อังสตรอม)
1%CuO/CeO ₂	เกรดการค้า	เคลือบฝัง	43	4.0	0.0051	50.6
1%CuO/CeO ₂	สลายตัวทางความร้อน	เคลือบฝัง	11	60.7	0.1706	112.4

(ก) คำนวณจากเทคนิค XRD โดยใช้สมการ Scherrer

(ข) คำนวณจาก N₂ adsorption/desorption

จากผลการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้าและบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 85 ถึง 235 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นยอดพีคแหลม 2 พีคแล้วต่อด้วยพีคกว้างแบนอีก 1 พีค โดยจะมียอดพีคที่อุณหภูมิ 119 135 และ 217 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งแต่ละพีคนั้นจะหมายถึง การไฮโดรเจนรีดักชันของทองแดงออกไซด์ที่อยู่ในรูปของทองแดงไอออนอิสระที่กระจายตัวเกาะอยู่บนตัวรองรับทองแดงไอออนอิสระที่มีกรรมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างหลวม ๆ แล้วเกาะอยู่บนตัวรองรับ ซึ่งทั้งสองกลุ่มนี้จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง ส่วนพีคกว้างแบนนั้นหมายถึง กลุ่มของทองแดง (Bulk) ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้า มีช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 235 องศาเซลเซียส และปรากฏพีคหลัก 1 พีค โดยมียอดพีคอยู่ ณ อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียสและแสดงถึงกลุ่มของทองแดง (Bulk) ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าทองแดงไอออนอิสระ

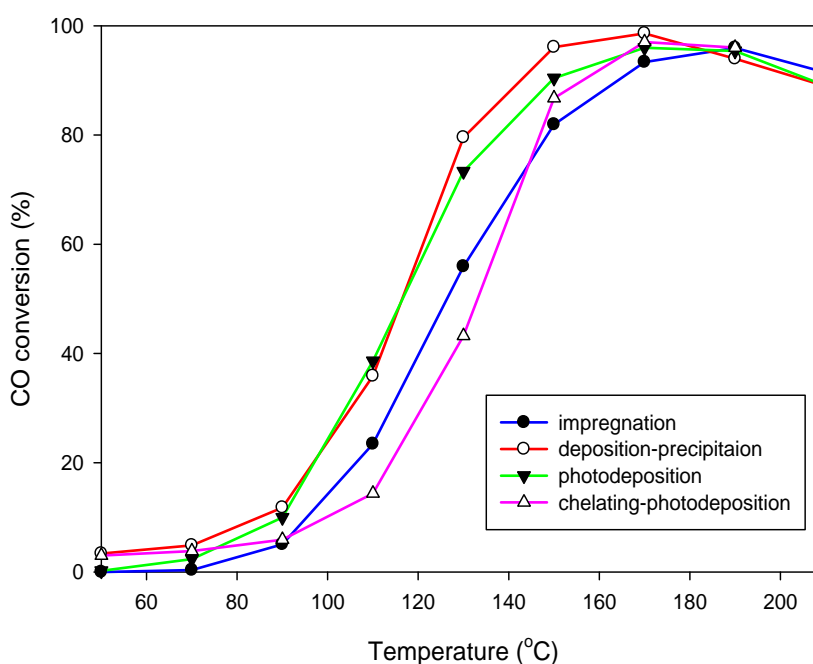


ภาพที่ 4.5 กราฟการรีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_{2,เกรดการค้า} และตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO_{2,สังเคราะห์} ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝังด้วยเทคนิค TPR

การมีพีคอุณหภูมิต่ำ 2 พีคของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สไฮโดรเจนที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้า ดังนั้นจึงมีแนวโน้มว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีเรียเกรดการค้าเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบความว่องไว ดังแสดงในภาพ 4.1 ดังนั้นปัจจัยที่ศึกษาต่อไปจะเลือกใช้ซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนเป็นตัวรองรับ

4.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัจจัยหลัก ๆ อีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา นั่นคือ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 50-210 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ โดยใช้วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 4 วิธี คือ การเคลือบฝัง (impregnation) การตกตะกอนแบบพอกพูน (deposition-precipitation) การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photo-deposition) และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตที่ติดตั้งภายใต้แสงยูวี (chelating-photodeposition)



ภาพที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂สังเคราะห์ ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation) การตกตะกอนแบบพอกพูน (deposition-precipitation) การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photodeposition) และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตที่ติดตั้งภายใต้แสงยูวี (chelating-photodeposition) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

จากภาพที่ 4.6 จะเห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยวิธีการตะกอนแบบพอกพูน จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี วิธีการเคลือบฝัง และวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนคือเลทตั้งภายใต้แสงยูวี ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า 120 องศาเซลเซียส ที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 60 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝัง การตกตะกอนแบบพอกพูน การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวีแบบคือเลทตั้ง มีค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 133 121 122 และ 138 ตามลำดับ และสำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดจะมีค่าเท่ากับ 96 99 96 และ 97ตามลำดับที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ยกเว้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดจะอยู่ที่ 190 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงไว้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเตรียมแบบต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา*	วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา**	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด	อุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด (เซลเซียส)	อุณหภูมิที่ให้การเปลี่ยนแปลง CO เท่ากับร้อยละ 60
1%CuO/CeO ₂	IMP	96	190	133
1%CuO/CeO ₂	DP	99	170	121
1%CuO/CeO ₂	PD	96	170	122
1%CuO/CeO ₂	CH-PD	97	170	138

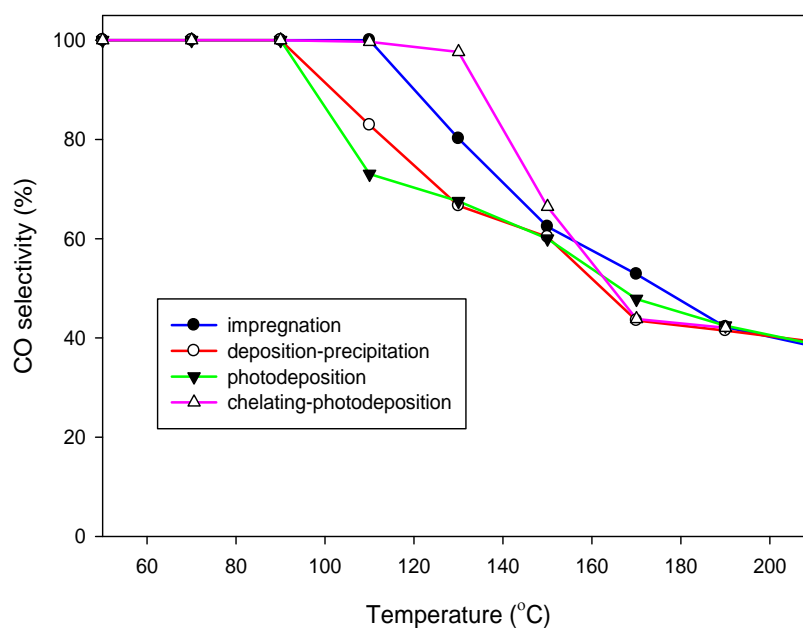
* ตัวรองรับซีเรียถูกสังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน

** IMP = เคลือบฝัง

DP = ตกตะกอนแบบพอกพูน

PD = ตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี

CH-PD = ตกตะกอนแบบพอกพูนคือเลทตั้งภายใต้แสงยูวี

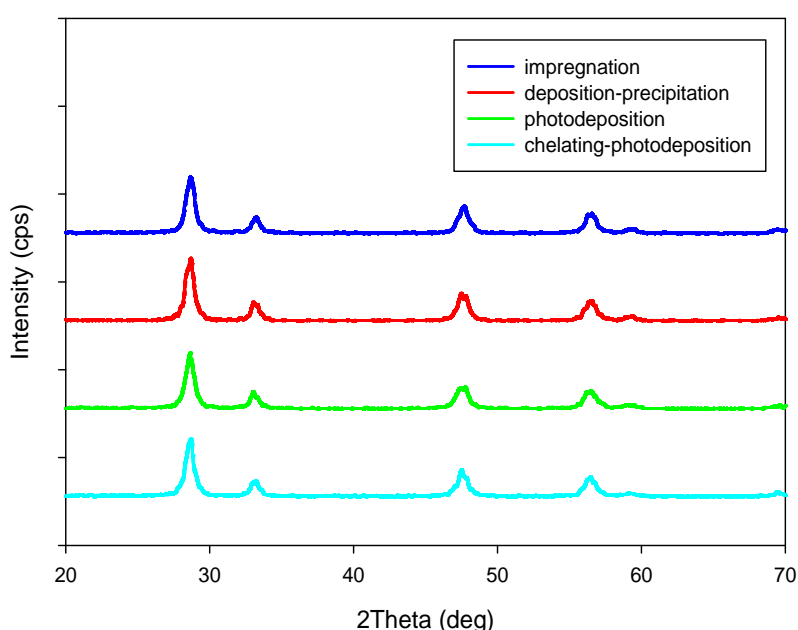


ภาพที่ 4.7 ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation) การตกตะกอนแบบพอกพูน (deposition-precipitation) การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photodeposition) และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตต์ภายใต้แสงยูวี (chelating-photodeposition) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

ภาพที่ 4.7 พบว่า ณ อุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง การตกตะกอนแบบพอกพูน การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวีและการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตต์ภายใต้แสงยูวีแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีทั้ง 4 วิธี มีค่าร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 42 44 48 และ 44 ตามลำดับ

จากคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการทั้ง 4 วิธีโดยใช้เทคนิค XRD ดังภาพที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ ซึ่งเตรียมจากทั้ง 4 วิธี จะปรากฏพีคของซีเรียที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 และ 69.5 และสังเกตได้ว่าไม่พบพีคของทองแดงออกไซด์ ณ ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 35.5 และ 39 ซึ่งแสดงได้ว่าทองแดงออกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับซีเรียมีการกระจายตัวที่ดีหรือทองแดงออกไซด์ที่ได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กมากหรือมีปริมาณ

น้อยมาก^[10,14-17] จากการสังเกตความเข้มของกราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนที่เตรียมจากทั้ง 4 วิธีนั้น พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันและพิจารณาขนาดผลึกตัวรองรับซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ที่เตรียมจากทั้ง 4 วิธี โดยคิดจากสมการของ Scherrer ซึ่งใช้ค่า FWHM ที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 28.6 หรือระนาบ (111) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าขนาดของผลึกซีเรียที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากทั้ง 4 วิธี จะให้ค่าขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกัน คือ อยู่ในช่วงประมาณ 11-13 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.8 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝัง การตกตะกอนแบบพอกพูน การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และการตกตะกอนแบบพอกพูนคิเลตต์ภายใต้แสงยูวี

เมื่อพิจารณาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ สังเคราะห์ ที่เตรียมด้วยวิธีทั้ง 4 วิธี ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังและวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนคิเลตต์ภายใต้แสงยูวี มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 60.7 และ 59.7 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวีและตกตะกอนแบบพอกพูน มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 65.2 และ 66.8 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้ดังภาพที่ 4.6 จึงสามารถกล่าวได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแตกต่างกัน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิว

จำเพาะต่างกันและส่งผลให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แตกต่างกัน

ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 72.7 ตารางเมตรต่อกรัมและขนาดผลึกซีเรียเท่ากับ 12 นาโนเมตร เมื่อนำตัวรองรับซีเรียมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ด้วยวิธีทั้ง 4 วิธี จะพบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะเกิดการเปลี่ยนแปลง เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเติมตัวว่องไวทองแดงออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบฝัง การตกตะกอนแบบพอกพูน การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวีและการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตภายใต้แสงยูวี จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงมีค่าเป็น 60.7 66.8 65.2 และ 59.7 ตามลำดับ แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีทั้ง 4 วิธี จะทำให้ตัวว่องไวเข้าไปเกาะในรูพรุนของตัวรองรับง่ายและเป็นผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

ตารางที่ 4.3 เวกลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา*	วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา**	ขนาดผลึกซีเรียที่ระนาบ (111) ^(ก) (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวจำเพาะ ^(ข) (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน ^(ข) (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน ^(ข) (อังสตรอม)
CeO ₂	-	12	72.7	0.2669	147.2
1%CuO/CeO ₂	IMP	11	60.7	0.1706	112.4
1%CuO/CeO ₂	DP	12	66.8	0.2189	131.1
1%CuO/CeO ₂	PD	12	65.2	0.1971	120.9
1%CuO/CeO ₂	CH-PD	13	59.7	0.1076	72.1

* ตัวรองรับซีเรียถูกสังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน

** IMP หมายถึง เคลือบฝัง DP หมายถึง ตกตะกอนแบบพอกพูน

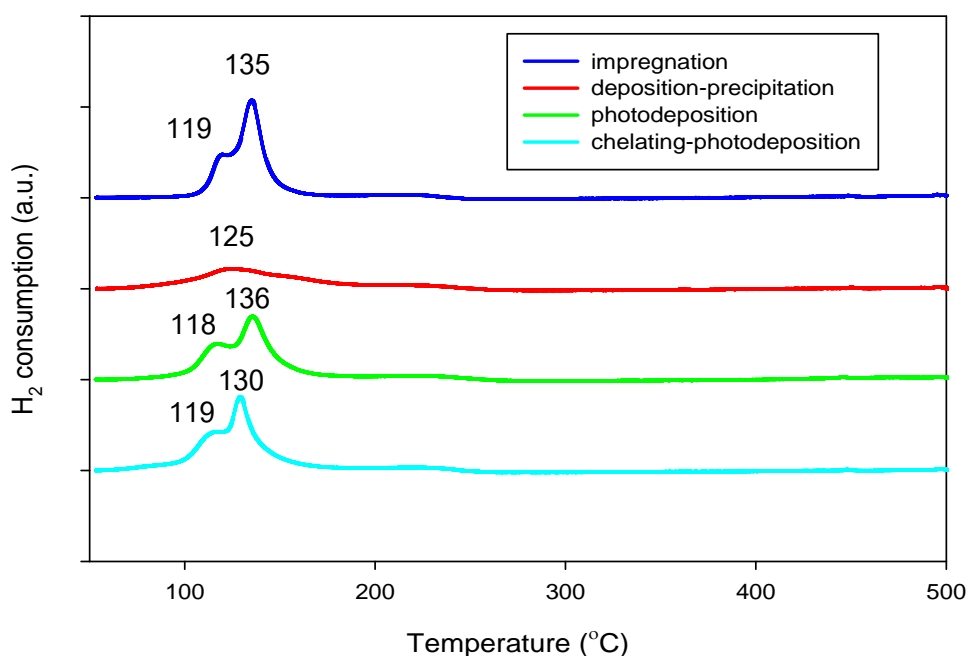
PD หมายถึง ตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี

CH-PD หมายถึง ตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตภายใต้แสงยูวี

(ก) คำนวณจากเทคนิค XRD โดยใช้สมการ Scherrer

(ข) คำนวณจาก N₂ adsorption/desorption

จากการพิจารณาไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ซึ่งเตรียมด้วยวิธีต่าง ๆ แสดงไว้ดังภาพที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียซึ่งเตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 85 ถึง 235 องศาเซลเซียส สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน วิธีตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตต์ภายใต้แสงยูวี มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 50 ถึง 235 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.9 การเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ ซึ่งเตรียมด้วย 4 วิธี คือ การเคลือบฝัง (impregnation) การตกตะกอนแบบพอกพูน (deposition-precipitation) การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี (photodeposition) และการตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตต์ภายใต้แสงยูวี (chelating-photodeposition)

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง วิธีตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตต์ภายใต้แสงยูวีจะปรากฏพีค 2 พีค คือ 119 และ 135 องศาเซลเซียสสำหรับวิธีเคลือบฝัง 118 และ 136 องศาเซลเซียสสำหรับวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวีและ 119 และ 130 องศาเซลเซียสสำหรับวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนคีเลตต์ภายใต้แสงยูวี ซึ่งแต่ละพีคนี้จะหมายถึง ทองแดงออกไซด์ที่อยู่ในรูปของทองแดงไอออนอิสระที่กระจาย

