

**การกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาซีฟต์อุณหภูมิต่ำ
และออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร์แก๊สชิฟต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์
บนตัวรองรับออกไซด์ผสม**

**CO Removal by Low-Temperature Shift and Oxygen-Assisted Water-Gas Shift
Reactions Using CuO-Based Mixed Oxide Catalysts**

กัมพล ศิริชัยประเสริฐ¹ อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย^{2,3} สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี^{*1,3}

¹ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถ.พญาไท ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

²วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถ.พญาไท ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

³ศูนย์ปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

Khampol Sirichaiprasert¹ Apanee Luengnaruemitchai^{2,3} Sangobtip Pongstabodee^{*1,3}

¹Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Phyathai Rd., Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

Tel : 0-2218-7676 E-mail: sangobtip@gmail.com

²The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Phyathai Rd.,
Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

Tel : 0-2218-4148 E-mail: lapanee@yahoo.com

³Center of Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok
10330, Thailand

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระแสป้อนไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาซีฟต์อุณหภูมิต่ำและออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร์-แก๊สชิฟต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับออกไซด์ผสม ตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราส่วนโดยมวลของโลหะ (ซีเรียมต่อเหล็ก สังกะสีต่อซีเรียม และสังกะสีต่อเหล็ก) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของสังกะสีและเหล็กเท่ากับ 0.5:1 มีความว่องไวสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำจาก 10 เปอร์เซ็นต์เป็น 30 เปอร์เซ็นต์พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอัตราส่วน W/F จาก 0.12 เป็น 0.24 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตรที่ความเข้มข้นน้ำ 30 เปอร์เซ็นต์สามารถเพิ่มความว่องไวซึ่งได้ค่าสูงสุดที่ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ 75.8 ± 0.253 เปอร์เซ็นต์ และค่า

การเลือกเกิดปฏิกิริยา 46.8 ± 0.633 เปอร์เซ็นต์ ที่ 275 องศาเซลเซียส การเติมออกซิเจน 1.5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สผสมสามารถช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสโดยค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 2.6 เท่าของสภาวะที่ไม่มีการเติมออกซิเจน และจากผลของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อัตราส่วนทั้งสองเท่ากับ 1:1 สามารถเพิ่มความว่องไวเป็น 3.2 เท่าของสภาวะที่ไม่มีการเติมออกซิเจน

คำหลัก ปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ ออกซิเจนแอสซิสต์ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์

Abstract

The present work investigated the CuO-based

mixed-oxide (as CeO_2 , Fe_2O_3 and ZnO) catalysts for CO removal by low-temperature shift (LTS) and oxygen-assisted water-gas shift (OWGS) reactions. To optimize the properties of the catalysts for WGS, the metal ratios (as Ce:Fe, Zn:Ce and Zn:Fe) were varied at 0:1, 0.5:1, 1:1, 1:0.5, and 1:0, respectively. The increasing of H_2O concentration yielded a higher activity by driving the reaction and increasing of W/F ratio showed the maximum conversion of $75.8 \pm 0.253\%$ and the selectivity of $46.8 \pm 0.633\%$ at 275°C . To enhance the catalytic activity at low temperature, $1.5\%\text{O}_2$ was added in feed stream (as known in OWGS) with W/F ratio of 0.12 g s cm^{-3} and excess stream. The results show that Zn:Fe ratio of 0.5:1 has the most activity in the presence of $10\%\text{H}_2\text{O}$ and W/F ratio of 0.12 g s cm^{-3} . Increasing H_2O concentration to 30% increases CO conversion to 20.4% for $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ with Zn:Fe ratio of 0.5:1 and W/F ratio of 0.12 g s cm^{-3} . The conversion could be elevated to 2.6 times at 200°C when adding O_2 in the feed. In addition, it exhibited 3.2 times of the enhancement of that when using splitting O_2 and WC of 1:1 under the same conditions.

