

การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์

กนกวรรณ ปลายชัยภูมิ อีรนาฏ วรรัตน์ชัยกุล และเอกรัตน์ วงษ์แก้ว*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา อำเภอเมืองชลบุรี จังหวัดชลบุรี 20131

*อีเมล: akkarat@eng.buu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบบของอัตราส่วนร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ ในสภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณมากเกินพอ สำหรับใช้ในการทำเชื้อเพลิงไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เพื่อนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป โดยอัตราส่วนร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ที่ทำการศึกษามีได้แก่ 10:90, 20:80, 40:60, 60:40 และ 80:20 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนร้อยละของคอปเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่แตกต่างกัน จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันซึ่งที่อัตราส่วนร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ 20:80 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดที่ 55.2 ตารางเมตรต่อกรัม คอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกเฉลี่ยเล็กกว่า 2 นาโนเมตร และโคบอลต์ออกไซด์มีขนาดผลึกเฉลี่ย 14.7 นาโนเมตร ในส่วนของการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ พบว่าปริมาณสัดส่วนโดยน้ำหนักที่ดีที่สุดคือที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ 20:80 สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงที่สุดที่ร้อยละ 95.9 ด้วยค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่ 73.4 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส การใช้โลหะออกไซด์ผสมช่วยส่งเสริมให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นมากเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้โลหะออกไซด์เดี่ยว

คำสำคัญ: วิธีการตกตะกอนร่วม, คอปเปอร์ออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์, การเลือกเกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

A study of catalytic activities of mixed oxides containing copper cobalt for selective CO oxidation reaction

Praychaiyapoom, K., Voraratchaikul, T., and Wongkaew, A.*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, 20130

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

Abstract

The objective of this project is to study the effect of weight ratios of mixed oxide containing CuO and Co₃O₄ to their catalytic activity for selective CO oxidation reaction. This reaction usually is used for the removal of trace CO in H₂ stream. The cleaned H₂ is used as a main fuel in PEM fuel cells. The weight ratios of copper oxide and cobalt oxide were 10:90, 20:80, 40:60, 60:40, and 80:20. All mixed oxide catalysts were prepared by co-precipitation method and calcined at 500 °C. The BET result indicated that mixed oxides contained varying amount of each component have different specific surface areas. It was also found that mixed oxide catalyst contained CuO and Co₃O₄ with the weight ratio of 20:80 gave the highest specific surface area of 55.2 m²/g. XRD analysis indicated that the average crystallite size of copper oxide in this sample was smaller than 2 nm. and that of cobalt oxide was 14.7 nm. For catalytic activity tests, it was found that the mixed oxide having the highest specific surface area showed the best catalytic activity to selective CO oxidation reaction. CO conversion reached 95.9% with selective CO oxidation of 73.4% at 130 °C. The use of mixed oxide CuO-Co₃O₄ has dramatically improved the catalytic activity to selective CO oxidation comparing with the use of single metal oxide.

Keywords: Co-precipitation, Copper oxide, Cobalt oxide, Selective CO oxidation

1. บทนำ

ปัจจุบันปัญหาเรื่องการขาดแคลนพลังงาน มลภาวะทางอากาศ และภาวะโลกร้อน รวมถึงการเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศ เริ่มทวีความรุนแรงเพิ่มมากขึ้น โดยสาเหตุหลักมาจากปริมาณการใช้พลังงานเพื่ออำนวยความสะดวกในชีวิตประจำวันเพิ่มขึ้น ตามเทคโนโลยี การผลิตกระแสไฟฟ้ายังอิงจากระบบการเผาไหม้เชื้อเพลิง โดยการเผาไหม้นั้นอาจจะเป็นการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ รวมถึงแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ในรูปแบบต่างๆ แก๊สเหล่านี้ส่งผลให้เกิดปัญหาดังกล่าวข้างต้น จากปัญหาเหล่านี้ทำให้มีการคิดค้นพลังงานทดแทนที่เป็นมิตร ต่อสิ่งแวดล้อมมาใช้แทนแหล่งพลังงานหลักที่ใช้อยู่ปัจจุบัน โดยเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการนำมาใช้เป็นพลังงาน ทดแทน เนื่องจากเป็นพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่มิลพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง อาศัย หลักการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง โดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน ซึ่งแก๊ส

ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบหลักที่เลือกใช้แต่วิธีที่ได้รับความนิยมคือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่ง สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ วิธีการนี้แก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนออกมาด้วย โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 100 พีพีเอ็มส่งผลให้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง (กวิต ตั้งพลสินธนา, 2553) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนส่งไปยังเซลล์เชื้อเพลิง โดยวิธีการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์วิธีการหนึ่งคือ การใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Selective CO Oxidation) วิธีการนี้จะเป็นการเติมแก๊สออกซิเจนลงไปเพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่แก๊สออกซิเจนที่เติมลงไปนั้นสามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนได้เช่นกัน จึงจำเป็นต้องมีการใช้ตัวเร่งเพื่อช่วยในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยคุณสมบัติที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และเฉื่อยต่อปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชัน

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะมีตระกูลสามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีโดยทำให้เกิดการสูญเสียแก๊สไฮโดรเจนน้อยที่สุด แต่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและมีราคาแพง (Marino และคณะ, 2004) ดังนั้นจึงมีการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะทรานซิชันที่มีราคาถูกมาใช้ทดแทนโลหะมีตระกูล โดยจากงานวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะทรานซิชันมีความสามารถสูงในการเร่งปฏิกิริยาการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีเสถียรภาพต่ำหลังจากมีการใช้งานไปในระยะเวลาหนึ่ง การเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ce ที่เติมโลหะทรานซิชัน พบว่าการเติมโคบอลต์เพียงเล็กน้อยทำให้การเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงขึ้นและเพิ่มความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพ (Kang และคณะ, 2003 ; Monteverdi และคณะ, 2010) และพบว่าโคบอลต์ยังทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (Radwan และคณะ, 2004) ซึ่งเป็นการช่วยเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา และยังมีการใช้คอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกับซีเรียมออกไซด์ ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันพบว่า คอปเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์สูง (Avgouropoulos และคณะ, 2002) และเมื่อใช้ร่วมเพอร์ออกไซด์ ทำให้คอปเปอร์ออกไซด์มีการกระจายตัวได้ดี หรืออีกนัยหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยามีผลึกขนาดเล็ก จึงทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (Gomez-Cortes และคณะ, 2008) ดังนั้นการใช้คอปเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ในรูปแบบโลหะออกไซด์ผสมน่าจะนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ นอกจากนั้นแล้ววิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วมให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีผลึกขนาดเล็ก ส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอื่น (Liu และคณะ, 2008)

จากแนวคิดดังกล่าวนำมาสู่วัตถุประสงค์งานวิจัยนี้คือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์โคบอลต์ โดยทำการศึกษาลักษณะของอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันในสภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนมากเกินไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ได้แก่ โคบอลต์ไนเตรต (Cobalt (II) Nitrate), คอปเปอร์ไนเตรต (Copper (II) Nitrate 3-hydrate) และโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากละลายคอปเปอร์ไนเตรตและโคบอลต์ไนเตรตในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักคอปเปอร์ออกไซด์ต่อโคบอลต์ออกไซด์เป็น 10:90, 20:80, 40:60, 60:40 และ 80:20 ด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ ให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร กวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นทำการปรับสารละลายให้มีฤทธิ์เป็นเบสด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยทำการวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายไปเรื่อยๆจนกระทั่งมีค่าเท่ากับ 9 แล้วจึงหยุดเติม

สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต หลังจากนั้นให้กวนตะกอนที่ได้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นล้างตะกอนให้สะอาด และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ต่อด้วยเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากการเผาของแข็งที่ได้มาบดและร่อนผ่านตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช

2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ถูกเตรียมในวิธีข้างต้น จะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ และโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดซับของสาร Autosorb-1 (Gas Sorption Analyzer) โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ของ The Brunauer-Emmett-Teller (BET) ซึ่งสามารถหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากสมการ The Brunauer-Emmett-Teller (BET) โดยนำข้อมูลในช่วงที่การดูดซับและคายซับเท่ากัน (P/P_0 0.05-0.30) ไปคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 ถึง 150 มิลลิกรัม ก่อนการวิเคราะห์ต้องทำการไล่ความชื้นของสารด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และการวิเคราะห์หาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ซึ่งผลการวิเคราะห์สามารถนำมาหาขนาดผลึกจากสมการของ Scherrer ได้ ในการวิเคราะห์จะใช้ปริมาณตัวเร่งประมาณ 100 มิลลิกรัม วัดด้วยมุม 20 ถึง 80 องศา 2θ ใช้กระแสไฟฟ้า 40 แอมแปร์

