

ผลกระทบของอลูมินาต่อการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
ของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-ซีเรียม

Effect of Alumina to Catalytic Activity of CuO-CeO₂ for Selective CO Oxidation Reaction

พรไพบุณย์ พุทธคุณ¹ คมกฤษ สว่างกาญจน์¹ มาลัย วงศ์วรรณกานต์¹ และเอกรัตน์ วงษ์แก้ว^{1*}
Pornpaiboon Phutthakoon¹ Komgrit Sawangkan¹ Malai Wongwonakan¹ and
Akkarat Wongkeaw^{1*}

Received: September 7, 2020; Revised: March 9, 2021; Accepted: March 16, 2021

บทคัดย่อ

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เจือปนอยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีความเป็นพิษต่อขั้วไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ส่งผลให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง จึงต้องกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากก๊าซไฮโดรเจนก่อนที่จะนำไปใช้งาน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เจือปนในเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยศึกษาผลกระทบของปริมาณอลูมินาต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไปของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-ซีเรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจล กำหนดปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 และอลูมินาร้อยละ 6 9 12 และ 18 โดยน้ำหนักตามลำดับ ที่เหลือเป็นซีเรียมออกไซด์ จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน และการดูดซับก๊าซในโตรเจนเชิงกายภาพ พบว่าปริมาณอลูมินามีผลต่อขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ โดยขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อปริมาณอลูมินาเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าสูงขึ้น โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์:ซีเรียมออกไซด์:อลูมินาเป็น 40:48:12 ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเป็น 170.4 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพบว่า ปริมาณอลูมินาที่เหมาะสมส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของอลูมินาร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก แสดงความสามารถ

¹ คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี

¹ Faculty of Engineering Burapha University, Chonburi

* Corresponding Author E - mail Address: akkarat@eng.buu.ac.th

ในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไปได้ดีที่สุด โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 140 - 180 องศาเซลเซียส และค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 86 ที่ 140 องศาเซลเซียส และร้อยละ 60 ที่ 180 องศาเซลเซียส

คำสำคัญ : โซลเจล; คอปเปอร์ออกไซด์; ซีเรียมออกไซด์; อลูมินา; การเลือกเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

Abstract

Trace amount of CO contaminating in H_2 fuels produced from steam reforming process poisons the anode of PEM fuel cell. It causes the degradation of PEMFC performance. Consequently, CO removal is needed. In this work, mixed oxide of copper and cerium catalysts was promoted with alumina in order to improve the catalytic properties and activities to CO oxidation and selective CO oxidation reactions. The effect of alumina loading in this catalyst was investigated. The amount of copper oxide was fixed at 40%wt. Alumina contents were set at 6, 9, 12 and 18%wt and the rest was cerium oxide. The catalysts were prepared by Sol-Gel method. XRD results showed that an increase in alumina contents slightly decreased an average crystallite size of oxides. On the other hand, N_2 adsorption-desorption method revealed an increase of specific surface area due to the presence of alumina in the sample. The catalyst containing $CuO:CeO_2:Al_2O_3$ of 40:48:12 has the highest specific surface area of $170.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Further increasing of alumina loading led to a decrease of specific surface area. Catalytic performance of the catalyst containing 9%wt alumina displayed the best activity to CO oxidation reaction. Likewise, in the presence of excess hydrogen, the same catalyst obtained 100 % CO conversion at 140 - 180 °C with the selectivity to CO oxidation reaction of 86 % at 140 °C and of 60 % at 180 °C.

Keywords: Sol-Gel; Copper Oxide; Cerium Oxide; Alumina; Selective CO Oxidation Reaction

บทนำ

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นตามจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้น และปัญหามลพิษที่เกิดจากระบบคมนาคมขนส่งก่อให้เกิดปัญหาที่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชน ดังนั้นพลังงานทางเลือกที่สะอาดจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก วิธีการหนึ่งที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ถือว่าเป็นพลังงานสะอาดคือ การผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) โดยเซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการทำงานคือ การเปลี่ยน

พลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยไม่ผ่านการเผาไหม้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ได้แก่ ไฟฟ้า ความร้อน และน้ำ โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมในการนำมาใช้กับยานพาหนะ จะเป็นเซลล์เชื้อเพลิงประเภทเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เชื้อเพลิงที่ใช้คือก๊าซไฮโดรเจน (H_2) จากงานวิจัยพบว่าประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะลดลงอย่างมาก หากมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เพียง 100 ส่วนต่อล้านส่วนปะปนในเชื้อเพลิงไฮโดรเจน [1] โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มาจากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ ซึ่งปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่พบประมาณร้อยละ 0.5 - 2 โดยปริมาตร [2] การกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับก๊าซไฮโดรเจนก่อนที่จะนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจึงเป็นสิ่งจำเป็น เพื่อเพิ่มอายุการใช้งานให้กับเซลล์เชื้อเพลิง วิธีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซไฮโดรเจนมีหลายวิธี วิธีที่มีประสิทธิภาพและได้รับความนิยมคือ การเติมก๊าซออกซิเจนเพื่อเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ผ่านปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (Selective CO Oxidation) โดยวิธีการนี้ต้องเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ($CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$) ได้ดีกว่าปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน ($H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการศึกษาอย่างแพร่หลายคือ โลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-ซีเรียม ($CuO-CeO_2$) [3] โดยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส และให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าร้อยละ 60 และมีราคาถูกกว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความไวต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วงอุณหภูมิต่ำเป็นเพราะ CeO_2 มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ส่งผลให้การสูญเสียพื้นที่ผิวและเป็นการเพิ่มการกระจายตัวของโลหะที่ทำหน้าที่เป็นบริเวณเร่งปฏิกิริยา (Active Sites) และอีกคุณสมบัติที่สำคัญของ CeO_2 คือความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนซึ่งเป็นผลดีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน [4] โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดผ่านกลไก Mars and van Krevelen [5] ซึ่งอาศัยคุณสมบัติกักเก็บออกซิเจนของ CeO_2 เมื่อโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดูดซับทางเคมีบน Interface ระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับแลตทิซออกซิเจนในซีเรียมออกไซด์ เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในสภาวะนี้ซีเรียมที่อยู่ในรูป Ce^{4+} จะถูกเปลี่ยนเป็น Ce^{3+} และ Ce^{3+} จะถูกเปลี่ยนกลับเป็น Ce^{4+} โดยก๊าซออกซิเจนในสายป้อนจากกลไกดังกล่าว พบว่าการเพิ่มปริมาณ Interface ระหว่าง CuO และ CeO_2 หรือการเพิ่มการกักเก็บออกซิเจนให้กับ CeO_2 จะส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ดีขึ้นได้ ทั้งนี้การลดขนาดผลึก CuO และ CeO_2 ให้มีขนาดเล็กหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ ให้โลหะออกไซด์ทั้งสองมีกระจายตัวสูง (High Dispersion) เป็นปัจจัยสำคัญที่ใช้ในการพัฒนาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานี้

จากข้อมูลดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ $CuO-CeO_2$ สามารถทำได้ดังนี้ 1) การลดขนาดผลึก CuO และ CeO_2 2) การเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะเพื่อเพิ่มการกระจายตัวของโลหะออกไซด์ทั้งสอง และ 3) การใช้สารโปรโมทเพื่อเพิ่มคุณสมบัติกักเก็บออกซิเจน โดยในเรื่องของการลดขนาดผลึกสามารถทำได้โดยปรับสัดส่วนปริมาณ CuO ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม Bae, C. M., Ko, J. B., and Kim, D. H. [6] พบว่า $CuO-CeO_2$ ที่มีปริมาณ CuO ร้อยละ 10 - 20 โดยน้ำหนักให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูง เนื่องจากที่ปริมาณนี้ CuO และ CeO_2 มีขนาดผลึกเล็ก ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง และทำให้มีตำแหน่งกัมมันต์มากขึ้นเอง ส่วน Cortés, A. G., Márquez, Y., Alatorre, J. A., and Díaz, G. [7] ได้ศึกษา

ผลกระทบของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยใช้เทคนิค Templating ในการเตรียม CeO_2 พื้นที่ผิวจำเพาะสูงเปรียบเทียบกับ CeO_2 เชิงพาณิชย์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจะมีขนาดผลึก CuO และ CeO_2 เล็ก ส่งผลให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ

ในส่วนของการใช้สารโปรโมท พบว่าการใช้อลูมินาร่วมกับซีเรียมออกไซด์ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนของซีเรียม โดย Wei, Z., Li, H., Zhang, X., Yan, S., Lv, Z., Chen, Y., and Gong, M. [8] ได้ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อคุณสมบัติการกักเก็บออกซิเจนของซีเรียมออกไซด์-เซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) พบว่า การเติมอลูมินา (Al_2O_3) ไม่เพียงแต่ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น ยังส่งผลให้คุณสมบัติการกักเก็บออกซิเจนเกิดได้ดี เพิ่มความแข็งแรงทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและเพิ่มความเสถียรให้กับ CeO_2 ซึ่งเป็นตัวรองรับไม่ให้มีการสูญเสียพื้นที่ผิวและอลูมินายังเป็น Diffusion Barrier ทำให้โลหะที่อยู่บนตัวรองรับไม่เกิดการ Sintering [9]

วิธีการเพิ่มการกระจายตัวของ CuO และ CeO_2 นอกจากทำได้โดยการเติมสารออกไซด์ที่เพิ่มความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน และเพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังสามารถทำได้ด้วยการเลือกใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยวิธีการโซลเจล เป็นวิธีเตรียมโลหะออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง [10] สำหรับวิธีโซลเจล จะใช้สารละลายโลหะอัลคอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำเรียกปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปสารประกอบไฮดรอกไซด์ และสารประกอบไฮดรอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่น เกิดเป็นโลหะออกไซด์ และแอลกอฮอล์ การเลือกใช้สภาวะกรดในปฏิกิริยาจะส่งผลให้เกิดโครงร่างตาข่ายของออกไซด์ของแข็งที่ห่อหุ้มน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะคล้ายเจล เมื่อนำไปอบให้โมเลกุลของน้ำระเหยออกไปจากโครงร่างตาข่ายสามมิติ จะเหลือเป็นช่องว่างรูพรุนขนาดเมโซ เมื่อนำมาทำเป็นตัวรองรับให้กับโลหะ จึงส่งผลให้โลหะเกิดการกระจายตัวได้ดี วิธีนี้สามารถควบคุมขนาดรูพรุนได้ตามสภาวะการเตรียม [11] - [12] โดย Manasilp, A. and Gulari, E. [13] ศึกษาการเตรียมอลูมินาด้วยวิธีโซลเจลเพื่อใช้เป็นตัวรองรับให้กับโลหะแพลทินัม เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอลูมินาที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล สูงถึง 200 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำมาใช้เป็นตัวรองรับให้กับแพลทินัมทำให้แพลทินัมมีกระจายตัวดี (High Dispersion) โดยแพลทินัมมีขนาดผลึกเล็กกว่า 2 นาโนเมตร