Keywords: Water-gas shift reaction, oxygen-assisted water-gas shift, copper oxide catalyst

1. บทนำ

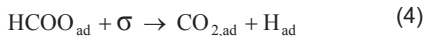
ปัจจุบันประเทศไทยมีความต้องการพลังงานเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่แหล่งพลังงานไม่เพียงพอกับความ ต้องการ การค้นคว้าและพัฒนาเทคโนโลยีทางพลังงานจึงมีส่วนสำคัญในการวางรากฐานสำหรับการใช้พลังงานแบบยั่งยืน และหมายรวมถึงการใช้พลังงานที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม หนึ่งในเทคโนโลยีสะอาดและมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตเชื้อเพลิงคือ กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (fuel processor) ซึ่งประกอบด้วยสองส่วนหลัก ได้แก่ การเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงและการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ การเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงทำหน้าที่เปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงฟอสซิลไปเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 40 และ 10 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ การกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถแยก

ออกเป็นสองส่วนย่อยคือ ปฏิกริยาอวเตอร-แก๊สชิฟต์ (Water-Gas Shift reaction; WGS) และปฏิกริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิด (Preferential Oxidation of CO; PROX) ปฏิกริยาอวเตอร-แก๊สชิฟต์สามารถลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์จาก 10 เปอร์เซ็นต์ให้เหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ และปฏิกริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดสามารถลดปริมาณให้คาร์บอนมอนอกไซด์เหลือน้อยกว่า 100 ppm ไฮโดรเจนได้รับการขนานนามว่าเป็นเชื้อเพลิงแห่งอนาคต เนื่องจากสมบัติพื้นฐานของไฮโดรเจนเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าและแก๊สตั้งต้นในอุตสาหกรรมผลิตปิโตรเคมีและเคมีภัณฑ์โดยไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

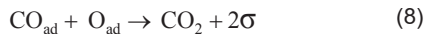
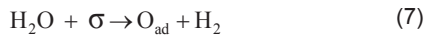
จากงานวิจัยที่ผ่านมา[1] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกริยาออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็กสำหรับปฏิกริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดทั้งแบบขั้นเดียวและแบบสองขั้น พบว่า ตัวเร่งปฏิกริยาดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกริยาได้อย่างสมบูรณ์และเลือกเกิดปฏิกริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งการมีเหล็กออกไซด์อยู่ในตัวเร่งปฏิกริยาช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกริยาอวเตอร-แก๊สชิฟต์และช่วยเพิ่มความว่องไวช่วงอุณหภูมิต่ำในปฏิกริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิด สังกะสีออกไซด์ช่วยให้ทองแดงกระจายตัวได้ดีในตัวเร่งปฏิกริยาและส่งเสริมการเกิดปฏิกริยาอวเตอร-แก๊สชิฟต์ และซีเรียมออกไซด์หรือซีเรียสามารถให้ออกซิเจนจากแลตทิสแก่คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับเพื่อเกิดปฏิกริยาได้ดี และจากงานวิจัยอื่นได้แสดงว่าตัวเร่งปฏิกริยาทองแดงบนซีเรียมมีประสิทธิภาพเหมาะสมสำหรับปฏิกริยาอวเตอร-แก๊สชิฟต์[2-4] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกริยาทองแดงที่ผสมกับออกไซด์ของเหล็ก สังกะสีหรือซีเรียมสำหรับปฏิกริยาอวเตอร-แก๊สชิฟต์ โดยมุ่งเน้นการเกิดปฏิกริยาที่อุณหภูมิต่ำ และศึกษาการเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาด้วยปฏิกริยาออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร-แก๊สชิฟต์ (oxygen-assisted water gas shift reaction) ซึ่งการเติมออกซิเจนในแก๊สผสมสามารถช่วยลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เป็นอย่างดี

1.1 กลไกการเกิดปฏิกริยาของปฏิกริยาอวเตอร-แก๊สชิฟต์ [5]

1.1ก) กลไกที่ปฏิกริยาผ่านตัวกลางไฮดรอกซีและฟอร์มेट (hydroxy and formate pathway)

