



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

**โครงการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ใน
บรรยากาศไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
ประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน**

โดย ผศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และคณะ

พฤษภาคม 2550

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ใน
บรรยากาศไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
ประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. ศาสตราจารย์ ดร.สมชาย ใสสุวรรณ

ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4880004

ชื่อโครงการ : การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศ

ไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : apanee.l@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

ในการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสำหรับการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) มักมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนมาด้วย แม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยสามารถส่งผลเสียต่อตัวแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิงได้ และทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอย่างมาก ดังนั้น จึงควรมีกระบวนการในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจนถึงระดับหนึ่งในล้านส่วน ในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นผลของการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในเชื้อเพลิงที่จำลองขึ้นจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิง บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์เอ และตัวเร่งปฏิกิริยาควบคู่โลหะทองและแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์เอ โดยศึกษาผลของความว่องไวและความเลือกจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 50-310 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศปกติ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อปริมาณเพียงเล็กน้อยของโลหะทองบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์เอทำให้ความเลือกจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะควบคู่ทอง-แพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1 ต่อ 2 และปริมาณโลหะรวมร้อยละ 1 ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด อย่างไรก็ตาม ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะควบคู่ทอง-แพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1 ต่อ 2 ไม่ได้แสดงความแตกต่างมากนักเมื่อมีการเปรียบเทียบระหว่างการมีไอน้ำและการไม่มีไอน้ำในก๊าซที่จำลององค์ประกอบมาจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังแสดงการเร่งปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่องนาน 12 ชั่วโมงของเวลาการทดลอง

คำหลัก : Selective CO oxidation; Pt; Au; zeolite A

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง "การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดคาร์บอนมอนนอกไซด์ในบรรยากาศไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน" เป็นโครงการที่ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ประจำปี 2548 ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศ.ดร.สมชาย โอสุวรรณ นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ได้ให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ยิ่งต่อการวิจัย นายมนต์ชัย นิ่มสุข และ นางสาวภัทรสุดา นาคน้ำ นิสิตปริญญาโท ที่เป็นผู้ช่วยวิจัย

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่อนุมัติงบประมาณอุดหนุนวิจัยเป็นค่าใช้จ่ายของโครงการวิจัยนี้และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านของวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Abstract

Project Code : MRG4880004

Project Title : Selective CO oxidation in hydrogen-rich stream for PEM fuel cell applications

Investigator : Asst.Prof. Apanee Luengnaruemitchai

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University

E-mail Address : apanee.l@chula.ac.th

Project Period : 2 years

In the hydrogen production from reforming of hydrocarbon fuels for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) applications, reformat typically contains 1%CO. A small amount of CO can poison the Pt-based catalyst in a PEM fuel cell and can result in a dramatic loss of efficiency. Therefore, CO concentration has to be reduced to ppm levels. In this work, the catalytic activity of the preferential CO oxidation reaction in simulated reformates gas over Pt/A type zeolite and bimetallic AuPt/A type zeolite catalysts were investigated. The activity and selectivity of the prepared catalysts are presented in the temperature range of 50-310°C under atmospheric pressure. The results showed that when a small amount of Au was added to the Pt/A zeolite catalyst, the CO selectivity was improved at low temperatures, and 1% AuPt/4A zeolite (Au:Pt = 1:2, weight ratio) gave the best performance. However, the activities of the 1%(1:2)AuPt/4A zeolite did not show much difference between the presence and the absence of H₂O vapor in the feed stream. Moreover, this catalyst exhibited a stable catalytic performance during 12 h of testing time.

Keywords : Selective CO oxidation; Pt; Au; zeolite A

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ii
Abstract	iii
สารบัญ	iv
สารบัญตาราง	vi
สารบัญรูป	vii
 บทที่	
1 บทนำ	1
 2 วิธีการทดลอง	 5
 3 ผลการทดลอง	 8
3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดเอ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/zeolite	11
3.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/zeolite	12
3.2.1 อิทธิพลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา	12
3.2.2 ผลกระทบของปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น	14
3.2.3 ผลกระทบของปริมาณไอน้ำในสารตั้งต้น	17
3.2.4 ผลกระทบของการมีทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น	19
3.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/zeolite	21
3.3.1 X-Ray Diffractometer	21
3.3.2 Transmission Electron Microscope	22
3.3.3 BET Surface Area Analyzer	23
3.3.4 H ₂ Pulse Chemisorption	23
3.4 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/zeolite	24
3.4.1 อิทธิพลของทองคำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite	24
3.4.2 อิทธิพลของลำดับในการใส่โลหะ	27
3.4.3 อิทธิพลของอัตราส่วนการใส่โลหะ	29
3.4.4 ผลกระทบของปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น	31
3.4.5 ผลกระทบของปริมาณไอน้ำในสารตั้งต้น	33
3.4.6 ผลกระทบของการมีทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น	35
3.4.7 การทดสอบความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา	37

บทที่	หน้า
4 สรุปผลการทดลอง	38
5 หนังสืออ้างอิง	40
Output ที่ได้จากโครงการ	42
ภาคผนวก	43

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ตำแหน่งของพีคจาก FTIR spectrum ของโซลาเทรน	8
2	ตำแหน่งของพีคจาก FTIR spectrum ของอะลูมาเทรน	9
3	ขนาดผลึกโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้	22
4	พื้นที่ผิว องค์การกระจายตัวโลหะ ขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยและขนาดของผลึกโลหะซึ่งคำนวณโดย Scherrer Equation จากเทคนิค X-ray diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยา	25

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1	หลักการทํางานของเซลล์เชื้อเพลิง	2
2	FTIR spectrum ของโซลาเทรน	8
3	TGA thermogram ของโซลาเทรน	9
4	FTIR spectrum ของอะลูมาเทรน	10
5	TGA thermogram ของอะลูมาเทรน	10
6	XRD patterns ของซีโอไลต์ชนิดเอ ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล) และ PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด) และตัวเร่งปฏิกิริยา PV/Al_2O_3	11
7	ภาพถ่ายซีโอไลต์จาก SEM (ก) PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล) (ข) PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด)	11
8	ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% PV/Al_2O_3 (●), 1% PV/LTA4 (○) และ 1% PV/LTA6 (▼) ส่วนประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO , 1% O_2 และ He	12
9	ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% PV/Al_2O_3 (●), 1% PV/LTA4 (○) และ 1% PV/LTA6 (▼). ส่วนประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO , 1% O_2 และ He	13
10	ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจน 1% PV/Al_2O_3 (●), 1% PV/LTA4 (○) และ 1% PV/LTA6 (▼). ส่วนประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO , 1% O_2 และ He	14
11	ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% CO_2 (●), 10% CO_2 (○), และ 1% PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% CO_2 (▼), 10% CO_2 (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO , 1% O_2 , 0-10% CO_2 , 40% H_2 และ He	15
12	ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% CO_2 (●), 10% CO_2 (○), และ 1% PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% CO_2 (▼), 10% CO_2 (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO , 1% O_2 , 0-10% CO_2 , 40% H_2 และ He	16

สารบัญตาราง

รูปที่		หน้า
13	ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเลือกเกิดจำเพาะของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายใน ท้องตลาด); 0% CO ₂ (●), 10% CO ₂ (○), และ 1%Pt/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดย วิธีโซลเจล); 0% CO ₂ (▼), 10% CO ₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O ₂ , 0-10%CO ₂ , 40% H ₂ และ He	16
14	ผลของปริมาณไอน้ำในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H ₂ O (●), 10% H ₂ O (○), และ 1%Pt/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H ₂ O (▼), 10% H ₂ O (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O ₂ , 0-10% H ₂ O, 40% H ₂ และ He	18
15	ผลของปริมาณไอน้ำในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเลือกเกิดจำเพาะของ ก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายใน ท้องตลาด); 0% H ₂ O (●), 10% H ₂ O (○), และ 1%Pt/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดย วิธีโซลเจล); 0% H ₂ O (▼), 10% H ₂ O (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O ₂ , 0-10% H ₂ O, 40% H ₂ และ He	18
16	ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซ ออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H ₂ O (●), 10% H ₂ O (○), และ 1%Pt/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H ₂ O (▼), 10% H ₂ O (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O ₂ , 0-10% H ₂ O, 40% H ₂ และ He	19
17	ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการ เปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มี ขายในท้องตลาด); 0% H ₂ O+0% CO ₂ (●), 10% H ₂ O+10% CO ₂ (○), และ 1%Pt/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H ₂ O+0% CO ₂ (▼), 10% H ₂ O+10% CO ₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O ₂ , 0-10% H ₂ O, 0- 10% CO ₂ , 40% H ₂ และ He	20
18	ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการ เปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขาย ในท้องตลาด); 0% H ₂ O+0% CO ₂ (●), 10% H ₂ O+10% CO ₂ (○), และ 1%Pt/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H ₂ O+0% CO ₂ (▼), 10% H ₂ O+10% CO ₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O ₂ , 0- 10% H ₂ O, 0-10% CO ₂ , 40% H ₂ และ He	20

สารบัญตาราง

รูปที่		หน้า
19	ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H ₂ O+0% CO ₂ (●), 10% H ₂ O+10% CO ₂ (○), และ 1%PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H ₂ O+0% CO ₂ (▼), 10% H ₂ O+10% CO ₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O ₂ , 0-10% H ₂ O, 0-10% CO ₂ , 40% H ₂ และ He	21
20	XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/A zeolite ที่ลำดับการใส่โลหะต่างๆ กัน ((★) Au; (●) Pt)	22
21	ภาพถ่ายจาก TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:2)AuPt/A zeolite (ก) โลหะทอง (ข) โลหะแพลทินัม	23
22	ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite (●) และ AuPt/A zeolite (○) : (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O ₂ conversion	26
23	ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Au/A zeolite (●) AuPt/A zeolite (○) และ Au-Pt/A zeolite (▼): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O ₂ conversion	28
24	ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/A zeolite ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กันได้แก่ 1:1 (▼), 1:1.5 (●) และ 1:2 (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O ₂ conversion	30
25	ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPt/A zeolite ; 0% CO ₂ (●), 10% CO ₂ (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O ₂ conversion	32
26	ผลของปริมาณไอน้ำในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPt/A zeolite ; 0% H ₂ O (●), 10% H ₂ O (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O ₂ conversion	34
27	ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPt/A zeolite; 0%CO ₂ +0%H ₂ O (●) and 10%CO ₂ +10%H ₂ O (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O ₂ conversion	36
28	ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPt/A zeolite ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ : (●) CO conversion, (○) CO selectivity และ (▼) O ₂ conversion	37

บทที่ 1

บทนำ

ในอดีตที่ผ่านมาหลายประเทศในโลกได้มีการขยายตัวทางด้านอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว มีการใช้พลังงานที่ได้จากทรัพยากรธรรมชาติอย่างกว้างขวาง ซึ่งทรัพยากรธรรมชาติเหล่านั้นเมื่อเผาเป็นพลังงานแล้วยังก่อให้เกิดมลพิษในอากาศจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงได้คิดค้นหาแหล่งพลังงานอื่น ๆ ที่มีประสิทธิภาพสูง ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะมาทดแทน ซึ่งสารมลพิษในอากาศส่วนใหญ่มาจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับคำตอบของแหล่งพลังงานดังกล่าว

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่จะแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยใช้ก๊าซออกซิเจน และไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งจะเปลี่ยนโมเลกุลของไฮโดรเจนกับออกซิเจนให้เป็นไฟฟ้ากับความร้อน มีหน้าที่คล้ายคลึงกับแบตเตอรี่มาก เมื่อเราใช้แบตเตอรี่จนหมดแล้ว เราสามารถใช้ไฟฟ้ากระแสตรง ชาร์จหรืออัดไฟฟ้ากลับเข้าไปในขั้วของแบตเตอรี่ได้ เช่นเดียวกันกับในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งภายในใช้ก๊าซออกซิเจนกับไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง เมื่อใช้ก๊าซหมด เราก็สามารถเติมก๊าซโดยอัดก๊าซกลับเข้าไปใหม่ การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่รวมเอาปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งแปลงให้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน และ ปฏิกิริยารีดักชันซึ่งรวมออกซิเจนและโปรตอนเป็นน้ำ ก่อให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนที่เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้า (รูปที่ 1) ดังนั้น เซลล์เชื้อเพลิงจึงให้กระแสไฟฟ้าโดยตรง และให้น้ำเป็นผลผลิตของระบบ ดังนั้นจึงไม่มีการปลดปล่อยสารที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

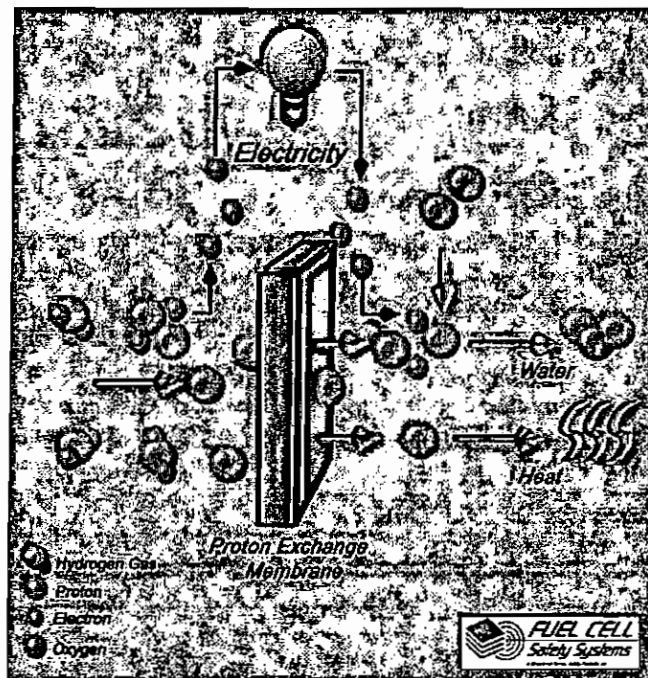
ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอีกประเด็นหนึ่งที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจในการพัฒนามาใช้งานจริง เมื่อเปรียบเทียบเซลล์เชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์สันดาปภายในที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในรถยนต์ในปัจจุบัน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแปลงวัตถุดิบให้เป็นพลังงานขับเคลื่อนเครื่องยนต์สูงถึง 60 % ในขณะที่เครื่องยนต์สันดาปภายในมีประสิทธิภาพเพียง 25 % อย่างไรก็ตามการจะนำเซลล์เชื้อเพลิงมาเป็นแหล่งพลังงานได้นั้น ยังต้องมีการแก้ไขและพัฒนาอีกหลายจุด โดยเฉพาะความปลอดภัยของระบบการทำงาน กำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และระบบการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีประสิทธิภาพ

เซลล์เชื้อเพลิงประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน

เซลล์เชื้อเพลิงประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน (PEMFC) มีข้อดีเหนือกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นหลายประการ ได้แก่ อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงอยู่ในอุณหภูมิต่ำในระดับ 80-120°C ทำให้เวลาที่ใช้ในการอุ่นระบบน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังให้ Power density สูงที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ จึงเหมาะที่จะนำไปใช้ในยานพาหนะ [1]

PEMFC ประกอบด้วยส่วนหลักๆ 3 ส่วน ได้แก่ อิเล็กโตรด 1 คู่ (แคโทด และ แอโนด) พอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติแล้วเชื้อเพลิงที่ใช้ใน PEMFC ซึ่งได้แก่ ก๊าซออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจนจะต้องถูกทำให้ชื้นก่อนที่จะผ่านเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงจะให้ Power density สูง และให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็น

พลังงานไฟฟ้าค่อนข้างดี จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปผลิตเป็นแหล่งพลังงานขนาดเล็กที่ให้พลังงานสูง ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงเป็นที่สนใจในอุตสาหกรรมการขนส่งทั้ง ทางบก ทางน้ำ และทางอากาศ นอกจากนี้ยังเป็นการแก้ปัญหาน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังจะหมดไป อีกทางหนึ่งด้วย

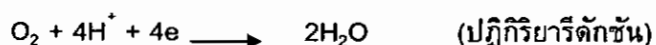


รูปที่ 1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เชื้อเพลิงซึ่งถูกนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน และออกซิเจน โดยก๊าซไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแอโนด ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดขึ้นโดยมีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นโปรตอนอิเล็กตรอน และความร้อนจะถูกผลิตออกมาตามสมการ:



โปรตอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโตรไลต์เมมเบรน ซึ่งมีประสิทธิภาพในการนำโปรตอนสูง (High proton conductivity) แต่ไม่สามารถนำอิเล็กตรอนได้ (Electron barrier) ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกเพื่อใช้เป็นกระแสไฟฟ้า จากนั้นทั้งโปรตอนและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดเพื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้ามายังขั้วดังกล่าว ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นจากการที่มีแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ตามสมการ:



PEMFC มีจุดเด่นที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้หลายประการ แต่เมื่อพิจารณาในแต่ละส่วนของเซลล์แล้ว จะพบว่า มีข้อจำกัดหลายประการที่จำเป็นต้องมีการวิจัยและพัฒนาเพื่อใช้งานได้อย่าง

มีประสิทธิภาพ โครงการวิจัยนี้ จะเน้นถึงประเด็นการทำก๊าซไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ก่อนที่จะเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง

ในกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงเหลว เช่น เอทานอล เมทานอล หรือก๊าซธรรมชาตินั้นจะผ่านกระบวนการ Steam Reforming และ Water gas shift reaction ก๊าซที่ได้เรียกว่า Reformed gas ซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซไฮโดรเจนประมาณ 40-70 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.5 ถึง 1 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 5-25 เปอร์เซ็นต์ และมีไอน้ำในปริมาณเล็กน้อย

ปริมาณเพียงเล็กน้อยของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ใน Reformed gas สามารถลดประสิทธิภาพของขั้วแอโนดที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดซึ่งอยู่ภายในเซลล์เชื้อเพลิงและส่งผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงได้ [2, 3] ในบรรดาเทคโนโลยีที่ใช้ในการลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ใน Reformed gas นั้นมีหลายวิธี ปฏิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยออกซิเจนเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุด ซึ่งปฏิริยาดังกล่าวเรียกว่าปฏิริยา Selective CO oxidation หรือ Preferential CO oxidation [4] ได้มีผู้ศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาหลายชนิดในปฏิริยานี้ นับตั้งแต่ในปี พ.ศ. 2536 Oh และ Sinkevitch [5] พบว่าตัวเร่งปฏิริยา $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีความว่องไวสำหรับปฏิริยา Selective CO oxidation ในบรรยากาศของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส ในปี พ.ศ. 2538 Wu-Hsen Cheng [6] พบว่าตัวเร่งปฏิริยา $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Ba}/\text{Si}$ มีความว่องไวสำหรับปฏิริยานี้ที่อุณหภูมิประมาณ 140-160 องศาเซลเซียส และในปีเดียวกัน Watanabe และคณะ [7] ได้เสนอผลงานวิจัยว่าตัวเร่งปฏิริยา Pt/A-type zeolite มีค่า selectivity ที่สูงมากต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูง และในปี พ.ศ. 2539 [8] ได้พบว่าตัวเร่งปฏิริยา Pt/mordenite ให้ค่า selectivity สูงที่สุดรวมทั้งมีค่า CO conversion สูงมากในบรรดาตัวเร่งปฏิริยา Pt/zeolite หลายตัวที่ทำการทดสอบ ในปีนี้เองที่ Haruta และคณะ [9] ศึกษาและพบว่าตัวเร่งปฏิริยา Au/MnO_x มีความว่องไวต่อปฏิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 127 องศาเซลเซียส นอกจากนั้น M.J. Kahlich และผู้ร่วมงาน [10] ได้แสดงผลการศึกษาทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิริยา $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อปฏิริยานี้ พบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส อันดับของปฏิริยาเป็น -0.4 และ 0.8 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิริยาเท่ากับ 71 กิโลจูลต่อโมล และในปี พ.ศ. 2542 [11] เขายังได้เสนอผลงานการศึกษาทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิริยา $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ โดยพบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส อันดับของปฏิริยาเป็น 0.55 และ 0.27 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ และออกซิเจน ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิริยาเท่ากับ 31 กิโลจูลต่อโมล ต่อมา Y. Teng และคณะ [12] พบว่าตัวเร่งปฏิริยา metal oxide ที่ทำการศึกษานั้น ตัวเร่งปฏิริยา CoO มีความว่องไวสูงที่สุด ในช่วงอุณหภูมิทำปฏิริยาที่ค่อนข้างกว้าง นอกจากนี้มีการศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิริยา โดย Bethke และ Kung [13] ได้พบว่าการเติม Mg citrate มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิริยา $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยทำให้ได้ขนาดของ Au อยู่ในช่วง 5-10 nm.

ในงานวิจัยที่ผ่านมา Apanee และคณะ [14] จึงได้ศึกษาผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิริยา Au/CeO_2 ต่อความว่องไวของปฏิริยาและพบว่าการเตรียมแบบ Co-precipitation ทำให้ได้ขนาดของ Au อยู่ในช่วง 5-10 nm และมีความว่องไวต่อปฏิริยาสูงสุด ดังนั้นงานวิจัยนี้มุ่งที่จะเน้นพัฒนาตัวเร่งปฏิริยาชนิดใหม่ซึ่งให้ผล CO conversion ที่สูงและในขณะเดียวกันให้ค่า selectivity ต่อก๊าซ

คาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงด้วย ในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของ fuel cell มีการศึกษาโลหะที่น่าสนใจ 2 ชนิด คือ แพลทินัม และทอง โดยจะเปรียบเทียบผลของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทั้ง 2 ชนิดบนตัวพวยชนิดเดียวกัน คือ ตัวพวยซีโอไลต์ (Zeolite) ซึ่งเป็นตัวที่มีบทบาทสำคัญในปฏิกิริยาต่างๆ ในการกำจัดก๊าซต่างๆที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ก่อนที่จะปล่อยออกมาสู่บรรยากาศ และจะได้มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา PV Zeolite และ Au/Zeolite เพื่อให้เข้าใจถึงบทบาทของซีโอไลต์ในปฏิกิริยาการคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ประยุกต์นำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมาศึกษาในปฏิกิริยา Selective CO oxidation ในบรรยากาศของไฮโดรเจน โดยอุณหภูมิที่ทำการศึกษายู่ระหว่าง 80 ถึง 300 องศาเซลเซียส

ดังนั้นในการวิจัยเพื่อแก้ปัญหาในส่วนนี้ จึงได้เสนอเรื่องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำก๊าซไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ โดยจะศึกษาการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Reforming ด้วย Selective CO oxidation catalyst ก่อนที่จะให้ก๊าซ Reformed gas ซึ่งมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมีความเข้มข้นน้อยกว่า 10 ppm หรือ CO-free เข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าต่อไป โดยจะได้ปรับปรุงวิธีการเตรียมที่เหมาะสมและวิธีการทดสอบเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา PV/Zeolite, Au/Zeolite และ PtAu/zeolite ทั้งนี้จะนำตัวพวยซีโอไลต์ที่เตรียมขึ้นมาเองโดยวิธีโซล-เจล และจะได้ทดสอบคุณสมบัติของซีโอไลต์ที่เตรียมได้เทียบกับซีโอไลต์ทางการค้า โดยจะพิจารณาผลการทดลองที่ได้ทั้งในรูปของ CO conversion และ selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม เพื่อให้สามารถประยุกต์ใช้งานได้กับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในรถยนต์

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์

2.1.1 สารเคมี

Hydrogen hexachloroplatinate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Alfa AESAR Co., Ltd.

Hydrogen tetrachloroaurate (III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Au 49.5% ของบริษัท Alfa AESAR

Mordenite zeolite ของบริษัท Tosoh Co., Ltd.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ supplied by Sigma Chemical Co., Ltd.

SiO_2 (Fume Silica) supplied by Sigma Chemical Co., Ltd.

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (Triethanolamine, TEA) supplied by Fluka Chemical AG.

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_3$ (Trisopropanolamine, TIS) supplied by Carlo Erba Reagenti Co., Ltd.

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Ethylene Glycol, EG) supplied by J.T. Baker Inc.

NaOH supplied by EKA Chemical Co., Ltd.

NaCl supplied by AJAX Chemical Co., Ltd.