จะเห็นได้ว่าการใช้ Al_2O_3 ร่วมกับ CuO-CeO_2 วิธีการโซลเจล น่าจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลกระทบของปริมาณอลูมินาในตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาการเลือกเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้วิธีโซลเจลในการเตรียม $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ Deposit CuO บน $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีฟิงเคลือบ

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยด้วยวิธีโซลเจล ได้แก่ อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Aluminium Isopropoxide, 98%) ซีเรียมไนเตรด (Cerium(III)Nitrate

hexahydrate, 99%) และคอปเปอร์ไนเตรด (Copper(II)Nitrate trihydrate, 99%) โดยสารเคมีทั้งหมดซื้อจากบริษัท Sigma Aldrich การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซลเจล [13] เริ่มจากการให้ความร้อนกับน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส เติมนูมิเนียมไฮดรอกไซด์ลงในน้ำร้อน กวนสารละลาย 30 นาที เติมกรดไนตริก เพื่อให้สารละลายเปลี่ยนจากขุ่นเป็นใส แล้วกวนสารละลายต่อเป็นเวลา 30 นาที หยุดให้ความร้อน เติมซีเรียมไนเตรดในปริมาณตามที่กำหนด กวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำสารละลายให้เป็นเจลด้วยความร้อน จากนั้นบ่มเจลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง อบเจลที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นบดของแข็งที่ได้ให้ละเอียดและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม-อลูมิเนียม จากนั้นนำคอปเปอร์ไนเตรดเติมลงในตัวรองรับที่เตรียมได้ด้วยวิธีฝังเคลือบ (Incipient Impregnation) นำของแข็งที่ได้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำไปบดผ่านตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช ของแข็งที่ได้เป็นตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียม และอลูมิเนียม

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างและขนาดของผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ด้วยเครื่อง XRD ของบริษัท Phillips รุ่น PW 1050 สแกนในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 20 - 80 องศา ทำการคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's Equation) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดูดซับเชิงกายภาพด้วยก๊าซไนโตรเจน (N_2 Adsorption) และใช้สมการ BET (Brunauer-Emmett-Teller) ในการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ การวิเคราะห์นี้จะใช้เครื่อง Autosorption-1 C ของบริษัท Quantachrome ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 - 150 มิลลิกรัม บรรจุลงในหลอดใส่ตัวอย่าง โดยก่อนทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกไล่ความชื้นด้วยก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในส่วนของการวิเคราะห์ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนจะใช้วิธี BJH (Barrett-Joyner-Halenda)

3. การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดถูกทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว โดยอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาวัดได้จากเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค ปฏิกิริยาที่ทดสอบ ได้แก่ ปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งในการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซผสมประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร และก๊าซซีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 มิลลิกรัม สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซผสมประกอบด้วย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 50 โดยปริมาตร และก๊าซซีเลียมร้อยละ 48 โดยปริมาตร [7] อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 32 มิลลิกรัม คิดเป็นความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง [14] ก๊าซผสมที่ทางเข้าและทางออกจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) ยี่ห้อ Varian รุ่น 3800 ดีเทคเตอร์แบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) ใช้คอลัมน์ชนิด Molecular Sieve จะวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์

ออกซิเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ จากการทดลองพบว่าไม่มีก๊าซมีเทนเกิดขึ้นเลย ดังนั้นสามารถคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ (Conversion of CO, %) และร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Selectivity, %) ได้ตามสมการที่ (1) และ (2)

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

$$\text{CO selectivity \%} = \frac{0.5([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ

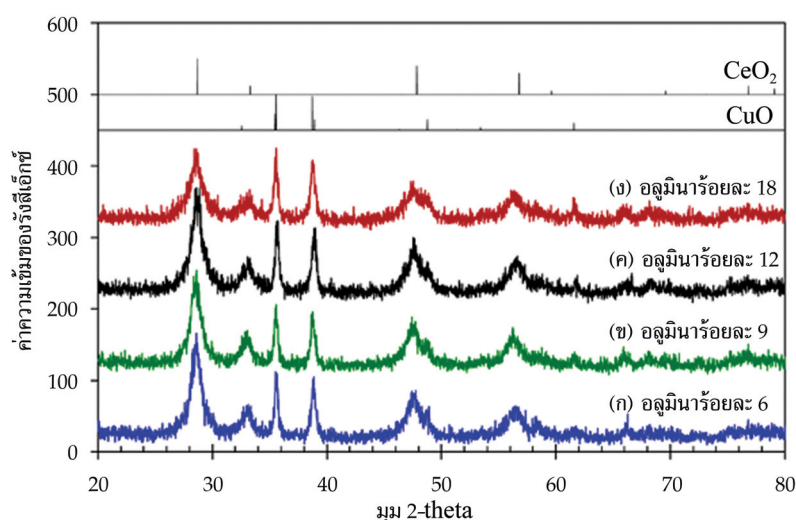
$[\text{CO}]_{\text{in}}$ และ $[\text{CO}]_{\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทางเข้าและทางออก ตามลำดับ