2.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบการความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในชุดเครื่องปฏิกรณ์แก้ว น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบ 48 มิลลิกรัม แก๊สผสมที่ใช้ทดสอบประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 แก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 50 และแก๊สฮีเลียมร้อยละ 48 อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมของแก๊สมีค่าเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที คิดเป็นความเร็วสเปซ 75,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง องค์ประกอบของแก๊สผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้วจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ดีเทคเตอร์แบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) อุณหภูมิที่ศึกษาอยู่ในช่วง 90-210 องศาเซลเซียส โดยการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ได้จากความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ขาเข้าและขาออกตามสมการที่ 1 และสามารถคำนวณการเลือกคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันตามสมการที่ 2

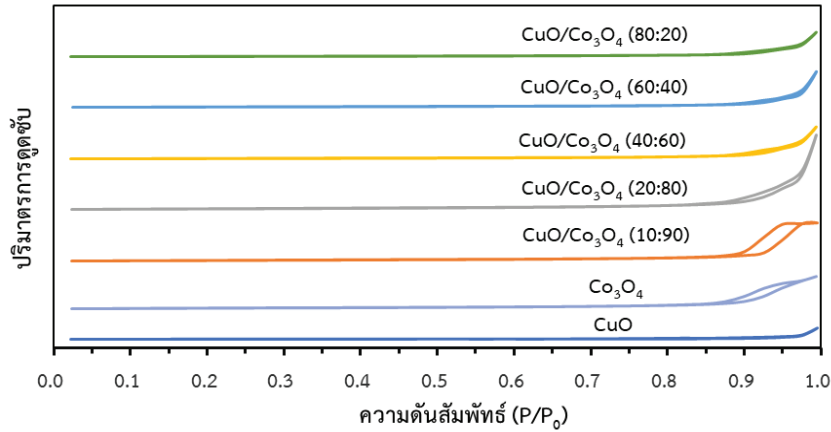
$$\text{Conversion of CO\%} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

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

3. ผลการทดลอง

3.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี N_2 adsorption-desorption แสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 รูปแบบไอโซเทอร์มการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

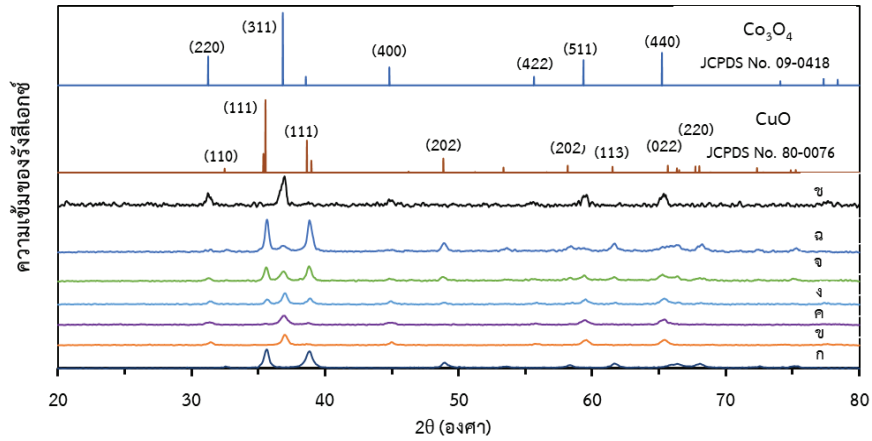
ภาพที่ 1 ความสัมพันธ์ปริมาณการดูดซับ (adsorption isotherms) ของโลหะออกไซด์เดี่ยว และโลหะออกไซด์ผสม พบว่า รูปแบบไอโซเทอร์มเป็นแบบที่ IV แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะรูพรุนขนาด mesopore หรือมีขนาดระหว่าง 2-50 นาโนเมตร ซึ่งไอโซเทอร์มรูปแบบนี้จะมี hysteresis loop ที่ความดันแก๊สไนโตรเจนสูง เมื่อใช้สมการ BET ในการประมาณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และสมการ BJH ในการประมาณขนาดรูพรุนเฉลี่ย ได้ผลการประมาณตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน เฉลี่ย (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)	
	CuO	Co ₃ O ₄			CuO	Co ₃ O ₄
1	0	100	46.7	8.1	-	16.6
2	10	90	45.7	7.7	<2	17.9
3	20	80	55.2	7.5	<2	14.7
4	40	60	29.2	7.5	21.6	19.2
5	60	40	28.0	7.5	24.0	16.1
6	80	20	21.1	7.5	25.8	16.4
7	100	0	3.1	6.0	19.4	-