ตัวเกาะอยู่บนตัวรองรับและทองแดงไอออนอิสระที่มักรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างหลวม ๆ แล้วเกาะอยู่บนตัวรองรับ ขณะที่วิธีตกตะกอนแบบพอกพูน จะมี 1 พีคหลัก โดยมียอดพีคที่ 125 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึง ทองแดงไอออนอิสระที่กระจายตัวเกาะอยู่บนตัวรองรับเข้ามาอยู่ใกล้กันแต่ยังไม่ติดกันแล้วเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันเล็กน้อย

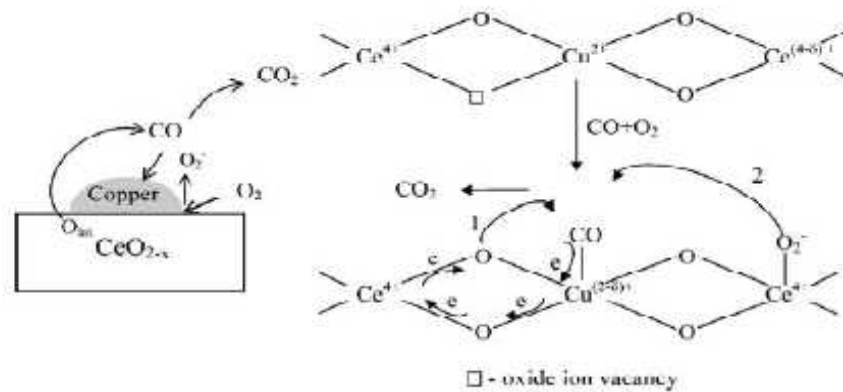
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังจะมีอุณหภูมิในการเริ่มรีดักชันที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่เตรียมด้วยวิธีอื่น ๆ กล่าวคือจะเริ่มเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิประมาณ 85 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอื่น ๆ จะเริ่มเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เพราะเหตุนี้ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของการเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังมีค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอื่น ๆ ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 4.6

จากกราฟ TPR ของทองแดงออกไซด์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยรูปแบบต่าง ๆ 4 รูปแบบ^[7-8,10,18-19] คือ

1. ไอออนของ Cu^{2+} เกิดการเกาะบนตัวรองรับอย่างแข็งแรง จึงมาปรากฏในช่วง 113-119 องศาเซลเซียส เรียกว่า α
2. ไอออน Cu^{2+} หลาย ๆ ตัวเข้ามาอยู่ในบริเวณใกล้กันแต่ยังไม่ติดกันแล้วเกิดแรงดึงดูดเล็กน้อยเกิดขึ้น จึงมาปรากฏในช่วง 125 องศาเซลเซียส เรียกว่า β
3. กลุ่มก้อนไอออน Cu^{2+} ในข้อ 2 เกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน 2 และ 3 มิติ ซึ่งไม่มีรูปร่างที่เฉพาะเจาะจง จึงมาปรากฏในช่วง 128-148 องศาเซลเซียส เรียกว่า γ
4. กลุ่มก้อน 3 มิติขนาดใหญ่และก้อนทองแดงออกไซด์ ซึ่งมีเอกลักษณ์และสมบัติเป็นผงทองแดงออกไซด์ จึงมาปรากฏในช่วง 180 องศาเซลเซียส เรียกว่า δ

โดยที่พีค (Alpha) ในกราฟ H_2 -TPR ที่ปรากฏขึ้นจะหมายถึง การมีอยู่ของทองแดงออกไซด์ในรูปแบบที่ 1 และ 2 และสำหรับพีค (Beta) ในกราฟ H_2 -TPR ที่ปรากฏขึ้นจะหมายถึง การมีอยู่ของทองแดงออกไซด์ในรูปแบบที่ 3 และสำหรับ (Gamma) ในกราฟ H_2 -TPR ที่ปรากฏขึ้นจะหมายถึง การมีอยู่ของทองแดงออกไซด์ในรูปแบบที่ 4 เมื่อสังเกตจากกราฟ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีการเตรียมทั้ง 4 วิธี จะเห็นได้ว่า จะมีเฉพาะพีค α และ β แต่ไม่ปรากฏพีค γ จากกราฟ TPR ที่ได้ จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ ที่เตรียมด้วยการตกตะกอนแบบพอกพูนจะมีปริมาณพื้นที่ของพีค α มากกว่าการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และการตกตะกอนแบบพอกพูนคือเลทติงภายใต้แสงยูวี นั้นแสดงได้ว่าการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน ส่งผลให้ทองแดงเกิดการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ ทำให้การเตรียมด้วยวิธีการ

ตกตะกอนแบบพอกพูนนี้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลค้ำรอยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 4.6 ซึ่งการที่ทองแดงออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นอย่างแข็งแรง นั้นหมายถึงพันธะระหว่างอะตอมของทองแดงและอะตอมซีเรียที่เกิดขึ้นมีความแข็งแรง ส่งผลให้พันธะระหว่างอะตอมซีเรียกับอะตอมออกซิเจน (Ce-O) มีความแข็งแรงของพันธะที่น้อยลง ทำให้อะตอมของออกซิเจนในแลตทิซของซีเรียเกิดการปลดปล่อยออกมาช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังภาพที่ 4.10^[20] ดังนั้นปัจจัยที่ศึกษาต่อไปจะเลือกใช้การตกตะกอนแบบพอกพูนสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂สังเคราะห์



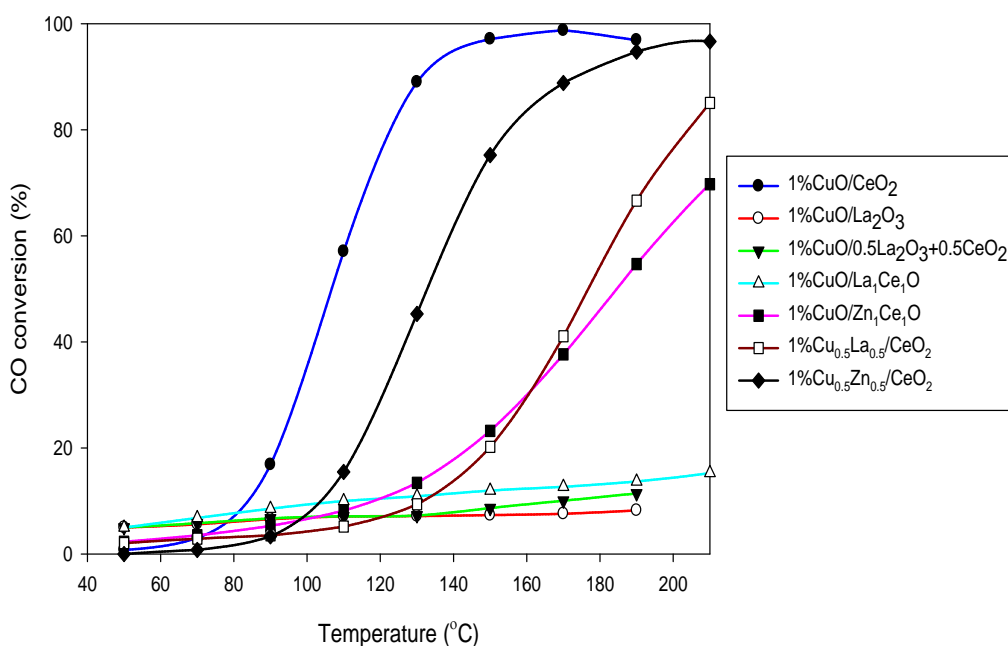
ภาพที่ 4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂^[20]

4.3 ชนิดโปรโมเตอร์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลการเติมโปรโมเตอร์ 2 ชนิดในตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂สังเคราะห์ ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน โปรโมเตอร์ที่เลือกใช้ ได้แก่ Zn และ La เนื่องจากเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่ทรานซิชันและมีเลขเชิงอะตอมเท่ากับ 30 ซึ่งใกล้เคียงกับเลขเชิงอะตอมของทองแดง (Cu) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 29 แลนทานัม (La) เป็นธาตุในหมู่แลนทาไนด์ และมีเลขเชิงอะตอมเท่ากับ 57 ซึ่งใกล้เคียงกับเลขเชิงอะตอมของซีเรีย (Ce) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 58 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบความว่องไวของการมีโปรโมเตอร์ แสดงดังตารางที่ 4.4 และการผลทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 4.11

ตารางที่ 4.4 แสดงชนิดตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแลนทานัมและสังกะสีในฐานะตัวรองรับกับสารว่องไว

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการสังเคราะห์ตัวรองรับ	วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา
1%CuO/CeO ₂	สลายตัวทางความร้อน	ตกตะกอนแบบพอกพูน
1%CuO/La ₂ O ₃	สลายตัวทางความร้อน	ตกตะกอนแบบพอกพูน
1%CuO/0.5La ₂ O ₃ +0.5CeO ₂	สลายตัวทางความร้อน	ตกตะกอนแบบพอกพูน
1%CuO/La ₁ Ce ₁ O	ตกตะกอนร่วม	ตกตะกอนแบบพอกพูน
1%CuO/Zn ₁ Ce ₁ O	ตกตะกอนร่วม	ตกตะกอนแบบพอกพูน
1%Cu _{0.5} La _{0.5} /CeO ₂	สลายตัวทางความร้อน	ตกตะกอนแบบพอกพูน
1%Cu _{0.5} Zn _{0.5} /CeO ₂	สลายตัวทางความร้อน	ตกตะกอนแบบพอกพูน



ภาพที่ 4.11 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน โดยเปรียบเทียบการมีแลนทานัม (La) และสังกะสี (Zn) ในฐานะตัวรองรับกับสารว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเดียม

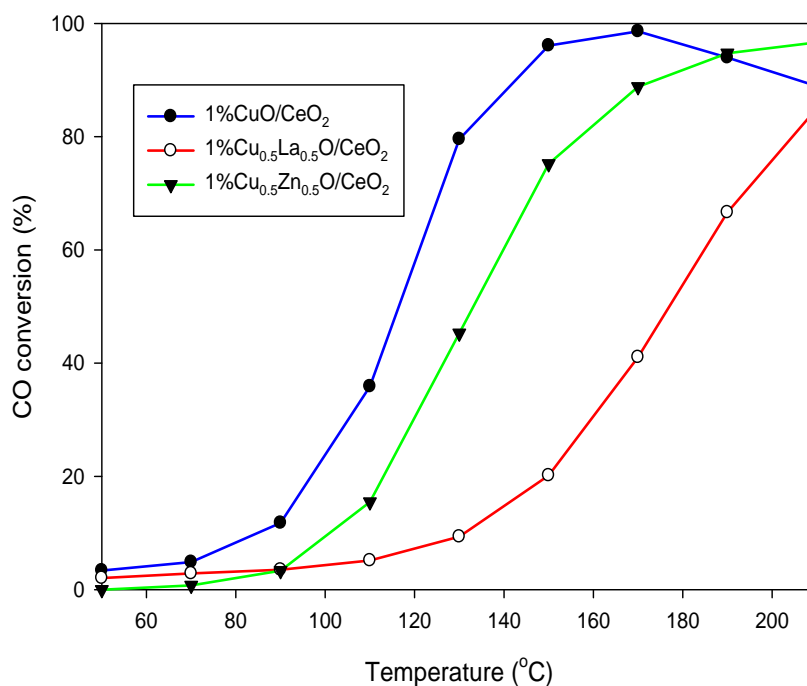
จากผลทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%CuO/La_2O_3$, $1\%CuO/0.5La_2O_3+0.5CeO_2$ และ $1\%CuO/La_1Ce_1O$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างต่ำ โดยเรียงลำดับความว่องไวได้ดังนี้ คือ $1\%CuO/La_1Ce_1O > 1\%CuO/0.5La_2O_3+0.5CeO_2 > 1\%CuO/La_2O_3$ เนื่องจากว่าซีเรียมีสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนแล้วสามารถปล่อยออกซิเจนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิชันได้

เมื่อทำการเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง $1\%CuO/La_1Ce_1O$ และ $1\%CuO/Zn_1Ce_1O$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%CuO/Zn_1Ce_1O$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%CuO/Zn_1Ce_1O$ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 68 ณ อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส เนื่องจากสังกะสี (Zn) และแลนทานัม (La) มีค่ารัศมีอะตอมเท่ากับ 134 พิโคเมตรและ 187 พิโคเมตรตามลำดับ การที่สังกะสีขนาดอะตอมที่เล็กกว่า ส่งผลให้สังกะสีสามารถแทรกตัวเข้าไปยังแลตทิซของซีเรียแล้วเกิดการปลดปล่อยออกซิเจนมาช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

สำหรับการเปรียบเทียบการมีอยู่ของแลนทานัมและสังกะสีในฐานะตัวรองรับร่วมกับซีเรียที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแลนทานัมออกไซด์ต่อซีเรีย ออกไซด์เท่ากับ 1:1 ($1\%CuO/La_1Ce_1O$ และ $1\%CuO/Zn_1Ce_1O$) และการมีอยู่ของแลนทานัมและสังกะสีในฐานะสารว่องไวโดยทำการโหลดพร้อมกับสารว่องไวของแดงออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแลนทานัมออกไซด์ต่อซีเรียออกไซด์เท่ากับ 1:1 ($1\%Cu_{0.5}La_{0.5}/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}/CeO_2$) โดยมีผลรวมของสารว่องไวเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}/CeO_2$ มีความสามารถในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%CuO/Zn_1Ce_1O$ และ $1\%CuO/La_1Ce_1O$ ตามลำดับ เนื่องจากการมีอยู่ของแลนทานัมและสังกะสีในฐานะสารว่องไว นั้น แลนทานัมและสังกะสีจะไปเกาะอยู่บนผิวของตัวรองรับซีเรียเหมือนกับทองแดงออกไซด์ ทำให้แสดงความว่องไวได้อย่างเต็มที่ แต่ในกรณีการมีอยู่ของแลนทานัมและสังกะสีในฐานะตัวรองรับ แลนทานัมและสังกะสีบางส่วนมีโอกาสที่จะโดนตัวรองรับซีเรียปกคลุม ส่งผลให้แลนทานัมและสังกะสีแสดงความว่องไวได้ไม่เต็มที่

ดังนั้นจึงเลือกที่จะเติมโปรโมเตอร์ในฐานะสารว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซีเรีย โดยจะกำหนดอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโปรโมเตอร์ต่อทองแดงออกไซด์เท่ากับ 0.5:0.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ ช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาค้นคว้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือก

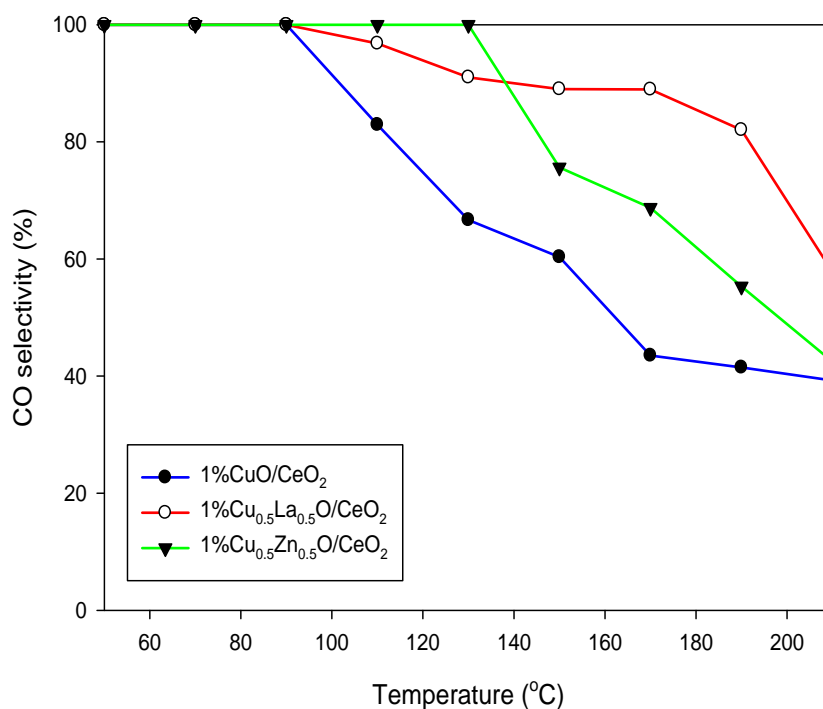
เกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ 50-210 องศาเซลเซียส ผลทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง แสดงดังภาพที่ 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.12 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ 1%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO₂ และ 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