$[\text{O}_2]_{\text{in}}$ และ $[\text{O}_2]_{\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นก๊าซออกซิเจนที่ทางเข้าและทางออก ตามลำดับ

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

1. การวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกเฉลี่ย ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยออกไซด์ 3 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาโดยกำหนดปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาออกไซด์ต่างๆ

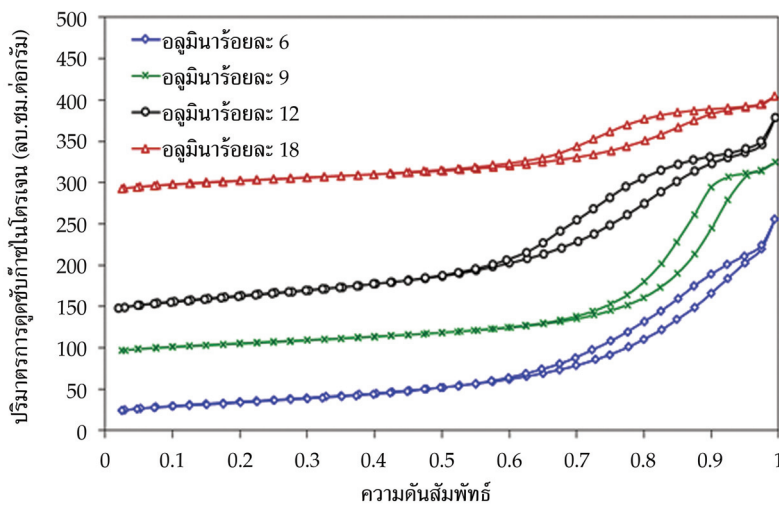
รูปแบบ XRD ของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ อลูมินา ที่สัดส่วนต่าง ๆ พบว่าในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏตำแหน่งพิกตำแหน่งเดียวกัน และตำแหน่งพิกนั้น ตรงตามตำแหน่งพิกมาตรฐานของ CuO ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Monoclinic โดยตำแหน่ง พิกเกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 35.6 38.9 48.8 และ 61.6 และตรงตามตำแหน่งพิกมาตรฐานของ CeO_2 มีรูปแบบ โครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic โดยตำแหน่งพิกเกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 28.5 33.1 47.5 56.3 59.9 และ 69.4 ตามลำดับ โดยในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ปรากฏพิกของอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) อาจเนื่องมาจาก สัดส่วนของอลูมิเนียมออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมมีเพียงเล็กน้อย จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถนำมา คำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยของโลหะออกไซด์ได้จากสมการ Scherrer [15] ผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของ CuO และ CeO_2 ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วน	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)		
		CuO	CeO_2	Al_2O_3
CuO: CeO_2 : Al_2O_3	40:54:6	23.0	6.3	< 2
CuO: CeO_2 : Al_2O_3	40:51:9	20.1	7.2	< 2
CuO: CeO_2 : Al_2O_3	40:48:12	20.4	6.4	< 2
CuO: CeO_2 : Al_2O_3	40:42:18	19.5	5.8	< 2

จากผลการคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ ที่ปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ต่างกันพบว่า ขนาดผลึกของคอปเปอร์ ออกไซด์ในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใกล้เคียงกันเนื่องจากปริมาณสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ มีปริมาณเท่ากันที่ร้อยละ 40 โดยมวล ในขณะที่ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์มีขนาดลดลงเนื่องจาก ปริมาณของอลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ปริมาณของซีเรียมออกไซด์มีลดลง โดยขนาดผลึก ของอลูมิเนียมออกไซด์มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตรเป็นเพราะปริมาณที่น้อยของอลูมิเนียมออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์จะใหญ่กว่าซีเรียมออกไซด์เสมอ เนื่องจากในวิธีการ เตรียมสารตั้งต้นซีเรียมถูกเติมลงไปในขณะที่ปฏิกิริยาควบแน่นกำลังดำเนินไป โครงร่างตาข่ายของ อลูมินาสารตั้งต้นซีเรียมจึงอยู่ในบริเวณรูพรุนของเจลร่วมกับโมเลกุลของน้ำ ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณอลูมินา รูพรุนจะยังคงมีขนาดเท่าเดิมตามสภาวะของการเตรียมด้วยวิธีโซลเจล [13], [16]

1.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ อลูมินาที่ปริมาณอลูมินาต่างกัน ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีการดูดซับ เชิงกายภาพของก๊าซไนโตรเจน เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุน ไอโซเทอม ของการดูดซับแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ไอโซเทอมการดูดซับเชิงกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาต่าง ๆ