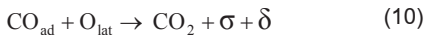


1.1ข) กลไกที่ปฏิกิริยาผ่านตัวกลางออกซิเจน (oxygen path-way)

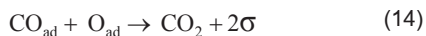


1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

1.2ก) กลไกสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียหรือเหล็กออกไซด์เป็นตัวรองรับ (lattice oxygen pathway)



1.2ข) กลไกที่เกิดขึ้นในภาวะที่มีออกซิเจนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนแอสซีสต์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (adsorbed oxygen pathway)



โดย

σ คือ ตำแหน่งว่างบนตัวเร่งปฏิกิริยา (active site)

δ คือ ตำแหน่งว่างบนแลตทิสในตัวเร่งปฏิกิริยา (lattice vacant site)

CO_{ad} คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง (adsorbed carbon monoxide)

H_{ad} คือ ไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง (adsorbed hydrogen)

OH_{ad} คือ ไฮดรอกซีที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง (adsorbed hydroxy)

HCOO_{ad} คือ ฟอร์เมตที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง (adsorbed formate)

$\text{CO}_{2,\text{ad}}$ คือ คาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง (adsorbed carbon dioxide)

OH_{ad} คือ ไฮดรอกซีที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง

O_{ad} คือ ออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่าง (adsorbed oxygen)

O_{lat} คือ ออกซิเจนบนแลตทิสในตัวเร่งปฏิกิริยา (lattice oxygen)

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ผสมเหล็กออกไซด์และซีเรีย ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ผสมสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์ผสมสังกะสีออกไซด์และซีเรียทำการเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ยูเรีย-ไนเตรต (urea-nitrate combustion) [1, 6] เริ่มต้นจากการผสมยูเรีย คอปเปอร์(II)ไนเตรต ไตรไฮเดรต ซีเรีย(III)ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ไอร์ออน(III)ไนเตรตโนนาไฮเดรต ซิงค์(II)เตตระไฮเดรตในอัตราส่วนที่เหมาะสม จากนั้นเติมน้ำกลั่นจะได้สารละลายชั้นสีส้มฟ้า จากนั้นจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลายชั้นหนืดสีเขียวมฟ้าแล้วจึงนำไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูงภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยให้ความร้อนเริ่มต้นที่ 450 องศาเซลเซียสเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองอย่างสมบูรณ์ซึ่งทำให้ปราศจากสิ่งปนเปื้อนแล้วค่อยเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกมา สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ



โดย

x คือ อัตราส่วนโมล Cu/(Cu+M+N)

y และ z คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโลหะ M และ N มีค่าเท่ากับ y:z

M และ N คือ ซีเรียม เหล็ก หรือสังกะสี

2.2 การทดสอบความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยา

การทดสอบความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการนี้จะทำการทดสอบอย่างต่อเนื่องที่ความดันบรรยากาศโดยผ่านเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 375 องศาเซลเซียส แก๊สผสมที่ใช้ทดสอบประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์