ภาพที่ 4.12 แสดงผลของการใช้ตัวโปรโมเตอร์ต่างชนิดกันต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO₂ ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียสถึง 210 องศาเซลเซียส ที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ จะมีค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO₂ อยู่ประมาณ 40 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 97 ซึ่งเป็นค่าสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 85 ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส

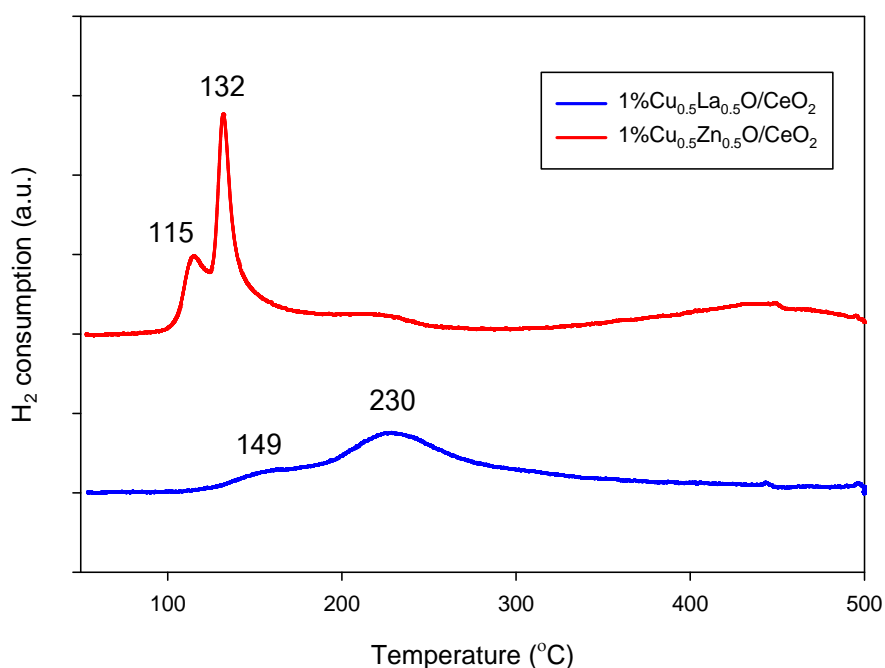


ภาพที่ 4.13 ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%CuO/CeO_2$, $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

ภาพที่ 4.13 แสดงผลของการใช้ตัวโปรโมเตอร์ต่างชนิดกันต่อร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ มีค่าร้อยละการเลือกเกิดที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%CuO/CeO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 90 ถึง 210 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ ดังแสดงในภาพที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 85 ถึง 470 องศาเซลเซียส และเกิดพีคปลายแหลม 2 พีค ณ ตำแหน่ง 115 และ 132 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งแต่ละพีคนั้นจะหมายถึง การไฮโดรเจนรีดักชันของทองแดงออกไซด์ที่อยู่ในรูปของทองแดงไอออนอิสระที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับ

ทองแดงไอออนอิสระที่มีกรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างหลวม ๆ แล้วเกาะอยู่บนตัวรองรับ อีกทั้งยังเกิดพีดปาน ณ ตำแหน่ง 443 องศาเซลเซียส ซึ่งหมายถึง การไฮโดรเจนรีดักชันของสังกะสีออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 110 ถึง 470 องศาเซลเซียส และเกิดพีด ณ ตำแหน่ง 149 และ 230 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ จะเกิดไฮโดรเจนรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ ดังนั้นจึงมีแนวโน้มว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่า $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ เช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้ดังภาพที่ 4.12



ภาพที่ 4.14 การเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนและใช้ตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์

เมื่อพิจารณาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังตารางที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ โดยมีค่าเท่ากับ 68.0 และ 57.1 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ การมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่ามี

แนวโน้มส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้ดังภาพที่ 4.12

ตารางที่ 4.5 เอกลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ชนิดต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา		วิธีเตรียม ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว จำเพาะ (ตาราง เมตรต่อ กรัม)	ปริมาณรู พรุน (ลูกบาศก์ เซนติเมตรต่อ กรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)
ส่วนวงไว	ตัวรองรับ				
1%Cu _{0.5} La _{0.5} O	*CeO ₂	**DP	57.1	0.1912	361.2
1%Cu _{0.5} Zn _{0.5} O	*CeO ₂	**DP	68.0	0.1173	68.9

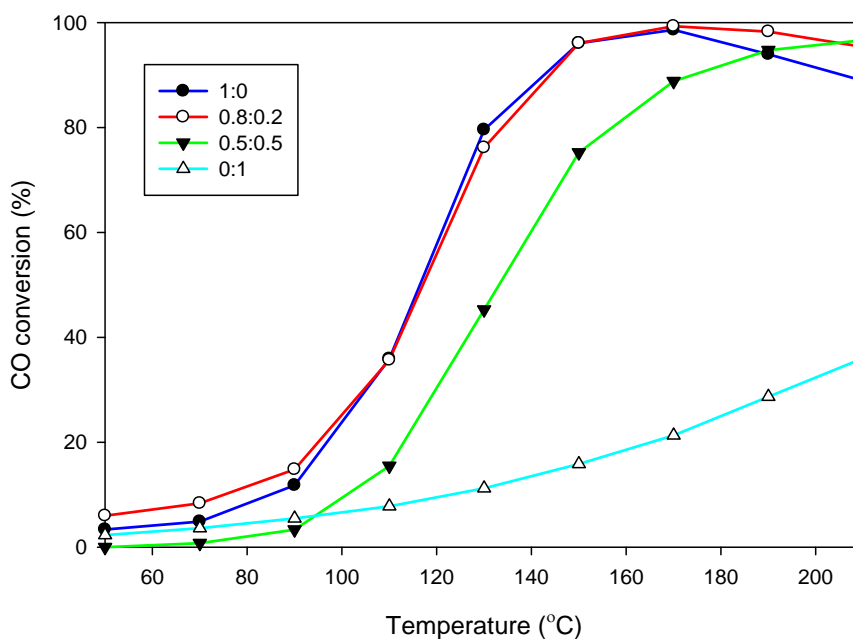
* หมายถึง ซีเรียที่ได้จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน

** หมายถึง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน

เมื่อพิจารณาค่ารัศมีอะตอม (Atomic Radius) ของธาตุทั้ง 2 ชนิด คือ สังกะสี (Zn) และแลนทานัม (La) จะพบว่ารัศมีอะตอมมีค่าเท่ากับ 134 พิโคเมตรและ 187 พิโคเมตรตามลำดับ ซึ่งการที่ Zn มีค่ารัศมีอะตอมที่เล็กกว่านั้น ส่งผลให้โอกาสที่ Zn จะแทรกตัวเข้าไปยังเฟสของทองแดงออกไซด์จึงมีมากกว่า La ซึ่งจากงานวิจัยของ Erdogan และคณะ^[21] กล่าวไว้ว่า Zn มีรัศมีอะตอมเท่ากับ Cu ซึ่งหมายความว่า Zn สามารถแทรกเข้าไปอยู่ในผลึกแลตทิซของทองแดงออกไซด์ได้ หรืออีกนัยหนึ่งคือ สามารถเปลี่ยนตำแหน่งกับทองแดงในผลึกและจากงานวิจัยของ Zou และคณะ^[22] กล่าวไว้ว่าการแทนที่ด้วยแคทไอออนที่เป็นไดวาเลนต์ (divalent) เช่น Zn²⁺ Mg²⁺ Ca²⁺ เป็นต้น ก่อให้เกิดออกซิเจนที่ตำแหน่งว่าง (oxygen vacancies) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถปลดปล่อยออกซิเจนภายในตัวซึ่งช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นปัจจัยที่ศึกษาต่อไปจะเลือกใช้สังกะสีเป็นตัวโปรโมเตอร์

4.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ (CuO:ZnO mol ratio)

การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_xZn_yO/CeO_2$ ต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ และใช้ปริมาณผลรวมทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน คือ ร้อยละ 1 โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ 50-210 องศาเซลเซียส ผลการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในภาพที่ 4.15 และ 4.16 ตามลำดับ

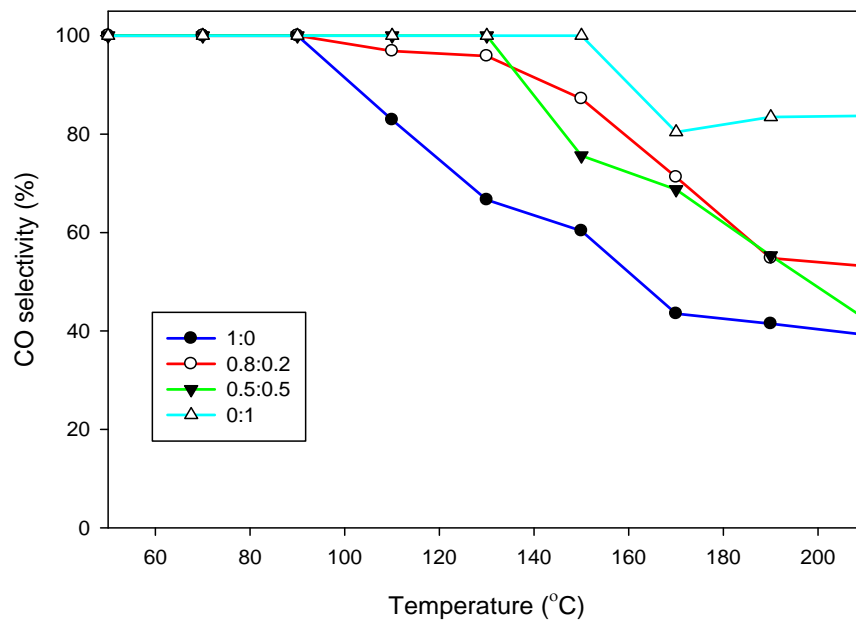


ภาพที่ 4.15 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_xZn_yO/CeO_2$ สังเคราะห์ ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ที่ค่า 1:0 0.8:0.2 0.5:0.5 และ 0:1 เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจน ร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

ภาพที่ 4.15 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เท่ากับ 1:0 และ 0.8:0.2 จะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด คือ 170 องศาเซลเซียส จะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 99 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เท่ากับ 0.5:0.5 จะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ลดลง ที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ มีค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ และ 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ อยู่ประมาณ 20-40 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด เท่ากับ 97 ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เท่ากับ 0:1 จะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัวก่อนหน้านี้ โดยที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZnO/CeO₂ จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 36

จากภาพที่ 4.16 เห็นว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ มีค่าต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ และ 1%ZnO/CeO₂ ซึ่งให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด โดยที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%CuO/CeO₂ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 44 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%ZnO/CeO₂ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงเท่ากับ 80 เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ และ 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ เห็นว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าใกล้เคียงกัน โดยค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้นั้นจะอยู่ระหว่างกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าอัตราส่วนโดยโมลของทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เท่ากับ 1:0 และ 0:1 โดยที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ และ 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 71 และ 69 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่ง

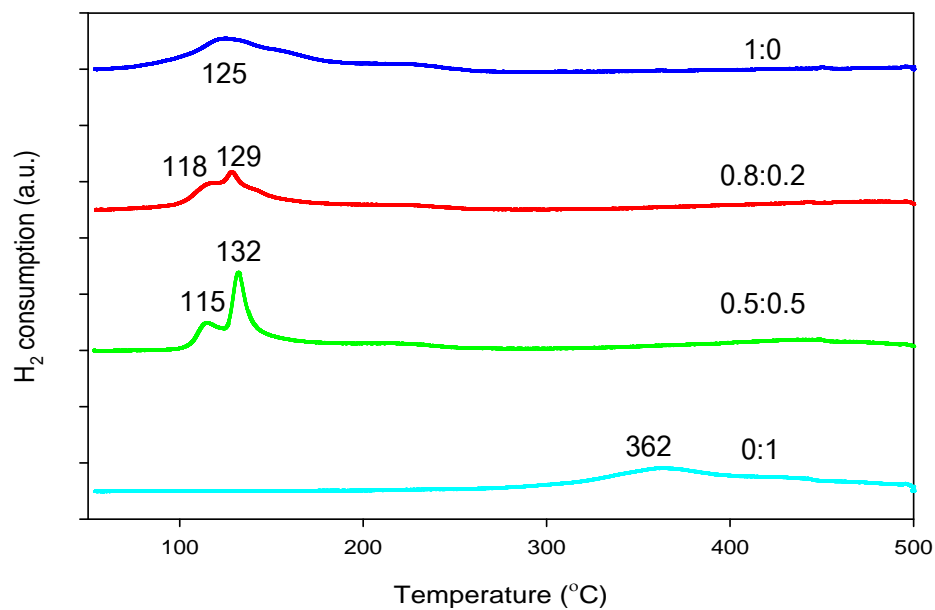
ปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ มีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุด เนื่องจากมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูง อีกทั้งยังเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ต่ำ



ภาพที่ 4.16 ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_xZn_yO/CeO_2$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ที่ค่า 1:0 0.8:0.2 0.5:0.5 และ 0:1 เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

เมื่อเปรียบเทียบการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_xZn_yO/CeO_2$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 4.17 พิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 0:1 พบ 1 พีคที่ช่วง 285 ถึง 475 องศาเซลเซียส บ่งบอกถึงการรีดักชันของสังกะสีออกไซด์ เมื่อทำการเติมทองแดงออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.5:0.5 พบว่ามีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 85 ถึง 470 องศาเซลเซียส และพบพีค 2 พีค ณ ตำแหน่ง 115 และ 132 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สำหรับการเติมทองแดงออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.8:0.2 พบว่ามีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 50 ถึง 250 องศาเซลเซียส และพบพีค 2 พีค ณ ตำแหน่ง 118 และ 128 องศาเซลเซียส ตามลำดับ บ่งบอกถึงการไฮโดรเจนรีดักชันของทองแดงออกไซด์ที่อยู่ในรูปของทองแดงไอออนอิสระที่กระจายตัวเกาะอยู่บนตัวรองรับ ทองแดงไอออนอิสระที่มักรวมตัวกัน

เป็นกลุ่มก้อนอย่างหลวม ๆ แล้วเกาะอยู่บนตัวรองรับ ตามลำดับ ขณะการเติมทองแดงออกไซด์ที่อัตราส่วน 1:0 พบว่ามีช่วงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันจาก 50 ถึง 275 องศาเซลเซียสและจะมี 1 พีคหลัก โดยมียอดพีคที่ 125 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึง ทองแดงไอออนอิสระที่กระจายตัวเกาะอยู่บนตัวรองรับเข้ามาอยู่ใกล้กันแต่ยังไม่ติดกันแล้วเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันเล็กน้อย

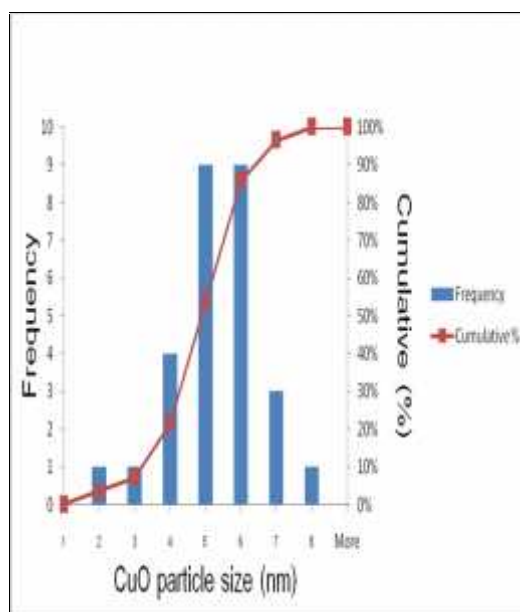
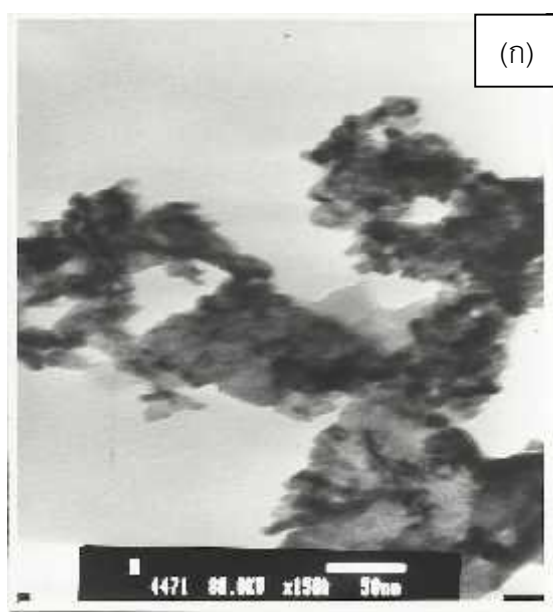