CH_3CN (Acetonitrile) supplied by Lab Scan CO., Ltd

Sodium nitrate (NaNO_3)

Sodium hydroxide (NaOH)

Silver nitrate (AgNO_3)

2.1.2 ก๊าซ

ก๊าซที่ใช้ในการทดลองของบริษัทอุตสาหกรรมแก๊สไทย) มหาชน จำกัด (Thai Industrial Gas Public Co., Ltd.) ได้แก่

ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูง 99.999 %

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 10 % ในก๊าซฮีเลียม

ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์สูง 99.999 %

ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ 5 % ในก๊าซฮีเลียม

และก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ 20 % ใน ก๊าซฮีเลียมของบริษัท แพรกแอร์ จำกัด

2.1.2.1 ระบบผสมก๊าซ

ก๊าซที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจน ไอน้ำ ไฮโดรเจน และฮีเลียม ผสมให้ได้อัตราส่วนและอัตราการไหลที่ต้องการ ก่อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหลรวม 50 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ

2.1.2.2 เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์แก้วควอทซ์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร ถูกนำมาวางในเตาปฏิกรณ์ไฟฟ้าแนวตั้ง ในการทดลองจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 กรัม บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แก้วควอทซ์ดังกล่าว มีเทอร์โมคอปเปิลชนิด K บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อวัดอุณหภูมิของปฏิกิริยา

2.1.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์

ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟ โดยคอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์เป็นชนิดแพคคอลัมน์ที่มี carbosphere ขนาด 80/100 mesh บรรจุอยู่

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 การสังเคราะห์สารริเริ่ม (Precursors Synthesis)

เนื่องจากซีโอไลต์เป็นสารประกอบระหว่างซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) ดังนั้นก่อนที่จะทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะต้องทำการสังเคราะห์ Precursors คือ ซิลาเทรน (Silatrane) และอะลูมาเทรน (Alumatrane) โดยการสังเคราะห์ซิลาเทรนสามารถสังเคราะห์ผ่านสารผสมระหว่างฟุ้งซิลิกา (Silica Fumed) ไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine) และเอทาลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) ส่วนอะลูมาเทรนจะสังเคราะห์ผ่านสารผสมระหว่าง อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Aluminium Hydroxide) ไตรไอโซโพรพานอลามีน (Triisopropanolamine) และเอทาลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) ซึ่งแต่ละ precursor จะผ่านการกลั่นที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 10 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะสุญญากาศ 10 ชั่วโมง แล้วทำการล้างตะกอนด้วยอะซิโตนไนไตรล์ (Acetonitrile) 3 ครั้ง จากนั้น precursor ที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องมือ FTIR และ TGA

2.2.2 การสังเคราะห์ตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด เอ

ซีโอไลต์ชนิดเอสามารถสังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซลเจล โดยมีซิลาเทรนและอะลูมาเทรนเป็นสารริเริ่ม ผสมกับสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ด้วยอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{Na}_2\text{O}:y\text{H}_2\text{O}$ โดย $x = 7$, $y = 410$ (Sathupanya และคณะ, 2003 [15]) การผสมกันระหว่างสารทั้งสามตัวสามารถทำได้โดยการใช้เครื่อง Magnetic Stirrer ตลอดระยะเวลา 12 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารละลายเจลที่ได้ไปเข้าเครื่องไมโครเวฟ เป็นเวลา 18 นาที และล้างตะกอนของซีโอไลต์ชนิดเอที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งเป็นกลางก่อนที่จะนำไปอบที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และ SEM และนำซีโอไลต์ชนิดเอที่เตรียมได้ไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PV/zeolite ด้วยวิธี Impregnation ต่อไป

2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยใช้วิธีการฝังตัวแบบเปียก (Incipient Wetness Impragnation Method) โดยเตรียมสารละลายไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลทินัท ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) และ/หรือ ไฮโดรเจนเตตระคลอโรอริก ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ในความเข้มข้นที่เหมาะสมเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์ โลหะแพลทินัมและ/หรือทองคำบนตัวรองรับซีโอไลต์เอ หลังจากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายลงไปในตัวรองรับ คนให้ทั่ว แล้วนำไปอบไล่น้ำที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

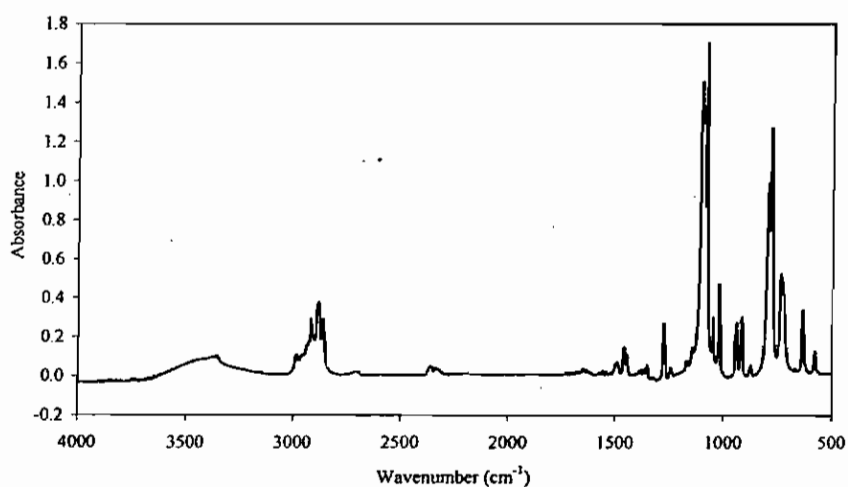
บทที่ 3

ผลการทดลอง

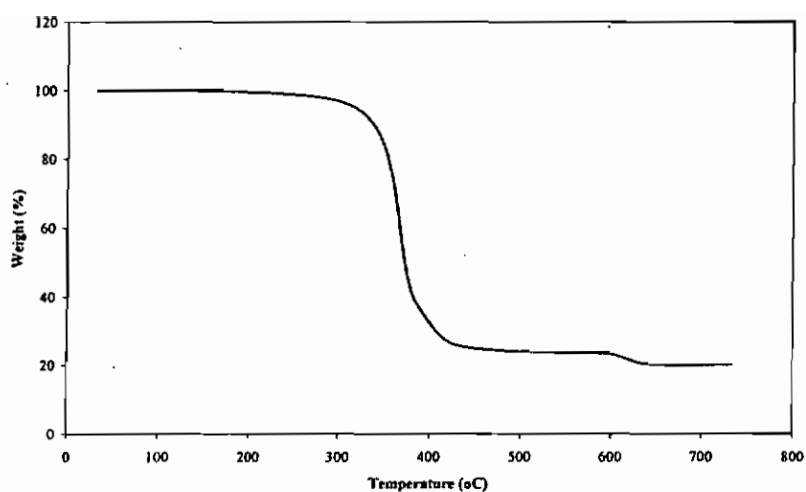
ผลการตรวจสอบของไซลาเทรนแสดงดังตารางที่ 1 และรูปที่ 2 และรูปที่ 3

ตารางที่ 1 ตำแหน่งของพีคจาก FTIR spectrum ของไซลาเทรน

Peak positions (cm^{-1})	Assignments
3100-3700	$\nu(\text{O-H})$
2800-3000	$\nu(\text{C-H})$
1445, 1459, 1500	$\delta(\text{C-H})$
1351	$\nu(\text{C-N})$
1276, 1022	$\nu(\text{C-O})$
1080-1180, 1049	$\nu(\text{Si-O})$
1096	$\nu(\text{Si-O-C})$
700-940	$\delta(\text{Si-O-C})$
580	$\text{Si} \leftarrow \text{N}$



รูปที่ 2 FTIR spectrum ของไซลาเทรน

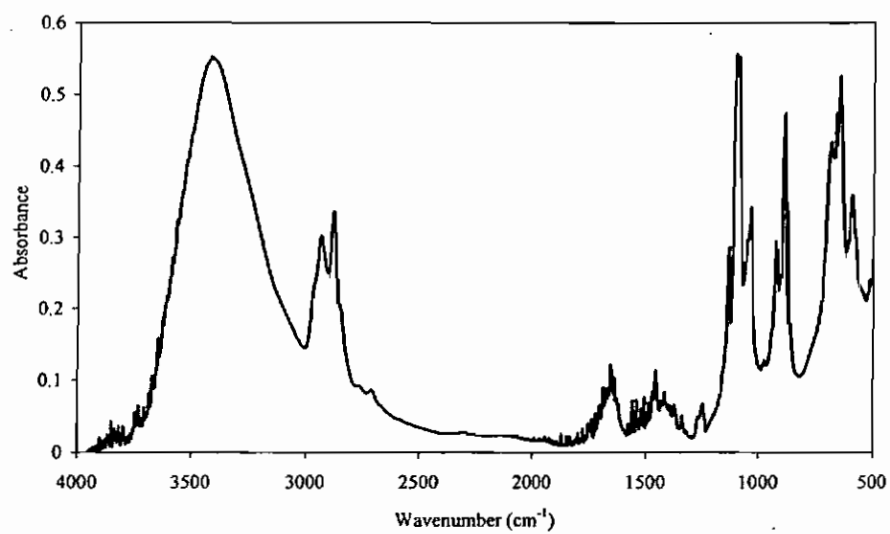


รูปที่ 3 TGA thermogram ของไซลาเทรน

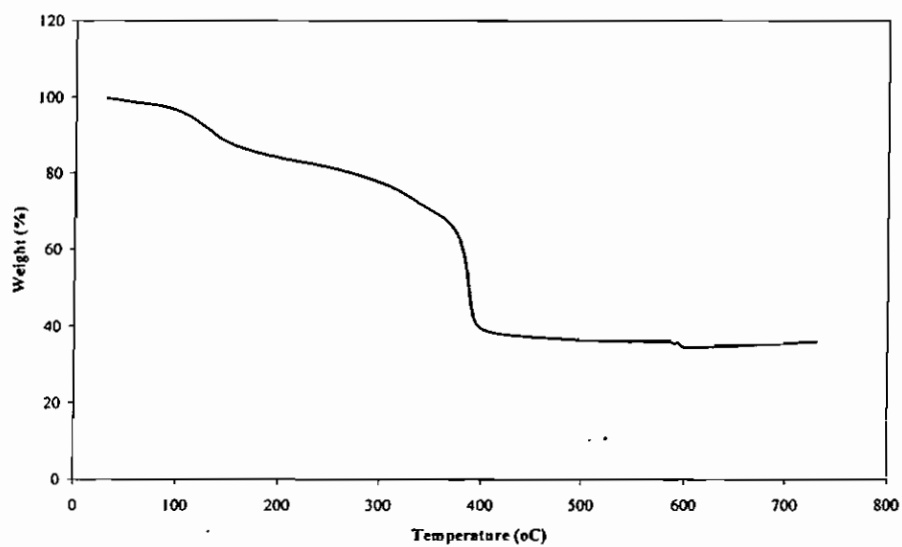
ในกรณีของอะลูมาเทรน ให้ผลการตรวจสอบที่เป็นไปในแนวทางเดียวกัน ดังนั้นถือได้ว่าอะลูมาเทรนที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถนำไปใช้เป็นสารริเริ่มในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ต่อไปได้เช่นกัน โดยผลการตรวจสอบของอะลูมาเทรนแสดงดังตารางที่ 2 และรูปที่ 4 และรูปที่ 5 (อ้างอิงจาก Phiriyawirut และคณะ, 2003 [16] and Sathupanya และคณะ, 2003 [15])

ตารางที่ 2 ตำแหน่งของพีคจาก FTIR spectrum ของอะลูมาเทรน

Peak positions (cm^{-1})	Assignments
3100-3700	$\nu(\text{O-H})$
2800-3000	$\nu(\text{C-H})$
1653	O-H overtone
1457	$\delta(\text{C-H})$
1133	$\nu(\text{C-O})$
1030-1100	$\nu(\text{Al-O-C})$
900-1000	$\nu(\text{C-N})$
890	$\delta(\text{Al-O-C})$
500-800	$\nu(\text{Al-O})$



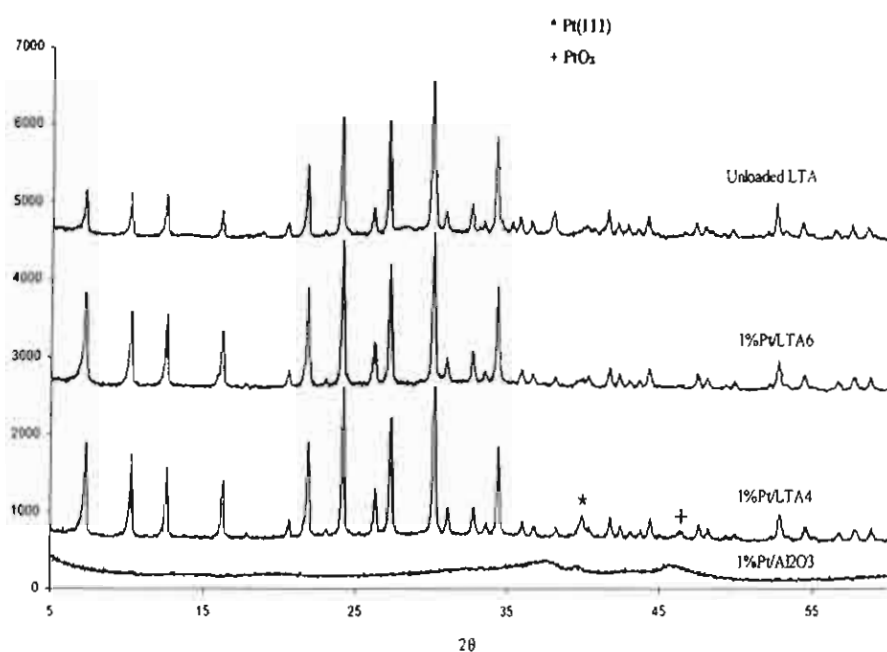
รูปที่ 4 FTIR spectrum ของอะลูมาเทรน



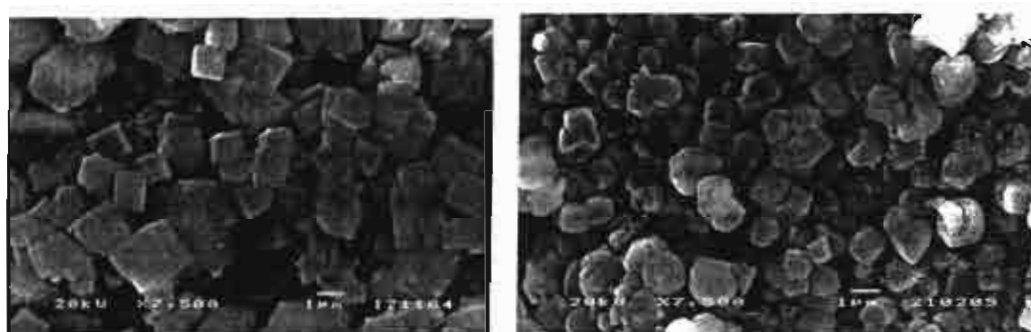
รูปที่ 5 TGA thermogram ของอะลูมาเทรน

3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดเอ และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/zeolite

รูปที่ 6 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์ชนิดเอที่เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 (ซีโอไลต์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล) และ PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด) จะเห็นว่า XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีความใกล้เคียงกันกับ XRD pattern ของซีโอไลต์ที่เตรียมได้ และเปรียบเทียบกับ XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา Selective CO Oxidation



รูปที่ 6 XRD patterns ของซีโอไลต์ชนิดเอ ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 (ซีโอไลต์ที่เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล) และ PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด) และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



(ก)

(ข)

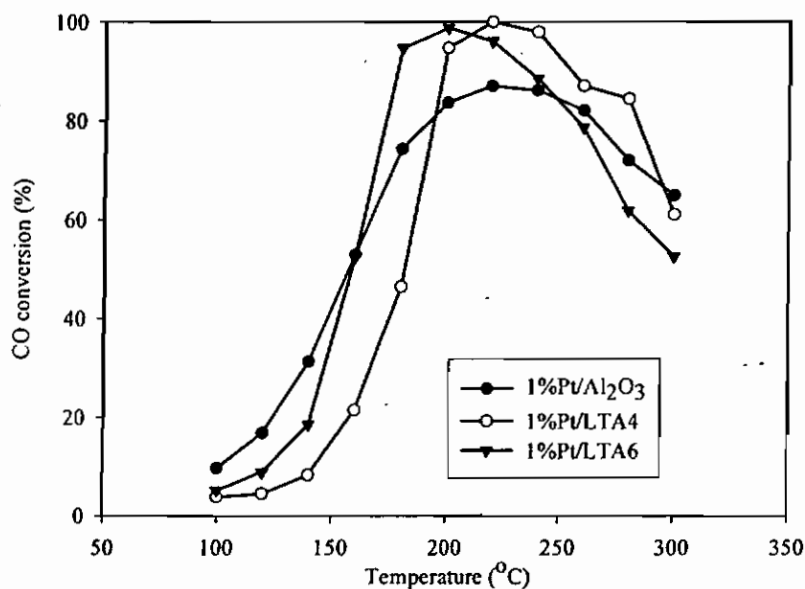
รูปที่ 7 ภาพถ่ายซีโอไลต์จาก SEM (ก) PV/LTA4 (ซีโอไลต์ที่เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล) (ข) PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด)

รูปที่ 7 แสดงภาพถ่ายซีไอโลทจากเครื่องมือ SEM ของ PV/LTA4 และ PV/LTA6 (ซีไอโลทที่มีขายในท้องตลาด) ซึ่งจากรูปแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 มีขนาดของผลึกเล็กและรูพรองโค้งมนกว่าซีไอโลทที่เตรียมได้ด้วยวิธีโซลเจล

3.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา PV/zeolite

3.2.1 อิทธิพลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

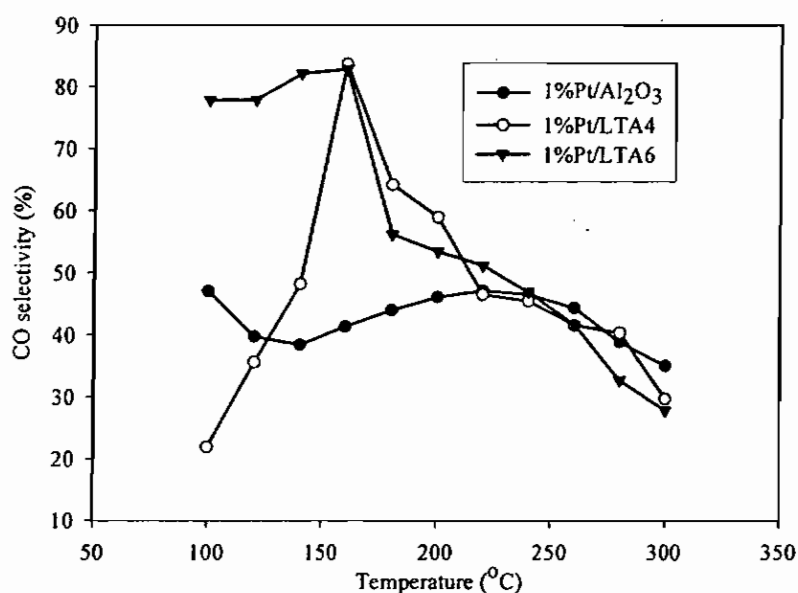
ในส่วนของการศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงถึงผลของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับต่างชนิดกัน ซึ่งได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 1 บนตัวรองรับซีไอโลทที่เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล (LTA4), ซีไอโลทที่มีขายในท้องตลาด (LTA6) และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้กันมากสำหรับปฏิกิริยานี้ รูปที่ 1-3 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, การค่าเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามลำดับได้ดังนี้ $\text{PV/LTA4} > \text{PV/LTA6} > \text{PV/Al}_2\text{O}_3$ (รูปที่ 8)



รูปที่ 8 ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1%PV/Al₂O₃ (●), 1%PV/LTA4 (○) และ 1%PV/LTA6 (▼) ส่วนประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O₂ และ He

ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 ทำให้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเพิ่มขึ้นไป 20 องศาเซลเซียสเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้สมบูรณ์โดยตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 ที่ 220 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 ทำให้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ 200 องศาเซลเซียส ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยา PV/Al₂O₃ ไม่สามารถเปลี่ยนก๊าซ

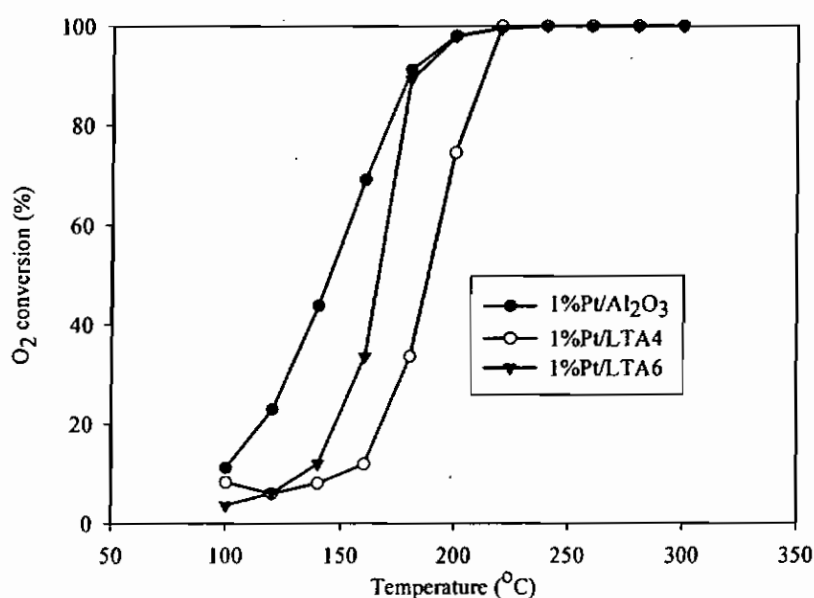
คาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้สมบูรณ์ร้อยละ 100 ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเพียงร้อยละ 88 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของ PV/LTA4 สามารถแยกได้เป็นสองส่วน ได้แก่ ส่วนที่หนึ่งคือ การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจากร้อยละ 5 ไปเป็นร้อยละ 100 ในช่วงอุณหภูมิ 100-220 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เท่ากับ PV/LTA4 แต่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผู้แต่งหลายท่าน ได้แก่ Kahlich และคณะ, (1997) [10] , Manasilp กับ Gulari (2002) [17] และ Son และคณะ, (2002) [18]



รูปที่ 9 ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 1%PVAl₂O₃ (●), 1%PV/LTA4 (○) และ 1%PV/LTA6 (▼). ส่วนประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O₂ และ He

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด แสดงลักษณะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แตกต่างกันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 220 องศาเซลเซียส ความแตกต่างกันนั้นแสดงให้เห็นในรูปที่ 9 โดยการเลือกเกิดจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA และ PVAl₂O₃ แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยค่าความจำเพาะการเลือกเกิดปฏิกิริยาของ PV/LTA จะลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 220 องศาเซลเซียส ในขณะที่ของ PVAl₂O₃ ก่อนข้างจะคงที่ที่ประมาณร้อยละ 35-48 ในทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง นอกจากนี้ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ PV/LTA 4 และ PV/LTA 6 แตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง โดยที่ PV/LTA 6 ให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะประมาณร้อยละ 20 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็นร้อยละ 80 ที่ 160 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิมากกว่า 160 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ PV/LTA 4 ลดลงอย่างรวดเร็วเป็นร้อยละ 30 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความแตกต่างกันของค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าความเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA 4 และ PV/LTA 6 อาจเป็นผลมาจากความแตกต่างกันของการกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวของโลหะใน

PV/LTA 4 เท่ากับร้อยละ 18 และใน PV/LTA 6 เท่ากับร้อยละ 21 ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA 6 ให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงประมาณร้อยละ 80 ในช่วงอุณหภูมิต่ำ และลดลงอย่างรวดเร็วเป็นร้อยละ 55 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิมากกว่า 220 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ PV/LTA6 และ PV/Al_2O_3 ไม่แตกต่างกันมากนัก โครงสร้างของ LTA นั้นเป็น Pore มีขนาดประมาณ 0.4 นาโนเมตร ซึ่งสามารถบรรจุโมเลกุลของก๊าซต่างๆได้ เช่น ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน ฯลฯ แต่ความแตกต่างกันของค่าการเลือกเกิดจำเพาะอาจเป็นผลมาจาก sieving capability ของตัวรองรับซีโอไลต์ เนื่องจากโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนสามารถเข้าไปในรูของซีโอไลต์ได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน เพราะฉะนั้นโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนจะสะสมอยู่ในรูของซีโอไลต์ และมีผลทำให้โอกาสของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนที่จะทำปฏิกิริยากันบนพื้นผิวของตัวเร่งโลหะที่อยู่ข้างนอกรูของซีโอไลต์เพิ่มขึ้น



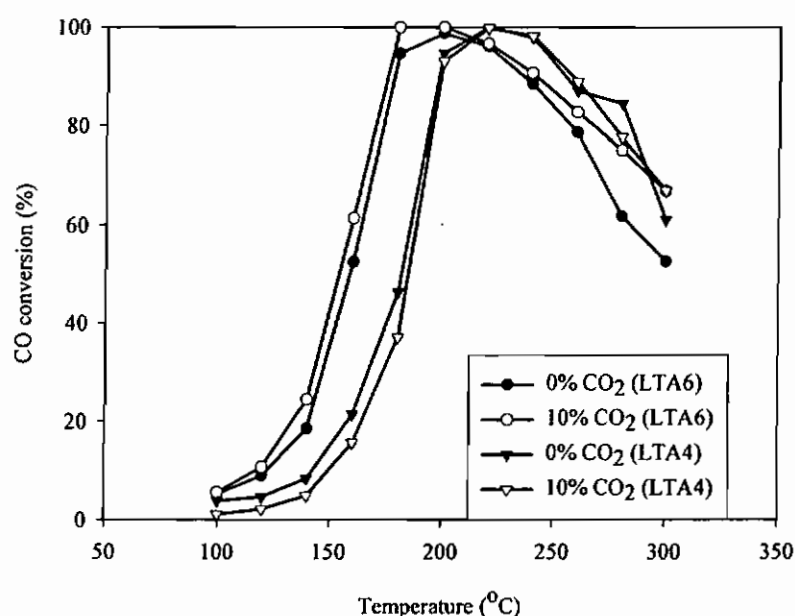
รูปที่ 10 ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจน 1%PV/Al₂O₃ (●), 1%PV/LTA4 (○) และ 1%PV/LTA6 (▼). ส่วนประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O₂ และ He

ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิในปฏิกิริยาดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 10 ปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $PV/LTA4 > PV/LTA6 > PV/Al_2O_3$

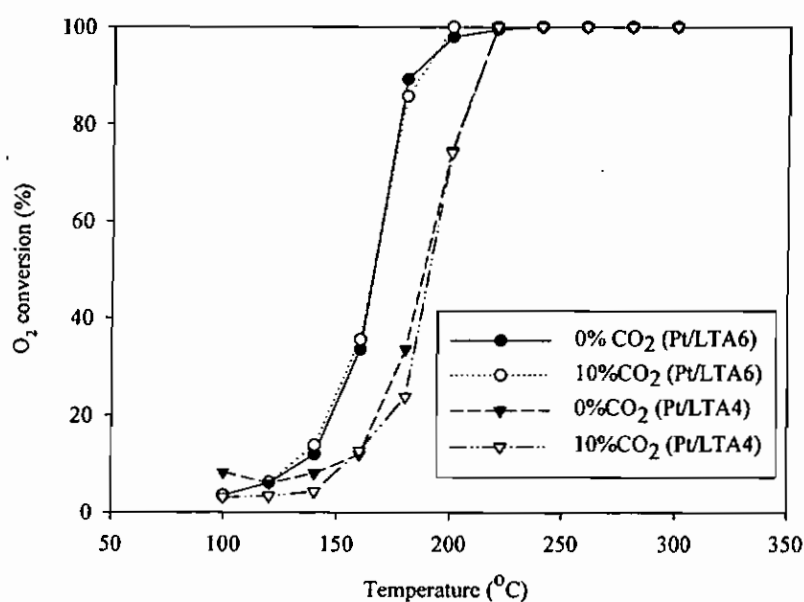
3.2.2 ผลกระทบของปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น

รูปที่ 11-13 แสดงให้เห็นถึงผลกระทบของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 ที่เพิ่มเข้าไปในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ การเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในก๊าซตั้งต้นมีผลทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 เพิ่มขึ้น และทำให้อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสูงสุดลดต่ำลง จาก 200 องศาเซลเซียสเป็น 180 องศาเซลเซียส สำหรับผลกระทบต่อปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยา

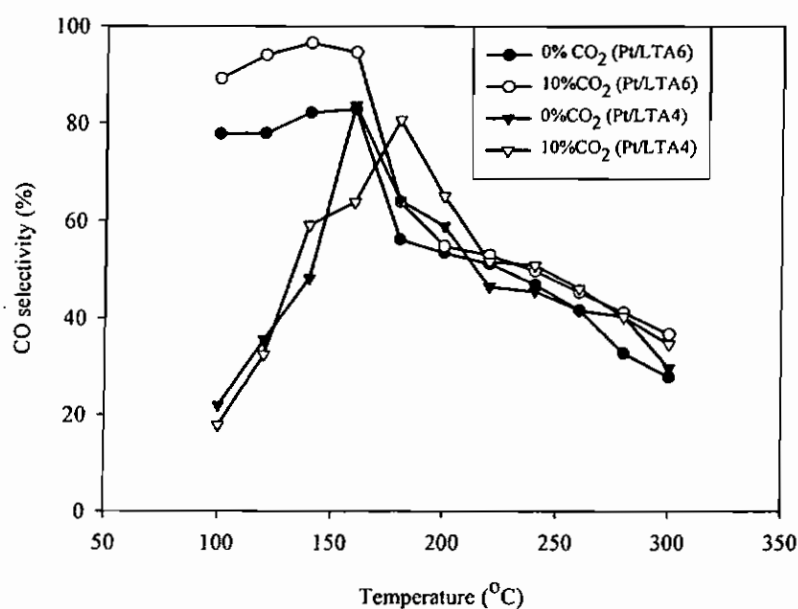
นั้นมีน้อยมาก ค่าความเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 เพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 160 องศาเซลเซียส ส่วนผลของการเพิ่มปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 นั้น ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนลดลงเล็กน้อย นอกจากนั้นการเพิ่มของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลให้อุณหภูมิที่เกิดค่าการเลือกจำเพาะสูงสุดนั้นเพิ่มขึ้นประมาณ 20 องศาเซลเซียส จาก 160 องศาเซลเซียสไปเป็น 180 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 11 ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% CO₂ (●), 10% CO₂ (○), และ 1%PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% CO₂ (▼), 10% CO₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O₂, 0-10%CO₂, 40% H₂ และ He



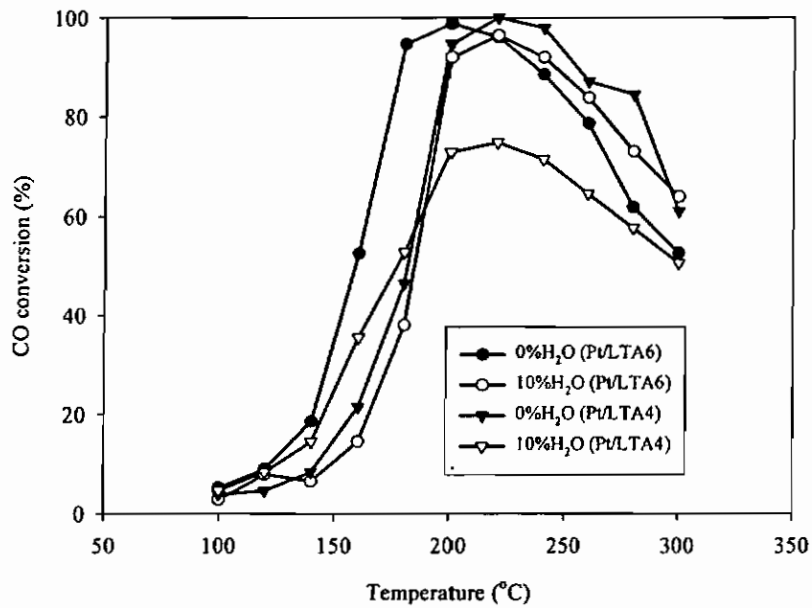
รูปที่ 12 ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% CO₂ (●), 10% CO₂ (○), และ 1%Pt/LTA4(ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% CO₂ (▼), 10% CO₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O₂, 0-10%CO₂, 40% H₂ และ He



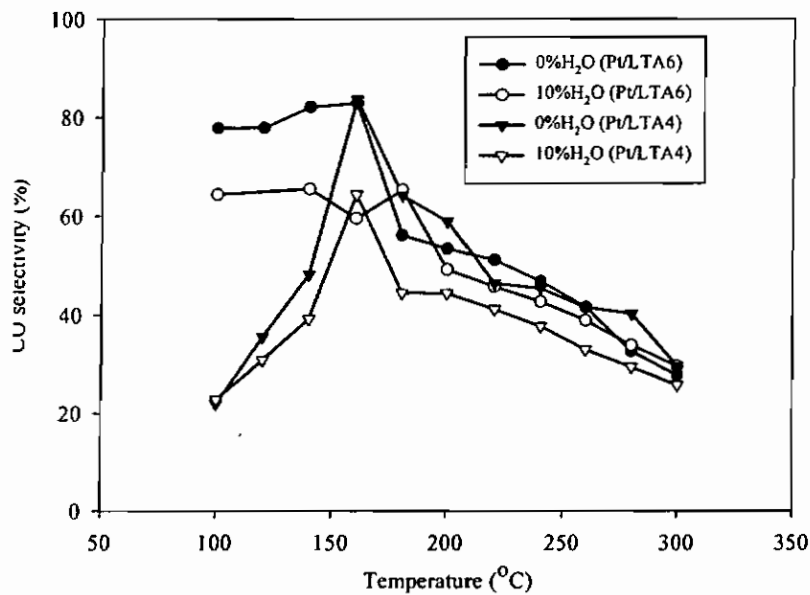
รูปที่ 13 ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเลือกเกิดจำเพาะของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pt/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด) ; 0% CO₂ (●), 10% CO₂ (○), และ 1%Pt/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% CO₂ (▼), 10% CO₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O₂, 0-10%CO₂, 40% H₂ และ He

3.2.3 ผลกระทบของปริมาณไอน้ำในสารตั้งต้น

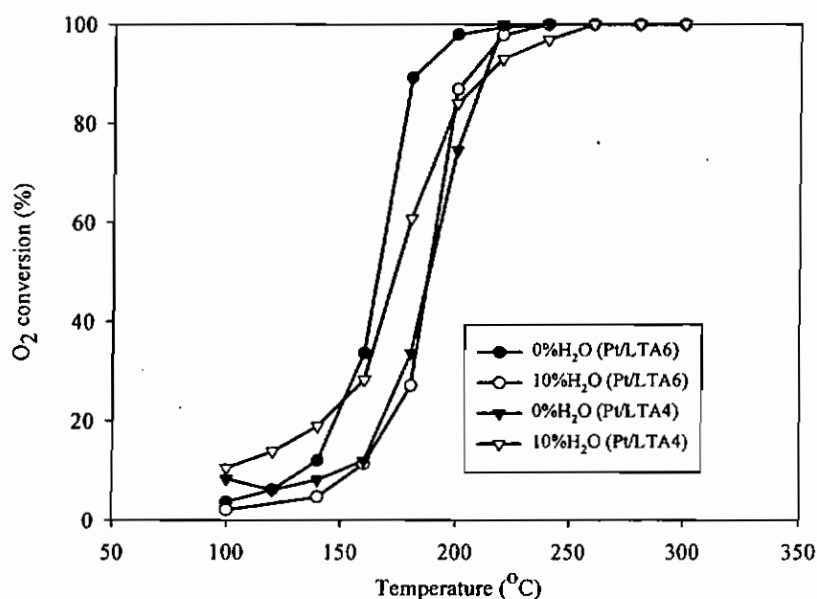
โดยทั่วไปแล้วไม่ใช่เฉพาะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้นที่ผลิตมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนั้นยังมีไอน้ำปริมาณหนึ่งถูกผลิตออกมาด้วย ดังนั้นการศึกษาผลกระทบของไอน้ำในก๊าซตั้งต้นมีนัยสำคัญอย่างยิ่งต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาปริมาณไอน้ำประมาณร้อยละ 10 ถูกเพิ่มเข้าไปในก๊าซตั้งต้น จากรูปที่ 14-16 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณไอน้ำลงไปในก๊าซตั้งต้นมีผลทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 ลดลงประมาณร้อยละ 3 จากร้อยละ 99 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสไปเป็นร้อยละ 96 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นอัตราการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนของ PV/LTA6 ลดต่ำลง (รูปที่ 16) ค่าการเลือกเกิดจำเพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของ PV/LTA6 ลดลงเช่นกันในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส ซึ่งลดลงอย่างมากจากร้อยละ 80 ไปเป็นร้อยละ 65 อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิมากกว่า 180 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดจำเพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของระบบที่มีไอน้ำกับระบบที่ปราศจากไอน้ำในก๊าซสารตั้งต้นค่อนข้างจะใกล้เคียงกัน และค่าการเลือกเกิดจำเพาะไม่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น สำหรับผลกระทบของไอน้ำต่อตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 นั้นคล้ายกับผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA6 ซึ่งทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างมากจากร้อยละ 100 ไปเป็นร้อยละ 75 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ส่วนค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 นั้นไม่เหมือนกับ PV/LTA6 ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยาจะรวดเร็วแล้วจะลดลงในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 200 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นค่าการเลือกเกิดจำเพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงในทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง ค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงสุดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา PV/LTA4 ลดลงจากร้อยละ 80 ไปเป็นร้อยละ 60 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับ Igarashi และคณะ [8]



รูปที่ 14 ผลของปริมาณไอน้ำในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H₂O (●), 10% H₂O (○), และ 1%PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H₂O (▼), 10% H₂O (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O₂, 0-10% H₂O, 40% H₂ และ He



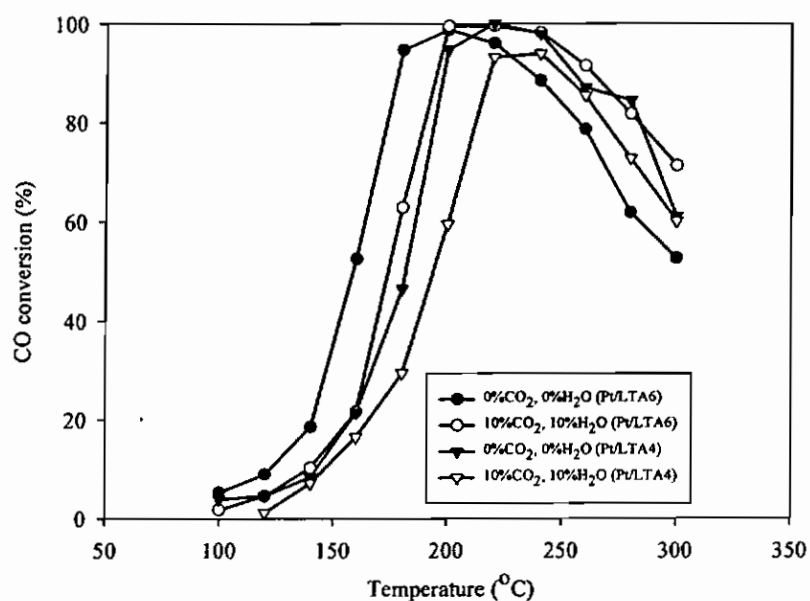
รูปที่ 15 ผลของปริมาณไอน้ำในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเลือกเกิดจำเพาะของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% PV/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H₂O (●), 10% H₂O (○), และ 1%PV/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H₂O (▼), 10% H₂O (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O₂, 0-10% H₂O, 40% H₂ และ He



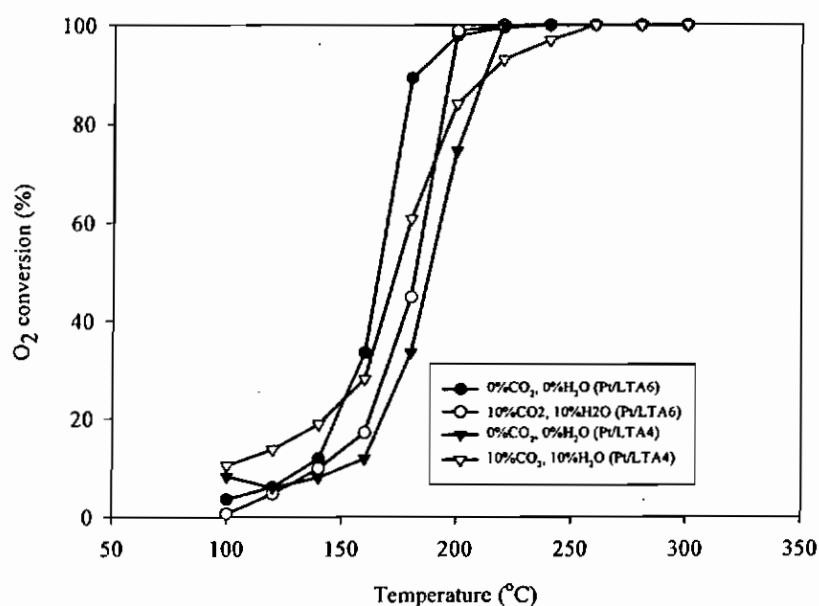
รูปที่ 16 ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pv/LTA6 (ซีโอไลท์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H₂O (●), 10% H₂O (○), และ 1% Pv/LTA4 (ซีโอไลท์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H₂O (▼), 10% H₂O (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1%CO, 1%O₂, 0-10% H₂O, 40% H₂ และ He

3.2.4 ผลกระทบของการมีทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น

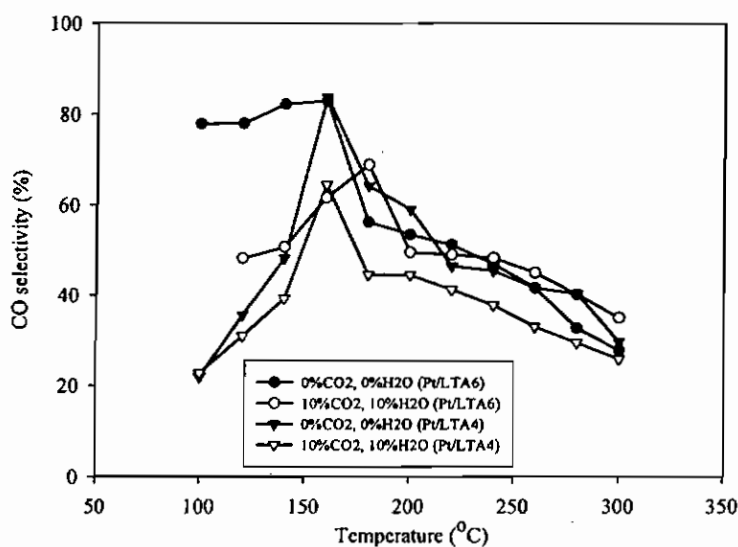
ผลกระทบของการเพิ่มไอน้ำร้อยละ 10 และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 ในก๊าซตั้งต้นต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 17-19 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pv/LTA6 แม้ว่า การเพิ่มปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นจะส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น แต่ถ้าเพิ่มก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์พร้อมกับไอน้ำกลับจะส่งผลให้ไปลดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 17 นั้นแสดงให้เห็นว่าไอน้ำส่งผลกระทบต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pv/LTA6 มากกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับ Manasilp และ Gulari (2002) [17] ส่วนผลกระทบต่อค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนนั้น แสดงในรูปที่ 18 ซึ่งให้เห็นว่าการเพิ่มของทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลให้อัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยาลดน้อยลง สำหรับผลกระทบต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pv/LTA6 นั้นลดลงอย่างมากในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิมากกว่า 180 องศาเซลเซียสนั้นจะเห็นได้ว่าค่าความเลือกเกิดจำเพาะไม่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น สำหรับความว่องไวของ Pv/LTA4 นั้นแสดงพฤติกรรมเหมือนกับ Pv/LTA6



รูปที่ 17 ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pv/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H₂O+0% CO₂ (●), 10% H₂O+10% CO₂ (○), และ 1%Pv/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H₂O+0% CO₂ (▼), 10% H₂O+10% CO₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O₂, 0-10% H₂O, 0-10% CO₂, 40% H₂ และ He



รูปที่ 18 ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pv/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H₂O+0% CO₂ (●), 10% H₂O+10% CO₂ (○), และ 1%Pv/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H₂O+0% CO₂ (▼), 10% H₂O+10% CO₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O₂, 0-10% H₂O, 0-10% CO₂, 40% H₂ และ He



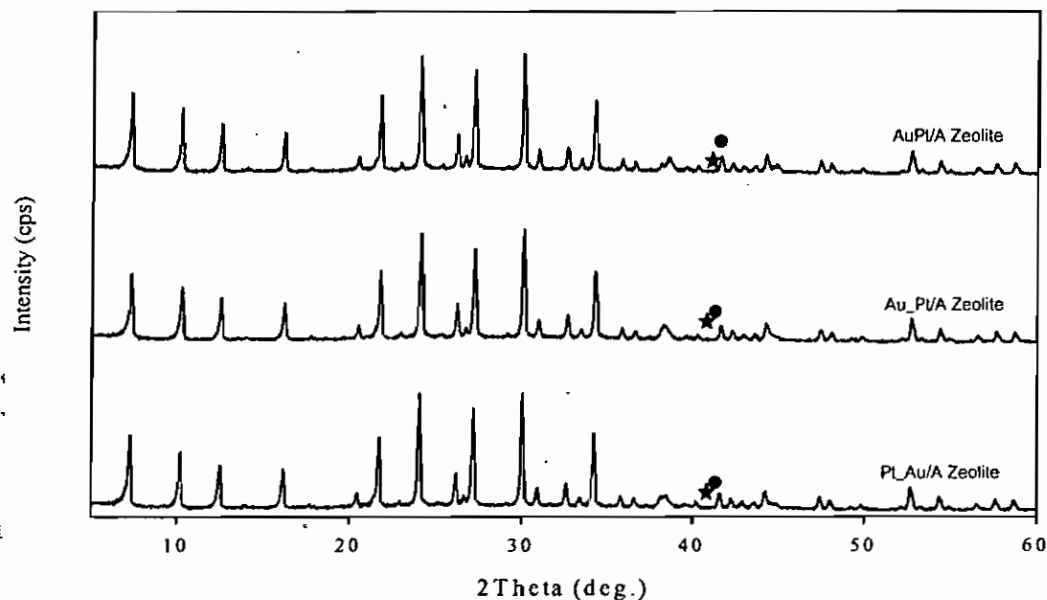
รูปที่ 19 ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% Pv/LTA6 (ซีโอไลต์ที่มีขายในท้องตลาด); 0% H₂O+0% CO₂ (●), 10% H₂O+10% CO₂ (○), และ 1%Pv/LTA4 (ซีโอไลต์เตรียมได้โดยวิธีโซลเจล); 0% H₂O+0% CO₂ (▼), 10% H₂O+10% CO₂ (▽). องค์ประกอบของก๊าซตั้งต้น 1% CO, 1% O₂, 0-10% H₂O, 0-10% CO₂, 40% H₂ และ He

3.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา AuPv/zeolite

3.3.1 X-Ray Diffractometer

รูปที่ 20 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์ชนิดเอที่มีขายในท้องตลาดและตัวเร่งปฏิกิริยา AuPv/A zeolite ที่เตรียมโดยวิธีการฝังตัวแบบเปียก (Incipient Wetness Impregnation method) ซึ่งลำดับในการใส่โลหะต่างกันแตกต่างกัน ถ้าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ทองลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ก่อนที่จะใส่แพลทินัมแสดงแทนโดย Pt-Au/A zeolite แต่ถ้าใส่แพลทินัมลงบนซีโอไลต์ก่อนที่จะใส่ทองแสดงแทนโดย Au-Pv/A zeolite สำหรับการเตรียมโดยวิธีการฝังตัวแบบร่วม (Co-impregnation) แสดงแทนโดย AuPv/A zeolite จากผลของ XRD ซึ่งให้เห็นการดำรงอยู่ของโลหะทองและแพลทินัมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และขนาดผลึกโลหะได้คำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ซึ่งรวบรวมไว้ในตารางที่ 3 จาก XRD patterns ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยามีความคล้ายคลึงกันเป็นอย่างมากแต่ความสูง (Intensity) ของ Peak นั้นแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย Peaks ที่เพิ่มขึ้นมาซึ่งสามารถเห็นได้ที่ตำแหน่ง 38.2 และ 39.8 องศาซึ่งตรงกับ Au(111) และ Pt(111) สำหรับ รังสี CuK α (1.5406 Å) ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า อนุภาคโลหะทองและแพลทินัมซึ่งไม่ผสมรวมกันเป็นโลหะผสม (alloy) แสดงว่าไม่เกิดโลหะผสมของทองและแพลทินัม ซึ่งถ้าเป็น peak ของ โลหะผสมนั้น peak จะเคลื่อนไปทางองศาที่ต่ำกว่า แม้ว่าตำแหน่งของแต่ละ peak จะเคลื่อนไป นั้นอาจเป็นผลมาจากอะตอมทองใน lattice ของโลหะทอง บางส่วนถูกแทนที่ด้วยแพลทินัมอะตอมหรืออาจจะกล่าวได้ว่าโลหะบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นอนุภาคที่ผสมกันอยู่ นอกจากนั้นขนาดโดยเฉลี่ยของผลึก

โลหะของทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีความแตกต่างกันมากนัก จากผลการทดลองที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่าลำดับในการใส่โลหะไม่แสดงผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการที่ขนาดผลึกโลหะของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากันเหนี่ยวนำให้การกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน มีผลทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวไม่แตกต่างกันมากนัก



รูปที่ 20 XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/A zeolite ที่ลำดับการใส่โลหะต่างๆ กัน ((★) Au; (●) Pt)

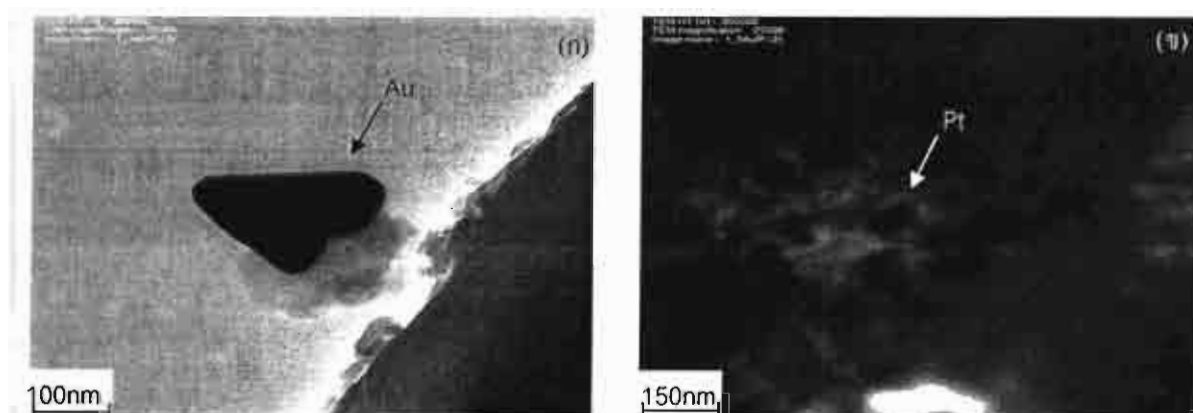
ตารางที่ 3 ขนาดผลึกโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดของผลึกโลหะทอง (nm)	ขนาดของผลึกโลหะแพลทินัม(nm)
(1:1.5)Pt-Au/4A zeolite	71.3	71.5
(1:1.5)Au-Pt/4A zeolite	71.2	71.3
(1:1.5)AuPt/4A zeolite	71.2	71.3