น้ำ 10 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์ ไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์และ
ฮีเลียม 47 ถึง 27 เปอร์เซ็นต์ ตัวแปรที่ใช้ศึกษาคือ
อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโลหะ ได้แก่ ซีเรียมต่อเหล็ก
สังกะสีต่อซีเรียม และสังกะสีต่อเหล็ก (Ce:Fe, Zn:Ce,
and Zn:Fe ratios) เท่ากับ 0:1 0.5:1 1:1 1:0.5 และ 1:0
ความเข้มข้นของน้ำในแก๊สผสม (water concentration)
เท่ากับ 10 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนของน้ำหนัก
ตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของแก๊สผสม (W/F ratio)
เท่ากับ 0.12 และ 0.36 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
การเติมออกซิเจนในแก๊สผสม (O_2 adding) ซึ่งมีชื่อ
เรียกว่า ออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร์-แก๊สชิฟต์ อัตราส่วน
แบ่งแยกของออกซิเจนระหว่างขั้นที่ 1 และ 2 (O_2 split
ratio) และอัตราส่วนแบ่งแยกโดยน้ำหนักของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาระหว่างขั้นที่ 1 และ 2 (WC split ratio) เท่ากับ
1:1 แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะผ่านอุปกรณ์ดักจับน้ำแล้วจึงถูก
ส่งไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟแบบต่อเนื่อง
(online gas chromatograph) โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดวัด
ค่าการนำความร้อน (TCD detector) ค่าความเข้มข้นของ
แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ซ้ำ 5 ครั้งจะนำมา
คำนวณและรายงานผลเป็นค่าการเปลี่ยนของ
คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion; XCO) และค่า
การเลือกเกิดปฏิกิริยา (selectivity; SCO) โดยสมการที่ใช้
คำนวณมีดังนี้

$$X_{CO} = ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in}) / ([CO]_{in}) \quad (15)$$

$$S_{CO} = ([H_2]_{out} - [H_2]_{in}) / ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in}) \quad (16)$$

โดย

$[CO]_{in}$ คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ขาเข้า

$[CO_2]_{in}$ คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า

$[CO_2]_{out}$ คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ขาออก

$[H_2]_{in}$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนขาเข้า

$[H_2]_{out}$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนขาออก

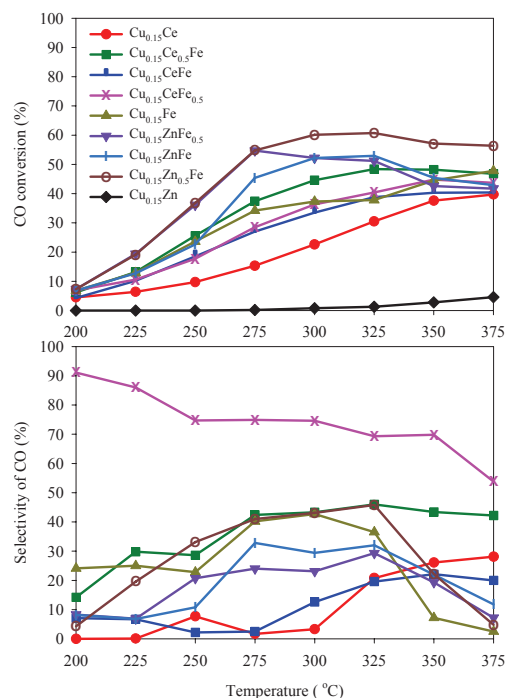
3. ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

3.1 ปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์

3.1.1 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโลหะ

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ
โลหะที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของทองแดงซึ่ง
ได้แก่ ซีเรียมต่อเหล็ก สังกะสีต่อเหล็ก และสังกะสีต่อ
ซีเรียม เท่ากับ 0:1 0.5:1 1:1 1:0.5 และ 1:0 ดังแสดงใน

รูปที่ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของทองแดงที่
อัตราส่วนของสังกะสีต่อเหล็กเท่ากับ 0.5:1 หรือตัวเร่ง
ปฏิกิริยา $Cu_{0.15}Zn_{0.5}Fe$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา
สูงสุด ซึ่งมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด
เท่ากับ 60.7 ± 0.103 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือก
เกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 45.8 ± 0.601 เปอร์เซ็นต์ ที่ 325
องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความว่องไว
มากกว่าหรือเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือและเรียงลำดับ
ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดังนี้คือ $Cu_{0.15}ZnFe_{0.5} \geq$
 $Cu_{0.15}ZnFe \geq Cu_{0.15}Ce_{0.5}Fe \geq Cu_{0.15}Fe \geq$
 $Cu_{0.15}CeFe_{0.5} \cong Cu_{0.15}CeFe > Cu_{0.15}Ce > Cu_{0.15}Zn$
ตามลำดับ ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่ง
ปฏิกิริยา $Cu_{0.15}CeFe_{0.5} \gg Cu_{0.15}Ce_{0.5}Fe \geq$
 $Cu_{0.15}Zn_{0.5}Fe \geq Cu_{0.15}Fe \geq Cu_{0.15}ZnFe \cong$
 $Cu_{0.15}ZnFe_{0.5} \geq Cu_{0.15}CeFe \cong Cu_{0.15}Ce$