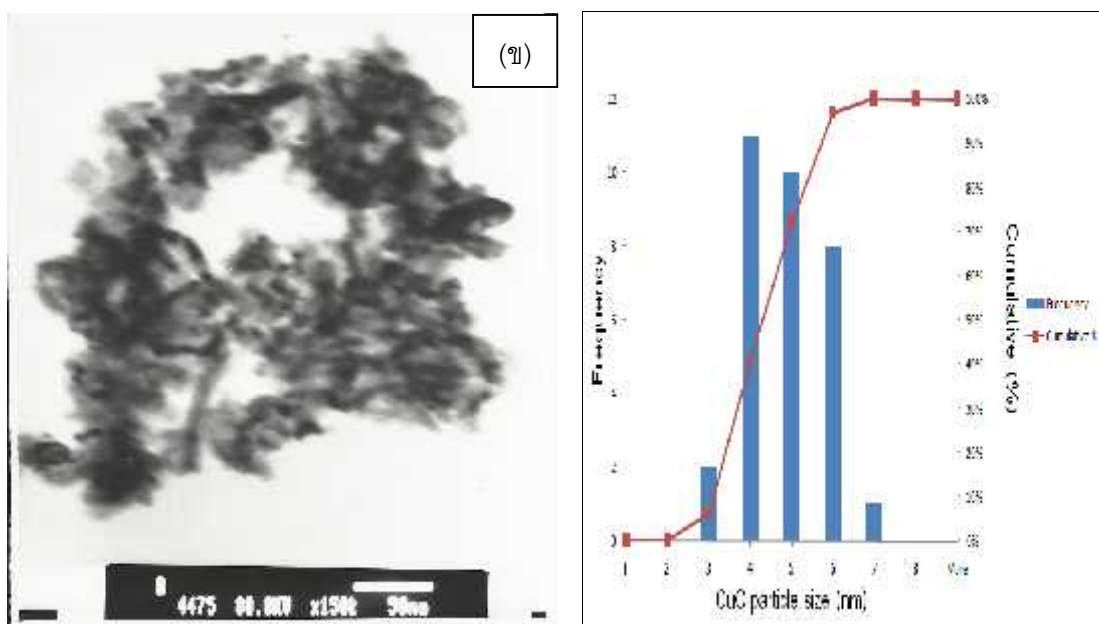
ภาพที่ 4.17 การเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_xZn_yO/CeO₂ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ (x:y) มีค่าเท่ากับ 1:0 0.8:0.2 0.5:0.5 และ 0:1 ตามลำดับ

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ และ 1%ZnO/CeO₂ มีอุณหภูมิในการเริ่มรีดักชันที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ และ 1%CuO/CeO₂ เพราะเหตุนี้ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ และ 1%ZnO/CeO₂ มีความว่องไวที่ต่ำกว่าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO₂ มีค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ และ 1%CuO/CeO₂ ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 4.15 เมื่อพิจารณาที่เส้นกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ และ 1%CuO/CeO₂ พบว่าเริ่มเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส ดังนั้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 อัตราส่วนนี้มีความว่องไวที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อ

พิจารณาพื้นที่ได้กราฟของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าการเติมโปรโมเตอร์สังกะสีออกไซด์เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย (0.8:0.2) จะทำให้พื้นที่ได้กราฟในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนรีดักชันมีค่าน้อยลง เมื่อเทียบการเติมทองแดงออกไซด์เพียงอย่างเดียว (1:0) ซึ่งการมีพื้นที่ได้กราฟของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนรีดักชันที่น้อยลง สามารถอธิบายได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ นั้นเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ ส่งผลให้การการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงมีค่าที่สูงกว่า ดังภาพที่ 4.15

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ และ $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ด้วยเทคนิค TEM แสดงดังภาพที่ 4.18(ก) และ 4.18(ข) ตามลำดับ พบว่าจุดสีดำหมายถึงส่วนของโลหะว่องไว จะกระจายตัวอยู่บนพื้นที่สีเทาซึ่งหมายถึงซีเรียสังเคราะห์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ มีขนาดเฉลี่ยของทองแดงออกไซด์ประมาณ 5.18 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ มีขนาดเฉลี่ยของโลหะทองแดงออกไซด์-สังกะสีออกไซด์อยู่ที่ประมาณ 4.41 นาโนเมตร โดยวัดค่าและคำนวณจากโปรแกรม ImageJ





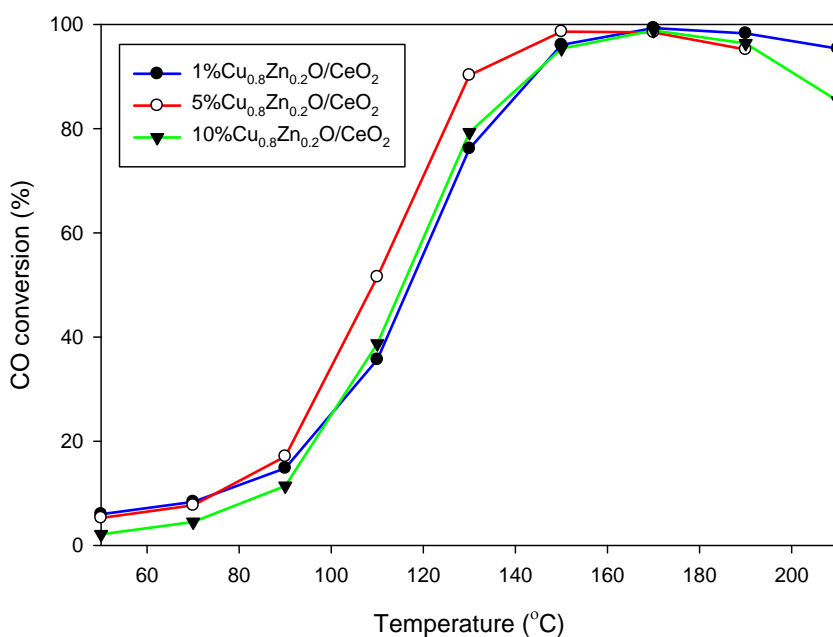
ภาพที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านหรือ TEM และกราฟแสดงการกระจายของขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) 1%CuO/CeO₂,สังเคราะห์ และ (ข) 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂,สังเคราะห์ ตามลำดับ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน

ดังนั้นจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เท่ากับ 0.8:0.2 (Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂) สำหรับการศึกษาในส่วนถัดไป

4.5 ปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

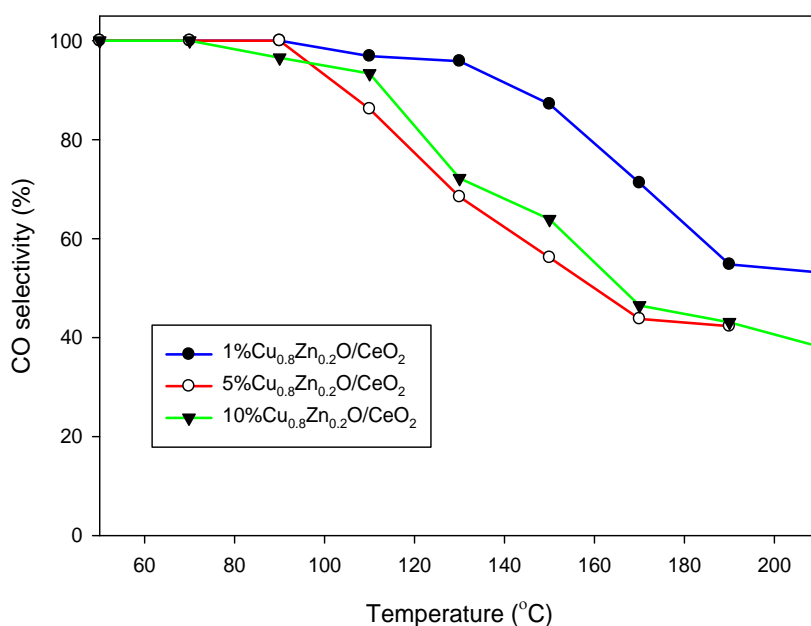
ปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่างๆ คือ ร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือ 50-210 องศาเซลเซียส ผลการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในภาพที่ 4.19 และ 4.20 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.19 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ สังกะสีเควาระห์ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ คือ ร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

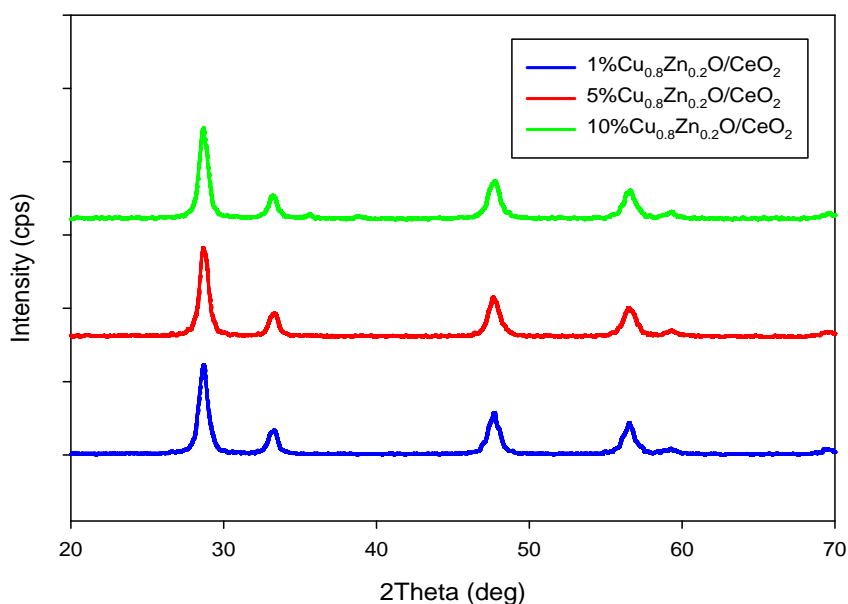
ภาพที่ 4.19 แสดงการเปรียบเทียบความว่องไวในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เมื่อทำการเพิ่มปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์จากร้อยละ 1 เป็นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าสูงขึ้น ที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยา $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ จะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ อยู่ประมาณ 10 องศาเซลเซียส ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 99 แต่เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊ส

คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ลดลง เมื่อเทียบกับการเพิ่มปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยที่อุณหภูมิเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 99 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เป็นร้อยละ 10 จะทำให้เกิดการรวมตัวของทองแดง ซึ่งจะมีผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง



ภาพที่ 4.20 ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ สังกะสีเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ คือร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส องค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

ภาพที่ 4.20 แสดงการเปรียบเทียบค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ และ 10% Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ตามลำดับ และสังเกตเห็นได้ว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น



ภาพที่ 4.21 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณากราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เมื่อปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ดังภาพที่ 4.21 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดจะปรากฏพีคของซีเรียที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 และ 69.5 ที่ปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 1 และร้อยละ 5 โดยน้ำหนักและไม่ปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 35.5 และ 39 ซึ่งแสดงได้ว่าทองแดงออกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับซีเรียมีการกระจายตัวที่ดีหรือทองแดงออกไซด์ที่ได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กหรือมีปริมาณน้อย แต่ในกรณีที่ปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาขนาดผลึกทองแดงออกไซด์เท่ากับ 18 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมีค่าขนาดผลึกซีเรียที่เท่ากันที่ 12 นาโนเมตรซึ่งเป็นค่าของขนาดผลึกซีเรียที่เตรียมได้จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน จากงานวิจัยของ Wu และคณะ^[7] การปรากฏพีคทองแดงออกไซด์ในกราฟ XRD เมื่อเพิ่มปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากทองแดงออกไซด์จับตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่ง

การจับตัวกันของอนุภาคทองแดงออกไซด์ส่งผลให้ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาลดลงเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 4.19

ตารางที่ 4.6 ขนาดของผลึกซีเรียและขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ที่ปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์แตกต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละ โดยน้ำหนัก	วิธีการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกซีเรีย ^(*) (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกทองแดง ออกไซด์ ^(**) (นาโนเมตร)
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$	1	การตกตะกอน แบบพอกพูน	12	-
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$	5	การตกตะกอน แบบพอกพูน	12	-
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$	10	การตกตะกอน แบบพอกพูน	12	18

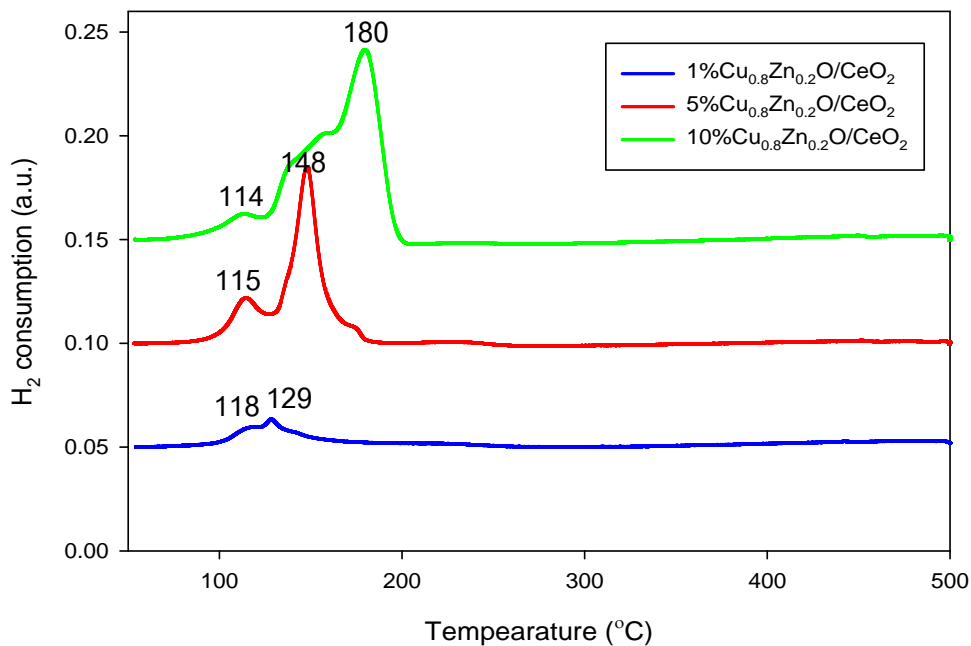
* คำนวณจากเทคนิค XRD โดยใช้สมการ Scherrer ที่ระนาบ [1 1 1] หรือ 2 เท่ากับ 28.6

** คำนวณจากเทคนิค XRD โดยใช้สมการ Scherrer ที่ระนาบ [1 1 -1] หรือ 2 เท่ากับ 39

เมื่อพิจารณาการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$, $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ และ $10\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ดังภาพที่ 4.22 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์จากร้อยละ 1 เป็นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พื้นที่ของพีด หรือที่แสดงถึงไอออน Cu^{2+} ในตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ จะมีค่าน้อยกว่า $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 4.19 และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu และคณะ^[7]

สำหรับพื้นที่ใต้กราฟของการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ มีค่ามากกว่าของ $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ สามารถอธิบายได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ นั้นเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ส่งผลให้การการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $5\%\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ จึงมีค่าที่ต่ำกว่า