จากลักษณะไอโซเทอมดังรูปที่ 2 แสดงการดูดซับคายซับของก๊าซไนโตรเจนลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ค่าปริมาตรการดูดซับมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นแสดงถึงการมีรูพรุนมากของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งลักษณะของไอโซเทอมตรงกับลักษณะไอโซเทอมในรูปแบบที่ 4 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีขนาดรูพรุนในระดับเมโซ (Mesoporous) เป็นรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 2 - 50 นาโนเมตร โดยลักษณะกราฟที่ค่าความดันสัมพัทธ์มากกว่า 0.40 ปริมาตรการดูดซับและปริมาตรการคายซับจะมีค่าแตกต่างกันเกิดเป็นลักษณะ Hysteresis Loop ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ อลูมินา ที่ปริมาณอลูมินาร้อยละ 6 12 และ 18 มีลักษณะ Hysteresis Loop รูปแบบที่ H3 แสดงถึงลักษณะรูพรุนแบบ Slit-Shape ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณอลูมินาร้อยละ 9 มีลักษณะ Hysteresis Loop รูปแบบที่ H1 แสดงถึงรูพรุนลักษณะทรงกระบอก (Cylindrical Like Pore) [17] จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณอลูมินาส่งผลให้ลักษณะรูพรุนของโลหะออกไซด์ผสม โดยจากการวิเคราะห์การดูดซับของก๊าซไนโตรเจนสามารถคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ด้วยสมการ BET [17] วิเคราะห์ขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยวิธี BJH ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วน	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม.ต่อกรัม)
*CuO:CeO ₂	30:70	116	11.2	-
*CuO:CeO ₂	50:50	91	17.8	-
CuO:CeO ₂ :Al ₂ O ₃	40:54:6	123	8.1	0.0047

ตารางที่ 2 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุน (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วน	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม.ต่อกรัม)
CuO:CeO ₂ :Al ₂ O ₃	40:51:9	153	8.1	0.0030
CuO:CeO ₂ :Al ₂ O ₃	40:48:12	171	8.1	0.0056
CuO:CeO ₂ :Al ₂ O ₃	40:42:18	113	8.2	0.0069

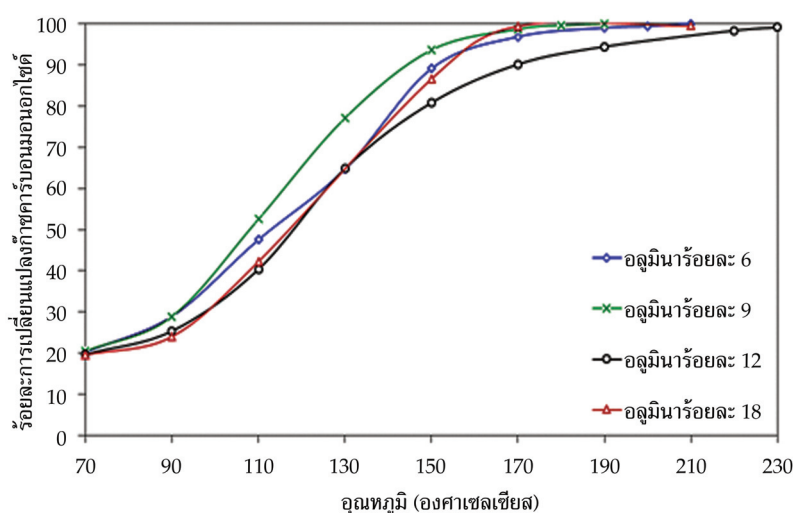
* ข้อมูลจาก Lou, M.-F., Ma, J.-M., Lu, J.-Q., Song, Y.-P., and Wang, Y.-J. [18] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Surfactant Template

จากตารางที่ 2 แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ อลูมินา ที่ปริมาณสัดส่วนของอลูมินาเป็นร้อยละ 6 9 12 และ 18 ตามลำดับเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวจำเพาะของ CuO-CeO₂ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 30:70 และ 50:50 โดยน้ำหนัก โดยพบว่าการเติมอลูมินาส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณอลูมินาเพิ่มขึ้นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจนถึงปริมาณอลูมินาเป็นร้อยละ 18 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจึงมีค่าลดลง อาจเนื่องมาจากซีเรียมออกไซด์มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าอลูมินาจึงสามารถทนอุณหภูมิได้ดีกว่า ดังนั้นในขณะที่ปริมาณของอลูมินาเพิ่มสูงขึ้นสัดส่วนของซีเรียมออกไซด์มีค่าลดลง ทำให้ความสามารถในการทนต่อความร้อนลดลง ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลง [19] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ อลูมินา ที่ปริมาณสัดส่วนของอลูมินาเป็นร้อยละ 12 ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดที่ 170 ตารางเมตรต่อกรัม

2. การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

2.1 การเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3

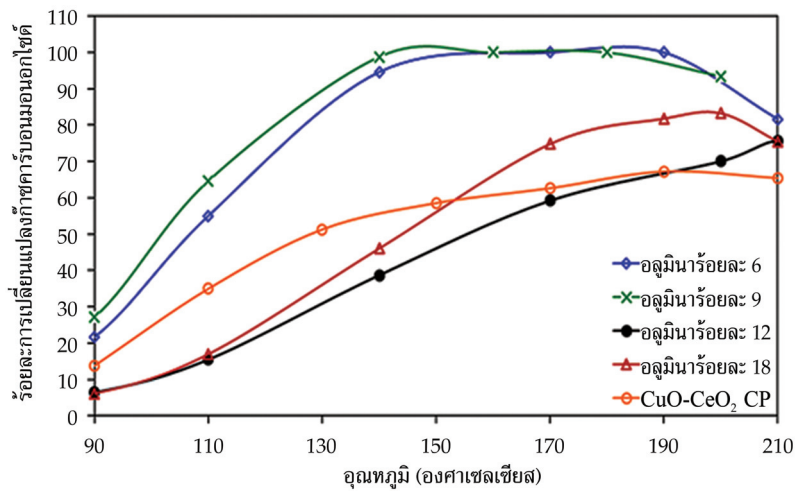


รูปที่ 3 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาต่าง ๆ

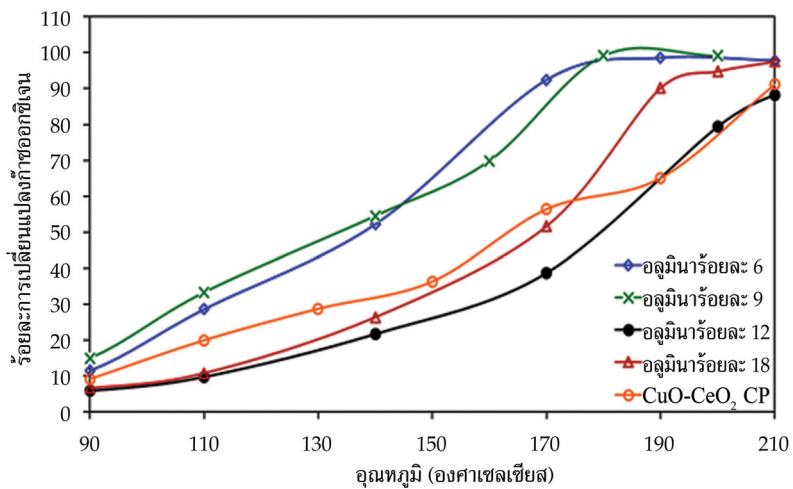
รูปที่ 3 แสดงผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน แกนนอนแสดงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และแกนตั้งแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน ร้อยละคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาเป็น 40:51:9 โดยน้ำหนัก แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด คือ สามารถเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาเป็น 40:54:6 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาเป็น 40:42:18 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และอลูมินาเป็น 40:48:12 โดยน้ำหนัก โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสองตัวสุดท้ายให้ผลการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen, Y. Z., Liaw, B. J., Wang, J. M., and Huang, C. T. [20] ที่ได้ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO/Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จากการทดลองอาจกล่าวได้ว่าการเติมอลูมิเนียมออกไซด์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-ซีเรียม เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับโครงสร้างของโลหะออกไซด์ โดยการลดปริมาณซีเรียมออกไซด์ไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-ซีเรียมเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แสดงว่าปริมาณซีเรียมออกไซด์มีผลกระทบต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าการกระจายตัวของโลหะออกไซด์ภายในตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

2.2 ปฏิบัติการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4

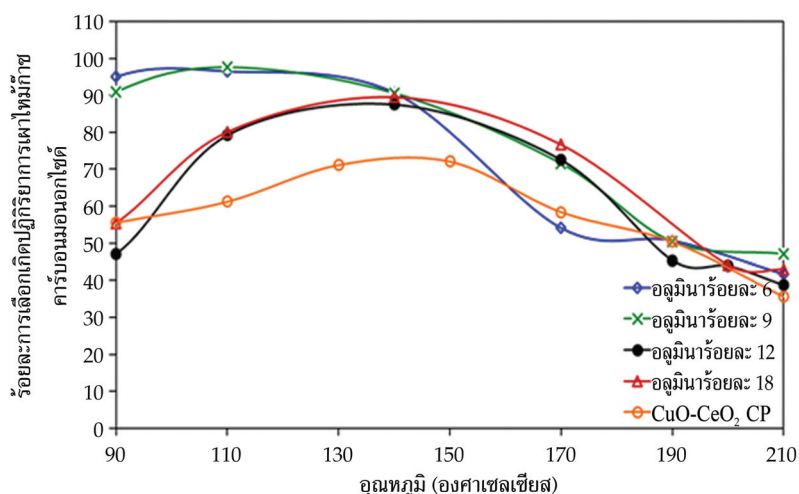


(ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



(ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจน

รูปที่ 4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



(ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดการเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (ต่อ)

รูปที่ 4 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ รูปที่ 4(ก) แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ซึ่งพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เมื่อถึงอุณหภูมิหนึ่งจะพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์ด้วย GC พบว่า ไม่พบผลิตภัณฑ์อื่นเกิดขึ้นนอกจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ซึ่งหมายความว่าไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์จึงมีเพียง 2 ปฏิกิริยา คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และไฮโดรเจนออกซิเดชัน ซึ่งมีการแข่งขันกันตลอดเวลา การคำนวณค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันจึงใช้การคำนวณตามสมการที่ (2) [21] ผลการทดลองแสดงให้เห็นชัดเจนว่าที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันนั่นเอง รูปที่ 4(ข) แสดงถึงการหายไปของก๊าซออกซิเจนซึ่งพบว่าก๊าซออกซิเจนถูกใช้ไปในปฏิกิริยาทั้งหมด โดยปริมาณการใช้จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และรูปที่ 4(ค) แสดงถึงค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ โดยในเริ่มต้นค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน (ถ้าค่านี้เท่ากับ 100 แสดงว่าก๊าซออกซิเจนที่หายไปทั้งหมดถูกนำไปใช้กับปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเท่านั้น ถ้าค่านี้เท่ากับ 50 แสดงว่าก๊าซออกซิเจนที่หายไปถูกนำไปใช้กับปฏิกิริยาทั้งสองอย่างละครึ่ง ๆ กัน และถ้าค่านี้เท่ากับ 0 แสดงว่าก๊าซออกซิเจนที่หายไป ถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันเท่านั้น) ซึ่งกรณีนี้ไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ แต่กลับเสียก๊าซไฮโดรเจนที่เป็นเชื้อเพลิงหลัก) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูง

เมื่อพิจารณาผลการทดลองดังรูปที่ 4 พบว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ตัว คือ ที่อุณหภูมิ ร้อยละ 6 และร้อยละ 9 ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิด คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่สูง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิร้อยละ 6 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ที่ 150 - 190 องศาเซลเซียส ด้วยค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเดชัน 78 ที่ 150 องศาเซลเซียส และ 50 ที่ 190 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิ ร้อยละ 9 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ที่ 140 - 180 องศาเซลเซียส ด้วยค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน 86 ที่ 140 องศาเซลเซียส และ 60 ที่ 180 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาอุณหภูมิค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิร้อยละ 9 มีความเหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซออกซิเจน ในปริมาณมากเกินพอ

นอกจากนี้แล้วผลการทดลองในรูปที่ 4(ข) สามารถนำมาใช้อธิบายความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณอุณหภูมิสูงได้ดังนี้ ปริมาณอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อการเร่ง ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนหรือการใช้ออกซิเจนเกิดช้าลง เมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นในโลหะออกไซด์ผสม คือ ก๊าซออกซิเจนถูกใช้ในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น สาเหตุ อาจเกิดได้จากปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ลดลง ทำให้การกักเก็บออกซิเจนลดลง การใช้ออกซิเจนในสถานะก๊าซ จึงลดน้อยลงไปด้วย ดังนั้นการเติมอุณหภูมิลงในตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงเร่งปฏิกิริยาได้ เพียงแต่การดำเนินไปของปฏิกิริยาจะถูกเลื่อนออกไปที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรเจน ออกซิเดชันเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง [22] จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์และซีเรียมที่มีการเติม อุณหภูมิในปริมาณมากกว่าร้อยละ 9 โดยนำหนักให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ (ต่ำกว่าร้อยละ 50)

จากการทดลองนี้จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO_2 ที่มี Al_2O_3 ร้อยละ 9 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยให้ค่าร้อยละ การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 140 - 180 องศาเซลเซียส และมีค่าร้อยละ การเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงกว่า 60 ถือว่าเป็นช่วงอุณหภูมิกว้างกว่ากรณีที่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา CuO-CeO_2 [3], [23] - [24] ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ Al_2O_3 เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ CuO และ CeO_2 กระจายตัวได้ดี และแรงกระทำระหว่าง CeO_2 กับ Al_2O_3 ยังช่วยเพิ่ม Capacity ในการกักเก็บออกซิเจนของ CeO_2 อีกด้วย [8]

สรุปผล

การเติมอุณหภูมิในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-ซีเรียม ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามากขึ้น และขนาดผลึก ของโลหะออกไซด์ลดลงเพียงเล็กน้อย โดยโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ ซีเรียมและอุณหภูมิ ที่อัตราส่วน 40:48:12 ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเป็น 170.4 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน และปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์

ออกซิเดชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนร้อยละ 40:51:9 โดยน้ำหนัก ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 140 - 180 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิที่กว้าง และให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงถึง 86 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และร้อยละ 60 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนร้อยละ 40:51:9 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา เลขที่สัญญา 11/2553

References

- [1] Nepel, T. C. M., Lopes, P. P., Paganin, V. A., and Ticianelli, E. A. (2013). CO Tolerance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Pt/C and PtMo/C Anodes Operating at High Temperatures: A Mass Spectrometry Investigation. **Electrochimica Acta**. Vol. 88, pp. 217-224. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.039
- [2] Ayastuy, J. L., González-Marcos, M. P., González-Velasco, J. R., and Gutiérrez-Ortiz, M. A. (2007). MnOx/Pt/Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation in H₂-Rich Streams. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 70, pp. 532-541
- [3] Liu, Y., Fu, Q., and Stephanopoulos, M. F. (2004). Preferential Oxidation of CO in H₂ Over CuO-CeO₂ Catalysts. **Catalysis Today**. Vol. 93-95, pp. 241-246. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.049
- [4] Gamarra, D., Belver, C., Fernández-García, M., and Martínez-Arias, A. (2007). Selective CO Oxidation in Excess H₂ Over Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. **Journal of the American Chemical Society**. Vol. 129, pp. 12064-12065. DOI: 10.1021/ja073926g
- [5] Polster, C. S., Nair, H., and Baertsch, C. (2009). Study of Active Sites and Mechanism Responsible for Highly Selective CO Oxidation in H₂ Rich Atmospheres on a Mixed Cu and Ce Oxide Catalyst. **Journal of Catalysis**. Vol. 266, Issue 2, pp. 308-319. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.06.021
- [6] Bae, C. M., Ko, J. B., and Kim, D. H. (2005). Selective Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide with Carbon Dioxide, Water Vapor and Excess Hydrogen on CuO-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts. **Catalysis Communication**. Vol. 6, Issue 8, pp. 507-511. DOI: 10.1016/j.catcom.2005.04.017
- [7] Cortés, A. G., Márquez, Y., Alatorre, J. A., and Díaz, G. (2008). Selective CO Oxidation in Excess of H₂ Over High Surface Area CuO/CeO₂ Catalysts. **Catalysis Today**. Vol. 133-135, pp. 743-749. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.083