3.3.2 Transmission Electron Microscope

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/zeolite ไปศึกษาโดยใช้ Transmission Electron Microscope พบว่าขนาดผลึกทองและแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:2)AuPt/A zeolite สามารถมองเห็นได้อย่างเด่นชัดจากภาพที่ถ่ายจากเครื่องมือ TEM ดังแสดงในรูปที่ 21 อนุภาคของโลหะจะเห็นเป็นสีเข้มซึ่งอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (zeolite) โลหะแต่ละชนิดที่เห็นอยู่บนตัวรองรับนั้นสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค Energy Dispersive spectroscopy (EDS) นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็น

เห็นว่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคแพลทินัมมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคทอง ซึ่งขนาดของผลึกโลหะทองนั้นมีขนาดประมาณ 200 nm. ในขณะที่ขนาดของผลึกโลหะแพลทินัมมีขนาดประมาณ 100 nm และค่อนข้างจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 21 ภาพถ่ายจาก TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:2)AuPVA zeolite (ก) โลหะทอง (ข) โลหะแพลทินัม

3.3.3 BET Surface Area Analyzer

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นแสดงไว้ในตารางที่ 4 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณการใส่โลหะลงตัวรองรับเป็นอย่างมาก พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะลดลงตามปริมาณการใส่โลหะที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนั้น พื้นที่ผิวของ 1%PVA zeolite ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการใส่ทองลงไป ซึ่งผลการทดลองนี้สามารถสนับสนุนโดยภาพถ่ายจาก TEM จากรูปแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของทองนั้นมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของแพลทินัม ดังนั้นการที่มีทองอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา PVA zeolite จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลง แต่อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวไม่ได้สอดคล้องกับผลของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.4 H_2 Pulse Chemisorption

การกระจายตัวของโลหะสามารถคำนวณได้จากผลของเทคนิค Pulse Chemisorption พบว่าการกระจายตัวของโลหะและขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 4 ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับขนาดของผลึกโลหะเป็นอย่างมาก ค่าของการกระจายตัวโลหะที่มากแสดงให้เห็นถึงการที่มีอะตอมของโลหะถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:2)AuPVA zeolite มีค่าการกระจายตัวของโลหะ 26.73% ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PVA zeolite ที่มีค่า 21.34% เช่นดังก่อนหน้านี้ที่แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณเพียงเล็กน้อยของทองที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PVA zeolite เป็นสาเหตุขนาดอนุภาคของแพลทินัมเล็กลง มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:2)AuPVA zeolite มีการกระจายตัวของโลหะที่เพิ่มมากขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยานี้แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ แต่อย่างไรก็ตามค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น

ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยประกอบกันตัวอย่างเช่น ตัวรองรับ ปริมาณการใส่โลหะทั้งหมดหรือไม่ว่าจะเป็นขนาดของผลึกโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

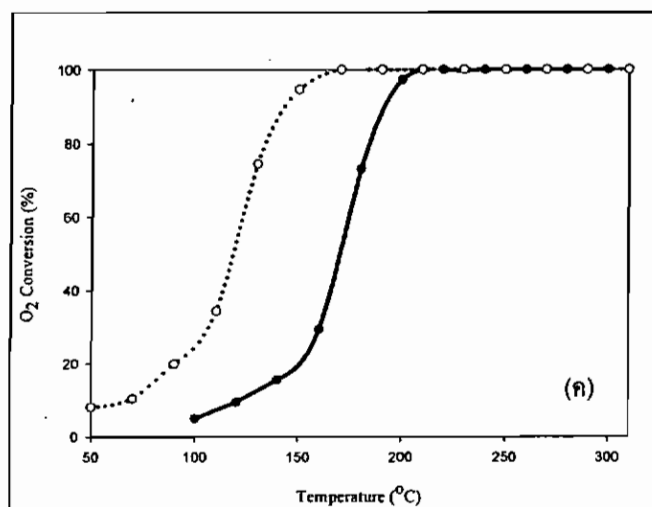
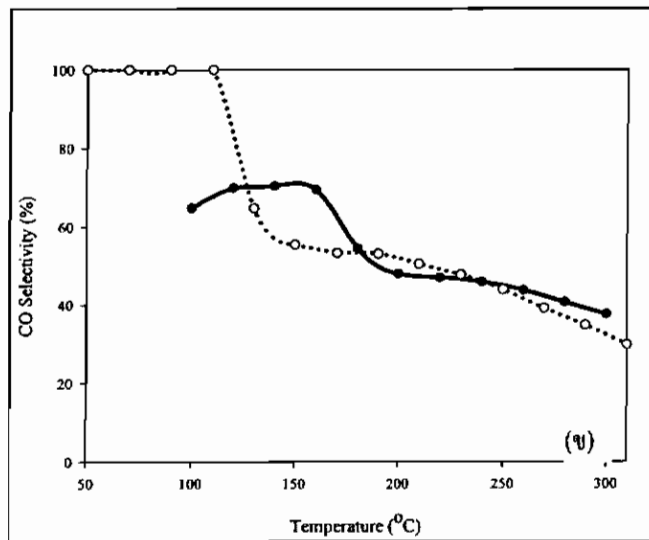
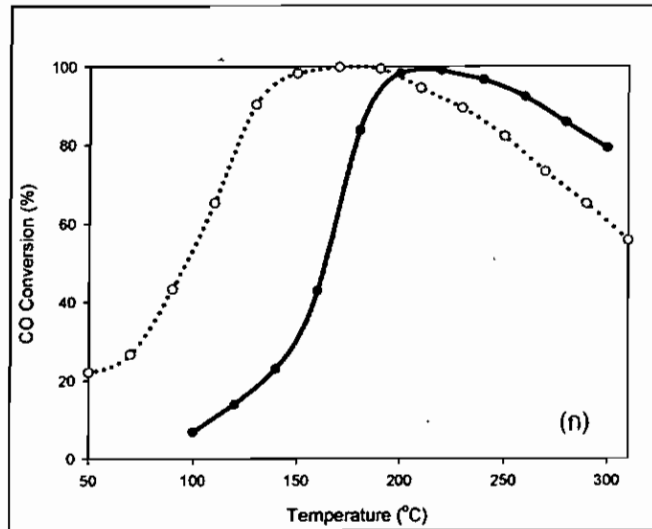
3.4 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/zeolite

3.4.1 อิทธิพลของทองต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite

รูปที่ 22 (ก-ค) แสดงถึงผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite และ AuPt/A zeolite ที่แปรผันกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเปลี่ยนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ทั้งหมดโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite สามารถปรับปรุงได้โดยการเพิ่มทองลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากที่สุดนั้นเคลื่อนไปทางอุณหภูมิที่ต่ำกว่าประมาณ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/A zeolite ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากที่สุดนั้นอยู่ที่ประมาณ 170 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการดูดซับที่แข็งแรงน้อยกว่าของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะทองเมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะแพลทินัม (Schubert และคณะ, 1999 [19] และ Kandoi และคณะ, 2004 [20]) เพราะฉะนั้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จึงสามารถ desorb ออกจากพื้นผิวของโลหะทองได้ง่ายกว่า โดยปกติแล้วก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถดูดซับบนพื้นผิวได้ที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น ซึ่งทองนั้นมีอิเล็กตรอนใน d-orbital เต็มอยู่แล้วและแสดงความสามารถในการดูดซับกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อ่อนกว่า ซึ่งผลการจากดูดซับนั้นทำให้อุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากที่สุดนั้นเคลื่อนไปทางอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัวแสดงการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงในลักษณะเดียวกัน ในช่วงอุณหภูมิต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/A zeolite สามารถให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 100% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite ให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพียง 65% นอกจากนั้น ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนของทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแต่อัตราการใช้ออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPt/A zeolite นั้นมีค่ามากกว่า Pt/A zeolite ในปี 2003 Zhang และคณะ [21] ได้ทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Au/ZnO กับปฏิกิริยานี้ ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม คณะวิจัยพบว่าเมื่อเติมแพลทินัมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5% Au/ZnO ทำให้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 95% ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความแตกต่างของผลการทดลองที่เกิดขึ้นนั้นอาจเป็นผลมาจาก วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ทำให้การกระจายตัวของโลหะ ขนาดอนุภาคของโลหะแตกต่างกัน นอกจากนั้นปริมาณการใส่โลหะก็แตกต่างกันด้วย

ตารางที่ 4 พื้นที่ผิว องค์การกระจายตัวโลหะ ขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยและขนาดของผลึกโลหะซึ่งคำนวณโดย Scherrer Equation จากเทคนิค X-ray diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยา

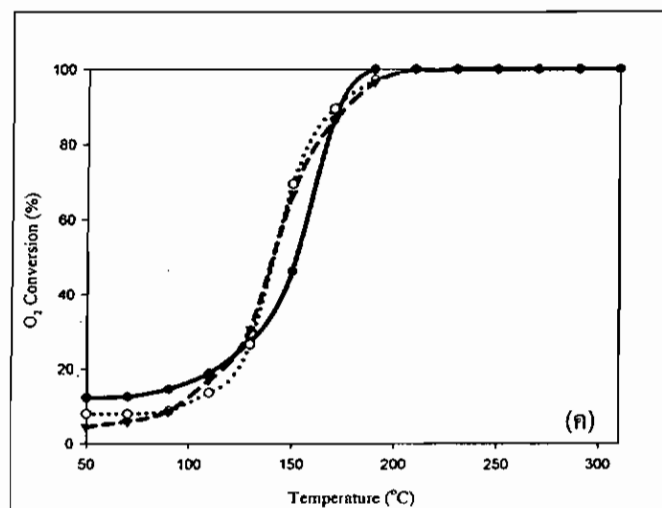
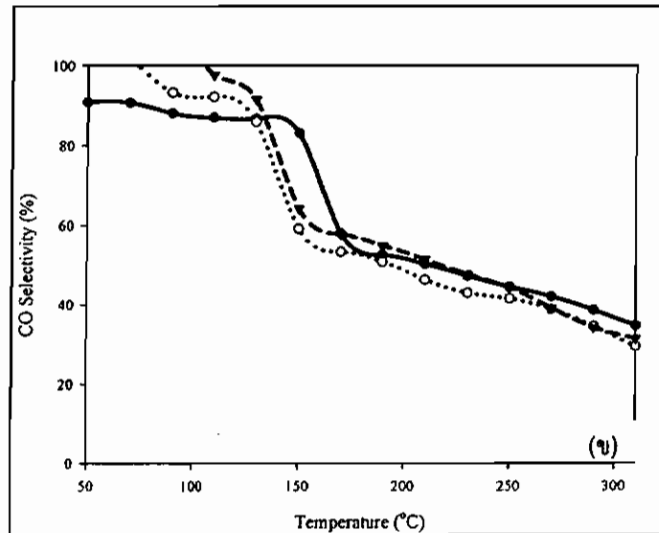
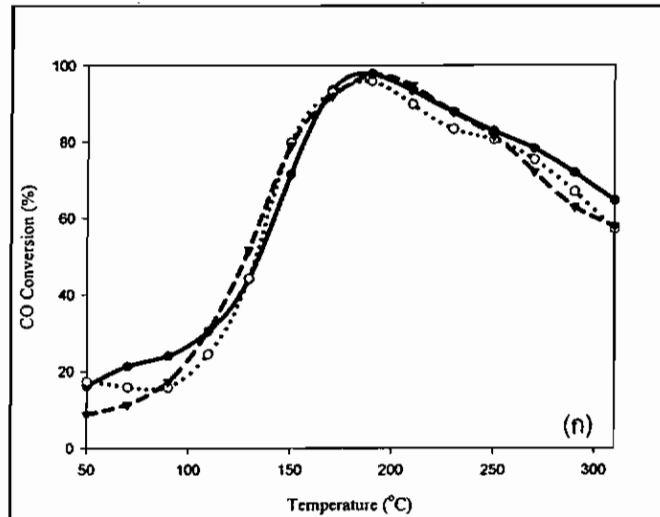
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)	การกระจาย ตัวของโลหะ (%)	ขนาดของ อนุภาคโดย เฉลี่ย (nm)	ขนาดของผลึกโลหะ (nm)	
				Au(111)	Pt(111)
1% Pt/4A zeolite	1623	21.34	4.77	-	59.9
1% (1:1)AuPt/A zeolite	833	44.05	2.31	44.7	51.1
1% (1:1.5)AuPt/A zeolite	1242	23.95	4.25	71.2	71.3
1% (1:2)AuPt/A zeolite	606	26.73	3.81	51.0	71.3



รูปที่ 22 ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/A zeolite (●) และ AuPt/A zeolite (○) : (น) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O₂ conversion

3.4.2 อิทธิพลของลำดับในการใส่โลหะ

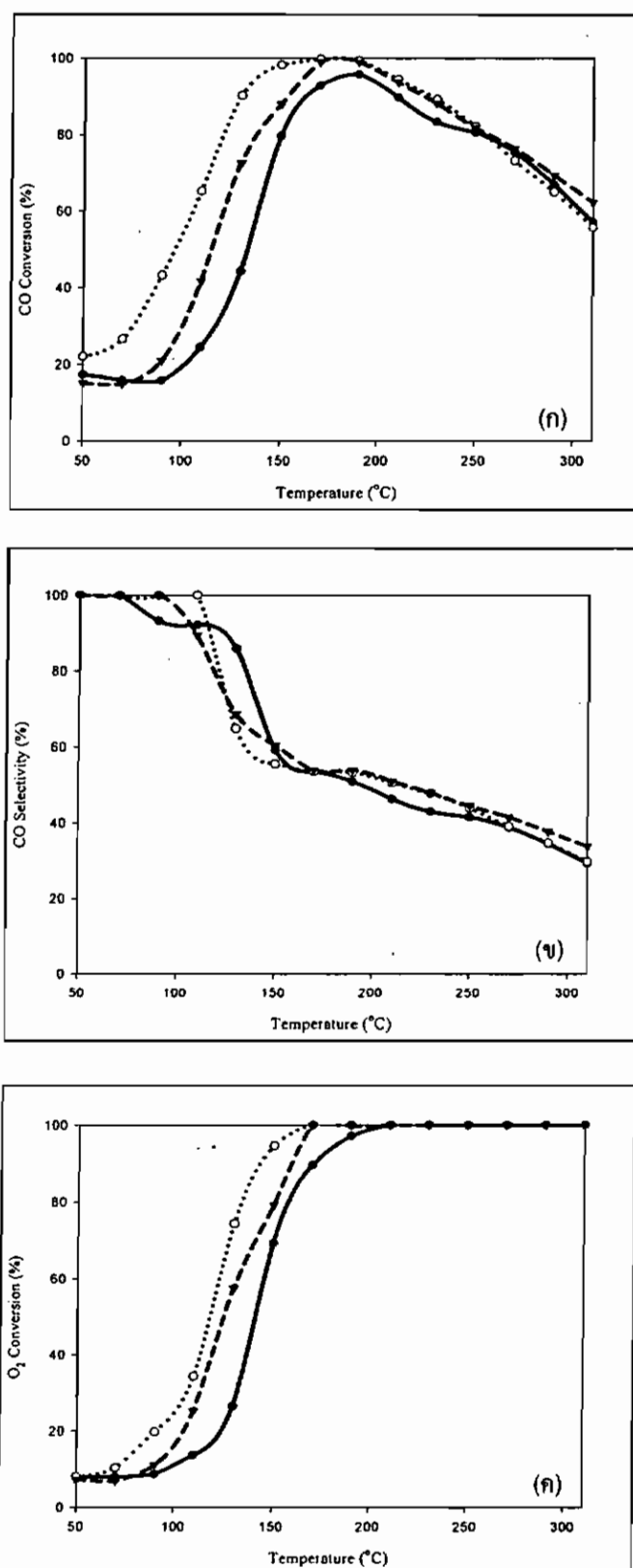
ลำดับในการใส่โลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนดังแสดงในรูปที่ 23 (ก-ค) ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงที่สุดอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 190 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามอิทธิพลของลำดับในการใส่โลหะนั้นมีผลต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ แต่ที่อุณหภูมิสูง (170-310 องศาเซลเซียส) การเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่แตกต่างกันมากนัก ที่อุณหภูมิต่ำค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Au/A zeolite มีค่าต่ำกว่า Au-Pt/A zeolite และ AuPt/A zeolite ประมาณ 5-10% ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นที่คล้ายคลึงกัน โดยค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนเข้าสู่ 100% ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการทดลองนี้สามารถอธิบายได้โดยขนาดเฉลี่ยของผลึกโลหะที่ใกล้เคียงกันที่ได้จากเทคนิค XRD (ตารางที่ 4) โดยให้ค่าการกระจายตัวของโลหะที่เกือบจะเท่ากัน จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า แม้ว่าจะใส่โลหะอะไรก่อนหรือใส่พร้อมกันก็ตาม ก็ไม่ทำให้โลหะทั้งสองชนิดปกคลุมซึ่งกันและกัน เพราะขนาดของผลึกโลหะทั้งสองสามารถมองเห็นได้จาก XRD pattern นอกจากนั้นโลหะทั้งสองชนิดไม่มีปฏิกิริยาต่อกันหรือมีปฏิกิริยาต่อกันน้อยมาก ยืนยันผลการทดลองได้จากเทคนิค TEM เพราะจะเห็นได้ว่าโลหะทั้งสองแยกกันอยู่อย่างชัดเจน



รูปที่ 23 ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Au/A zeolite (●) AuP/A zeolite (○) และ Au-Pt/A zeolite (▼): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O₂ conversion

3.4.3 อิทธิพลของอัตราส่วนการใส่โลหะ

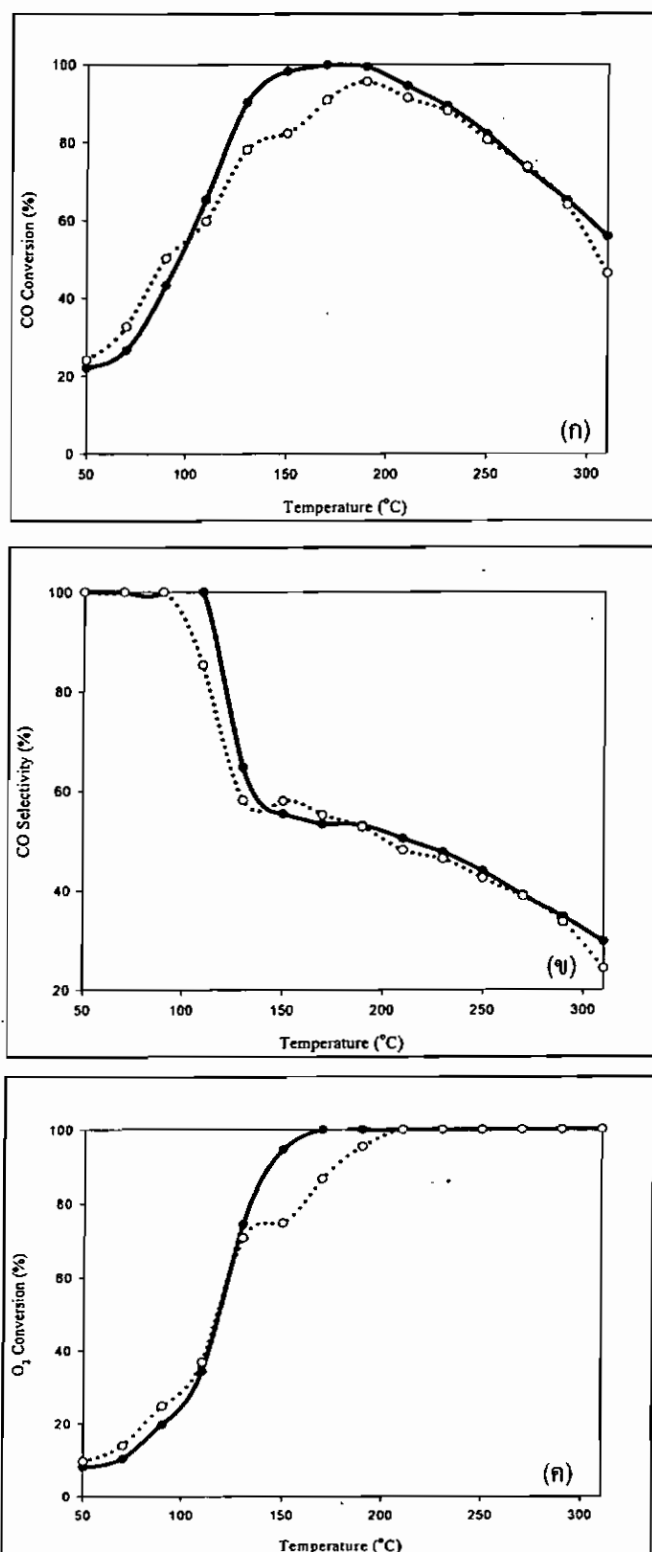
เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite จึงได้มีการศึกษาผลกระทบของการเพิ่มทองลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา PVA-zeolite ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite เตรียมขึ้นโดยใช้วิธีการฝังตัวร่วม (Co-impregnation) อัตราส่วนของทองต่อแพลทินัมต่าง ๆ ที่ศึกษามีดังนี้ 1:1.0 1:1.5 และ 1:2 ดังแสดงในรูปที่ 24 (ก-ค) การที่มีทองบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ที่มีผลทำค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดจำเพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite ที่อัตราส่วน 1:2 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์(100%)และค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงสุด นอกจากนั้นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงที่สุดนั้นลดต่ำลง Zhang และคณะ, (2003) [21] ได้ศึกษาปฏิกิริยาเดียวกันนี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Au/ZnO คณะผู้วิจัยพบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มปริมาณของแพลทินัมและให้ค่าที่ดีที่สุดอยู่ที่ 1% แพลทินัม ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงอยู่ที่ประมาณ 95% ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความแตกต่างของผลการทดลองที่เกิดขึ้นนั้นอาจเป็นผลมาจาก วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ทำให้การกระจายตัวของโลหะแตกต่างกัน ปริมาณของโลหะที่ใช้ และตัวรองรับก็แตกต่างกันด้วย หลังจากนั้น Wang และคณะ, (2005) [22] รายงานว่าแค่เพียง Au/ZnO ก็สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้ที่อุณหภูมิ 40-120 องศาเซลเซียสแต่ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 80 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยของแพลทินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO สามารถทำให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมนั้นไม่สามารถเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำได้ ส่วนค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงลักษณะที่เหมือนกันและอัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ 1:2.0 > 1:1.0 > 1:1.5



รูปที่ 24 ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กันได้แก่ 1:1 (▼), 1:1.5 (●) และ 1:2 (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O₂ conversion