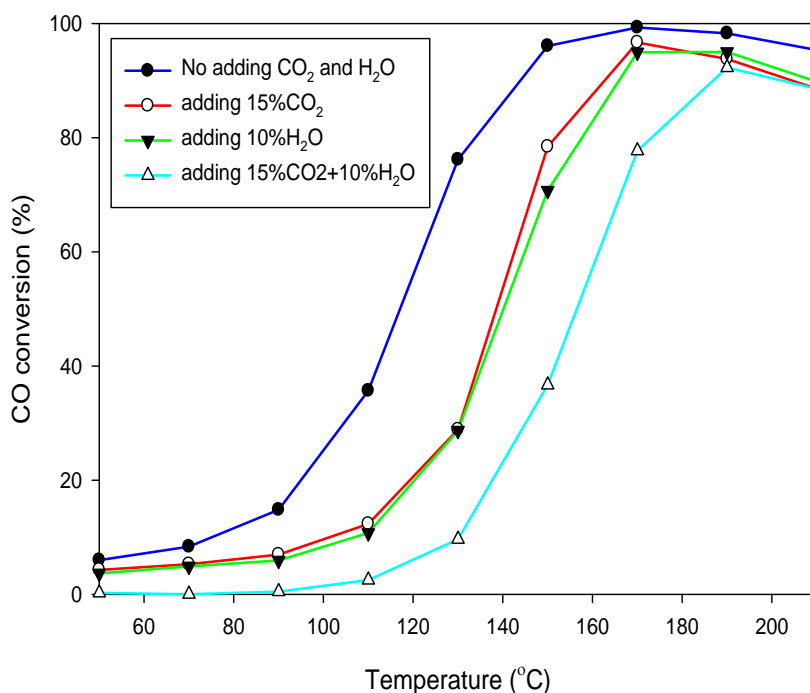
1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ดังภาพที่ 4.20 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ มีพื้นที่ใต้กราฟของพีค ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ส่งผลให้ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าต่ำกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 4.19 และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu และคณะ^[7] เมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของการเกิดไฮโดรเจนรีดักชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ มีพื้นที่ใต้กราฟของการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันมากกว่า 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ดังนั้นค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ จึงมีค่าต่ำกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ เช่นกัน นอกจากนี้จะสังเกตเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ แสดงพีค ที่ชัดเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ซึ่ง แสดงให้เห็นว่า ทองแดง ออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ จะอยู่ในรูปของกลุ่มก้อน 3 มิติขนาดใหญ่และก้อนทองแดงออกไซด์ จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำกว่า



ภาพที่ 4.22 การไฮโดรเจนรีดักชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ 5%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ และ 10%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน

4.6 องค์ประกอบแก๊สขาเข้า

ในการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ตามปกติจะทำการศึกษาในสภาวะอุดมคติ คือ การทดสอบโดยปราศจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ แต่ในสภาวะจริง แก๊สรีฟอร์มเมตหลังจากผ่านกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (water-gas shift reaction) จะประกอบไปด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 15-20 และน้ำประมาณร้อยละ 10 ดังนั้นจึงศึกษาองค์ประกอบแก๊สขาเข้า ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ 50-210 องศาเซลเซียส ผลการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในภาพที่ 4.23 และ 4.24 ตามลำดับ

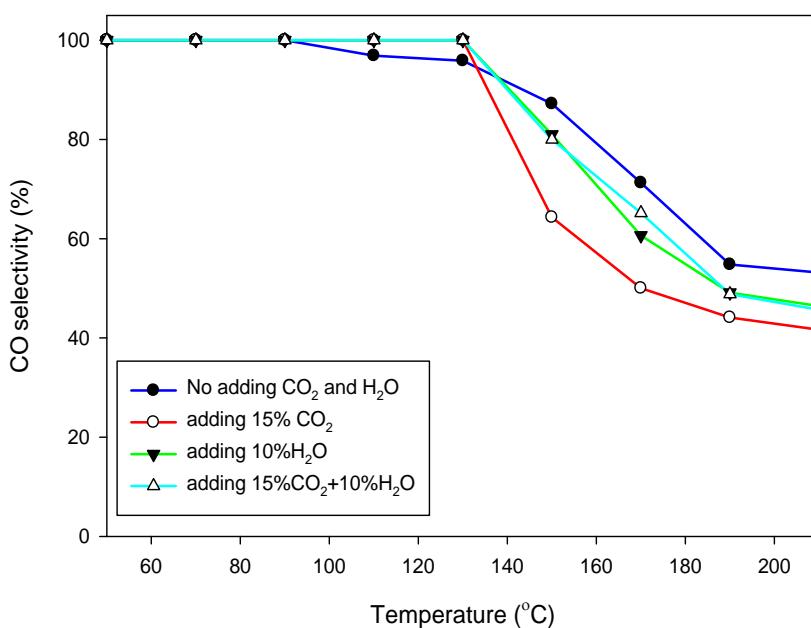


ภาพที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ สังเคราะห์ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส เมื่อองค์ประกอบแก๊สขาเข้าต่างกัน

จากภาพที่ 4.23 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50-210

องศาเซลเซียส โดยมีองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า 4 สภาวะที่สภาวะอุดมคติ (ไม่มีการเติม CO₂ และ H₂O) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด โดยที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 99 แต่เมื่อทำการทดสอบในสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 หรือน้ำร้อยละ 10 หรือสภาวะที่มีอยู่ทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 และน้ำร้อยละ 10 พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่อเทียบกับสภาวะอุดมคติ โดยสภาวะที่มีเฉพาะแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 หรือน้ำร้อยละ 10 พบว่า ณ ตำแหน่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน ทั้ง 2 สภาวะนี้จะใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าสภาวะอุดมคติอยู่ประมาณ 20 องศาเซลเซียส โดยความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ในสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับ 97 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและในสภาวะที่มีน้ำร้อยละ 10 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับ 95 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส สำหรับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ในสภาวะที่มีอยู่ทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 และน้ำร้อยละ 10 พบว่า ณ ตำแหน่งค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน สภาวะนี้จะใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าสภาวะอุดมคติอยู่ประมาณ 40 องศาเซลเซียสและให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับ 92 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส การมีอยู่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำมีผลในเชิงลบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนขาเข้าจะแข่งขันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากขึ้น สำหรับการมีอยู่น้ำในกระแสป้อนขาเข้าส่งผลให้พื้นที่ในตำแหน่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามีน้อยลง เนื่องจากโมเลกุลของน้ำเกิดการดูดซับแล้วขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา^[7,15-16,18,23]

ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อองค์ประกอบของแก๊สขาเข้าต่างกันแสดงภาพที่ 4.24 พบว่าเมื่อทดสอบในสภาวะที่มีอยู่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และการมีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อเทียบกับสภาวะอุดมคติ

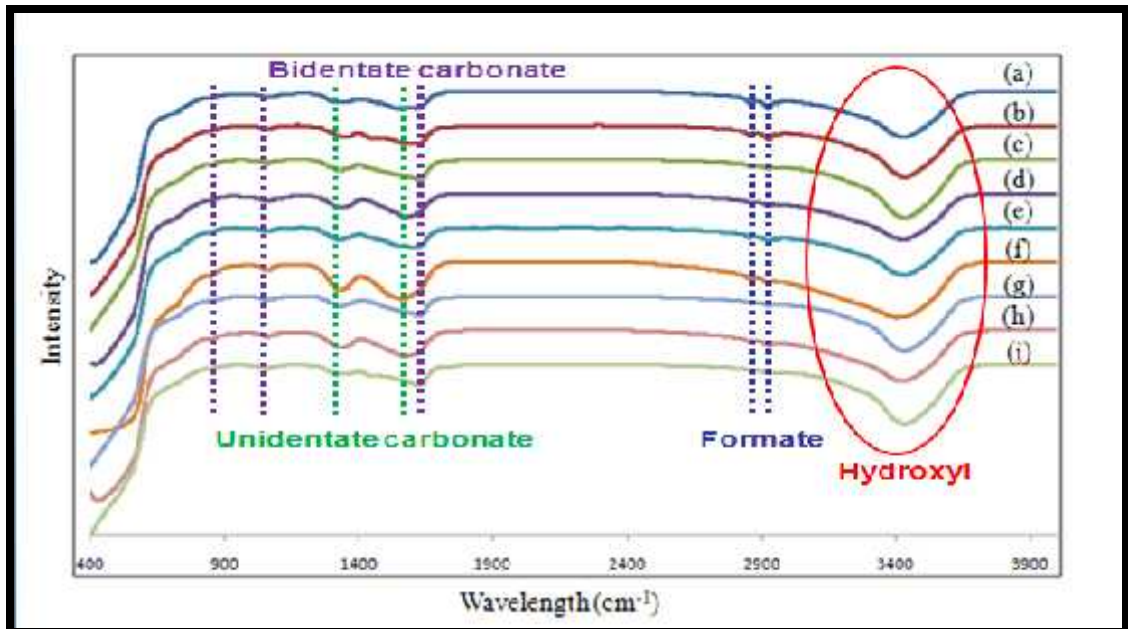


ภาพที่ 4.24 ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ สังกะระห์ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส เมื่อองค์ประกอบแก๊สขาเข้าต่างกัน

ภาพที่ 4.25 แสดงการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะต่าง ๆ ด้วยเครื่อง FTIR spectrometer จากภาพแสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก ๆ คือ ในช่วงการดูดซับที่ $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ในช่วงการดูดซับนี้หมายถึงหมู่ hydroxyl (O-H) ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา^[22,24-27] สำหรับช่วงการดูดซับที่ $1200-1700\text{ cm}^{-1}$ ในช่วงการดูดซับนี้จะหมายถึง หมู่ carbonate (O-CO) ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดจากการที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดูดซับเชิงเคมี (chemisorptions) บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ความยาวคลื่นประมาณ $1323-1349\text{ cm}^{-1}$ และ $1548-1599\text{ cm}^{-1}$ หมายถึงหมู่ยูนิเดนเทตคาร์บอนเนต ที่สมมาตรและไม่สมมาตร ตามลำดับ^[27] และที่ความยาวคลื่นประมาณ $1617-1625\text{ cm}^{-1}$ หมายถึงหมู่ไบเดนเทตคาร์บอนเนต^[27] นอกจากนี้ตำแหน่งนี้แล้ว หมู่ไบเดนเทตคาร์บอนเนต สามารถพบได้ที่ความยาวคลื่นประมาณ $848-877\text{ cm}^{-1}$ และ 1053 cm^{-1} ^[26,28-29] สำหรับตำแหน่งความยาวคลื่นที่ 2854 cm^{-1} และ 2924 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดจากการรวมตัวของหมู่ฟอร์มเมต^[25-28]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วทุกสภาวะมีความสูงของพีคบริเวณหมู่คาร์บอนเนต สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่โดยการป้อนออกซิเจนเข้าไปใน

เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าหมู่คาร์บอเนต ลดลงโดยมี ความสูงของพีคใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบความว่องไวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการนำกลับมาใช้ใหม่



ภาพที่ 4.25 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO_2$ ในช่วงระหว่าง $400-4000\text{ cm}^{-1}$

- (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่
- (b) *ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน
- (c) *ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน
- (d) **ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน
- (e) **ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน
- (f) ***ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน
- (g) ***ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน
- (h) ****ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน
- (i) ****ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน

*สภาวะป้อน: $40\%H_2$, $1\%CO$, $1\%O_2$ in He balance (สภาวะอุดมคติ)

**สภาวะป้อน: สภาวะอุดมคติ + $10\%H_2O$

***สภาวะป้อน: สภาวะอุดมคติ + $15\%CO_2$

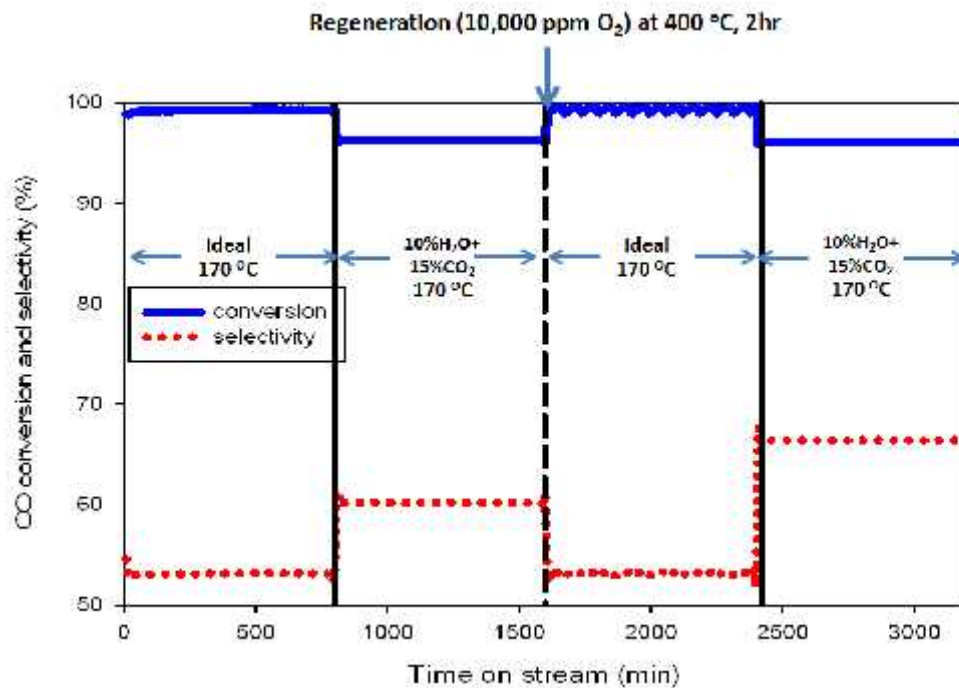
****สภาวะป้อน: สภาวะอุดมคติ + $10\%H_2O$ + $15\%CO_2$ (สภาวะจริง)

4.7 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาควบคู่กับการนำกลับมาใช้ใหม่แบบ In-situ

ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 4.26 โดยทำ 4 สภาวะได้แก่ สภาวะที่ 1 เมื่อองค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียมและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ใช้เวลาทดสอบ 800 นาที สภาวะที่ 2 เมื่อองค์ประกอบแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 น้ำร้อยละ 10 คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 สมดุลในแก๊สฮีเลียม และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 800 นาที หลังจากนั้นทำการนำกลับมาใช้ใหม่ (regenerate) โดยการป้อนแก๊สออกซิเจนเท่านั้น เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงและปรับอุณหภูมิเป็น 400 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้นจึงทำการทดสอบเสถียรภาพ สภาวะที่ 3 เมื่อองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม ใช้เวลาทดสอบ 800 นาทีและต่อด้วยสภาวะที่ 4 เมื่อองค์ประกอบของแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 น้ำร้อยละ 10 คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 สมดุลในแก๊สฮีเลียม ใช้เวลาทดสอบ 800 นาที ดังแสดงในภาพ 4.26

พบว่าในช่วงสภาวะที่ 1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากกว่า 99 ตลอดเวลา 800 นาที เมื่อทำการเปลี่ยนสภาวะทดสอบเป็นสภาวะที่ 2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงอยู่ที่ประมาณ 96 ตลอดเวลา 800 นาทีแสดงว่าการเติมแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

หลังจากนั้นทำการนำกลับมาใช้ใหม่ (regenerate) โดยการป้อนแก๊สออกซิเจน คือส่วนของเส้นประระหว่างโซน 2 กับ โซน 3 ในภาพที่ 4.27 หลังจากนั้นจึงทำการทดสอบเสถียรภาพ สภาวะที่ 3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการนำกลับมาใช้ใหม่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 99 เช่นเดิม จากนั้นทำการทดสอบเสถียรภาพสภาวะที่ 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการนำกลับมาใช้ใหม่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าประมาณ 96



ภาพที่ 4.26 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทดสอบ 4 สภาวะรวมเท่ากับ 3200 นาที โดยองค์ประกอบแก๊สเข้าในภาวะอุดมคติ คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 สมดุลในแก๊สฮีเลียม และองค์ประกอบแก๊สเข้าในภาวะจริง คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 น้ำร้อยละ 10 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 สมดุลในแก๊สฮีเลียม

เมื่อเปรียบเทียบงานวิจัยของ Sakwarathorn และคณะ^[25] โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับซีเรีย ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน พบว่า ในการทดสอบเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการเพิ่มน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนเข้า ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง แต่ค่าร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กลับมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยดังภาพที่ 4.26

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าซีเรียเกรดทางการค้า โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 96 และ 71 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เนื่องจากซีเรียเกรดการค้ามีขนาดผลึกใหญ่กว่าซีเรียสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยมีค่าเท่ากับ 43 และ 11 นาโนเมตร ตามลำดับ หรือประมาณ 4 เท่า ซีเรียสังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนมีขนาดเล็กกว่า ส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าซีเรียเกรดทางการค้า อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน เกิดกราฟไฮโดรเจนรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า ส่งผลให้มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า

การศึกษาผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 4 วิธี คือ การเคลือบฝัง การตกตะกอนแบบพอกพูน การตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และการตกตะกอนแบบพอกพูนคือเลทติงภายใต้แสงยูวี พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดมีค่าเท่ากับ 99 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เมื่อวิเคราะห์ผลจาก TPR พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูน มีปริมาณพื้นที่ของพีค หรือปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในส่วนของพีค มากกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนภายใต้แสงยูวี และการตกตะกอนแบบพอกพูนคือเลทติงภายใต้แสงยูวี ส่งผลให้ทองแดงออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นอย่างแข็งแรง อีกทั้งการเกิดรีดักชันของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนนี้ เริ่ม

เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง ส่งผลให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีสูงกว่า

การศึกษาผลของโปรโมเตอร์ 2 ชนิด โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารโปรโมเตอร์ต่อทองแดงออกไซด์เท่ากับ 0.5:0.5 พบว่า ที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ อยู่ประมาณ 40 องศาเซลเซียส สำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด มีค่าเท่ากับ 97 และ 85 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 210 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาผลจากไฮโดรเจนรีดักชันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวที่มากกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า

การศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ที่แตกต่างกัน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ พบว่า ที่อัตราส่วนระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ เท่ากับ 0.8:0.2 จะมีประสิทธิภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 99 และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 71 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 170 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาผลไฮโดรเจนรีดักชันพบว่า อัตราส่วนระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ เท่ากับ 0.8:0.2 เริ่มเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำใกล้เคียงกับอัตราส่วน 1:0 ซึ่งเป็นอุณหภูมิต่ำกว่าอัตราส่วน 0.5:0.5 และ 0:1 ส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์ เท่ากับ 0.8:0.2 และ 1:0 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่าอัตราส่วน 0.5:0.5 และ 0:1 แต่อัตราส่วนระหว่างทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เท่ากับ 0.8:0.2 มีพื้นที่ได้กราฟในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจนรีดักชันน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วน 1:0 ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาของอัตราส่วน 0.8:0.2 มีค่ามากกว่า 1:0

ศึกษาปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ คือร้อยละ 1 ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่า การเพิ่มปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ เท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดมีค่าเท่ากับ 99 แต่เมื่อ

เพิ่มปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์เท่ากับร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ลดต่ำลง เนื่องจากทองแดงออกไซด์จับตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD และจากเทคนิค TPR พบว่าปริมาณผลรวมของทองแดงออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ปริมาณร้อยละ 5 และร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยา มีพื้นที่ได้กราฟการเกิดไฮโดรเจนรีดักชันมากกว่า $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าต่ำกว่า

การศึกษาอิทธิพลของการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และการมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ในแก๊สสภาวะเข้าต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ พบว่า สภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับ 97 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สภาวะที่มีน้ำร้อยละ 10 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับ 95 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสและสภาวะที่มีอยู่ทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 และน้ำร้อยละ 10 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดเท่ากับ 92 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสป้อนเข้าจะแข่งขันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในการดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากขึ้น สำหรับการมีอยู่น้ำในกระแสป้อนเข้าส่งผลให้พื้นที่ในตำแหน่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามีน้อยลง เนื่องจากโมเลกุลของน้ำเกิดการดูดซับแล้วขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ พบว่า ในช่วงสภาวะอุดมคติของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่ามากกว่า 99 ตลอดเวลา 800 นาที เมื่อทำการเปลี่ยนสภาวะทดสอบเป็นสภาวะจริง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงอยู่ที่ประมาณ 96 และเมื่อทำการปรับปรุงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สออกซิเจนแล้วมาทดสอบสภาวะอุดมคติอีกครั้ง พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 99 เช่นเดิม

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน มีความทนทานต่อสภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊ส

คาร์บอนมอนอกไซด์ไม่ต่ำกว่า 90 และเมื่อปรับปรุงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยแก๊สออกซิเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแสดงความว่องไวที่เทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ซึ่งเหมาะสมกับการใช้งานจริงในกระบวนการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

รายการอ้างอิง

- [1] กระทรวงพลังงาน. สถานการณ์พลังงานภายในประเทศ. [ออนไลน์].2555. แหล่งที่มา: <http://www.energy.go.th/?q=th/Situation> [24 กุมภาพันธ์ 2555]
- [2] กระทรวงพลังงาน. พลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก. [ออนไลน์].2555. แหล่งที่มา: <http://www.dede.go.th/dede/images/stories/aedp25.pdf> [24 กุมภาพันธ์ 2555]
- [3] Barbir, F. PEM Fuel Cells: Theory and Practice (Sustainable World Series). Academic Press, 2005.
- [4] กัมพล ศิริชัยประเสริฐ. ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนเข้าไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce-Fe-O. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- [5] กวิศ ตั้งพูลสินธนา. สมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาของทอง-คอปเปอร์ออกไซด์/ซีเรียสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.
- [6] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป, 2546.
- [7] Wu, Z., Zhu, H., Qin, Z., Wang, H., Ding, J., Huang, L., and Wang, J. CO preferential oxidation in H₂-rich stream over a CuO/CeO₂ catalyst with high H₂O and CO₂ tolerance. Fuel (2010) doi:10.1016/j.fuel.2010.03.001.

- [8] Liu, Z., Zhou, R., and Zheng, X. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267 (2007) 137–142.
- [9] Naknam, P., Luengnaruemitchai, A., and Wongkasemjit, S. Preferential CO oxidation over Au/ZnO and Au/ZnO-Fe₂O₃ catalysts prepared by photodeposition. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9838-9846.
- [10] Liu, Z., Zhou, R., and Zheng, X. Preferential oxidation of CO in excess hydrogen over a nanostructured CuO-CeO₂ catalyst with high surface areas. Catalysis Communications 9 (2008) 2183–2186.
- [11] Zheng, X., Zhang, X., Wang, S., Wang, X., and Wu, S. Effect of Addition of Base on Ceria and Reactivity of CuO/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. Journal of Natural Gas Chemistry 16 (2007) 179–185.
- [12] Huang, J., Wang, S., Zhao, Y., Wang, X., Wang, S., Wu, S., Zhang, S., and Huang, Weiping. Synthesis and characterization of CuO/TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. Catalysis Communications 7 (2006) 1029–1034.
- [13] Padilla, R., Benito, M., Rodríguez, L., Serrano-Lotina, A., and Daza L. Platinum supported catalysts for carbon monoxide preferential oxidation: Study of support influence. Journal of Power Sources 192 (2009) 114–119.
- [14] Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., and Ioannides, T. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming. Applied Catalysis B: Environmental 69 (2007) 226–234.

- [15] Sirichaipresert, K., Luengnaruemitchai, A., and Pongstabodee, S. Selective oxidation of CO to CO₂ over Cu–Ce–Fe–O composite-oxide catalyst in hydrogen feed stream. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 915 – 926.
- [16] Moretti, E., Storaro, L., Talon, A., Patrono, P., Pinzari, F., Montanari, T., Ramis, G., and Lenarda, M. Preferential CO oxidation (CO-PROX) over CuO-ZnO/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 344 (2008) 165–174.
- [17] Zheng, X., Zhang, X., Wang, X., Wang, S., and Wu, S. Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 142–149.
- [18] Rangaraj, S., Sundar., and Sarojini, D. CO oxidation activity of Cu–CeO₂ nano-composite catalysts prepared by laser vaporization and controlled condensation. *Journal of Nanoparticle Research* 8 (2006) 497–509.
- [19] Liu, Z., Zhou, R., and Zheng, X. Influence of rare-earth metal doping on the catalytic performance of CuO-CeO₂ for the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry* 17 (2008) 283–287.
- [20] Xiaolan, T., Baocai, Z., Yong, L., Yide, X., Qin, Xin., and Wenjie, S. CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors. *Applied Catalysis A: General* 288 (2005) 116–125.
- [21] Erdogan, I.Y. The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method. *Journal of Alloys and Compounds* 502 (2010) 445–450.

- [22] Zou, H., Chen, S., and Liu, Z., and Lin, W. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts doped with transition metal oxides. Powder Technology 207 (2011) 238–244.
- [23] Date, M., and Haruta, M. Moisture Effect on CO Oxidation over Au/TiO₂ Catalyst. Journal of Catalysis 201 (2001) 221–224.
- [24] Martínez-Arias, A., Gamarra, D., Fernández-García, M., Hornés, A., Bera, P., Koppány, Zs., and Schay Z. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts. Catalysis Today 143 (2009) 211–217.
- [25] Sakwarathorn, T., Luengnaruemitchai, A., and Pongstabodee, S. Preferential CO oxidation in H₂-rich stream over Au/CeO₂ catalysts prepared via modified deposition–precipitation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 17 (2011) 747–754.
- [26] Martínez-Arias, A., Hungría, A.B., Munuera, G., and Gamarra, D. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream. Applied Catalysis B: Environmental 65 (2006) 207–216.
- [27] Pongstabodee, S., Monyanon, S., and Luengnaruemitchai, A. Applying a face-centered central composite design to optimize the preferential CO oxidation over a PtAu/CeO₂-ZnO catalyst. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4749-4761.

- [28] Marbán, G., López, I., and Valdés-Solís, T. Preferential oxidation of CO by $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ nanocatalysts prepared by SACOP. Mechanisms of deactivation under the reactant stream. Applied Catalysis A: General 361 (2009) 160–169.
- [29] Denkwitz, Y., Karpenko, A., Plzak, V., Leppelt, R., Schumacher, B., and Behm, R. J. Influence of CO_2 and H_2 on the low-temperature water–gas shift reaction on Au/CeO_2 catalysts in idealized and realistic reformat. Journal of Catalysis 246 (2007) 74–90.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาณสารละลายทองแดงและสารละลายสังกะสีบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง ต้องการสังเคราะห์สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ปริมาณ 2 กรัม

วิธีการคำนวณ :

ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม จะมี CeO_2 99 กรัม : $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ 1 กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม จะมี CeO_2 1.98 กรัม : $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ $(1/1.98)*99 = 0.02$ กรัม

ดังนั้นปริมาณ $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ เท่ากับ 0.02 กรัม

*มวลโมเลกุลของ CuO เท่ากับ 79.55 และ มวลโมเลกุลของ $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ เท่ากับ 241.60

*มวลโมเลกุลของ ZnO เท่ากับ 81.38 และ มวลโมเลกุลของ $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ เท่ากับ 261.44

อัตราส่วนของ	CuO	:	ZnO	
	0.8	:	0.2	โดยโมล
	$0.8*79.5$:	$0.2*81.38$	
	63.60	:	16.28	โดยน้ำหนัก

ดังนั้น $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ $(63.60+16.28)$ กรัม แบ่งออกเป็น CuO เท่ากับ 63.60 และ ZnO เท่ากับ 16.276

ถ้าต้องการสังเคราะห์ 0.02 กรัม จะแบ่งออกเป็น

-ทองแดงออกไซด์ (CuO) เท่ากับ $(0.02*63.60)/(63.60+16.28) = 0.016$ กรัม

ทำการเตรียมได้จากสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ

$$(0.016*241.60)/79.5 = 0.049 \text{ กรัม}$$

ต้องใช้สารละลาย Cu(NO₃)₂·3H₂O ความเข้มข้น 0.1 M ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับ

$$(0.049 \times 1000) / (241.60 \times 0.1) = 2.012 \text{ มิลลิลิตร}$$

-สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เท่ากับ $(0.02 \times 16.28) / (63.6 + 16.28) = 4.075 \times 10^{-3}$ กรัม

ทำการเตรียมได้จากสารละลาย Zn(NO₃)₂·4H₂O ปริมาณ

$$(4.075 \times 10^{-3} \times 261.44) / 81.38 = 0.013 \text{ กรัม}$$

ต้องใช้สารละลาย Zn(NO₃)₂·4H₂O ความเข้มข้น 0.1 M ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับ

$$(0.013 \times 1000) / (261.44 \times 0.1) = 0.497 \text{ มิลลิลิตร}$$

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

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

โดยที่

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

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

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

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

ภาคผนวก ค

การคำนวณหาขนาดผลึกจากเทคนิค XRD ด้วยสมการ Scherrer's equation

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

โดยที่

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

K = ค่าคงที่ของสเชอร์เรอร์ (Scherrer's constant) มีค่าเท่ากับ 0.9

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (X-ray wave length) มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม

B_d = ความกว้างของพีค (angular width of peak) ในตำแหน่งของ 2θ

θ = มุมที่ตกกระทบบนผิวผลึก (Bragg's angle of reflection) มีหน่วยเป็น องศา (degree)

ตัวอย่าง พีค XRD เกิด ที่ $2\theta = 28.7$ และมีค่า FWHM ของพีคเท่ากับ 0.67

-หาค่า θ จาก $\theta = 2\theta / 2 = 28.7/2 = 14.35$

แปลง θ ให้อยู่หน่วยองศา เท่ากับ $(14.35 \times (22/7)) / 180 = 0.250$

ดังนั้น $\cos \theta$ มีค่าเท่ากับ $\cos(0.249) = 0.9999$

-หาค่า B_d จาก $((22/7)/180) \times \text{FWHM} = ((22/7)/180) \times 0.67 = 0.012$

ดังนั้น ขนาดผลึก (D_b) มีค่าเท่ากับ $(0.9 \times 1.54) / (0.012 \times 0.9999) = 115.51 \text{ Å}$ หรือประมาณ 11.55 นาโนเมตร

ภาคผนวก ง

การคำนวณ reduction degree จากกราฟ TPR

ตัวอย่าง ต้องการคำนวณ reduction degree ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ จากกราฟ TPR โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1042 กรัมในการทดสอบ

วิธีการคำนวณ : จากข้อมูลการเกิดรีดักชันเทียบกับอุณหภูมิ

Temperature (°C)	TCD Signal	ผลบวกของด้าน คู่ขนาน	สูง	พื้นที่ area
53.26158	0	0	0	0
.
.
249.8051	0.000744	0.001364	0.605545	0.000413
250.4107	0.00062	0.00124	0.595459	0.000369
251.0061	0.00062	0.00119	0.608759	0.000362
251.6149	0.00057	0.001123	0.606995	0.000341
252.2219	0.000553	0.001116	0.603378	0.000337
.
.
.
499.5960	0.001547	0.003114	0.357483	0.000557
499.9535	0.001566	0.003035	0.354004	0.000537
500.3075	0.001469	0	0	0

จากตารางข้อมูลพบว่า

-พื้นที่ใต้กราฟ TPR ที่คำนวณได้เท่ากับ 0.980704 (*)

- อุณหภูมิสูงสุด เท่ากับ 500.3075

- อุณหภูมิต่ำสุด เท่ากับ 53.26158

ดังนั้นระยะห่างเท่ากับ $500.3075 - 53.26158 = 447.04592$ (แกน X ของพื้นที่สี่เหลี่ยม)

- ค่า TCD signal สูงสุด เท่ากับ 0.093756

- ค่า TCD signal ต่ำสุด เท่ากับ 0

ดังนั้นระยะห่างเท่ากับ $0.093756 - 0 = 0.093756$ (แกน Y ของพื้นที่สี่เหลี่ยม)

- ดังนั้นพื้นที่สี่เหลี่ยมทั้งหมด เท่ากับ $X*Y = 447.04592*0.093756 = 41.91323728$ (**)

- สภาวะในการทดสอบ คือ 10%ไฮโดรเจนในอาร์กอน อัตราการไหล เท่ากับ 50.02 มิลลิลิตรต่อ
นาที่

ดังนั้นปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ เท่ากับ $(10/100)*50.02 = 5.002$ มิลลิลิตรต่อนาที่

หรือเท่ากับ $5.002/24000 = 0.000223$ โมลต่อนาที่ (***)

แสดงว่าพื้นที่สี่เหลี่ยมทั้งหมด 41.91323728 เท่ากับแก๊สไฮโดรเจน 0.000223 โมลต่อนาที่

ดังนั้นพื้นที่ใต้กราฟ TPR 0.980704 เท่ากับแก๊สไฮโดรเจน 5.22×10^{-6} โมลต่อนาที่

- ไฮโดรเจนที่ใช้จริง เท่ากับ 5.22×10^{-6} โมล

จากสมการการเกิดรีดักชันของทองแดงออกไซด์ ($H_2 + CuO \rightarrow Cu + H_2O$) ดังนั้นไฮโดรเจนที่ใช้
ตามทฤษฎีเท่ากับปริมาณทองแดงออกไซด์(1:1)