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าเมื่อคอปเปอร์ออกไซด์มีปริมาณมากกว่าร้อยละ 20 โดยน้ำหนักพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ซึ่งอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ที่ร้อยละ 20:80 ให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดคือ 55.2 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อปริมาณของโคบอลต์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลงจึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (Wang et al., 2014) โดยขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งอยู่ในช่วง 7-8 นาโนเมตร นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะมีความสัมพันธ์กับขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันตามภาพที่ 2 ร่วมกับสมการ Scherrer สามารถใช้ประมาณขนาดผลึกเฉลี่ยของคอปเปอร์ออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ในสารตัวอย่าง และขนาดผลึกเฉลี่ยถูกรายงานในตารางที่ 1 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึกเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก เช่น ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์โคบอลต์ที่ร้อยละ 20:80 มีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์เล็กที่สุดจะให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด นอกจากนี้พบว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่มีผลต่อขนาดผลึก กล่าวคือ หากสารตั้งต้นมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมาก จะส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่

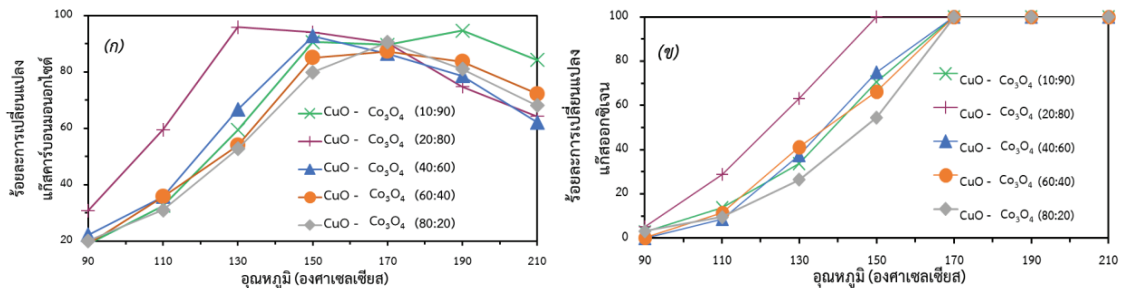
เนื่องจากการทับถมมากขึ้นบริเวณพื้นผิวของตะกอน (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2546) ดังนั้นคอปเปอร์ (II) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเท่ากับ 0.48 และโคบอลต์ (III) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเท่ากับ 0.36 เมื่อมีการตกตะกอนร่วมกัน ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จะใหญ่กว่าขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄) เสมอ (วิรัชยา, 2552)

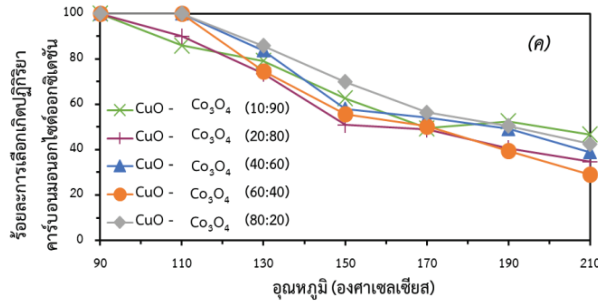


ภาพที่ 2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา; (ก) CuO (ข) CuO/Co₃O₄ (10:90) (ค) CuO/Co₃O₄ (20:80) (ง) CuO/Co₃O₄ (40:60) (จ) CuO/Co₃O₄ (60:40) (ฉ) CuO/Co₃O₄ (80:20) (ข) Co₃O₄