รูปที่ 1 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือก
เกิดปฏิกิริยาเทียบกับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดย
น้ำหนักของโลหะต่างๆ โดยคงที่ปริมาณทองแดงที่ใช้หรืออัตราส่วน
โมล $Cu/(Cu+M+N)$ เท่ากับ 0.15 ซึ่ง M และ N คือ Ce Fe และ Zn
และอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของแก๊สผสม
หรืออัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

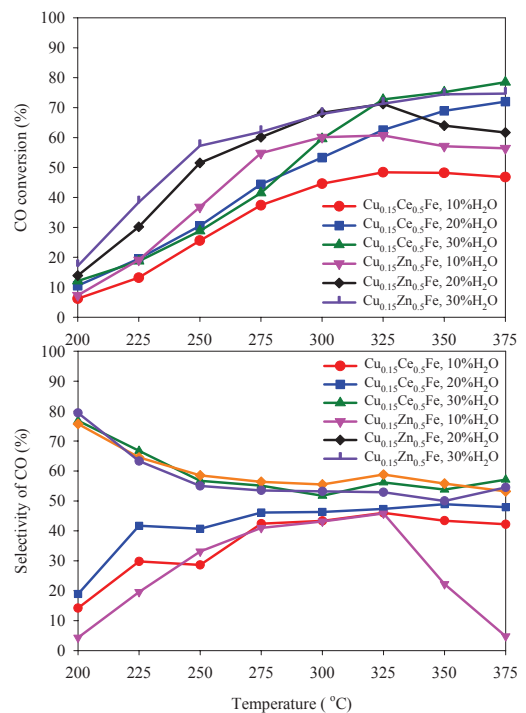
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$ ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาดีดลบ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวที่ต่ำในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้กลับทำให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (methanation) ได้มากกว่าโดยไฮโดรเจนที่อยู่ในแก๊สผสมถูกใช้ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นจึงมีคาร์บอนมอนอกไซด์บางส่วนเพียงเล็กน้อยที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำเพื่อเกิดปฏิกิริยาอวอเทอร์-แก๊สชิฟต์

จากผลที่กล่าวมาข้างต้นนี้แสดงให้เห็นว่า การมีเหล็กอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนซีเรีย ($\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}$) และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนสังกะสี ($\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}$) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยเหล็กสามารถเข้าแทรกตัวในแลตทิซของตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวให้ออกซิเจนที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ และจากผลการทดลองในส่วนนี้พบว่า อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสังกะสีต่อเหล็ก และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียต่อเหล็กที่ 0.5:1 ($\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$) จะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงจะใช้อัตราส่วนนี้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรอื่น ๆ ต่อไป

3.1.2 ความเข้มข้นของน้ำในแก๊สผสม

รูปที่ 2 แสดงผลของความเข้มข้นของน้ำในแก๊สผสมที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ พบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของน้ำจาก 10 เปอร์เซ็นต์เป็น 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอวอเทอร์-แก๊สชิฟต์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ มีความว่องไวเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 300 องศาเซลเซียส) เนื่องจากสังกะสีออกไซด์ช่วยกระจายอนุภาคของทองแดงและสนับสนุนการแตกตัวของโมเลกุลน้ำบนเหล็กออกไซด์ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ จะว่องไวเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิสูง (มากกว่า 275 องศาเซลเซียส) เนื่องจากซีเรียและเหล็กออกไซด์ชอบน้ำ ทำให้ที่อุณหภูมิต่ำโมเลกุลน้ำเข้าไปบดบังตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการบดบังจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การ