3.4.4 ผลกระทบของปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น

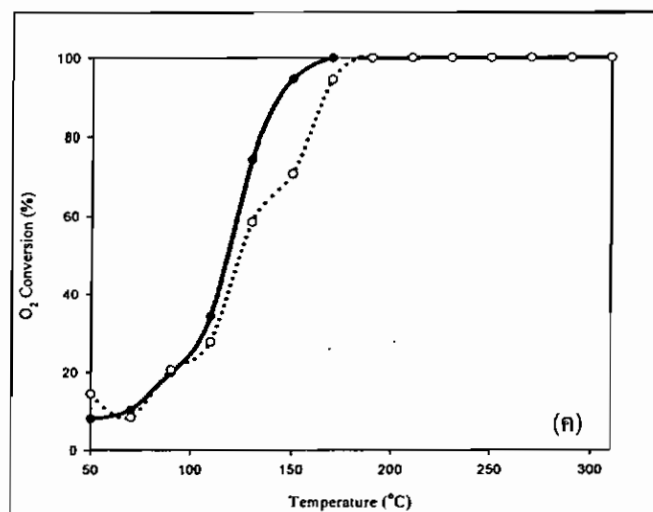
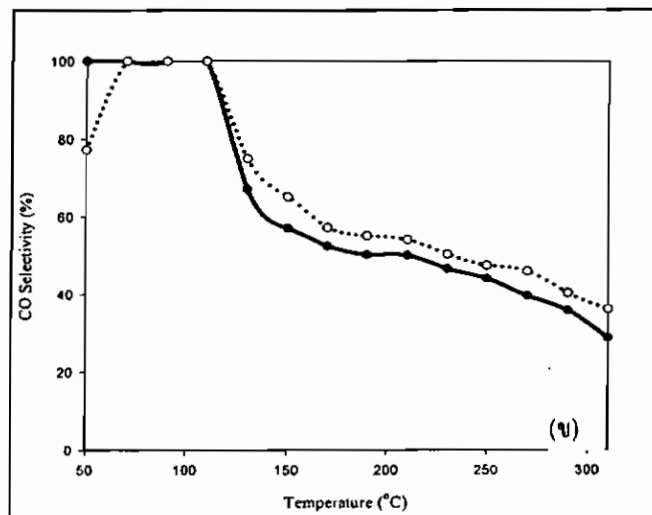
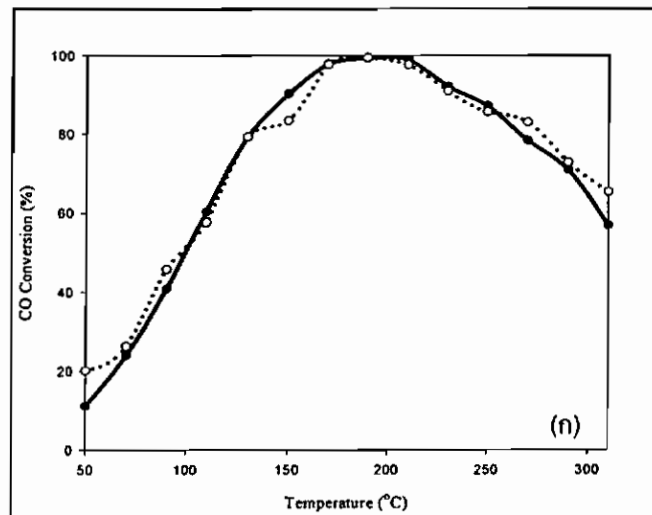
รูปที่ 25 (ก-ค) แสดงให้เห็นถึงผลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 ที่เพิ่มเข้าไปในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะควบคู่ทอง-แพลทินัมบนตัวรองรับซีโอไลท์ การเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในก๊าซตั้งต้นไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูง (230-310 องศาเซลเซียส) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2) Au/PVA zeolite ที่อุณหภูมิต่ำ ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วน ได้แก่ การเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลดีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 50-90 องศาเซลเซียส และ การเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลเสียต่อค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 110-210 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นการเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในก๊าซตั้งต้นไม่มีผลต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในทุก ๆ ช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง ส่วนค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนนั้นเป็นไปในทำนองเดียวกันกับค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สำหรับการเพิ่มและการไม่เพิ่มก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลงในก๊าซตั้งต้น ในงานวิจัยของ Schubert และคณะ (2004) [23] ที่ศึกษาผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในปฏิกิริยาเดียวกันนี้บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ คณะผู้วิจัยสรุปได้ว่าการเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในก๊าซตั้งต้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดจำเพาะลดลง โดยให้เหตุผลว่า โมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถไปดูดซับบนอนุภาคทองหรือบริเวณรอยต่อระหว่างทองและตัวรองรับ นอกจากนั้น Manasilp และ Gulari (2002) [17] รายงานว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะไปลดค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดจำเพาะที่อุณหภูมิสูง โดยทำการศึกษากับตัวเร่งปฏิกิริยา PVAl_2O_3 ซึ่งให้เหตุผลว่ารอยต่อระหว่างตัวรองรับและโลหะที่เกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนที่เคลื่อนที่ได้มันจะถูกโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บดบัง ในทางตรงกันข้ามก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถทำให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งสมมติฐานนี้อาจเกิดการขัดแย้งของปฏิกิริยา Reverse Water Gas Shift ที่อุณหภูมิสูงเป็นเหตุให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 25 ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPt/A zeolite ; 0% CO₂ (●), 10% CO₂ (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O₂ conversion

3.4.5 ผลกระทบของปริมาณไอน้ำในสารตั้งต้น

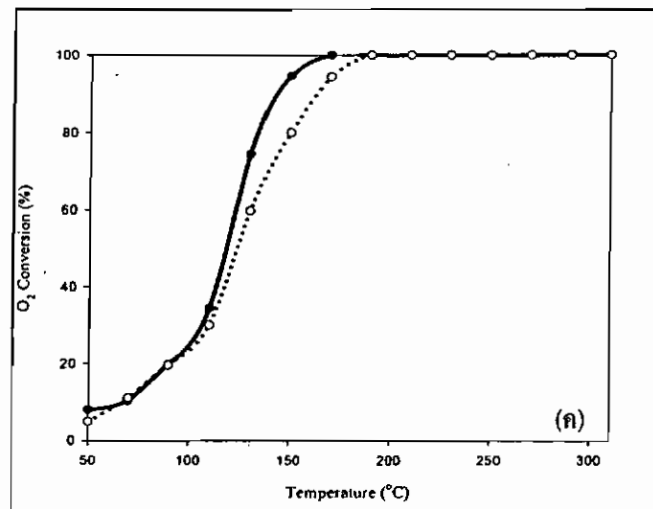
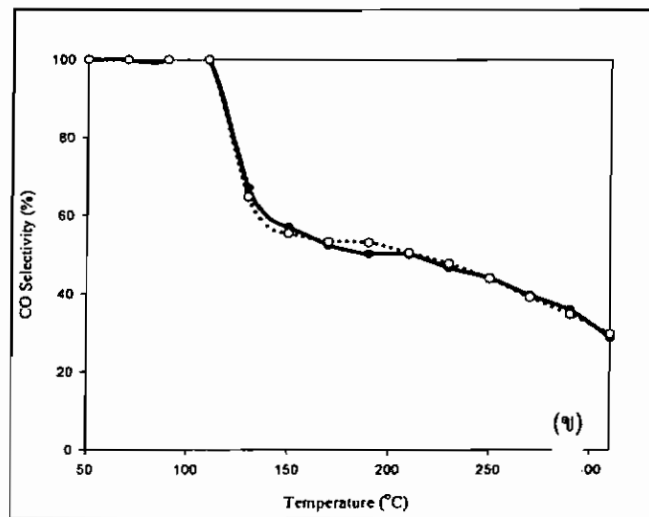
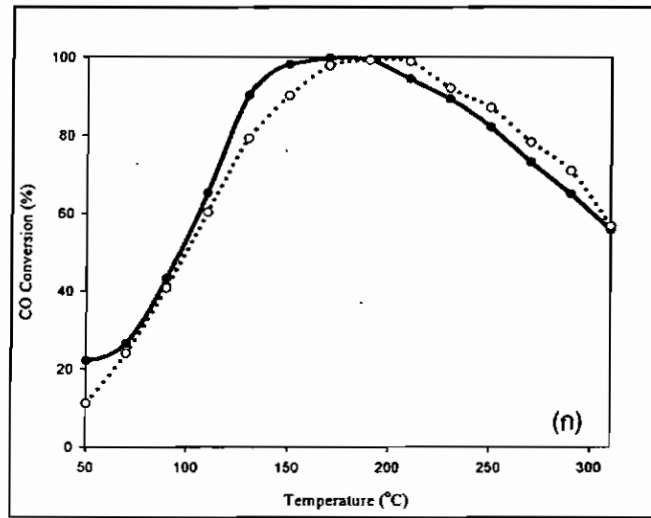
โดยทั่วไปแล้วไม่ใช่เฉพาะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้นที่ผลิตมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิง นอกจากนั้นยังมีไอน้ำผลิตออกมาด้วย ดังนั้นการศึกษาผลกระทบของไอน้ำในก๊าซตั้งต้นมีน่าสนใจอย่างยิ่งต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2) AuPVA zeolite ดังนั้นปริมาณไอน้ำประมาณร้อยละ 10 ถูกเพิ่มลงไปในก๊าซตั้งต้น จากรูปที่ 26 (ก-ค) แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณไอน้ำลงไปในก๊าซตั้งต้นไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และการเพิ่มไอน้ำลงไปในก๊าซตั้งต้นจะส่งผลดีต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูง ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นประมาณ 5% จาก 50% เป็น 55% ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส นอกจากนั้น อัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนจะลดลงเมื่อเพิ่มไอน้ำลงไปในก๊าซตั้งต้น ในงานวิจัยของ Schubert และคณะ, (2004) [24] ที่ศึกษาผลกระทบของไอน้ำในปฏิกิริยาเดียวกันนี้บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ คณะผู้วิจัยสรุปได้ว่าไอน้ำลงไปในก๊าซตั้งต้นจะส่งผลดีต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยการไปช่วยลดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจน รวมทั้งช่วยส่งเสริมปฏิกิริยา Water Gas Shift เหมือนดังในผลการทดลอง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเปลี่ยนไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้นที่อุณหภูมิสูงเป็นเหตุให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนั้นการเพิ่มไอน้ำลงไปในก๊าซตั้งต้นมีผลทำให้หมู่ไฮดรอกซิลก่อตัวขึ้นบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา หมู่ไฮดรอกซิลนี้เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่าก๊าซออกซิเจนและจะไปเพิ่มปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน รายงานโดย Manasilp and Gulari, (2002) [17] ซึ่งผลการทดลองนี้สามารถยืนยันได้จากปริมาณการใช้ก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยาลดต่ำลง



รูปที่ 26 ผลของปริมาณไอน้ำในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPVA zeolite ; 0% H₂O (●), 10% H₂O (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O₂ conversion

3.4.6 ผลกระทบของการมีทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น

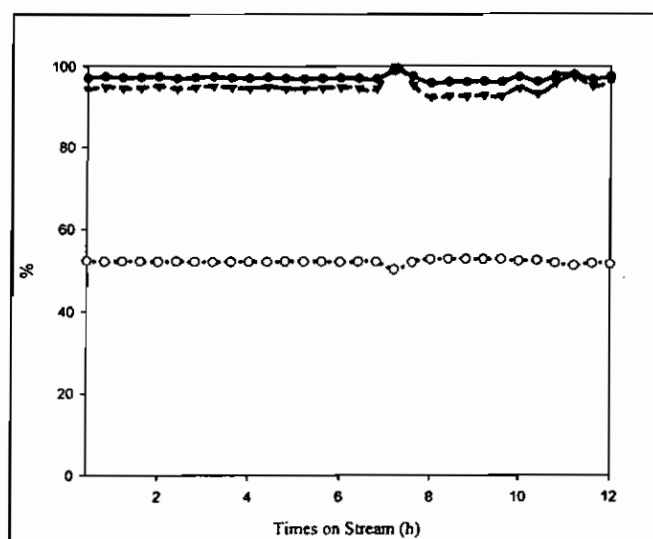
ผลกระทบของการเพิ่มไอน้ำร้อยละ 10 และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 ในก๊าซตั้งต้นต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:2)AuPVA zeolite แสดงในรูปที่ 27 (ก-ค) การเพิ่มของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในก๊าซตั้งต้นจะส่งผลเสียต่อค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเพิ่มขึ้นประมาณ 10 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นไม่เกิดผลกระทบมากนัก เมื่อมีการเพิ่มไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้น นอกจากนั้นอัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนจะลดต่ำลงโดยไม่ถึง 100% ที่อุณหภูมิเดียวกันที่ 190 องศาเซลเซียส ผลของการศึกษาก่อนหน้านี้สามารถรวบรวมได้ดังนี้ Avgouropoulos และคณะ, (2002) [24] ได้ศึกษาผลกระทบของทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ α -Fe₂O₃ ได้รายงานว่าการเพิ่มไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงแต่จะเพิ่มค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และยังรายงานอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ γ -Al₂O₃ แสดงความต้านทานกับไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ α -Fe₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO₂ ต่อการเสื่อมสภาพ ในปีเดียวกัน Manasilp and Gulati, (2002) [17] ได้ศึกษาผลกระทบของทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยานี้บนตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/Al₂O₃ พบว่าการรวมไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้นอย่างมากและอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดลดลงไปประมาณ 20 องศาเซลเซียส



รูปที่ 27 ผลของปริมาณไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซตั้งต้นที่มีต่อค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPVA zeolite; 0%CO₂+0%H₂O (●) and 10%CO₂+10%H₂O (○): (ก) CO conversion, (ข) CO selectivity และ (ค) O₂ conversion

3.4.7 การทดสอบความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPVA zeolite ถูกทดสอบที่อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อเป็นการทดสอบความทนทาน ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 28 ปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น ทดสอบในสภาวะของก๊าซตั้งต้นที่ประกอบด้วย ร้อยละ 40 ของก๊าซไฮโดรเจน ร้อยละ 1 ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 1 ของก๊าซออกซิเจน และฮีเลียม ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ จากรูปจะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ความว่องไวสูงและค่อนข้างจะคงที่ตลอด 12 ชั่วโมงของการทดสอบ



รูปที่ 28 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPVA zeolite ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ : (●) CO conversion, (○) CO selectivity และ (▼) O₂ conversion

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมีการศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยา อิทธิพลของทองต่อตัวเร่งปฏิกิริยา PVA zeolite อิทธิพลของลำดับในการใส่โลหะ อิทธิพลของอัตราส่วนการใส่โลหะ ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

- ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PV/LTA4 และ 1%PV/LTA6 สามารถเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เป็นอย่างดีเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PV/Al₂O₃ ที่ใช้กันทั่วไป ทั้งในด้านของค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในส่วนของค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PV/LTA4 และ 1%PV/LTA6 สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงของไฮโดรเจนได้เกือบทั้งหมด ในขณะที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PV/Al₂O₃ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ที่ร้อยละ 85 เท่านั้น สำหรับค่าการเลือกเกิดจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ การใช้ LTA zeolite เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา PV/Al₂O₃ ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากคุณสมบัติ molecular sieve ของตัวรองรับ LTA zeolite โดยขนาดรูพรุนของ LTA zeolite (4A) มีค่าใกล้เคียงกับขนาดโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนเป็นอย่างมาก ทำให้โมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนแพร่เข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนมีโอกาสน้อยกว่าโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจนที่จะเข้าถึงตำแหน่งไวต่อปฏิกิริยาของแพลทินัม จึงทำให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งแหล่งที่มาของตัวรองรับ LTA zeolite นั้นมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PV/LTA4 และ 1%PV/LTA6 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่างกันในด้านของอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด และค่าการเลือกเกิดจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้อาจเป็นผลมาจากการที่ morphology ของ LTA4 และ LTA6 แตกต่างกันหรืออาจจะมาจากคุณสมบัติทางประจุไฟฟ้าที่แตกต่างกันทำให้ขนาดของแพลทินัมบนตัวรองรับทั้งสองไม่เท่ากัน

- ภาพถ่ายจาก TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%(1:2)Au/PVA zeolite แสดงให้เห็นว่าผลึกทองขนาดใหญ่ก่อตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับซีโอไลต์ โลหะทองเกิดปฏิกิริยาที่น้อยมากกับโลหะแพลทินัม ดังนั้นโลหะทองจึงไม่เกิดโลหะผสม (alloy) กับโลหะแพลทินัมเพราะโลหะทั้งสองชนิดนั้นเกิดการแยกเฟสกันอย่างชัดเจน

- ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นแปรผันโดยตรงกับขนาดผลึกโลหะและปริมาณที่แท้จริงของโลหะที่ใส่ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แปรผันตามพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งวิเคราะห์โดย BET surface area analyzer

- ปริมาณเพียงเล็กน้อยของโลหะทองที่เพิ่มในตัวเร่งปฏิกิริยา PVA zeolite จะทำให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดจะลดลงประมาณ 30 องศาเซลเซียส

- วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite ที่เหมาะสมที่สุดคือ วิธี co-impregnation เนื่องจากว่าลำดับในการใส่โลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจน

- ตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite ที่มีอัตราส่วน ทองต่อแพลทินัม เท่ากับ 1 ต่อ 2 ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดซึ่งสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนได้หมด มีค่าการเลือกเกิดจำเพาะที่สูงและอุณหภูมิที่ทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นลดลงอีกด้วย

- ผลกระทบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา PVA zeolite สาเหตุนั้นยังไม่เป็นที่เข้าใจนัก ส่วนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แสดงผลกระทบในด้านลบต่อตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite ในช่วงอุณหภูมิ 110-210 องศาเซลเซียส แต่ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แสดงผลกระทบในด้านบวกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา AuPVA zeolite ในช่วงอุณหภูมิ 50-90 องศาเซลเซียส แต่ในช่วงอุณหภูมิสูงนั้นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

- ผลของไอน้ำที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PVLTA4 และ 1%PVLTA6 เมื่อเพิ่มไอน้ำเข้าไปในก๊าซตั้งต้นมีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PVLTA4 และ 1%PVLTA6 ลดลง อาจจะเป็นผลมาจากโมเลกุลของไอน้ำเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ซึ่งจะทำให้ sieving capability ของตัวรองรับซีโอไลต์ลดลง แต่เมื่อเพิ่มโลหะทองลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา PVA zeolite นั้นทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% (1:2)AuPVA zeolite ไม่เปลี่ยนแปลงไม่ว่าจะมีหรือไม่มีไอน้ำในก๊าซตั้งต้น

- ผลกระทบของทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PVLTA4 และ 1%PVLTA6 นั้น จะเห็นได้ว่าไอน้ำจะมีผลกระทบมากกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แสดงว่าความสำคัญของ sieving capability ของตัวรองรับซีโอไลต์มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงแต่ไม่ทำให้เกิดผลกระทบต่อการเลือกเกิดจำเพาะมากนัก

- ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%PVLTA6 และ 1%(1:2)AuPVA zeolite มีความทนทานสูง ประสิทธิภาพไม่ลดลงตลอด 12 ชั่วโมงของเวลาการทดลอง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการไม่เกิดการรวมตัวกันหรือการก่อตัวของ coke ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

บทที่ 5
หนังสืออ้างอิง

- [1] L. Carrette, K.A.Friedrich and U.Stimming (2001). Fuel cells fundamental and applications. Fuel Cells 2001, 94, 55-62.
- [2] Goetz, M. and Wendt, H. (1998) Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. Electrochimica Acta, 43(24), 3847-3644.
- [3] Rohland, B. and Plzak, V. (1999) The PEMFC-integrated CO oxidation -a novel method of simplifying the fuel cell plant. Journal of Power Sources, 84, 183-186.
- [4] Gottesfeld, S. and Pafford, J. (1988) New approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures. Journal of the Electrochemical Society, 135(10), 2651-265.
- [5] Se H. and R. M. Sinkevitch, Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation, Journal of Catalysis, 142 (1993): 254-262.
- [6] W. H. Cheng, Selective CO oxidation in presence of H₂ over Cu/Cr/Ba catalysts, React. Kinet. Catal. Lett., 58(2), (1996): 329-334.
- [7] M. Watanabe, H. Uchida, H. garashi and M. Suzuki, Pt catalyst supported on zeolite for selective oxidation of CO in reformed gases, Chemistry Letters, (1995): 21-22.
- [8] H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki and M. Watanabe, Removal of CO from H₂-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite, Applied Catalysis A: General, 159 (1997): 159-169.
- [9] M. Rosa, T. Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka and M. Haruta, Selective oxidation of CO in hydrogen over gold supported on manganese oxides, Journal of Catalysis, 168 (1997): 125-127.
- [10] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃, Journal of Catalysis, 171 (1997): 93-105.
- [11] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H₂-rich gas over Au/Fe₂O₃, Journal of Catalysis, 182 (1999): 430-440.
- [12] Y. Teng, H. Sakurai, A.Ueda, T. Kobayashi, Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts, Hydrogen energy, 24 (1999): 355-358.
- [13] G.K. Bethke and H.H. Kung, Selective CO oxidation in hydrogen-rich stream over Au/Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis A:General, 194-195 (2000): 43-53.
- [14] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan and E. Gulari, Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004): 429-435.

-
- [15] M. Sathupunya, E. Gulari and S. Wongkasemjit, Na-A (LTA) Zeolite Synthesis Directly from Alumatrane and Silatrane by Sol-gel Microwave Techniques, Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003): 1293-1303.
- [16] P. Phiriyawirut, R. Magaraphan, A. M. Jamieson and S. Wongkasemjit, MFI zeolite synthesis directly from silatrane via sol-gel process and microwave technique Materials Science and Engineering A, 361 (2003): 147-154.
- [17] A. Manasilp and E. Gulari, Selective CO Oxidation over Pt/Alumina Catalysts for Fuel Cell Applications, Applied Catalysis B: Environmental, 37 (2002): 17-25.
- [18] H. I. Son, M. Shamsuzzoha and AM. Lane, Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by new pretreatment for low-temperature preferential oxidation of CO in H₂ for PEM fuel cells, Journal of Catalysis, 210 (2002): 460-465.
- [19] M. M. Schubert, M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃: an in-situ DRIFTS study, Journal of Power Sources, 84 (1999): 175-182.
- [20] S. Kandai, A.A. Gokhale, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, and M. Mavrikakis, Why Au and Cu are more selective than Pt for preferential oxidation of CO at low temperature, Catalysis Letters, 93 (2004): 93-100.
- [21] J. Zhang, Y. Wang, B. Chen, C. Li, D. Wu, and X. Wang, Selective oxidation of CO in hydrogen rich gas over platinum-gold catalyst supported on zinc oxide for potential application in fuel cell, Energy Conversion and Management, 44 (2003): 1805-1815.
- [22] Y.H. Wang, J.L. Zhu, J.C. Zhang, L.F., Song, J.Y. Hu, S.L. Ong, and W.J. Ng, Selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures and kinetics investigation on platinum-gold supported on zinc oxide catalyst, Journal of Power Sources, 155 (2006): 440-446.
- [23] M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak and R. J. Behm, Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/ α -Fe₂O₃, Journal of Catalysis, 222 (2004): 32-40.
- [24] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopolou, J. Batista, S. Hocevar and H.K. Matralis, A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen, Catalysis Today, 75 (2002): 157-167.

Output ที่ได้จากโครงการ

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ

1. Naknam P., Luengnaruemitchai A., Wongkasemjit S. and Osuwan S. (2007) Preferential Catalytic Oxidation of CO in the Presence of H₂ over Bimetallic AuPt Supported on Zeolite Catalysts. Journal of Power Sources, 165 (1), February, 353-358.
2. Luengnaruemitchai A., Nimsuk M., Naknam P., Wongkasemjit S. and Osuwan S. (2007) A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite supported Pt catalysts for selective CO oxidation in H₂-rich stream. International Journal of Hydrogen Energy, Accepted.

ผลงานตีพิมพ์ใน Proceedings

1. Naknam P., Luengnaruemitchai A., Wongkasemjit S. "Preferential Catalytic Oxidation of CO in the Presence of H₂ over Au Supported on Zeolite Catalysts" Proceedings of the Regional Symposium on Chemical Engineering 2005 (RSCE 2005). Hanoi, Vietnam, November 30-December 2, 2005: 109-113.
2. Naknam P., Luengnaruemitchai A., and Wongkasemjit S. "Influences of CO₂ and H₂O on Preferential CO Oxidation in Excess Hydrogen over Pt/A-zeolite and PtAu/A-zeolite Catalysts" Proceedings of the 4th Asia Pacific Congress on Catalysis, Singapore, December 6-8, 2006

Poster Presentation

1. Nimsook M., Luengnaruemitchai A., and Wongkasemjit S. "Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over Pt supported on zeolite catalysts" Proceedings of the 7th World Congress of Chemical Engineering. Glasgow, Scotland, July 10-14, 2005 : CD ROM.

ภาคผนวก

Short communication

Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts

Pattarasuda Naknam^a, Apanee Luengnaruemitchai^{a,*},
Sujitra Wongkasemjit^a, Somchai Osuwan^b^a The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand^b The Petroleum and Petrochemical Technology Consortium, Bangkok 10330, Thailand

Received 19 September 2006; accepted 7 December 2006

Available online 28 December 2006

Abstract

A series of AuPt/A zeolite and Pt/A zeolite catalysts prepared by incipient wetness impregnation are investigated for the preferential oxidation (PROX) of carbon monoxide in the presence of hydrogen over the temperature range of 50–310 °C under atmospheric pressure. The results indicate that when a small amount of gold is added to the Pt/A zeolite catalyst, the CO selectivity is improved at low temperatures, and 1% AuPt/A zeolite (at a weight ratio of Au:Pt = 1:2) gives the best performance, which provides a high CO conversion in combination with a high CO selectivity. In more realistic simulated reformat gases containing 10% CO₂ and 10% H₂O, there is not much difference between those in the presence and the absence of CO₂ and H₂O. Transmission electron microscopic and X-ray diffraction studies show that the two metals, Au and Pt, appear to be severely phase separated, which is confirmed by energy dispersive investigations.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Preferential carbon monoxide oxidation; Bimetallics; Au–Pt catalyst; A-type zeolite; Fuel cell; Selectivity

1. Introduction

Minor concentrations of CO can cause Pt-based catalysts to deactivate by strongly binding to the Pt surface. This results in dramatic losses in the efficiency of proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs). Therefore, the content of CO in the H₂ stream must be reduced to the ppm level, which is the acceptable limit of CO in the H₂-rich stream obtained from the reforming of hydrocarbons. One of the most effective methods for removing CO from reformat is preferential catalytic oxidation (PROX). The catalysts used for this process usually consist of a noble metal [1–4] and active oxygen [5,6]. Among the catalysts studied, gold is generally regarded as being the least useful of the noble metals for catalytic purposes. Nevertheless, Haruta et al. [7] have reported that suitable catalyst are highly dispersed nanosized Au particles supported on transition metal oxides that can catalyze the oxidation of CO to CO₂ at temperatures as low as –70 °C. Thus, Au may catalyze a wide variety of reac-

tions under comparatively mild conditions. Several gold-based catalysts have been investigated for the selective CO oxidation reaction, e.g., Au/Fe₂O₃ [8,9], Au/Al₂O₃ [10], Au/ZrO₂ and Au/TiO₂ [11]. Other studies have investigated the influence of H₂O and CO₂ [12], as well as of particle size, on the activity and selectivity [13,14] of the PROX reaction over supported Au catalysts. Research in our laboratories has shown that supported Au catalysts, prepared via a co-precipitation technique and using different supports, exhibit a similar or even higher activity at comparatively low temperatures [15,16]. Recently, bimetallic catalysts have been used extensively in many important industrial processes and are often preferred to their mono-metallic counterparts in terms of catalytic activity and/or selectivity because of their unique catalytic properties. For example, Pt–Pd/CeO₂ [17] and Pt–Au/CeO₂ [18] catalysts have been studied for the PROX reaction and found to give better performance than mono-metallic catalysts. Therefore, the previous results can be related to differences in the activity of the Au crystallite sizes in the final catalysts.