ภาพที่ 2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อโคบอลต์ออกไซด์ต่างๆ โดยพบตำแหน่งพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 35.54, 38.64, 48.85, 58.16, 61.52, 65.66, 68.02, 72.34 และ 75.23 ซึ่งตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ monoclinic และพบพีคที่ตำแหน่งยอดพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 31.25, 36.84, 44.81, 55.64, 59.35 และ 65.22 เป็นพีคมาตรฐานของโคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ต่อโคบอลต์ออกไซด์ เป็น 10:90 และ 20:80 ไม่พบตำแหน่งพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์มีการกระจายตัวอย่างดีจึงทำให้มีขนาดผลึกเล็กกว่า 2 นาโนเมตร

3.2 ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม

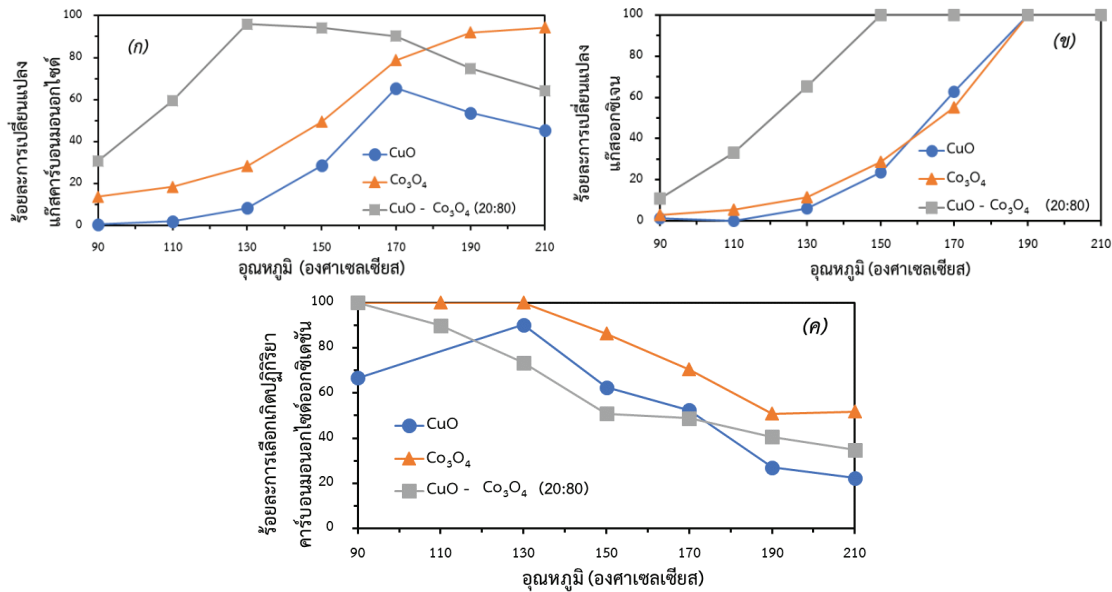




ภาพที่ 3 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

ภาพที่ 3 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักต่างกัน ภาพที่ 3 ก แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เปรียบเทียบกับอุณหภูมิ จะเห็นได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงค่าหนึ่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง โดยที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์เป็นร้อยละ 20:80 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 95.9 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 130 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจน (ภาพที่ 3 ข) จะเห็นได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจนจะคงที่ โดยที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์โคบอลต์เป็นร้อยละ 10:90 และร้อยละ 60:40 มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนอื่น และที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์โคบอลต์เป็นร้อยละ 20:80 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยในช่วงอุณหภูมิ 90-150 องศาเซลเซียส จะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนอื่น แสดงว่าแก๊สออกซิเจนสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้มากในช่วงอุณหภูมินี้ ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน (ภาพที่ 3 ค) พบว่าที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ร้อยละ 20:80 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนอื่น โดยให้ค่าการเลือกเกิดเป็นร้อยละ 73.4 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส สืบเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ร้อยละ 20:80 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง (พิจารณาจากตารางที่ 1) จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่า (Hu, Yan Xie, Cheng & Wang, 2011) นอกจากนี้จะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่าร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และอยู่ในช่วง 20-30 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อพิจารณาจากภาพที่ 3 ค จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะในช่วงนี้ สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดในช่วงอุณหภูมิใกล้เคียงกัน คือ 150-170 องศาเซลเซียส ส่วนอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ที่ร้อยละ 10:90 สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้สูงสุดได้ที่อุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนอื่น