เพิ่มปริมาณน้ำทำให้ความว่องไวเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า โดยน้ำสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นไฮดรอกซีที่ถูกดูดซับ (OH_{ad}) หรือออกซิเจนที่ถูกดูดซับ (O_{ad}) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ดังแสดงในสมการที่ (2) และ (7) ไฮดรอกซีหรือออกซิเจนที่ถูกดูดซับดังกล่าวจึงทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากขึ้น สำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา แต่จะคงที่เมื่อความเข้มข้นของน้ำมากเกินไปสังเกตได้จากค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ เท่ากันที่ความเข้มข้นของน้ำ 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ การเพิ่มปริมาณน้ำในแก๊สผสมมีผลทำให้เลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเนื่องจากการมีน้ำในปริมาณที่มากเกินไปช่วยลดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนและปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน โดยเข้าไปยับยั้งไม่ให้ไฮโดรเจนถูกดูดซับที่ตำแหน่งว่องไว (active sites) บนตัวเร่งปฏิกิริยา การ

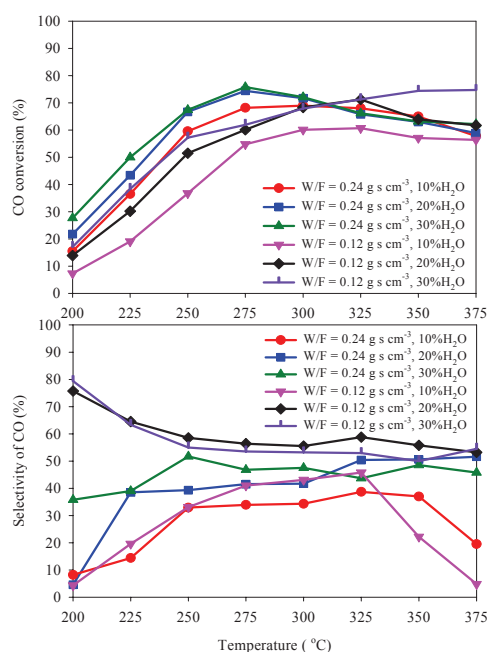


รูปที่ 2 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ เทียบกับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของน้ำ 10 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ โดยคงที่ค่าอัตราส่วนโมล $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Fe})$ และ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.15 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ลดลงของปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับทำให้ลดการสูญเสียไฮโดรเจนจากการเกิดปฏิกิริยาได้

3.1.3 อัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของแก๊สผสม

ทางเลือกหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาก็คือ อัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของแก๊สผสมหรืออัตราส่วน W/F ดังแสดงในรูปที่ 3 จากการทดสอบความว่องไวพบว่า เมื่ออัตราส่วน W/F เพิ่มขึ้น ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น แต่กลับลดค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา การเพิ่มอัตราส่วนดังกล่าวเป็นการเพิ่มเวลาการสัมผัสกันระหว่างแก๊สตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แต่ก็ส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอย่างปฏิกิริยาการเกิดมีเทนหรือปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้ดีขึ้นเช่นกัน ทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาลดลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูงกว่า 275



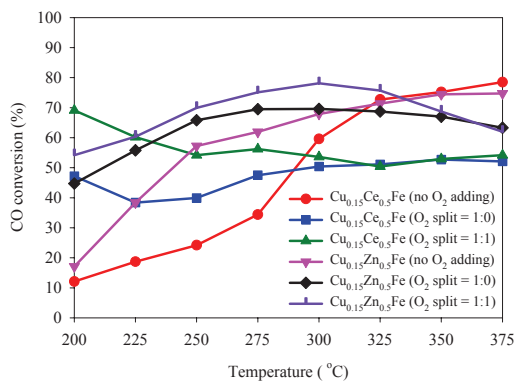
รูปที่ 3 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ เทียบกับอุณหภูมิ การเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของน้ำและอัตราส่วน W/F ต่าง ๆ โดยคงที่ค่าอัตราส่วนโมล $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.15