Metal oxides have been mainly used as a support for the PROX reaction, whereas zeolite has not been widely investigated. The supported A zeolite catalyst has been shown [19] to

* Corresponding author. Tel.: +66 2 218 4148; fax: +66 2 215 4459.

E-mail address: apanee.1@chula.ac.th (A. Luengnaruemitchai).

give higher selectivity for CO oxidation than supported mordenite, X-zeolite and alumina catalysts [19]. Our preliminary results showed that a Pt/zeolite catalyst can be used to oxidize CO with high activity in the H₂-rich stream around 200 °C, but gives quite low selectivity [20].

The main purpose of this study is to present results for the PROX of CO when using bimetallic Au-Pt supported on A zeolite. The catalytic activities are presented in the terms of CO conversion and CO selectivity as a function of temperature in order to find a catalyst that is able to convert CO completely to CO₂ over a relatively low temperature range for application in an on-board H₂ generator for fuel cell operation. Many effects on the catalytic activity are presented, namely, the effect of Au on the Pt/A zeolite performance, sequential metal loading and metal-loading ratio. Additionally, the performance of the best catalyst is investigated under a realistic reformat containing CO₂ and H₂O.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

Mono-metallic Pt/A zeolite (designated as Pt/A) with a Pt loading of 1 wt.% was prepared by incipient wetness impregnation of the NaA zeolite with an aqueous solution of H₂PtCl₆·xH₂O. Additionally, bimetallics containing Pt and Au with a total metal loading of 1 wt.% were prepared by incipient wetness impregnation. The appropriate concentrations of the HAuCl₄·3H₂O and H₂PtCl₆·xH₂O precursor aqueous solutions were impregnated on to a NaA zeolite support. Both co-impregnation and sequential impregnation were used for catalyst preparation. If Au is firstly loaded on the A zeolite, followed by Pt loading, it will be denoted as Pt-Au/A. On the other hand, if Pt is first loaded on the A zeolite, followed by Au loading, it will be denoted as Au-Pt/A. For co-impregnation, the notation of AuPt/A will be used. All catalysts were dried in an oven at 110 °C overnight and subsequently calcined in air for 5 h at 500 °C.

2.2. Catalytic characterization

The crystallite size of Au and Pt on the surface and the crystalline structure of the A zeolite support were analyzed by means of a Rigaku X-ray diffractometer system (RINT-2200) with a Cu tube for generating Cu K α radiation (1.5406 Å). Hydrogen pulse chemisorption analysis determined the percent metal dispersion by applying measured pulses of H₂ gas to the prepared catalysts. A transmission electron microscope (TEM) was employed to identify the microstructure of the prepared catalysts. The instrument was a JEM 2010 unit operating at an accelerating voltage of 200 kV.

2.3. Catalytic activity

The PROX reaction was conducted in a fixed-bed, U-tube, micro-reactor by packing with 100 mg of the catalyst. The activity was investigated at various temperatures over the range of

50–310 °C under gas mixture conditions of 1% CO, 1% O₂ and 40% H₂ balanced in He with a total flow rate of 50 ml min⁻¹. The effluent gas from the reactor was analyzed both qualitatively and quantitatively by auto-sampling in an on-line gas chromatograph equipped with a packed carbosphere column, 80/100 mesh, 10 ft × 1/8 in. and a thermal conductivity detector (TCD). Calculation of the CO conversion was based on the formation of carbon dioxide. The selectivity of CO oxidation was defined as the oxygen consumption for CO oxidation divided by the total consumption of oxygen.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterization

The XRD patterns of AuPt/A catalysts prepared by the incipient wetness impregnation method at different Au:Pt ratios are given in Fig. 1, together with that for A zeolite. The Au and Pt peaks indicate the metals in the prepared catalysts and the crystallite size of the metals was calculated by use of the Scherrer equation. The Au and Pt peaks observed at 2 θ values of 38.5° and 39.8° correspond to Au(111) and Pt(111) for Cu K α (1.5406 Å) radiation, respectively. This result indicates that the metal particles of Au and Pt are not mixed to alloy form. For the AuPt catalysts, the substitution of Au by Pt is observed to increase the intensity of the Pt(111) peak. The substitution of Au by Pt tends to decrease the Au(111) diffraction peak intensity due to the dilution of Au by Pt. In addition, the total metal loadings of all catalysts are almost the same, as confirmed by ICP results.

Hydrogen temperature programmed reduction (TPR) is an effective technique to provide information on the character of the above interactions. The TPR profiles of the different samples are given in Fig. 2. All samples exhibit one reduction peak with

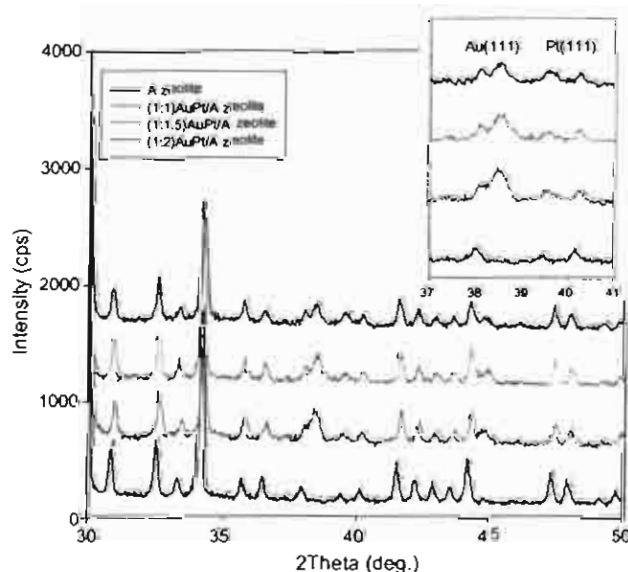


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of unloaded A zeolite and AuPt supported on A zeolite with different Au:Pt ratios.

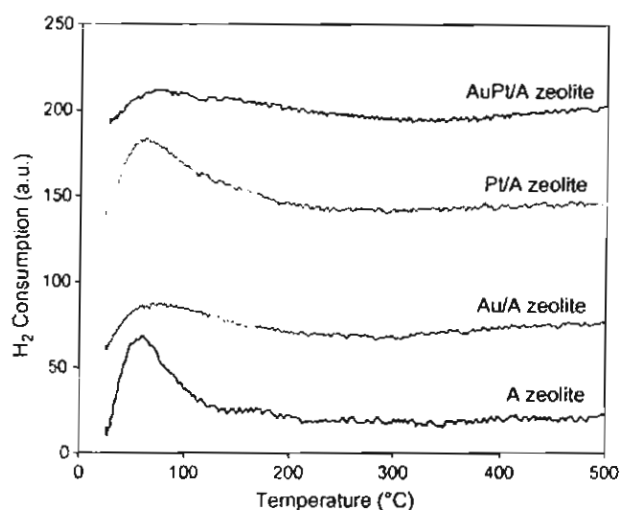


Fig. 2. Temperature programmed profiles of unloaded A zeolite, Pt/A, Au/A and AuPt/A catalysts.

a maximum temperature at ~ 50 – 150 °C. The reduction peak at ~ 70 °C can be ascribed to the reduction of gold ions in the Au/A catalyst. It is interesting to note that the corresponding hydrogen consumption peak around the reduction of gold species of AuPt/A almost overlaps those for the Au/A and Pt/A catalysts, and the reduced amount of adsorbed H_2 on AuPt/A is possibly a possible reason for the higher activity.

3.2. Activity of AuPt/A and Pt/A catalysts

The preferential oxidation of CO versus temperature curves obtained over Pt/A and AuPt (1:2)/A catalysts are shown in Fig. 3(a and b). Carbon monoxide conversions of 100% are obtained over both catalysts, but the catalytic activity of Pt/A is improved slightly in the presence of Au. The temperature at the maximum CO conversion of AuPt/A is shifted approximately 50 °C to a lower temperature (~ 170 °C), which suggests that CO adsorption on Au is much weaker than that on Pt [21,22]. Carbon monoxide can be weakly adsorbed on Au and is therefore easily desorbed off the surface. Moreover, adsorbed CO is generally observed only at low temperatures. The fact is that Au has fully occupied d-orbitals and exhibits weak coordination ability toward CO. As a result of this adsorption, the temperature for the maximum conversion of CO on a AuPt/A catalyst is shifted to a lower value. The bimetallic sample displays slightly different activity to mono-metallic Pt, which suggests that the addition of Au by co-impregnation yields large Au particles that are unable to oxidize CO in the presence of H_2 . This conclusion is consistent with the Au crystallite sizes determined from XRD data. Similarly, at high temperature, both catalysts exhibit similar selectivity in the range of ~ 40 – 50 %. At low temperatures, however, the AuPt/A catalyst provided 35% higher CO selectivity than the Pt/A catalyst. This shows that a small amount of Au added to the Pt/A catalyst causes the particle size of the Pt metal to decrease (from ~ 59.9 to 51.1 nm) and results in the higher dispersion of AuPt/A on the catalyst support ($\sim 27\%$), as compared with the Pt/A catalyst ($\sim 21\%$). Higher dispersion values equate

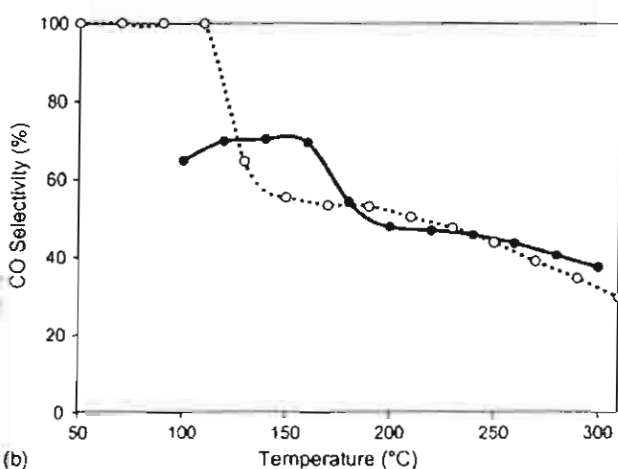
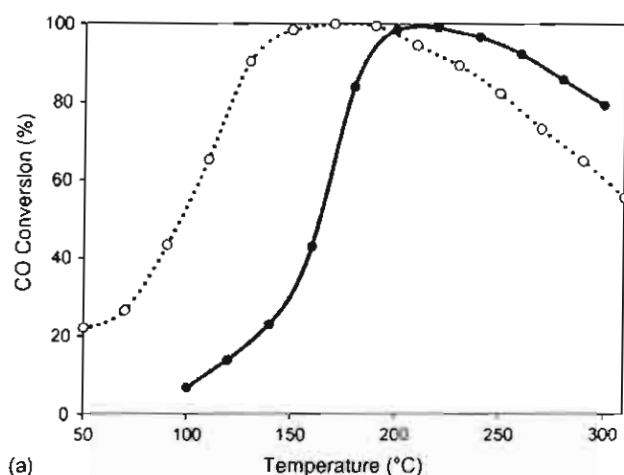


Fig. 3. Catalytic activity of Pt/A zeolite (●) and AuPt (1:2)/A zeolite (○) catalysts. Gas composition: 1% CO, 1% O_2 , 40% H_2 and He as balance: (a) CO conversion; (b) CO selectivity.

to more efficient metal atom usage for the catalytic reaction which provides an optimal CO conversion and CO selectivity at relatively low temperatures. The mono-metallic Au/A catalyst displays almost no activity towards CO oxidation at this temperature range.

3.3. Effect of sequential metal loading

The sequential order of metal loading does not have a significant effect on CO conversion, as shown in Fig. 4. Maximum CO conversion takes place at a temperature around 190 °C. By contrast, the sequential order of metal loading has a significant effect on CO selectivity at low temperatures (lower than 170 °C). It can be seen that a higher CO selectivity is obtained at low temperatures for all tested catalysts. These results can be explained by the fact that the average metal crystallite sizes do not differ greatly among the prepared catalysts (~ 71 nm). The same metal crystallite sizes lead to the same metal dispersion, resulting in similar catalytic activities among all samples (Pt-Au/A, Au-Pt/A and AuPt/A catalysts). This suggests that if either Au or Pt is initially loaded in the sequential metal loading or if co-

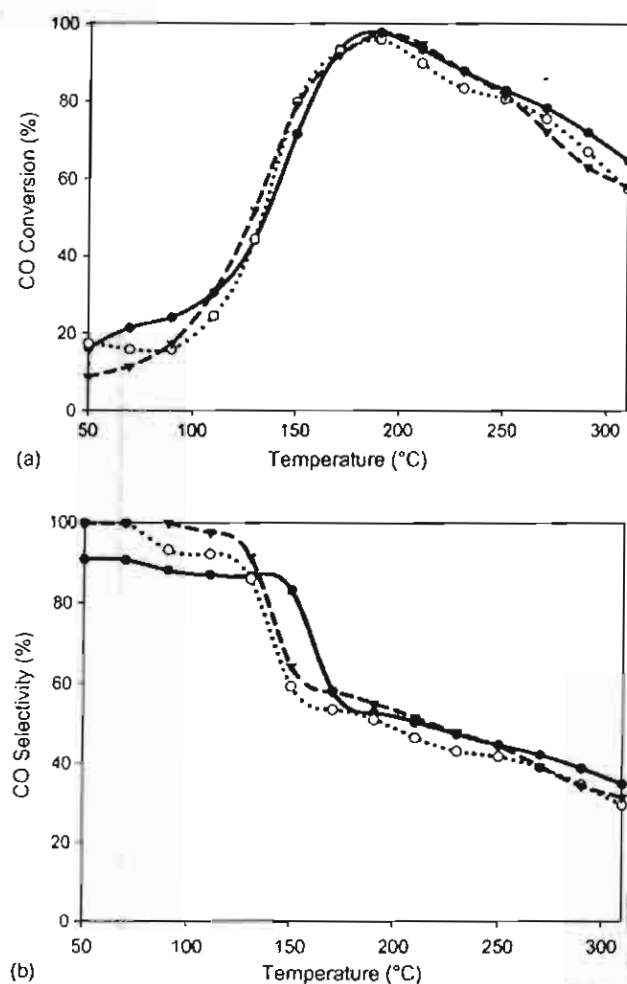


Fig. 4. Catalytic activities of Pt-Au (●), AuPt (○) and Au-Pt (▼) supported on A zeolite catalysts with a Au/Pt ratio of 1. Gas composition: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂ and He as balance: (a) CO conversion; (b) CO selectivity.

impregnation is used, there is no effect on the metal coverage on each metal.

3.4. Effect of metal-loading ratio

To improve the catalytic activity of the AuPt/A catalyst, the effect of the addition of Au to the Pt/A was investigated. The AuPt/A catalysts were prepared by co-impregnation. The Au:Pt ratios were 1:1, 1:1.5 and 1:2. As shown in Fig. 5, the presence of Au on the Pt/A catalyst improves both the CO conversion and selectivity. The results indicate that although both a Au and Pt are present in the samples, the ratio of Pt and Au exerts an effect on the catalytic activity. The AuPt/A catalyst containing a Au to Pt ratio of 1:2 gives the highest CO conversion (100%) and selectivity. Moreover, the temperature at maximum CO conversion is also shifted to a lower temperature compared with other Au/Pt ratios. This behavior can be attributed to the crystallite size of Au in the samples because the presence of small crystallites of Au enhances CO oxidation, as shown in Fig. 1. Consequently a ratio of Pt:Au = 1:1, gives the lowest activity. The catalyst performance depends on many variables, however,

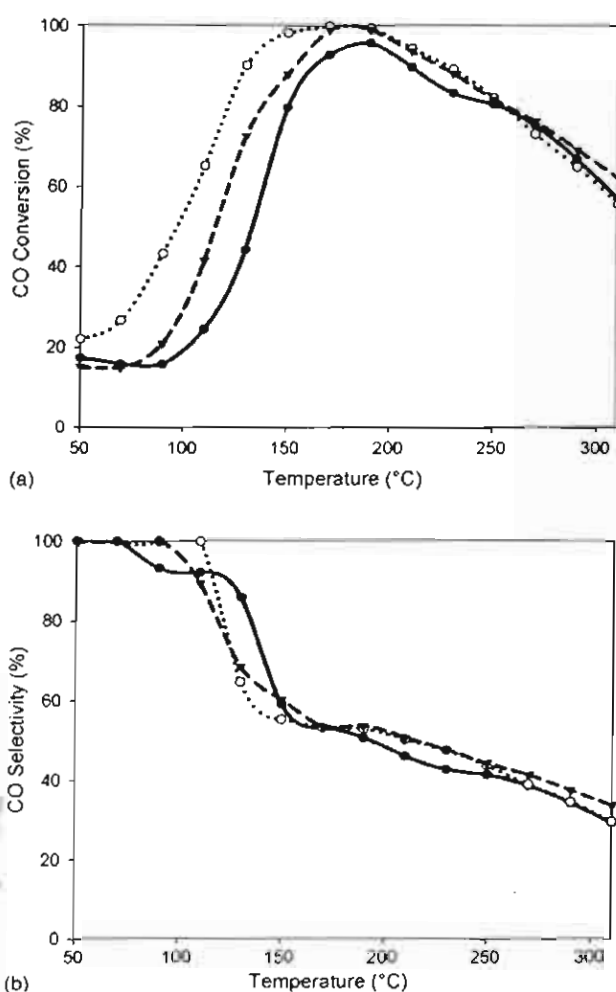
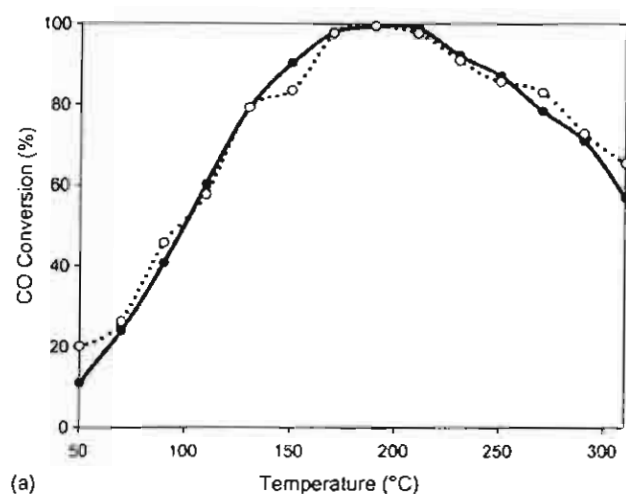


Fig. 5. Catalytic activity of AuPt/A zeolite at various Au:Pt ratios, 1:1 (●), 1:1.5 (▼) and 1:2 (○) supported on A zeolite catalysts. Gas composition: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂ and He as balance: (a) CO conversion; (b) CO selectivity.

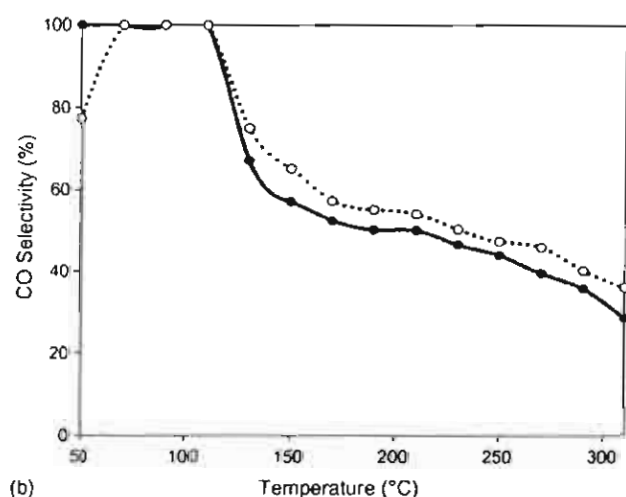
such as the support, the actual total metal loading and the metal dispersion of the metal. Therefore, additional studies are needed to quantify these results. In addition, the metal particles of Au and Pt are not mixed to form an alloy because TEM observations of AuPt/A (not shown here) suggest that the two metals appear to be severely phase separated, as confirmed by the EDS technique. This result is in a good agreement with that reported by Chandler et al. [23], who showed that the co-impregnation of Au with Pt from chloride salts yielded catalysts with little or no interaction between the two metals.

3.5. Effect of water vapour on catalytic performance

The effect of the water vapour in the feed stream on the catalytic performance of the 1% (1:2) AuPt/A catalyst was investigated. In practice, a reformate stream usually contains up to 10–15% H₂O. Therefore, it is essential to investigate the influence of water vapour on the PROX reaction while maintaining gas conditions. The catalytic activities of the catalyst were tested with a reactant gas composition of 10% H₂O, 1% CO, 1% O₂



(a)



(b)

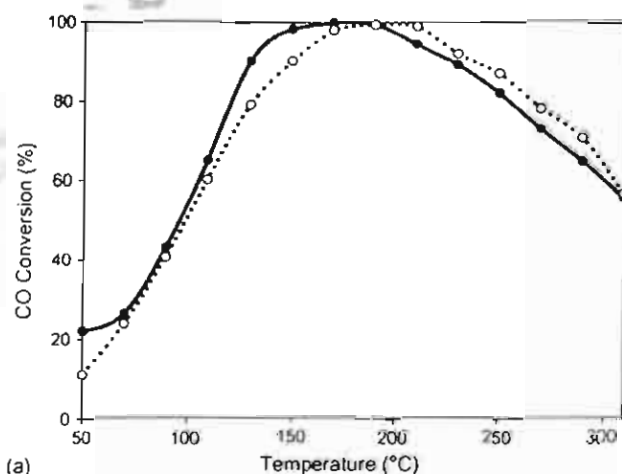
Fig. 6. Effect of H_2O on catalytic activities of 1% (1:2) AuPt/A zeolite catalyst. Gas composition: 1% CO, 1% O_2 , 40% H_2 , 0–10% H_2O and He as balance: (●) 0% H_2O and (○) 10% H_2O —(a) CO conversion; (b) CO selectivity.

and 40% H_2 balanced in He. As shown in Fig. 6(a and b), the presence of water vapours does not have a significant effect on CO conversion, but has a positive effect on CO selectivity at high temperatures. The CO selectivity increases from 50 to 55% at 190 °C. Schubert et al. [21] examined the influence of CO_2 and H_2O on selective CO oxidation over Au/ α - Fe_2O_3 . It was concluded that the addition of H_2O exerts a positive effect of the selectivity by suppressing the competing H_2 oxidation reaction and promoting the water–gas shift reaction. As a result, more CO is converted to CO_2 at high temperatures and causes an increase in CO selectivity. Additionally, the presence of H_2O increases the formation of hydroxyl groups on the catalyst support, which makes water a better oxidant than oxygen and increases the oxidation rate of CO and H_2 . This result can be confirmed by the reduction of O_2 consumption. On the other hand, Calla et al. [24] found that the presence of H_2O in a feed stream significantly increased the rate of CO oxidation over Au/ Al_2O_3 because the activation energy CO oxidation was reduced. By contrast, we found that the presence of H_2O vapour had a negative effect on

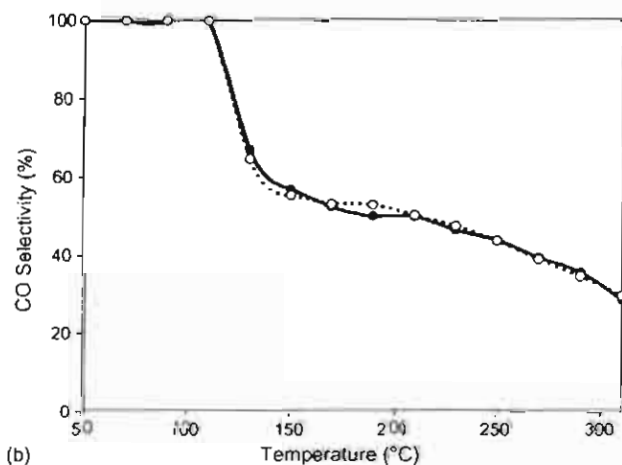
the performance of the Pt/A catalyst. Based on these findings, it can be concluded that when a small amount of Au is added to a Pt/A catalyst, the activity of 1% (1:2) AuPt/A does not show much difference in the presence or absence of H_2O vapour in the feed stream.