- [8] Wei, Z., Li, H., Zhang, X., Yan, S., Lv, Z., Chen, Y., and Gong, M. (2008). Preparation and Property Investigation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Oxygen Storage Compounds. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 455, pp. 322-326. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.01.060
- [9] Morikawa, A., Suzuki, T., Kanazawa, T., Kikuta, K., Suda, A., and Shinjo, H. (2008). A New Concept in High Performance Ceria-Zirconia Oxygen Storage Capacity Material with Al_2O_3 as a Diffusion Barrier. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 78, No. 3-4, pp. 210-221. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.09.013
- [10] Brinker, C. J. and Scherer, G. W. (1990). **Sol-Gel: the Physic and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Elsevier's Science and Technology Rights Department in Oxford UK.
- [11] Cauqui, M. A. and Rodríguez-Izquierdo, J. M. (1992). Application of the Sol-Gel Methods to Catalyst Preparation. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Vol. 147-148, pp. 724-738. DOI: DOI:10.1016/S0022-3093(05)80707-0
- [12] Ward, D. A. and Ko, E. L. (1995). Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol. 34, pp. 421-433. DOI: 10.1021/ie00041a001
- [13] Manasilp, A. and Gulari, E. (2002). Selective Oxidation of Pt/alumina Catalysts for Fuel Cell Applications. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 37, Issue 1, pp.17-25. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00319-8
- [14] Sreethawong, T., Suzuki, Y., and Yoshikawa, S. (2009). Platinum-Loaded Mesoporous Titania by Single-Step Sol-Gel Process with Surfactant Template: Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution. **Comptes Rendus Chimie**. Vol. 9, pp. 307-314. DOI: 10.1016/j.crci.2005.05.015
- [15] Hargreaves, J. S. J. (2016). Some Considerations Related to the use of the Scherrer Equation in Powder X-Ray Diffraction as Applied to Heterogeneous Catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**. Vol. 2, Issue 2-4, pp. 33-37. DOI: 10.1080/2055074X.2016.1252548
- [16] Hernandez, R. P., Cortes, A. G., Alatorre, J. A., Rojas, S., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., and Díaz, G. (2005). SCR of NO by CH_4 on $\text{Pt/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Sol-Gel Catalysts. **Catalysis Today**. Vol. 107-108, pp. 149-159. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.080
- [17] Sing, K. S. W. and Williams, R. T. (2004). Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science & Technology**. Vol. 22, Issue 10, pp. 773-782. DOI: 10.1260/0263617053499032
- [18] Lou, M.-F., Ma, J.-M., Lu, J.-Q., Song, Y.-P., and Wang, Y.-J. (2007). High-Surface Area CuO-CeO_2 Catalysts Prepared by a Surfactant-Templated Method for Low-Temperature CO Oxidation. **Journal of Catalysis**. Vol. 246, No. 1, pp. 52-59. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.11.021
- [19] Fonseca, R. O., Rabelo-Neto, R. C., Simões, R. C. C., Mattos, L. V., and Noronha, F. B. (2020). Pt supported on doped $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ as Catalyst for Dry Reforming of Methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 45, Issue 8, pp. 5182-5191. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.207
- [20] Chen, Y. Z., Liaw, B. J., Wang, J. M., and Huang, C. T. (2008). Selective Removal of CO from Hydrogen Rich Stream Over $\text{CuO/Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. **International Journal of hydrogen energy**. Vol. 33, No. 9, pp. 2389-2399. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.056

- [21] Lee, H. C. and Kim, D. H. (2008). Kinetics of CO and H₂ Oxidation Over CuO-CeO₂ Catalyst in H₂ Mixtures with CO₂ and H₂O. **Catalysis Today**. Vol. 132, No. 1-4, pp 109-116. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.028
- [22] Moretti, E., Lenarda, M., Storaro, L., Talon, A., Montanari, T., Busca G., Rodriguez-Castellon, E., Jimenez-Lopez, A., Turco, M., Bagnasco, G., and Frattini, R. (2008). One-Step Synthesis of a Structurally Organized Mesoporous CuO-CeO₂-Al₂O₃ System for the Preferential CO Oxidation. **Applied Catalysis A: General**. Vol. 335, Issue 1, pp. 46-55. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.11.009
- [23] Mariño, F., Schönbrod, B., Moreno, M., Jobbágy, M., Baronetti, G., and Laborde, M. (2008). CO Preferential Oxidation Over CuO-CeO₂ Catalysts Synthesized by the Urea Thermal Decomposition Method. **Catalysis Today**. Vol. 133-135, pp. 735-742. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.019
- [24] Martínez-Arias, A., Hungría, A. B., Munuera, G., and Gamarra, D. (2006). Preferential Oxidation of CO in Rich H₂ Over CuO/CeO₂: Details of Selectivity and Deactivation Under the Reactant Stream. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 65, pp. 207-216. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.008