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม จะมีปริมาณ (1%) ทองแดงออกไซด์เท่ากับ 0.01 กรัม

ในการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.1042 กรัม ดังนั้นจะมีทองแดงออกไซด์เท่ากับ

$$0.1042 * 0.01 / 1 = 1.042 \times 10^{-3} \text{ กรัม หรือเท่ากับ } 1.042 \times 10^{-3} / 79.55 = 1.31 \times 10^{-5} \text{ โมล}$$

- ไฮโดรเจนที่ใช้ตามทฤษฎี เท่ากับ 1.31×10^{-5} โมล

ดังนั้น % Reduction degree เท่ากับ $(5.22 \times 10^{-6} \text{ โมล} / 1.31 \times 10^{-5} \text{ โมล}) * 100 = 39.88915$

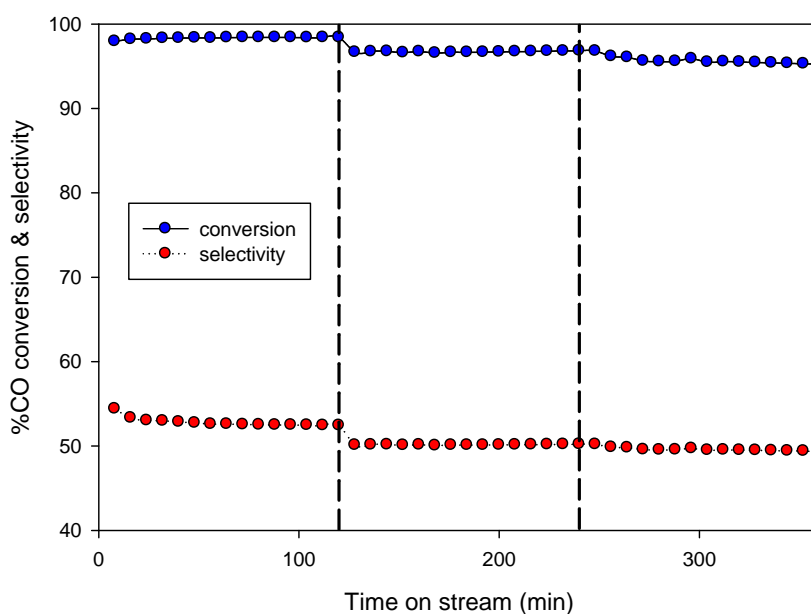
ตารางแสดงค่า %reduction degree ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีเตรียมตัว รองรับ	วิธีเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยา	%reduction degree
1%CuO/CeO ₂	เกรดการค้า	IMP	16.30
1%CuO/CeO ₂	สลายตัวทาง ความร้อน	IMP	55.98
1%CuO/CeO ₂	สลายตัวทาง ความร้อน	DP	36.55
1%CuO/CeO ₂	สลายตัวทาง ความร้อน	PD	57.48
1%CuO/CeO ₂	สลายตัวทาง ความร้อน	CH-PD	56.44
1%Cu _{0.5} La _{0.5} /CeO ₂	สลายตัวทาง ความร้อน	DP	41.90
1%Cu _{0.5} Zn _{0.5} /CeO ₂	สลายตัวทาง ความร้อน	DP	50.94
1%Cu _{0.8} Zn _{0.2} /CeO ₂	สลายตัวทาง ความร้อน	DP	39.88

ภาคผนวก จ

เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมื่อมีการเติมทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ แสดงดังภาพที่ จ.1 โดยได้ทำการแบ่งกราฟออกเป็น 3 สภาวะจากซ้ายไปขวา ได้แก่ สภาวะอุดมคติของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 120 นาที สภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 120 นาทีและสภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งใช้เวลาทดสอบ 120 นาที



ภาพที่ จ.1 แสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส โดยทดสอบในสภาวะอุดมคติ สภาวะมีคาร์บอนไดออกไซด์ และสภาวะจริง โดยใช้สภาวะละ 120 นาที

พบว่าในช่วงสภาวะอุดมคติของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าประมาณ 98-99 ตลอดเวลา 120 นาที เมื่อทำการเปลี่ยนสภาวะทดสอบเป็นสภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงอยู่ที่ประมาณ 97 จากนั้นทำการเปลี่ยนสภาวะทดสอบเป็นสภาวะจริงโดยการเติมแก๊ส

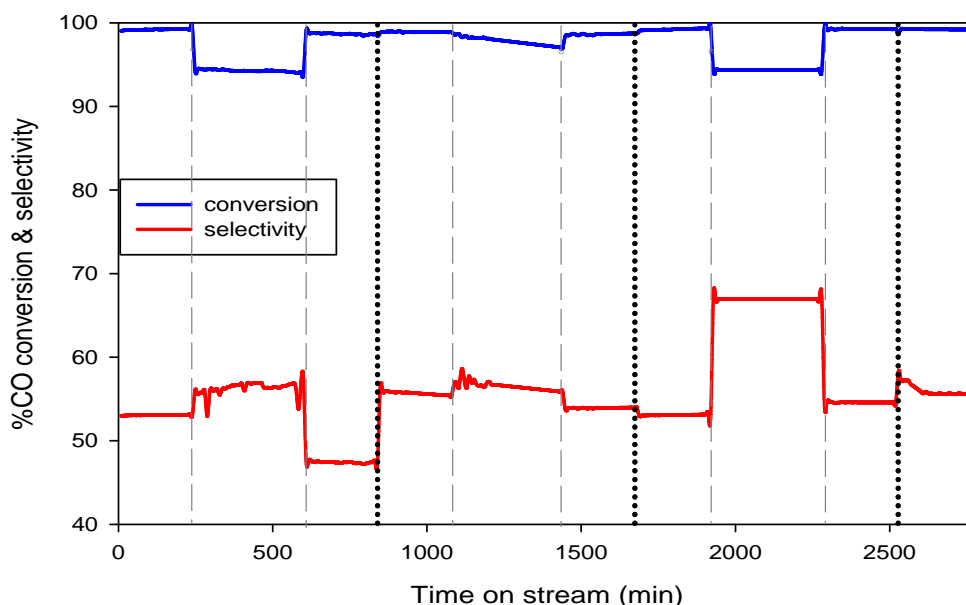
คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำและทำการปรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 190 องศาเซลเซียส พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าลดลงเล็กน้อยอยู่ที่ประมาณ 95

เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทดสอบแบบกลับไปกลับมาในสภาวะต่าง ๆ ควบคู่กับการนำกลับมาใช้ใหม่ในระบบปิด

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส โดยศึกษาสภาวะแก๊สเข้า แสดงดังภาพที่ ๑.2 โดยช่วงการทดสอบได้แบ่งเป็นทั้งหมด 10 ช่วงการทดสอบ จากซ้ายไปขวาดังนี้ คือ

1. สภาวะอุดมคติ ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที
2. สภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณร้อยละ 15 หลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานดังข้อ 1 ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 360 นาที
3. สภาวะอุดมคติหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานดังข้อ 2 ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที
4. สภาวะอุดมคติหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที
5. สภาวะที่มีการเติมน้ำปริมาณร้อยละ 10 หลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานดังข้อ 4 ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 360 นาที
6. สภาวะอุดมคติหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานดังข้อ 5 ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที
7. สภาวะอุดมคติหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที
8. สภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณร้อยละ 15 และน้ำปริมาณร้อยละ 10 หลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานดังข้อ 7 ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 360 นาที
9. สภาวะอุดมคติหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานดังข้อ 8 ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที
10. สภาวะอุดมคติหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที

โดยเส้นประสีดำระหว่าง ช่วงการทดสอบ 3 ไป 4 ช่วงการทดสอบ 6 ไป 7 และช่วงการทดสอบ 9 ไป 10 จะเป็นช่วงที่ทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สออกซิเจนปริมาณ 10000 ส่วนในล้านส่วน ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 120 นาที



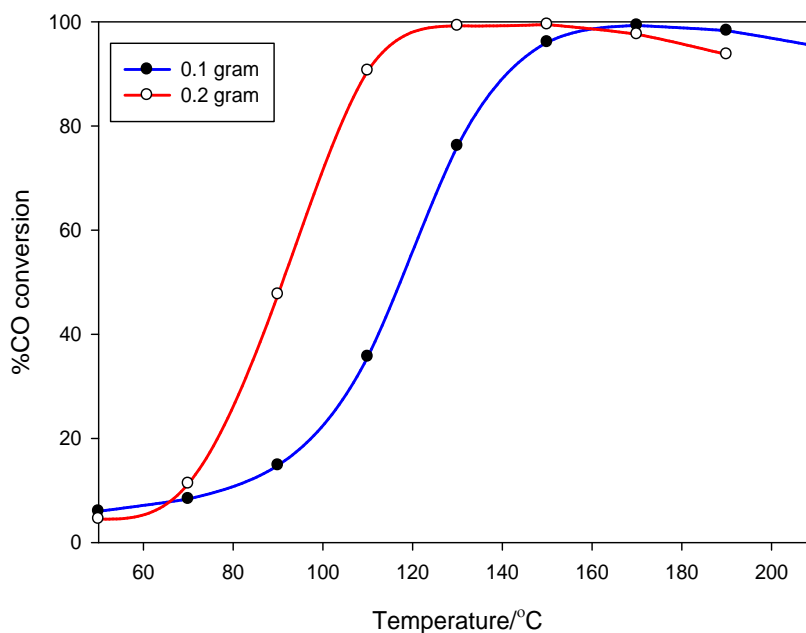
ภาพที่ ๑.2 กราฟแสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส โดยทดสอบในสภาวะอุดมคติ สภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สภาวะที่มีน้ำ และสภาวะที่มีทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ในช่วงการทดสอบที่ 1 สภาวะอุดมคติ ซึ่งใช้เวลาทดสอบ 240 นาที พบว่าในช่วงสภาวะอุดมคติของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่นี้ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าประมาณ 99 ขึ้นไป ตลอดเวลา 240 นาที เมื่อทำการเปลี่ยนสภาวะทดสอบเป็นสภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นช่วงการทดสอบที่ 2 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงอยู่ที่ประมาณ 94 ตลอดเวลา 360 นาที หลังจากนั้นทำการเปลี่ยนสภาวะทดสอบเป็นสภาวะอุดมคติอีกครั้งซึ่งเป็นช่วงการทดสอบที่ 3 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเพียงเล็กน้อยอยู่ที่ประมาณ 98 ตลอดเวลา 240 นาที หลังจากนั้นทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สออกซิเจนปริมาณ 10000 ส่วนในล้านส่วน ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 120 นาที แล้วทำการทดสอบในช่วงการทดสอบที่ 4 เป็นสภาวะอุดมคติพบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าประมาณ 99 ตลอดเวลา 240 นาที ซึ่งคล้ายกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ในช่วงทดสอบที่ 1 ซึ่งในช่วงการทดสอบ 4 7 และ 10 ซึ่งเป็นช่วงการทดสอบที่ผ่านการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สออกซิเจนพบว่าผลการทดสอบมีค่าใกล้เคียงกัน คือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะ

มีค่าประมาณ 99 สำหรับช่วงการทดสอบ 5 ซึ่งเป็นสภาวะที่มีการเติมน้ำ พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงอยู่ที่ประมาณ 97-98 ตลอดเวลา 360 นาที และสำหรับช่วงการทดสอบ 8 ซึ่งเป็นสภาวะที่มีการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลงอยู่ที่ประมาณ 91-97 ตลอดเวลา 360 นาที และในช่วงการทดสอบ 6 และ 9 ซึ่งเป็นช่วงการทดสอบในสภาวะอุดมคติ หลังจากผ่านการทดสอบในสภาวะที่มีน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ตามลำดับ พบว่าผลการทดสอบมีค่าใกล้เคียงกันกับช่วงการทดสอบที่ 3 คือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเพียงเล็กน้อย โดยมีค่าประมาณ 98 ตลอดเวลา 240 นาที

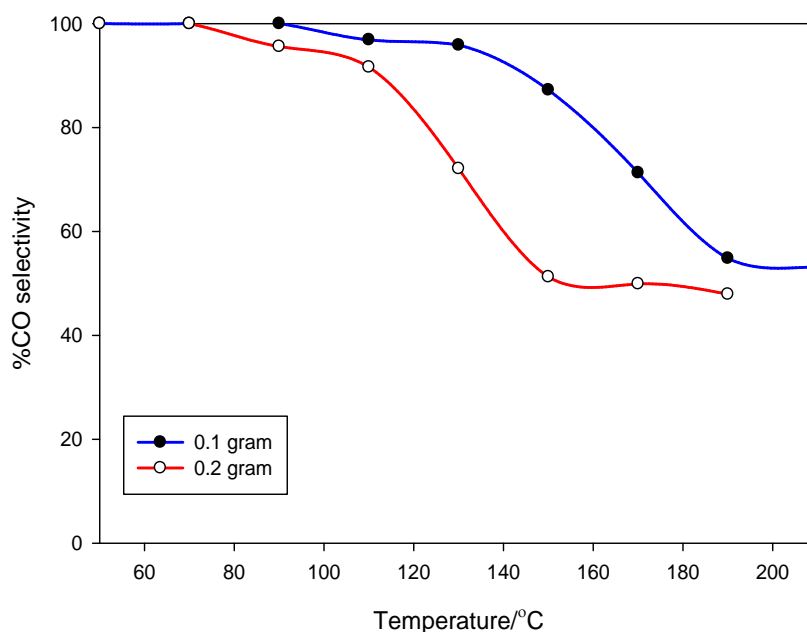
ผลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบ

ผลของปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน การทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงดังภาพที่ ๑.3 พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจาก 0.1 กรัม ไปเป็น 0.2 กรัม ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยพบว่าที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากัน ตั้งแต่ร้อยละประมาณ 10 ขึ้นไป การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.2 กรัมจะใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.1 กรัมอยู่ประมาณ 20-40 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.2 กรัม มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 99 และร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 72.07 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สำหรับการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.2 กรัม จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 99.5 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส โดยมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 51.24



ภาพที่ ๑.3 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สขาเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1

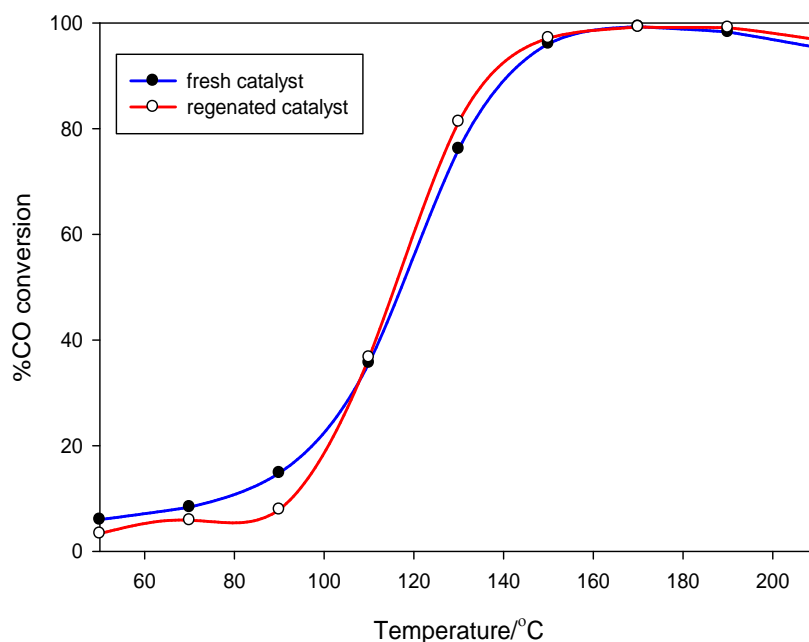
จากภาพที่ ๑.4 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.2 กรัม ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.1 กรัม เกือบตลอดทุกช่วงอุณหภูมิ ยกเว้นช่วงอุณหภูมิ 50-70 องศาเซลเซียส