3.6. Effect of combination of CO_2 and H_2O on catalytic performance

The effect of the presence of CO_2 and H_2O in the feed stream on the catalytic performance of the 1% (1:2) AuPt/A catalyst was also examined because reformat typically contains up to 25% CO_2 and 10–15% H_2O . It is essential, therefore, to investigate the influence of both CO_2 and H_2O on the preferential oxidation of CO in order to evaluate whether the high activity and selectivity observed in simulated reformat are still maintained under more realistic conditions. From the CO conversion profiles in Fig. 7(a), the presence of CO_2 and H_2O in the feed stream has a slightly negative effect on the CO conversion profile of the 1% (1:2) AuPt/A catalyst. The maximum CO conversion is shifted



(a)



(b)

Fig. 7. Effect of CO_2 and H_2O on catalytic activity of 1% (1:2) AuPt/A zeolite catalyst. Gas composition: 1% CO, 1% O_2 , 40% H_2 , 0–10% CO_2 , 0–10% H_2O and He as balance: (●) 0% CO_2 + 0% H_2O and (○) 10% CO_2 + 10% H_2O —(a) CO conversion; (b) CO selectivity.

to a higher temperature by approximately 10 °C. The CO selectivity of the catalyst is not significantly changed by the presence of CO₂ and H₂O in the feed stream. Avgouropoulos et al. [9] investigated the influence of CO₂ and H₂O on catalyst activity for the preferential oxidation of CO over a Au/α-Fe₂O₃ catalyst. They reported that the presence of CO₂ and H₂O further reduced CO conversion, but increased CO selectivity. In addition, the Pt/γ-Al₂O₃ catalyst is more resistant than Au/α-Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts towards deactivation. Based on these results, it can be concluded that the presence of Au in the Pt/A catalyst can slightly reduce the influence of CO₂ and H₂O.

4. Conclusions

A bimetallic catalyst prepared by incipient wetness impregnation, which is a conventional synthesis, results in catalysts containing segregated Pt and Au particles. When a small amount of Au is added to the Pt/A catalyst, CO selectivity is improved at low temperatures. Additionally, the temperature at maximum CO conversion on AuPt (1:2)/A is shifted by 50 °C to a lower temperature. These differences are the result of the presence of Au in the Au-Pt bimetallic particles. The sequential order of metal loading has no significant effect on the catalytic activity. The AuPt/A catalyst containing a Au to Pt ratio of 1:2 provides the best performance; it completely removes CO from the H₂-rich stream and achieves a high selectivity. Moreover, the temperature of maximum CO conversion is also shifted to lower temperatures. Under practical conditions, the presence of CO₂ and H₂O in the feed stream has a negative effect on CO conversion and slightly effects CO selectivity.

Acknowledgements

Financial supports from the New Researchers Grants (MRG4880004), The Thailand Research Fund (TRF) and Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University, are gratefully acknowledged.

References

- [1] M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, *Appl. Catal. A* 307 (2006) 275.
- [2] B. Atalik, D. Uner, *J. Catal.* 241 (2006) 268.
- [3] S.H. Oh, R.M. Sinkevitch, *J. Catal.* 42 (1993) 254.
- [4] I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, *Appl. Catal. B* 48 (2004) 195.
- [5] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 54 (2004) 59.
- [6] M. Shou, K. Tanaka, K. Yoshioka, Y. Moronaka, S. Nagano, *Catal. Today* 90 (2004) 255.
- [7] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [8] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Catal.* 182 (1999) 430.
- [9] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulos, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, *Catal. Today* 75 (2002) 157.
- [10] S.S. Pansare, A. Sirjarpurhan, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 234 (2005) 151.
- [11] C. Rossignol, S. Arri, F. Morin, L. Piccolo, V. Caps, J. Rousset, *J. Catal.* 203 (2005) 476.
- [12] M.M. Schubert, A. Venugopal, M.J. Kahlich, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.* 222 (2004) 32.
- [13] H.-S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Kung, M.C. Kung, *J. Catal.* 210 (2002) 375.
- [14] M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427.
- [15] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 429.
- [16] A. Luengnaruemitchai, D.T.K. Thoa, S. Osuwan, E. Gulari, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 981.
- [17] A. Parinyasawan, S. Pongstabodde, A. Luengnaruemitchai, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1942.
- [18] S. Monyanon, S. Pongstabodde, A. Luengnaruemitchai, *J. Power Sources* 163 (2006) 547.
- [19] H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki, M. Watanabe, *Appl. Catal. A* 159 (1997) 159.
- [20] M. Nimsuk, M.S. Thesis, Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 2005.
- [21] M.M. Schubert, M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Power Sources* 84 (1999) 175.
- [22] S. Kandoi, A.A. Gokhale, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *Catal. Lett.* 93 (2003) 93.
- [23] B.D. Chandler, A.B. Schabel, C.F. Blanford, L.H. Pignolet, *J. Catal.* 187 (1999) 367.
- [24] J.T. Calla, M.T. Bore, A.K. Datye, R.J. Davis, *J. Catal.* 238 (2006) 458.

Date: Wed, 05 Sep 2007 12:05:56 +0100

From: barbir@unido-ichet.org

To: apanee.l@chula.ac.th

Subject: Your Submission

Ms. Ref. No.: HE-D-07-00226R1

Title: A comparative study of synthesized and commercial

A-type zeolite supported Pt catalysts for selective CO oxidation in H₂-rich stream

International Journal of Hydrogen Energy

Dear Dr. Apanee Luengnaruemitchai,

I am pleased to inform you that your paper "A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite supported Pt catalysts for selective CO oxidation in H₂-rich stream" has been accepted for publication in International Journal of Hydrogen Energy.

Thank you for submitting your work to International Journal of Hydrogen Energy.

Yours sincerely,

F. Barbir

Subject Editor

International Journal of Hydrogen Energy

Manuscript submitted to International Journal of Hydrogen Energy

**A comparative study of synthesized and commercial
A-type zeolite-supported Pt catalysts
for selective CO oxidation in H₂-rich stream**

Apanee Luengnaruemitchai*, Monchai Nimsuk, Pattarasuda Naknam,

Sujitra Wongkasemjit and Somchai Osuwan

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University,

Bangkok 10330, Thailand

Submitted on August 16, 2007

* Corresponding author. E-mail: apanee.l@chula.ac.th
Phone: (662) 218-4148 FAX: (662) 215-4459

Abstract

The catalytic performance of Pt/A-type zeolite has been investigated for the preferential oxidation (PROX) of CO in H₂-rich stream in the temperature range of 100-300°C and $\lambda = 2$. The NaA zeolite was synthesized by sol-gel process and microwave heating technique and compared with the commercial one. The results indicated that both synthesized and commercial NaA zeolite-supported Pt catalysts gave similar CO conversion profiles. CO was completely removed at temperatures of ~200-220°C, whereas the maximum selectivity (~80%) and CO conversion of ~95% were obtained at a temperature of ~160°C. The effects of H₂O and CO₂, present in the simulated reformat stream, on the catalytic performance were also studied. It was found that CO₂ had no significant effect on the conversion, while H₂O depressed the selectivity and conversion of both Pt/A-type zeolite catalysts.

Keywords: Pt; zeolite; LTA; preferential oxidation of CO

1. Introduction

Recently, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) were found to be ideally suited for the propulsion system of vehicles, due to their high power density, compactness, light weight, relatively low emissions, extreme quietness, transient response, quick start up, and low operating temperatures [1-2]. PEMFCs require only pure H₂ as fuel; however, it is not practical to store sufficient amounts of H₂ on-board. Therefore, on-board H₂ generation from liquid hydrocarbons or alcohols reformer, was used to produce a H₂-rich stream. One of the major drawbacks of PEMFC is its sensitivity toward CO; only a trace amount of CO can severely depress the performance

of the PEMFC. Thus, CO in the reformat stream needs to be removed before entering the PEMFC. To achieve this goal, a water gas shift (WGS) reactor connected with the preferential oxidation of CO (PROX) or selective CO oxidation reaction in series has been used to oxidize 0.5-1.0% CO to less than 10 ppm without a large consumption of H₂. The catalyst used in the PROX reactor must be highly active for the CO oxidation and must not consume H₂ via H₂ oxidation or CO methanation reactions. Although the noble metals (Pt, Rh, Ru and Pd) have been intensively reported on the high activity for this reaction, especially Pt, (such as Pt/Al₂O₃ [3,4,5], Pt-Fe/Al₂O₃ [6], Pt/CeO₂-ZrO₂ [7], Pt/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂, Pt/SiO₂-Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/La₂O₃, Pt/MgO [8], and Pt/CeO₂ [8, 9] catalysts), an improvement in the selectivity for the CO oxidation at low temperatures is needed. It has been reported that Pt supported on zeolite catalysts showed better selectivity than the conventional Pt supported on alumina catalysts due to “molecular sieve effect” of zeolite, in the order of A-type zeolite>mordenite>X-type zeolite>alumina [10]. Linde type A zeolite ((X_{12/m})(Si₁₂Al₁₂O₄₈).nH₂O, X= cation, *m*= charge number, LTA) is the most useful among the zeolites due to its highest cation exchange capacity (CEC) [11]. In addition, it has been reported that among A-type zeolite supported Pd, Ru, and Pt catalysts, the Pt/3A showed a complete CO conversion in a wide temperature range and high selectivity [12]. From our previous study regarding the success of small and uniform NaA synthesis via a sol-gel process and microwave heating technique using alumatrane and silatrane as precursors [13], we therefore decided to choose the synthesized NaA as a support for this reaction.

In most studies, the composition of reformat was simplified by using a H₂/CO mixture. However, the realistic reformat also contains CO₂ and H₂O; thus both must be considered. In this paper, we present the catalytic activity of Pt/synthesized A-type

zeolite, Pt/commercial A-type zeolite, and the conventional Pt/Al₂O₃ catalysts at various temperatures and under typical reaction conditions.

2. Experimental

2.1. A-type zeolite synthesis

Precursor synthesis

Silatrane was synthesized by mixing the reactants, silicon dioxide (0.10 mol) and triethanolamine (0.125 mol), in an ethylene glycol (EG) solvent in a simple distillation set. The reaction was conducted under nitrogen atmosphere at 200 °C for 10 h. Then, the excess EG was removed under vacuum at 110 °C for 8 h. The crude product was washed three times with dried acetonitrile to remove undesired organic residues to obtain a white powder. Alumatrane was synthesized by a similar process, except that aluminum hydroxide and triisopropanolamine were used as reactants [13].

Sol-gel process and microwave techniques

To synthesize Na-A zeolite, silatrane and alumatrane were mixed with NaOH at a ratio of SiO₂:Al₂O₃:7Na₂O:410H₂O. The mixture was aged for 12 h at room temperature to form a gel. The gel was then brought to hydrothermal treatment using the microwave technique for 18 min. The obtained product was washed by distilled water three times [13].

2.2 Catalyst preparation

For comparison, a commercial A-type zeolite in sodium form with Si/Al = 1.0, obtained from IFP(France), is used. Both the commercial and the synthesized Na-A zeolites were used as supports and all catalysts were prepared by the impregnation method. To obtain the desired amount of Pt loading, an appropriate amount of Pt precursor ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was impregnated onto the commercial and synthesized zeolite supports. The catalysts were then dried in an oven at 110°C overnight and calcined at 500°C for 5 h. Prior to each catalytic measurement, the catalyst was ground and sieved to an 80-120 mesh size. The Pt contents determined by XRF were 0.95 and 0.90 wt %, abbreviated as Pt/A1 and Pt/A2 for Pt/synthesized A-type zeolite and Pt/commercial A-type zeolite, respectively.

2.3 Catalyst characterization

The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, using a Quantachrome Corporation Autosorb, was used to determine the total surface area and pore size of the prepared catalyst by N_2 adsorption/desorption at -196°C . The crystalline phases of the catalyst support and the Pt were analyzed using a Rigaku X-ray diffractometer (XRD) system equipped with a RINT-2200 wide angle goniometer using CuK_α radiation ($1.5406 \text{ \AA}$) and a generator voltage and current of 40 kV and 30 mA, respectively.

To determine the exposed metal surface, distinct from the total surface area, H_2 pulse chemisorption was carried out using a TPDRO instrument (Thermoquest TPDRO 1100 model). Prior to H_2 pulse chemisorption, the sample was pretreated by reducing under H_2 flow at 500°C for 2 h. Then, pulse chemisorption was performed in isothermal

condition at 50°C. From the amount of H₂ uptake by the sample and the amount of metal in the sample, the metal surface area and degree of metal dispersion are derived.

A JEOL 5200-2AE scanning electron microscope (SEM) was used to capture a micrograph of the support morphology. The powder sample was placed on a stub and coated with gold in the sputtering device before taking the micrograph.

2.4. Activity measurement

A 100 mg sample was packed inside a U-tube microreactor with a 6 mm inside diameter. Prior to the reaction, the catalyst was pretreated in H₂ at a total flow rate of 50 ml/min at 400°C for 1 h. The catalytic activity was investigated in the temperature range of 100-320°C. The mixture consisted of 40%H₂, 1%CO, 1%O₂, 0-10%CO₂, 0-10%H₂O (He balance) at a total flow rate of 50 ml/min under atmospheric pressure. The product stream was analyzed by an on-line GC, Agilent Technologies 6890N, equipped with a TCD detector. All products were separated in a 10 ft X 1/8 inch Carbosphere column. The CO conversion (X_{CO}), selectivity (S), and O₂ conversion (X_{O_2}) were calculated using the following formulas:

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

$$S = \frac{[O_2]_{CO}}{[O_2]_{CO} + [O_2]_{H_2}} \times 100$$

$$X_{O_2} = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \times 100$$

where $[CO]_{in}$ and $[O_2]_{in}$ are the concentrations of the introduced reactants,

$[\text{CO}]_{\text{out}}$ and $[\text{O}_2]_{\text{out}}$ are the concentrations of the corresponding compositions in the effluents, and $[\text{O}_2]_{\text{CO}}$ and $[\text{O}_2]_{\text{H}_2}$ are the amounts of O_2 for CO oxidation and H_2 oxidation, respectively.

3. Results and Discussion

3.1. Catalyst characterization

The mean metal size, metal dispersion, and surface area of the prepared catalysts are summarized in Table 1. The commercial zeolite-supported catalyst has a surface area higher than the synthesized zeolite-supported catalyst. The mean particle sizes are consistent with those calculated by the Scherrer Equation. As expected, the Pt/A2 has a metal dispersion of 21.34%, which is higher than that of Pt/A1 (17.71%). The XRD patterns of the LTA zeolite, Pt/A1, Pt/A2, and Pt/ Al_2O_3 are shown in Fig. 1. The Pt/A2 catalyst shows the typical patterns of the LTA zeolite and no metal peaks were found, suggesting that the Pt particle on the A2 is too small to be observed by XRD. On the contrary, some additional peaks to the pattern of the LTA support, at 2θ of 39.8 and 46.4°, which correspond to the Pt(111) and PtO, were observed in the Pt/A1. This suggests that the size of the Pt particle on the Pt/A1 is bigger than that on the Pt/A2. For the Pt/A1, the mean particle diameter perpendicular to the (111) plane was about 4.82 nm, which is in agreement with the one obtained from the H_2 chemisorption technique (Table 1). SEM micrographs were taken to observe the morphology of the prepared catalysts as compared to unloaded LTA. As revealed in Fig. 2, it can be seen that the Pt/A1, whose zeolite was synthesized via the sol-gel process, shows the typical cubic single crystals, while the crystals of Pt/A2 have more rounded edges and are more

irregular. This discrepancy is attributed to the different nucleation processes of the two methods.

3.2. Activity testing

3.2.1. Effect of catalyst support

Fig. 3 compares the CO conversion, O₂ conversion, and selectivity of the Pt/A1, Pt/A2, and Pt/Al₂O₃ catalysts for PROX in ideal reformat conditions. The results showed a peak of CO conversion for all of the catalysts. Overall, the activity of the synthesized zeolite-supported Pt catalyst is somewhat lower than the commercial one, but is still reasonably high. CO was completely converted to CO₂ by Pt/A1 at 220°C, while Pt/A2 gave the maximum conversion at ~200°C. In contrast, the Pt/Al₂O₃ could not achieve 100% CO conversion; it gave a maximum CO conversion of ~88% at 220°C. These observations are consistent with the work reported by Kahlich *et al.* [4] and Son *et al.* [14], suggesting that, at high temperatures, the amount of O₂ is consumed for the simultaneous H₂ oxidation; therefore, the conversion and selectivity were decreased. A similar behavior was observed by Manasilp and Gulari [15] on the 1%Pt/Al₂O₃ catalyst, where the selectivity stayed constant (~45-50%) from 110 to 170°C; however, the maximum selectivity of the Pt/A1 and Pt/A2 catalysts was ~80% at 160°C. O₂ conversions simply increased with increasing temperature for all catalysts. As can be seen, the CO conversion for our catalysts and the results of other groups for similar Pt/A catalysts is comparable; however, it should be noted that our samples were demonstrated to be more active than catalysts described in other reports [10, 12]. This

would be expected to be essentially perturbed by the location of Pt metal on the support and the amount of Pt loading. In this work, incipient wetness impregnation was used, and by this method the metal is placed outside the pore of the LTA on the surface. By the ion-exchange method, the Pt metal might be located inside the pore of the LTA, leading to lower performance of the catalyst.

It has been proposed that the crystallite size is an important factor that affects the heats of dioxygen adsorption on Pt metals [16]. From XRD results, the difference between the Pt/A1 and Pt/A2 was the size of the Pt particle and/or may be the phase of the supported Pt. The different Pt particle size might lead to the different metal dispersion, as summarized in Table 1. Moreover, the small Pt particle was reported to be more active and selective to CO oxidation due to the stronger adsorption of CO on the small Pt than on the larger one. Because of the relatively low heat capacity of the small particle, and the exothermic reaction, the microscopic temperature rose and contributed to the high activity, and kept water from physically adsorbing. In contrast, the large particles can adsorb more heat, so the microscopic temperature was not raised much and was not high enough to desorb water. The large particles were thus slowly deactivated by the accumulated water [16]. Accordingly, Pt/A2, having high surface area and high metal dispersion, exhibited extremely high CO oxidation and high selectivity at low temperatures.

3.2.2. Effect of CO₂ concentration

Generally, the reformat stream from the steam reformer unit contains some amount of CO₂; therefore, the effect of CO₂ on the catalytic activity of the prepared

catalysts was studied. The results showed that when 10% CO₂ was added to the reactant gas, as shown in Fig. 4, it has only a slight effect on the CO conversion of the Pt/A2. It boosted the CO conversion of the Pt/A2 over the temperature range and reduced the 100% conversion temperature by 20 degrees from 200 to 180°C, and had no effect on the O₂ conversion profile of the Pt/A2.

Interestingly, the CO selectivity of the Pt/A2 catalyst was significantly increased over the entire temperature range of interest, especially at temperatures below 160°C. On the other hand, that of Pt/A1 was only slightly changed in terms of maximum selectivity temperature. It was shifted 20°C, from 160 to 180°C.

To explain this phenomenon, it has been proposed that the RWGS reaction may take place and cause a limiting of the catalyst performance at the high temperature range. Another possible explanation is that the CO₂ dissociated the adsorption on the Pt, providing a higher effective CO concentration on the catalyst surface, thus reducing the rate of oxidation. The positive effect of CO₂ on the Pt/A2 catalyst for the selective CO oxidation implies that the LTA support could inhibit the occurrence of the reverse water gas shift reaction. Regarding the RWGS inhabitation, it might be due to the structure of a zeolite, since the pore size of a zeolite is close to the diameter of a CO₂ molecule (about 2.5 Å), which could cause the difficulty of the CO₂ admittance into the zeolite pores. On the other hand, it still promoted the oxidation of CO to CO₂ since the O₂ conversion was not changed, whether it had CO₂ in the feed stream or not; while the CO conversion increased. Thus, the H₂ oxidation rate was slowed while the CO oxidation rate was speeded up. This unusual behavior of the Pt/LTA catalyst is good for use in the PROX unit and is an advantage of the Pt/LTA catalyst over the conventional Pt/Al₂O₃

catalyst. However, the reasons for this are still not clear. Further study of this behavior is still needed.

3.2.3. *Effect of water vapor*

Generally, CO₂ is produced from the reforming reaction and water vapor is present in the feed stream; therefore, it is interesting to study the effect of water vapor on the catalytic activity of Pt/LTA catalysts. 10% water vapor was thus added to the reactant gas. From Fig. 5, it was observed that the presence of water vapor had a negative effect on the performance of the catalyst. CO conversions are shifted both in absolute temperature and relative to each other for different catalyst supports. The CO conversion of the Pt/A2 catalyst was slightly decreased (~3%) at the temperature profile 20°C higher over the temperature range. The CO selectivity of the Pt/A2 was also reduced at below 180°C, from around 80% to ~65%. However, above 180°C, the selectivity of the systems with and without water vapor in the feed stream seemed to converge and be independent of the feed composition.

Similarly, the water vapor also influences the Pt/A1 catalyst, reducing the CO conversion. The highest CO conversion was decreased from 100% to ~75% at 220°C. The O₂ consumption of the Pt/A1, unlike the Pt/A2, was faster below 200°C. For the CO selectivity, it was also decreased over the temperature range of interest. The peak of the CO selectivity of the Pt/A1 was reduced from 80% to 60% at 160°C.

These results are consistent with Igarashi *et al.* [10], who reported that negligible degradation of activity occurred on Pt/mordenite when 20% H₂O was added to the feed, although the CO conversion and the O₂ conversion slightly decreased in the initial

stage. In contrast to Watanabe *et al.* [17] and Kotobuki *et al.* [18], they found that in the presence of 20% H₂O, the activity of the Pt/mordenite and Pt-Fe/mordenite were extremely stable for 24 h. However, this is opposite to the Pt/Al₂O₃ catalyst reported by Manasilp and Gulari [15], and Schubert *et al.*, [19], reporting from the result of in-situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (DRIFTS). This reaction was strongly enhanced by water. Kahlich *et al.* proposed that the formate group formed on the Al₂O₃ support may participate in the reaction and increase the CO conversion. In this present work, a decreased CO conversion in the presence of H₂O may be linked to the catalyst active sites by adsorbed water, as well as to the formation of CO-H₂O surface complexes. Or, the water gas shift reaction might be suppressed by the stronger effect of the sieving capability of LTA on this reaction. Or, water vapor was accumulated in the pores of the LTA, which is acting as very good molecular sieve for water vapor, and the accumulated water was simply not available for H₂. This caused a reduction of the selectivity of the catalyst. One piece of evidence that supports this hypothesis is that for Pt/Al₂O₃, the water had only a slight effect on the selectivity, even though it had a strong effect on the CO and O₂ conversions.

3.2.4. Effect of combination of H₂O and CO₂

Conventional reformed gases usually contain both CO₂ and H₂O in a methanol reformat stream. The effects of 10%CO₂ and 10%H₂O on the PROX performances were therefore examined as a function of temperature. For 1%Pt/A2, even the CO conversion was promoted by CO₂; but in the presence of CO₂ together with water vapor, the CO conversion was significantly retarded, as shown in Fig. 6. This suggests that the

H₂O has a stronger influence on the catalytic performance of the 1%Pt/A2 catalyst than the CO₂. In comparing the activity of Pt/Fe-mordenite catalysts studied by Watanabe *et al.*, they observed that the performance of Pt/Fe-mordenite slightly decreased from 100 to 99.1% at 200°C due to a reverse water gas shift reaction in the presence of CO₂. This effect on the catalytic performance of Pt/Al₂O₃ was also studied by Manasilp and Gulari. They fed 1% CO, 1% O₂, 0-10% H₂O, 0-25% CO₂, 60% H₂, and He as balance to the reactor and found that the combination of 25% CO₂ and 10% H₂O had a dramatically positive effect on the CO conversion of their Pt/Al₂O₃ catalyst, even though the CO conversion was retarded by the CO₂ alone. This indicates a stronger effect of water vapor on the catalytic activity of the Pt/Al₂O₃ catalyst compared to the CO₂, which is consistent with our work.

The O₂ conversion of the 1%Pt/A2 catalyst was affected by the combination of CO₂ and water vapor in the same way as the CO conversion. The O₂ conversion was consumed much faster in the presence of water in the feed stream.

For the selectivity towards CO oxidation, it was found that the CO selectivity of 1%Pt/A2 was significantly suppressed at temperatures lower than 180°C. Above 180°C, the selectivity was independent of reactant composition. This supports the idea that the H₂O molecules accumulated in the pores of the LTA support and consequently reduced the selectivity of the catalyst. Moreover, the H₂O has a stronger effect, again, compared to the CO₂ effect.

The Pt/A1 showed the same behavior as to the effect of the combination of 10%CO₂ and 10%H₂O on the catalytic activity. The values of CO conversion, O₂ conversion, and selectivity of the 1%Pt/A1 being affected by CO₂ and water vapor together, were between those values which were caused by the effect of CO₂ or H₂O alone. The above

data suggest a conclusion that the decrease of CO conversion in the presence of CO₂ and H₂O may be attributed to the reverse water gas shift reaction, the blockage of catalyst active sites by adsorbed water, or the formation of CO-H₂O surface complexes which are less active than adsorbed CO.