องศาเซลเซียส (ที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 ความเข้มข้นน้ำ 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์) พบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เนื่องจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเกิดมีเทนและออกซิเดชันของไฮโดรเจนสูงขึ้นตามอุณหภูมิ เกิดปฏิกิริยาแข่งขันกันทำให้ปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์เกิดได้น้อยลง เมื่อพิจารณาการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นน้ำโดยคงที่อัตราส่วนของ W/F ไว้ที่ 0.24 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตรจะพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นน้ำทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับที่อัตราส่วนของ W/F ไว้ที่ 0.12 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2 จากการศึกษาค่าผลของการเพิ่มอัตราส่วน W/F ทำให้ทราบว่า ที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตรโดยใช้ความเข้มข้นน้ำที่ 30 เปอร์เซ็นต์จะให้ค่าสูงสุดที่ค่าการเปลี่ยน 75.8 ± 0.253 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา 46.8 ± 0.633 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส

3.2 ปฏิกิริยาออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร์-แก๊สชิฟต์

3.2.1 การเติมออกซิเจนในแก๊สผสม

การเพิ่มประสิทธิภาพการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำๆทำได้โดยการเติมออกซิเจนรูปที่ 4 แสดงผลของการเติมออกซิเจน 1.5 เปอร์เซ็นต์ลงในแก๊สผสมและผลของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า การเติมออกซิเจนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ มีความว่องไวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีไม่เติมออกซิเจนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 285 และ 310 องศาเซลเซียสตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าที่กล่าวมาความว่องไวจะลดลง เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเติมออกซิเจนเข้าไปจะทำให้เกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้มากขึ้น โดยซีเรียและเหล็กสามารถให้ออกซิเจนในแลตทิส (O_{lat}) ในสมการที่ (10) แก่ไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับ (H_{ad}) จากสมการที่ (5) แล้วเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นน้ำแทนที่จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับ (CO_{ad}) หรือในอีกกรณีหนึ่งไฮโดรเจนในแก๊สผสมถูกดูด



รูปที่ 4 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ เทียบกับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการเติมออกซิเจน 1.5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สผสมและอัตราส่วนแบ่งแยกของออกซิเจนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1:1 โดยคงที่ความเข้มข้นของน้ำ 30 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วนโมล $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.15

ชั้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการแยกออกจากกัน (Dissociation) กลายเป็นไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับ ส่วนออกซิเจนในแก๊สผสมก็สามารถเกิดการแยกออกจากกัน ดังแสดงในสมการที่ (11) และ (13) กลายเป็น O_{ad} และ O_{lat} แล้วเกิดปฏิกิริยากับ H_{ad} ได้

3.2.2 อัตราส่วนแบ่งแยกของออกซิเจนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างชั้นที่ 1 และ 2

สำหรับการแบ่งแยกออกซิเจนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4 จะพบว่า ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากกรณีที่ไม่เติมออกซิเจน ที่อุณหภูมิน้อยกว่า 290 และ 335 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ตามลำดับ และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิดังกล่าวจะมีค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเนื่องจากเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจนเช่นกัน การแบ่งแยกออกซิเจนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้นั้นเนื่องจากปริมาณออกซิเจนและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกจำกัด จะทำให้ออกซิเจนที่เติมลงไปเลือกที่จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น จึงลดการสูญเสียไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลงได้

ตารางที่ 1 แสดงภาวะที่ให้ความว่องไวสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$

สำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์-แก๊สซิฟต์และออกซิเจนแอคซิไซด์ออกเตอร์-แก๊สซิฟต์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะดังกล่าวสามารถลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งปริมาณนี้เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดต่อไปได้ โดยภาวะในการเลือกใช้งานขึ้นกับความเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาซิฟต์อุณหภูมิสูงและออกซิเดชันแบบเลือกเกิด กล่าวคือ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาซิฟต์อุณหภูมิสูงทำงานได้ดีในช่วง 375 องศาเซลเซียสก็สามารถเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทั้ง $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$ ในภาวะที่มีความเข้มข้นของน้ำ 30 เปอร์เซ็นต์และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อลดการใช้อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน และถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา

ตารางที่ 1 ภาวะที่ให้ความว่องไวสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์-แก๊สซิฟต์และออกซิเจนแอคซิไซด์ออกเตอร์-แก๊สซิฟต์

ออกเตอร์-แก๊สซิฟต์: แก๊สผสมประกอบด้วย 30% H_2O 3% CO 40% H_2 และ 27% He			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการเปลี่ยน (%)	ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา (%)	อุณหภูมิ (°C)
$\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$			
(a)	74.7±0.623	54.5±0.803	375
(b)	75.8±0.253	46.8±0.633	275
$\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$			
(a)	0.785±0.131	0.571±1.490	375
ออกซิเจนแอคซิไซด์ออกเตอร์-แก๊สซิฟต์: แก๊สผสมประกอบด้วย 30% H_2O 3% CO 40% H_2 และ 27% He ที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการเปลี่ยน (%)	ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา (%)	อุณหภูมิ (°C)
$\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$			
(c)	78.1±0.033	-	300
$\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$			
(c)	69.1±0.818	-	200

โดย

(a) W/F เท่ากับ 0.12 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

(b) W/F เท่ากับ 0.24 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

(c) อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1:1

ออกซิเจนแบบเลือกเกิดทำงานได้ดีในช่วง 200 องศาเซลเซียสก็สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ในภาวะที่มีความเข้มข้นของน้ำ 30 เปอร์เซ็นต์และอัตราส่วน $W/F = 0.24$ กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเจนแอสซิสต์วอเตอร์-แก๊สชิฟต์ได้

5. สรุป

จากการทดสอบความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของทองแดงพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของสังกะสีต่อเหล็กและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมต่อเหล็กเท่ากับ 0.5:1 (ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}$) มีความเหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดและจากการศึกษาผลของตัวแปรอื่นที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ได้แก่ การเพิ่มความเข้มข้นน้ำจาก 10 เป็น 30 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วน W/F จาก 0.12 เป็น 0.24 กรัม-วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และการเติมออกซิเจน 1.5 เปอร์เซ็นต์ด้วยการแบ่งแยกออกซิเจนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 1:1 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมของทองแดงขึ้นได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ และวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบเป็นอย่างดีเสมอมา

ขอขอบคุณศูนย์ปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (Center of Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University) ที่ให้การสนับสนุนด้านทุนวิจัยและการนำเสนอผลงานวิจัยทั้งภายในและต่างประเทศ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Sirichaiprasert, K., Luengnaruemitchai, A. and Pongstabodee, S. 2008. Single- and double-stage catalytic preferential CO oxidation in H_2 -rich stream over an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -promoted CuO-CeO_2 catalyst. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers Article in press, online in www.sciencedirect.com.
- [2] Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K. and Eguchi, K. 2003. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. Applied Catalysis A: General 242: 287–295.
- [3] Djinojic, P., Levec, J. and Pintar, A. 2008. Effect of structural and acidity/basicity changes of CuO-CeO_2 catalysts on their activity for water-gas shift reaction. Catalysis Today Article in press, online in www.sciencedirect.com.
- [4] Djinojic, P., Batista, J. and Pintar, A. 2008. Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO_2 catalyst activity for water-gas shift reaction. Applied Catalysis A: General 347: 23–33.
- [5] Duarte de Farias, A.M., Barandas, A.P.M.G., Perez, R.F. and Fraga, M.A. 2007. Water-gas shift reaction over magnesia-modified Pt/CeO_2 catalysts. Journal of Power Sources 165: 854–860.
- [6] Sirichaiprasert, K., Luengnaruemitchai, A. and Pongstabodee, S. 2007. Selective oxidation of CO to CO_2 over Cu-Ce-Fe-O composite-oxide catalyst in hydrogen feed stream. International Journal of Hydrogen Energy 32: 915–926.