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ที่อัตราส่วนร้อยละ 20:80 โดยน้ำหนักกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สออกซิเจน (ค) ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน

จากภาพที่ 4 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์, โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ที่อัตราส่วนร้อยละ 20:80 โดยน้ำหนัก ในรูปที่ 4 ก แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เปรียบเทียบกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จะเห็นว่าได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 65.4 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 94.3 ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันต่ำกว่า 50 แสดงว่าทั้งโลหะออกไซด์เดี่ยวทั้งสองสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเท่ากับ 95.9 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันเท่ากับ 73.4 แสดงว่าแก๊สออกซิเจนถูกใช้ในการเผาไหม้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าใช้ในการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาลดลง แสดงว่าปฏิกิริยาการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจนเกิดได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูง จะเห็นได้จากค่าการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ลดลงในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน (Varghest et al., 2012)

4. สรุปและอภิปรายผลการทดลอง

การนำคอปเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์มาใช้ร่วมกัน จะช่วยเสริมความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว จากการทดลองจะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะมีความสัมพันธ์กับขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดผลึกเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก โดยที่พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน จะเห็นได้จาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์-โคบอลต์ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก 20:80 จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดและมีขนาดผลึกเล็ก ทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์สูงเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น

5. กิติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาทุนวิจัยตามสัญญาเลขที่ ๑๐/๒๕๕๓ และทุนสนับสนุนโครงการงานทางวิศวกรรมสำหรับนิสิตปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ตามสัญญาเลขที่ PJ.๕/๒๕๖๓ ลำดับที่ ๓๙

6. เอกสารอ้างอิง

- วิรัชยา กัณหา. (2552). การศึกษาสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ผสมสำหรับการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, วิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). เคมีวิเคราะห์. พิมพ์ครั้งที่ 5. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, Ch., Barista, J., Hocevar, S. & Matrails, H.K. (2002). A comparative study of Pt/Al₂O₃, Au/Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. *Catalysis Today*, 75, 157-167.
- Gomez-Cortes, Y., Marquez, Y., Arenas-Alatore, J. & Diaz, G. (2008). Selective CO oxidation in excess H₂ over high surface area CuO/CeO₂ catalyst. *Catalysis Today*, 133-135, 743,749.
- Kang, Suk-Hwan, Bae, Jong-Wook, Kim, Hyung-Tae, Jun, Ki-Won, Jeong, Soon-Yong, & Chary, Komandur V. R. (2007). Effective removal of odorants in gaseous fuel for the hydrogen station using hydrodesulfurization and adsorption. *Energy and Fuels*, 21, 3537–3540.
- Lin, H.K., Chiu, H., Cheng, S. & Wang, C. (2011). Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Cobalt Oxide, *Catalysis Letters* 88 (3) : 169-174.
- Liu, Z., Zhou, R. and Zheng, X. (2008). Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen, *Journal of Natural Gas Chemistry*: 17, 125–129.
- Marino, F., Descorm, C., Duprez, D. (2004). Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of Carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B*. 58: 175-183.
- Monteverdi, S., Moszynski, D., Naekiewicz, U., Bettahar, M.M. & Lenzion-Bielun, Z. (2010). Effect of Cobalt on the Activity of CuO/CeO₂ Catalyst for the Selective Oxidation of CO. *Catalysis Letters* 134 (3) :196-203.
- Radwan, R.E., El-Shobaky, G.A., Fahmy, Y.M. (2004). Cordierite as catalysts support for cobalt and manganese oxides in oxidation-reduction reactions. *Applied Catalysis A: General* 274, 87-99.
- Vargheset, S., Cutrufello, M.G., Rombi, E., Cannas, C., Monaci, R. and Ferino, I. (2012). CO oxidation and preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen over SBA-15-templated CuO-Co₃O₄ Catalysts, 161-170.
- Wang, W., Liu, P., Zhang, M., Hu, J. & Xing, F. (2014). The Pore Structure of Phosphoaluminat Cement. *Journal of Rate Earth*, 2008(26), 66-77.