ภาพที่ ๑.4 แสดงร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1

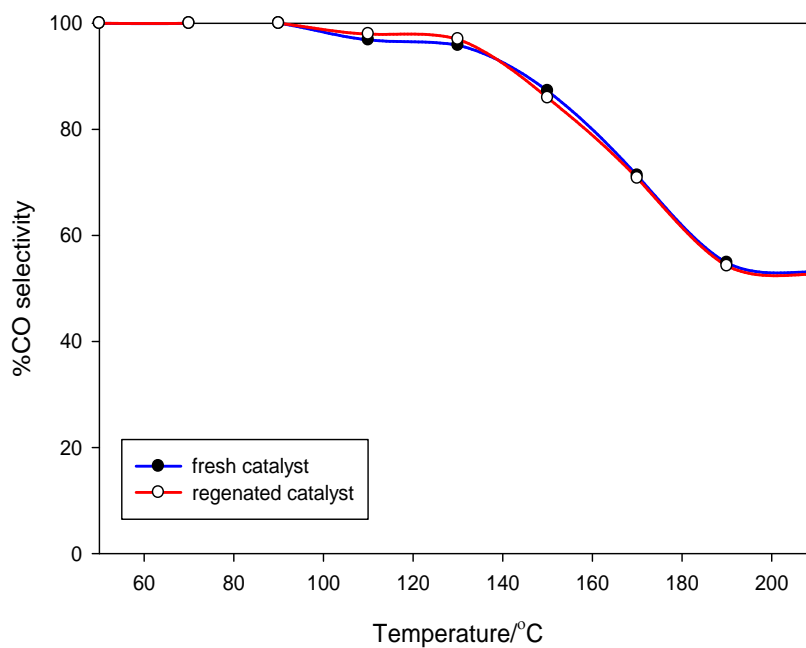
ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปกระตุ้นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและที่ผ่านการใช้งานแล้วนำมากระตุ้นใหม่ด้วยแก๊สออกซิเจน แสดงดังภาพที่ ๑.5 และ ๑.6 ตามลำดับ



ภาพที่ ๑.5 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน มีประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และมีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ โดยในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 50-110 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่เล็กน้อย แต่หลังจากอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่

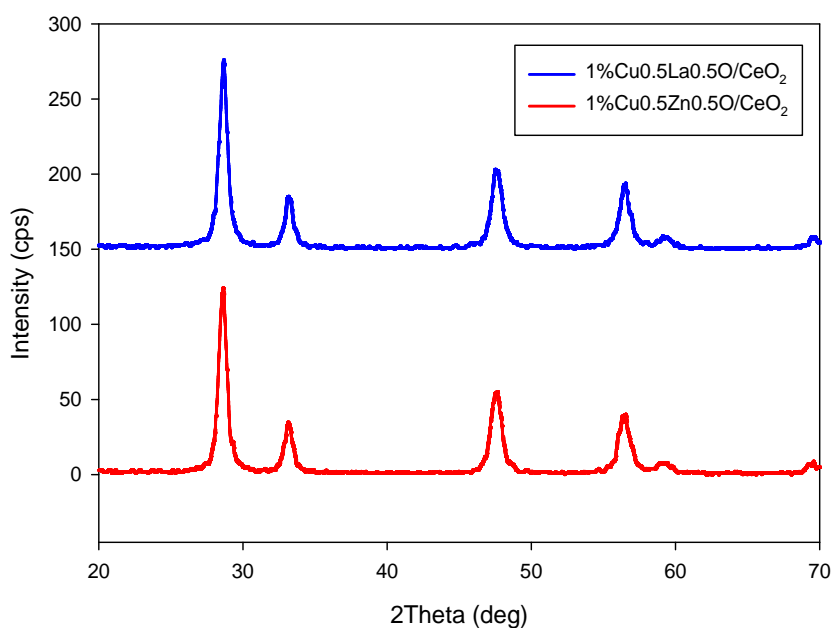


ภาพที่ ๑.6 แสดงร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $1\% \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}/\text{CeO}_2$ เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียที่มีการสังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิเจน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 50-210 องศาเซลเซียส โดยใช้สภาวะแก๊สเข้า คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 40 ออกซิเจนร้อยละ 1 และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1

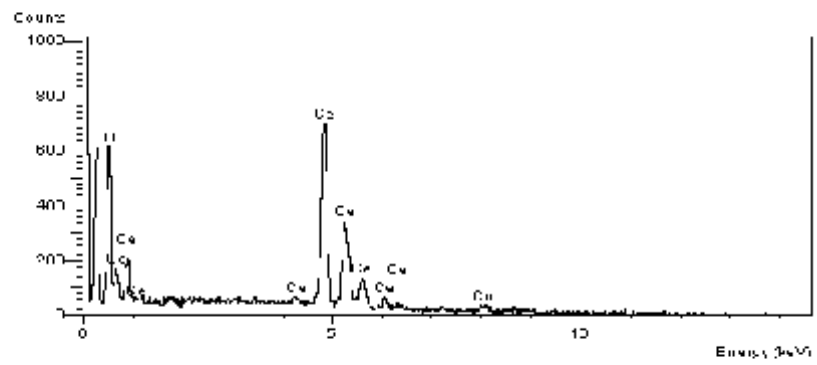
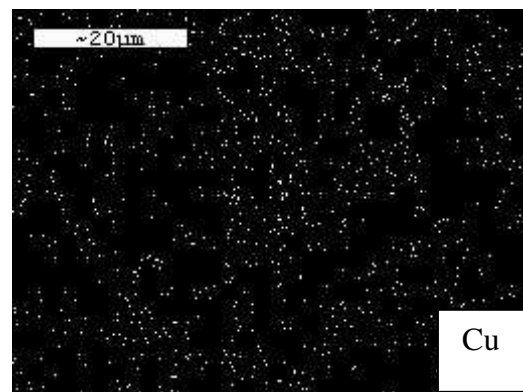
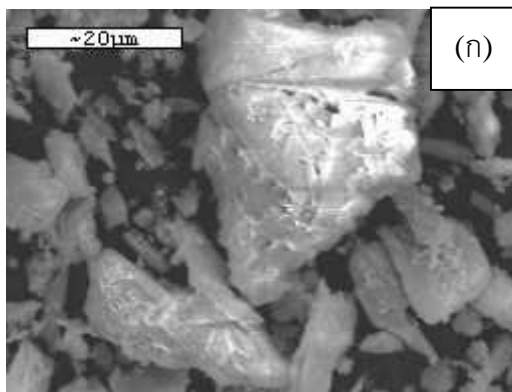
ภาคผนวก จ

กราฟ XRD เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$

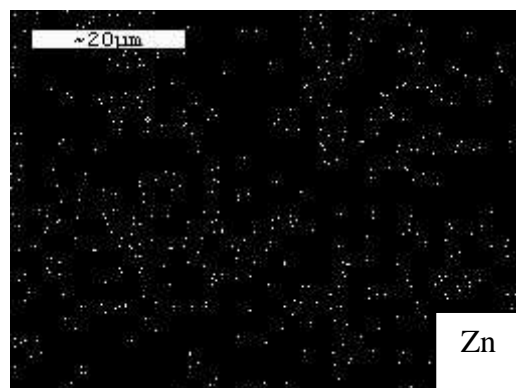
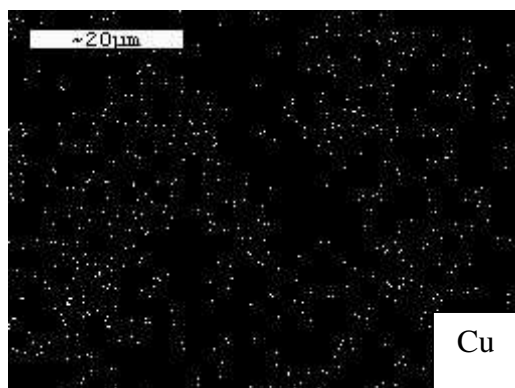
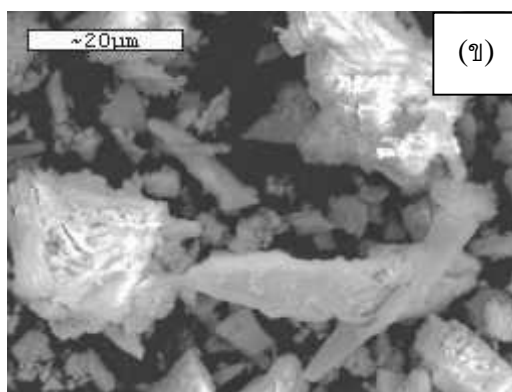
เมื่อพิจารณากราฟ XRD ดังภาพที่ จ.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $1\%Cu_{0.5}La_{0.5}O/CeO_2$ และ $1\%Cu_{0.5}Zn_{0.5}O/CeO_2$ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนจะมีลักษณะกราฟที่ไม่แตกต่างกัน โดยจะปรากฏพีคของซีเรียที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 28.6 33.1 47.6 56.4 59.2 และ 69.5 และขนาดผลึกซีเรียของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 จะอยู่ที่ประมาณ 12 นาโนเมตร

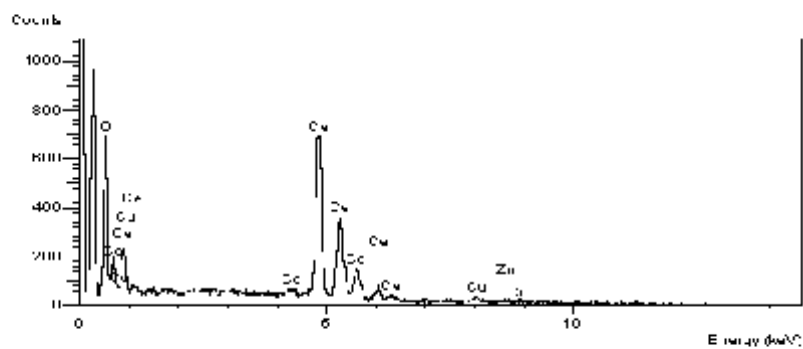


ภาพที่ จ.1 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนแบบพอกพูนบนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์ โดยเปรียบเทียบการมีสารโปรโมเตอร์ คือ แลนทานัม (La) และสังกะสี (Zn) ในอัตราส่วนโดยโมลที่เท่ากับทองแดง (Cu) ในตัวเร่งปฏิกิริยา



Element	Spectrum type	%Element	%Atomic
Cu K	EDX	3.89	8.18
Zn K	EDX	-	-
Ce L	EDX	96.11	91.82
Total		100.00	100.00





Element	Spectrum type	%Element	%Atomic
Cu K	EDX	3.55	6.72
Zn K	EDX	1.55	5.22
Ce L	EDX	94.90	88.06
Total		100.00	100.00

ตารางที่ จ.1 เกล็ดลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบอัตราส่วนของทองแดงออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา		วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ	ปริมาณ	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาณรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)
ส่วนวงใน	ตัวรองรับ		ธาตุ CuO (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ธาตุ ZnO (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
1%CuO	*CeO ₂	**DP	0.73	-	66.8	0.2189	131.1
1%Cu _{0.5} Zn _{0.5} O	*CeO ₂	**DP	3.49	5.39	68.0	0.1173	68.9
1%Cu _{0.8} Zn _{0.2} O	*CeO ₂	**DP	5.46	1.40	65.5	0.1151	70.3
1%ZnO	*CeO ₂	**DP	0.26	7.29	55.9	0.0986	70.6

* หมายถึง ซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน

** หมายถึง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน

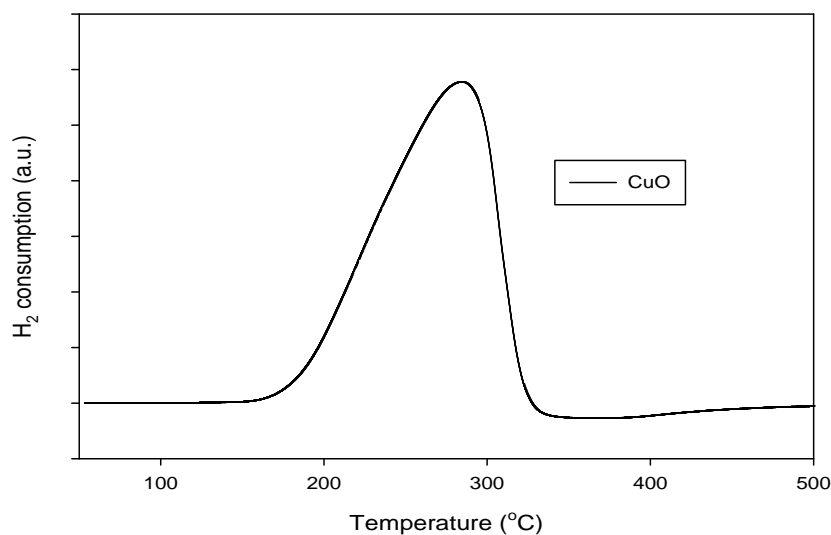
ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.8}Zn_{0.2}O บนตัวรองรับซีเรียสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ จ.2 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลรวมทองแดงและสังกะสีบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณผลรวมทองแดงและสังกะสีบนตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นเป็นร้อยละ 5 และร้อยละ 10 ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวลดลง โดยมีค่าเท่ากับ 40.9 ตารางเมตรต่อกรัม และ 40.4 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ XRD และกราฟ TPR ดังภาพที่ 4.20 และ 4.21 ตามลำดับ โดยในภาพที่ 4.20 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณผลรวมทองแดงและสังกะสีเท่ากับร้อยละ 10 ปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 35.5 และ 39 แสดงว่าทองแดงออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจับตัวกันเป็นก้อน ส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสมีค่าลดน้อยลง และเมื่อพิจารณาจากกราฟ TPR ดังภาพที่ 4.21 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณผลรวมทองแดงและสังกะสี เท่ากับร้อยละ 5 และร้อยละ 10 จะปรากฏพีค ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้ เริ่มมีการจับตัวกันเป็นก้อนของทองแดงออกไซด์ ส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu_{0.8}Zn_{0.2}O/CeO₂ ในการศึกษาผลของตัวแปรอื่นต่อไป

ตารางที่ ๑.2 เอกลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบอัตราส่วนของทองแดงต่อสังกะสี

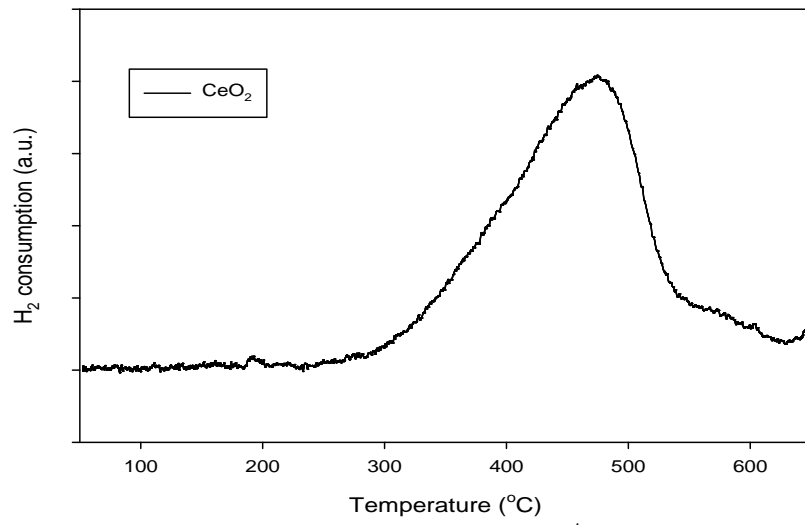
ตัวเร่งปฏิกิริยา		วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณธาตุ CuO (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณธาตุ ZnO (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาณรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)
ส่วนว่องไว	ตัวรองรับ						
1%Cu _{0.8} Zn _{0.2} O	*CeO ₂	**DP	5.46	1.40	65.5	0.1151	70.3
5%Cu _{0.8} Zn _{0.2} O	*CeO ₂	**DP	20.32	4.94	40.9	0.0696	68.2
10%Cu _{0.8} Zn _{0.2} O	*CeO ₂	**DP	34.76	8.01	40.4	0.1502	148.8

* หมายถึง ซีเรียที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน

** หมายถึง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนแบบพอกพูน



ภาพที่ ๑.3 กราฟการวัดการบริโภคไฮโดรเจนของทองแดงออกไซด์ (CuO)



ภาพที่ ๑.4 กราฟการวัดก๊าซที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนของซีเรียที่สังเคราะห์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน (CeO₂)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายณัฐพล สุ่มนวงศ์ เกิดเมื่อวันที่ 8 มิถุนายน พ.ศ. 2530 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรม วัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2552