4. Conclusions

The catalytic performance for the selective CO oxidation of the Pt/LTA-zeolite has been studied in this work. The synthesized LTA (abbreviated A1), commercial LTA (abbreviated A2), and γ -Al₂O₃ (abbreviated Al₂O₃) were used in order to study the effect of the support for this reaction. The effect of CO₂ concentration, water vapor, and the combination of CO₂ and H₂O were also investigated. All results found in this work lead to the following conclusion:

Both Pt/A1 and Pt/A2 catalysts show good performance on the selective CO oxidation reaction. They have better catalytic activity than the conventional Pt/Al₂O₃ catalyst, both in terms of CO conversion and CO selectivity. CO₂ has no significant effect on the catalytic performance of both the Pt/A1 and Pt/A2, whereas water vapor has a negative effect on the catalytic performance of both catalysts. The combination of the CO₂ and H₂O had a significant effect on the catalytic performance of the Pt/LTA catalyst and its activity is between the activities in the presence of CO₂ and H₂O. The Pt/A catalyst exhibited good stability as shown in Fig.7. No deactivation activity was observed during the 12-hour time on stream of the catalyst, suggesting that there is no sintering or coke formation on the catalyst during the reaction.

Acknowledgements

The financial support of the New Researchers Grants (MRG4880004), the Thailand Research Fund (TRF), and the Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University, are gratefully acknowledged.

References

-
- [1] Bernay C, Marchand M, Cassir M. Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications. *J Power Sources* 2002;108:139-152.
 - [2] Song C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells challenges, and opportunities for sustainable development in 21st century. *Catal Today* 2002;77:17-49.
 - [3] Oh SH, Sinkevitch RM. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feed streams by selective catalytic oxidation. *J Catal.* 1993;42:254-262.
 - [4] Kahlich MJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Kinetics of selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃. *J Catal.* 1997;171:93-105.
 - [5] Korotkikh O, Farrauto R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: Fuel cell applications. *Catal Today* 2000;62:249-254.
 - [6] Liu X, Korotkikh O, Farrauto R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: Structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst. *Appl Catal A: Gen* 2002;226:293-303.
 - [7] Wootsch A, Descorme C, Duprez D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts. *J Catal* 2004;225:259-266.

-
- [8] Mariño F, Descorme C, Duprez D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Appl Catal B: Environ* 2004;54:59-66.
- [9] Monyanon S, Pongstabodee S, Luengnaruemitchai A. Catalytic activity of Pt–Au/CeO₂ catalyst for the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream. *J Power Sources* 2006;163:547-554.
- [10] Igarashi H, Uchida H, Suzuki M, Sasaki Y, Watanabe M. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite. *Appl Catal A: Gen* 1997;159:159-169.
- [11] Breck DW. Zeolite Molecular Sieves. In: Breck DW, editors. New York: Wiley, 1974. p. 1–185.
- [12] Rosso I, Galletti C, Saracco G, Garrone E, Specchia V. Development of A Zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H₂ gas purification for Fuel Cell. *Appl Catal B: Environ* 2004;48:195-203.
- [13] Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S. Na-A (LTA) Zeolite Synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques. *J Eur Ceram Soc* 2003;23:1293-1303.
- [14] Son I H, Shamsuzzoha M, Lane AM. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by new pretreatment for low-temperature preferential oxidation of CO in H₂ for PEM fuel cells *J Catal* 2002;210:460-465.
- [15] Manasilp A, Gulari E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. *Appl Catal B: Environ* 2002;37:17-25.
- [16] Wang C-B, Yeh C-T. Oxidation Behavior of Alumina-supported Platinum Metal Catalysts *Appl Catal A: Gen* 2001;209:1-9.

-
- [17] Watanabe M, Uchida H, Ohkubo K, Igarashi H. Hydrogen purification for Fuel Cell: Selective oxidation of carbon monoxide on Pt-Fe/Zeolite catalyst. *Appl Catal B: Environ* 2003;46:595-600.
- [18] Kotobuki M, Watanabe A, Uchida H, Yamashita H, Watanabe M. High catalytic performance of Pt-Fe alloy nanoparticles supported in mordenite pores for preferential CO oxidation in H₂-rich gas. *Appl Catal A: Gen* 2006;307:275-283.
- [19] Schubert MM, Kahlich MJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃: an in-situ DRIFTS study. *J Power Sources* 1999;84:175-182.

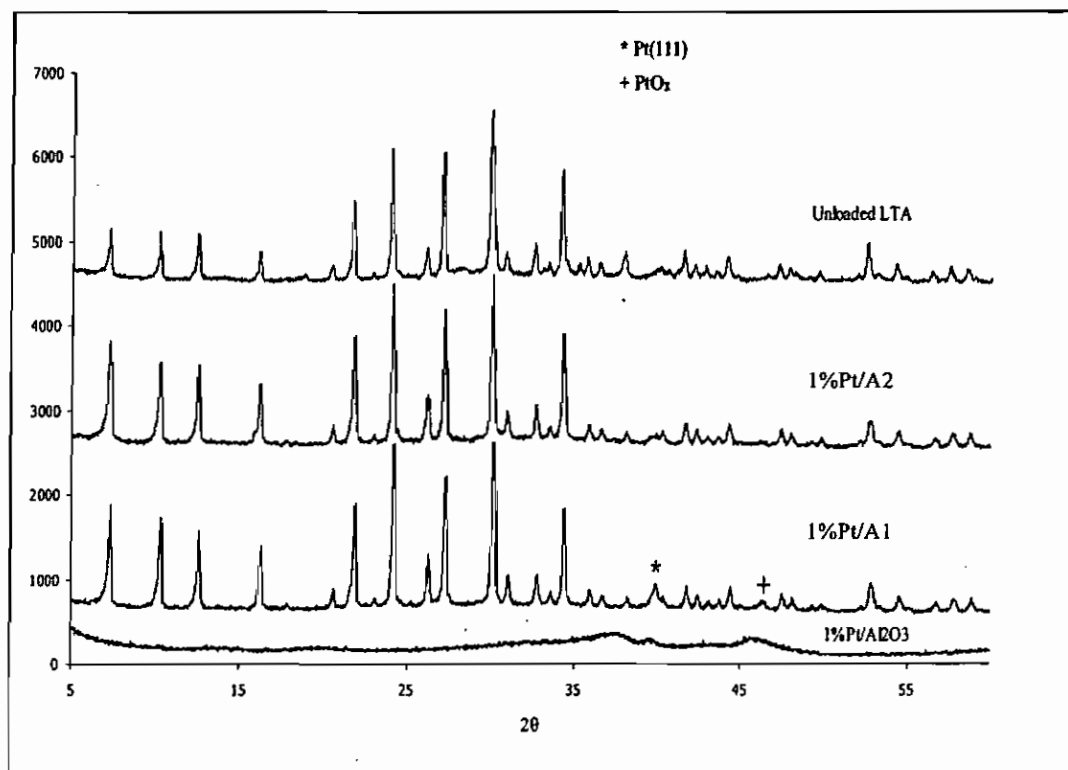


Fig. 1 XRD patterns of 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pt/Al, 1%Pt/A2, and LTA.

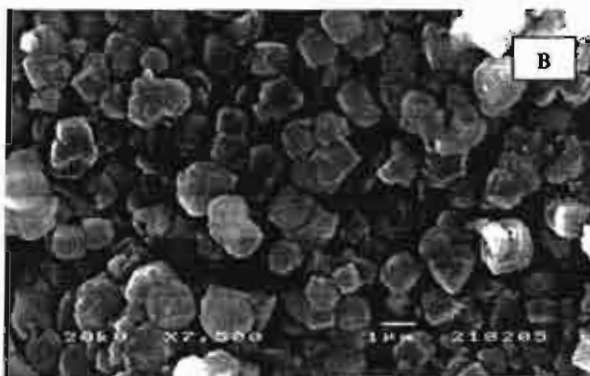
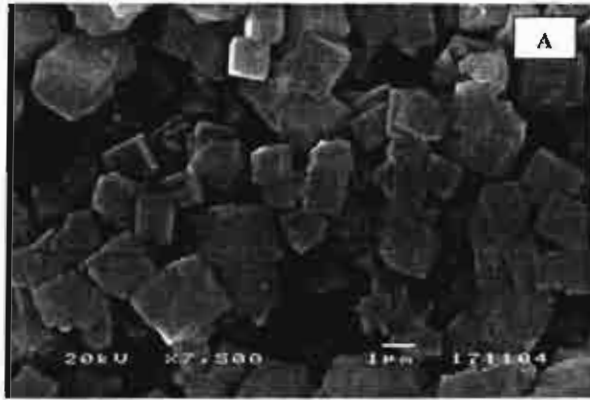


Fig. 2 SEM micrographs of (A) 1%Pt/A1 and (B) 1%Pt/A2.

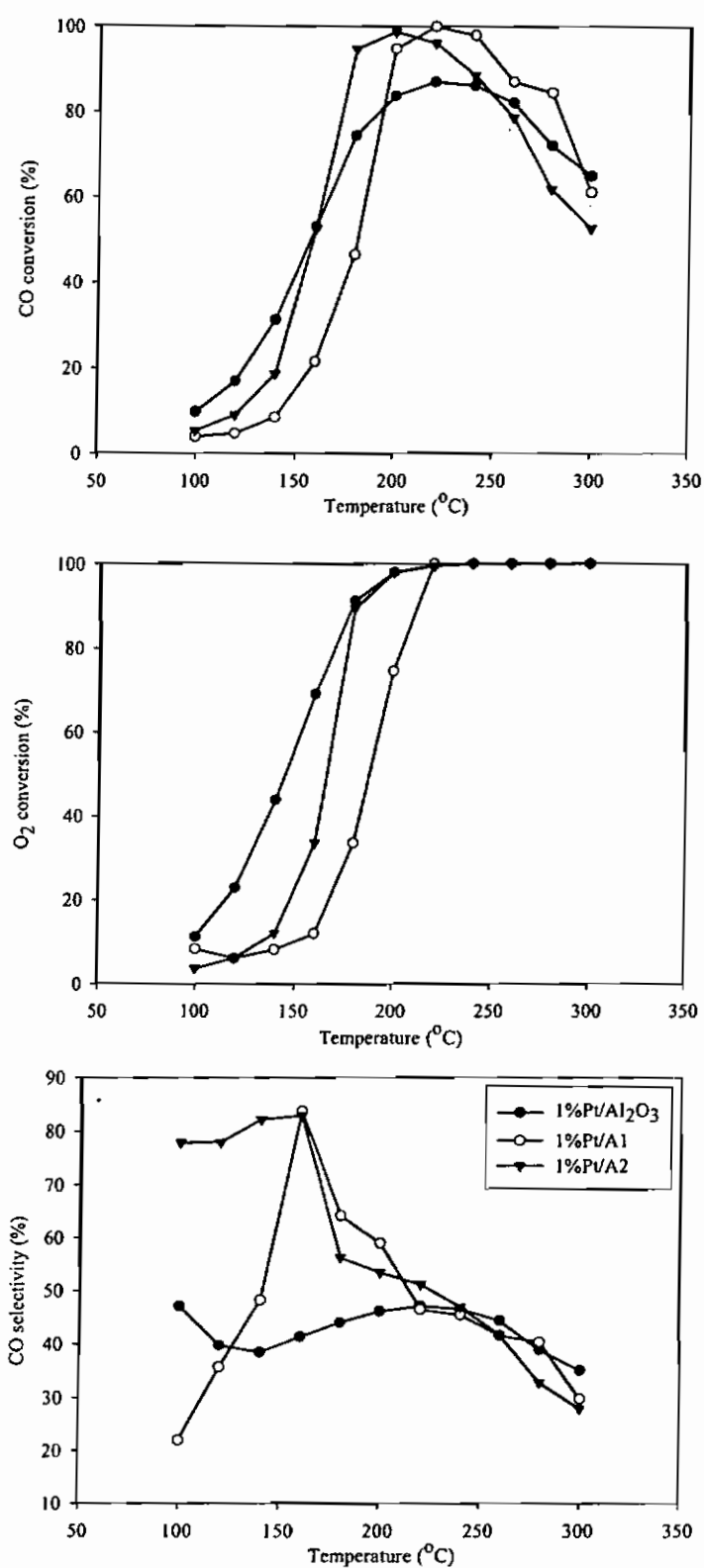


Fig. 3 CO conversion, O₂ conversion, and selectivity of 1%Pt/Al₂O₃ (●), 1%Pt/Al₁ (○), and 1%Pt/Al₂ (▼). Reactant composition: 1% CO, 1% O₂, 40%H₂, and He (balance).

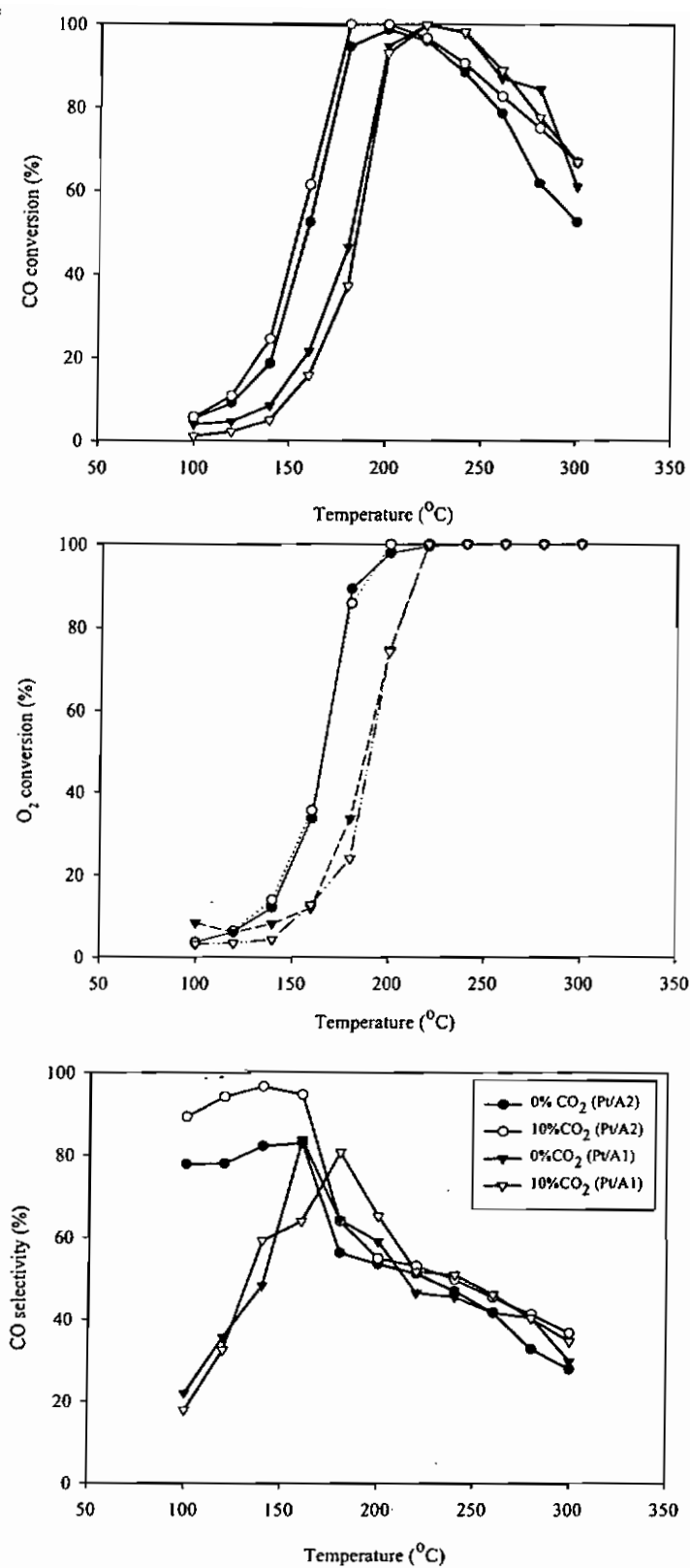


Fig. 4 Effect of CO₂ concentration over 1%Pt/A catalyst. Reactant composition: 1%CO, 1%O₂, 0-10%CO₂, 40%H₂, and He (balance) for 0%CO₂ (●, ▼) and 10%CO₂ (○, ▽).

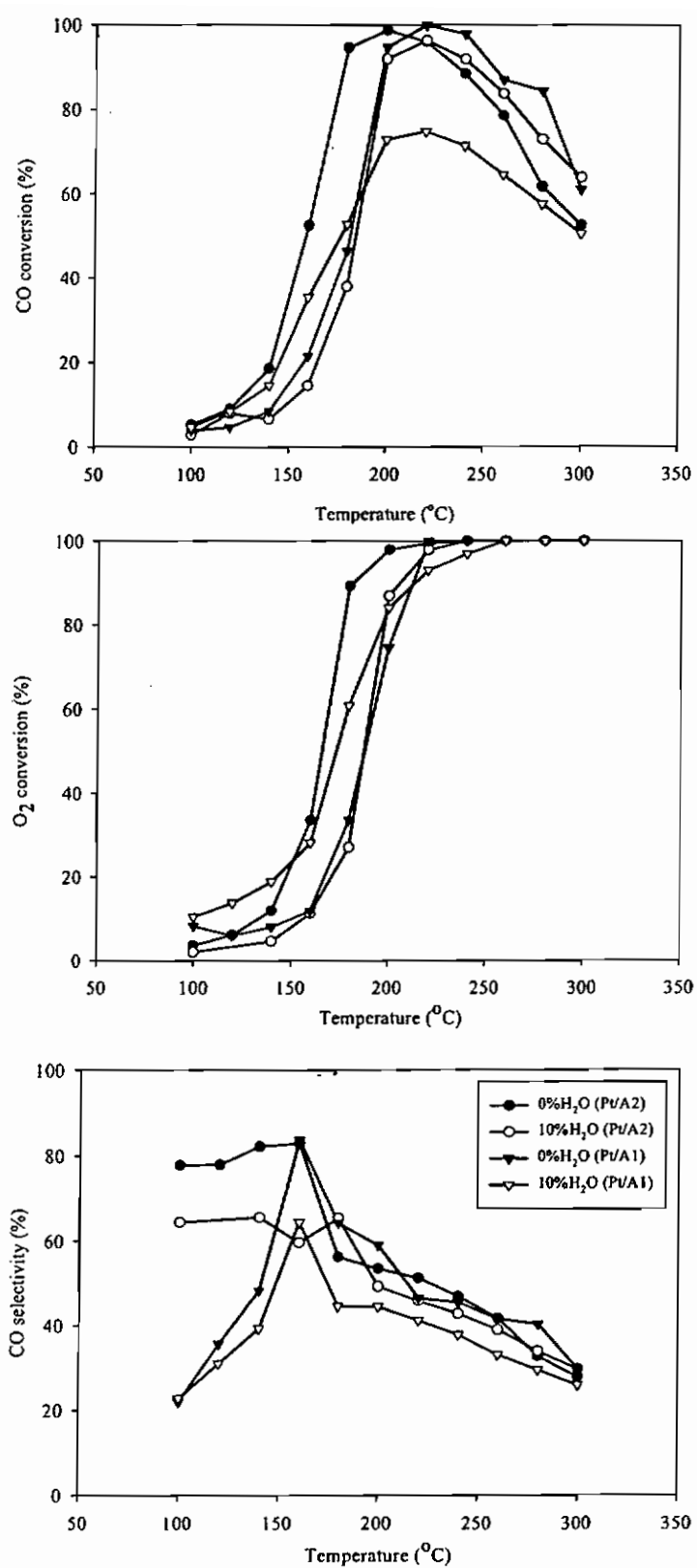


Fig. 5 Effect of water vapor over 1%Pt/A catalyst. Reactant composition: 1%CO, 1%O₂, 0-10%H₂O, and He (balance) for 0%H₂O (●, ▼) and 10%H₂O (○, ▽).

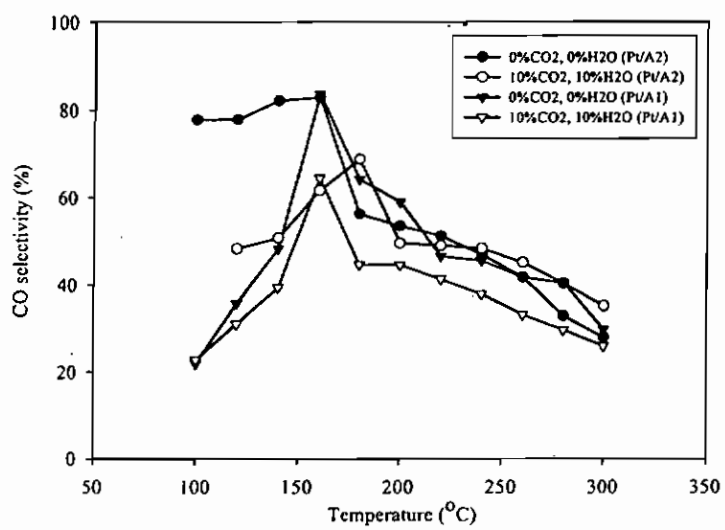
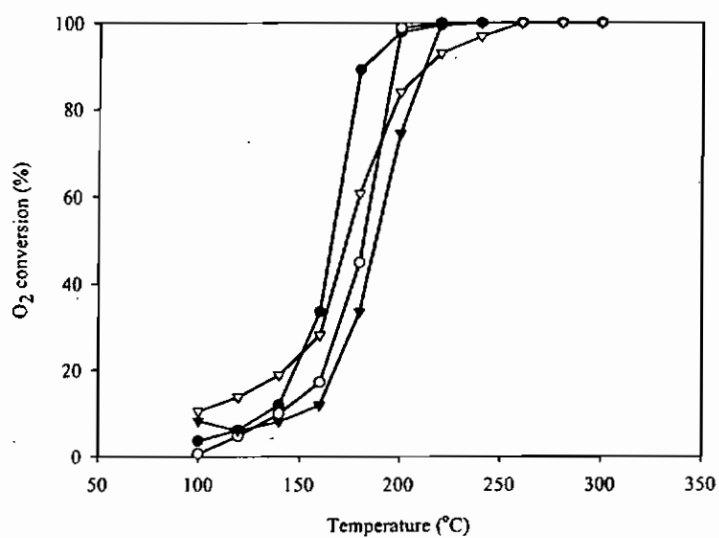
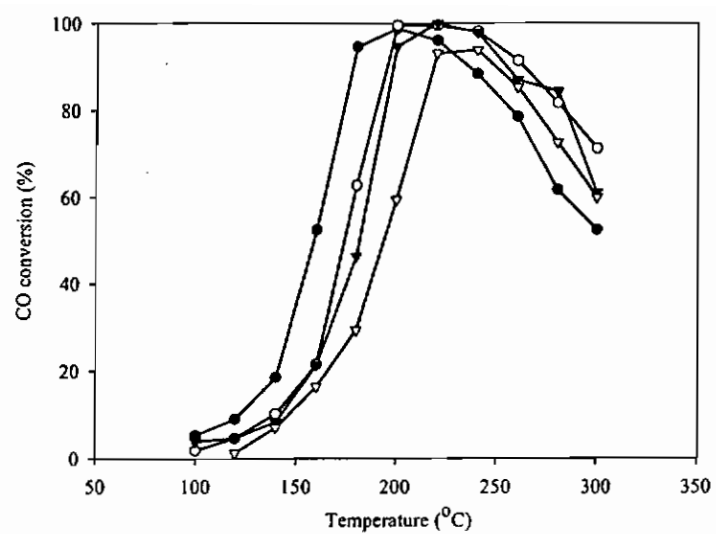


Fig. 6 Effect of 10%CO₂ and 10% water vapor over 1% Pt/A catalysts. Reactant composition: 1%CO, 1%O₂, 0-10%H₂O, 0-10%CO₂, 40%H₂ and He (balance) for 0%CO₂ and 0%H₂O (●, ▼), 10%CO₂ and 10%H₂O (○, ▽).

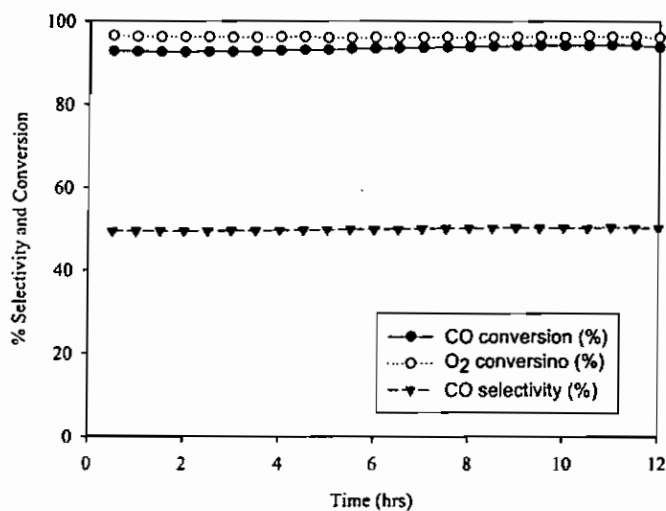


Fig. 7 Stability testing, the selective CO oxidation was performed at 200°C under atmospheric pressure: CO conversion (●), O₂ conversion (○), and CO selectivity (▼). Reactant composition of 1% CO, 1% O₂, 40% H₂, and He (balance).

Table 1 Characteristics of the prepared catalysts

Catalyst	Metal Particle Size ^a (nm)	Metal Dispersion ^a (%)	BET Surface Area (m ² /g)
1%Pt/Al ₂ O ₃	1.33	76.80	161.06
1%Pt/A1 (Synthesized)	5.75	17.71	36.26
1%Pt/A2 (Commercial)	4.77	21.34	60.77

^a measured by H₂ chemisorption