



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้กับปฏิกิริยา Oxidative steam reforming ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน  
Improvement of CuO catalysts using with oxidative steam reforming reaction for hydrogen production

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้  
เงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)  
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๘  
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 2558A10802415

สัญญาเลขที่ ๑๑๖/๒๕๕๘

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้กับปฏิกิริยา Oxidative steam reforming ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน  
Improvement of CuO catalysts using with oxidative steam reforming reaction for hydrogen production

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว

ธันวาคม พ.ศ. ๒๕๖๑

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาคุณสมบัติของโลหะออกไซด์ผสม และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ต้องการศึกษาได้แก่ ผลกระทบของสัดส่วนนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของคอปเปอร์ออกไซด์ เพื่อใช้กับปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ปริมาณสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อนิกเกิลออกไซด์ ต่อดีเรียมออกไซด์ ที่ศึกษา ได้แก่ 30:0:70, 30:7:63, 30:10:60, 30:14:56, 30:21:49, 30:28:42, 30:30:40, 30:70:0 ผลจากการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนร้อยละของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างนิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ที่แตกต่างกัน จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30:21:49 ได้พื้นที่ผิวจำเพาะ 393.1 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นขนาดที่มากที่สุด การเพิ่มปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ลดปริมาณของซีเรียมออกไซด์ยังทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:21:49 มีความว่องไวในเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำสูงที่สุด คือ 53.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 34.7 ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า ปริมาณสารนิกเกิลออกไซด์และสารรองรับซีเรียมออกไซด์ในโลหะผสมออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา การเติมก๊าซออกซิเจนเข้าไปในปฏิกิริยาส่งผลให้การเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ดีขึ้น

**คำสำคัญ :** วิธีการตกตะกอนร่วม, นิกเกิลออกไซด์, ซีเรียมออกไซด์, คอปเปอร์ออกไซด์, ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ, การเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

## Abstract

The objective of this project is to study physical properties and catalytic activity of mixed oxide, containing copper oxide, nickel oxide and cerium oxide, as a catalyst. The effect of weight ratios of nickel oxide and cerium oxide to physical properties and catalytic activity to methanol steam reforming reaction was investigated. Co-precipitation was used as a catalyst preparation. In this work, the amount of copper oxide was kept at 30% by weight. The ratios of copper oxide to nickel oxide and cerium oxide were 30:0:70, 30:7:63, 30:10:60, 30:14:56, 30:21:49, 30:28:42, 30:30:40, 30:70:0. The BET results indicated that mixed oxides contained varying amounts of each component would have different specific surface areas and average pore sizes. It was also found that mixed oxide contained oxides with the ratio of 30:21:49 gave the highest specific surface area of 393.1 m<sup>2</sup>/g. An increase in an amount of nickel in the oxides affected to an increasing in average crystallite sizes of each oxide. For catalytic tests, it was found that the mixed oxide having the highest specific surface area showed the best catalytic activity for methanol steam reforming reaction. Methanol conversion reached 53.9 % at 300 °C with high CO<sub>2</sub> selectivity of 34.7 %. It can be concluded that different amounts of nickel oxide and cerium oxide in the catalyst have strong effects to both physical and catalytic properties of the mixed oxide catalysts. The presence of O<sub>2</sub> enhanced the selective CO<sub>2</sub> formation.

**Keywords:** Co-precipitation method, Nickel oxide, cerium oxide, CuO, methanol steam reforming reaction, Selectivity of CO<sub>2</sub>

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยได้รับการสนับสนุนจาก   ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงิน  
รายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๘ ตามสัญญาเลขที่ ๑๑๖/  
๒๕๕๘ โครงการวิจัย เรื่อง “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้กับปฏิกิริยา Oxidative steam  
reforming ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน” ซึ่งเป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็น  
ผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปีที่ ๒ ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	5
1.3 ขอบเขตการทำงานวิจัย	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 ทฤษฎี	7
2.1.1 กระบวนการผลิตพลังงานไฮโดรเจน	7
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา	10
2.1.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา	10
2.1.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.1.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	13
2.1.6 การดูดซับและการคายซับ	14
2.1.7 ไอโซเทอมการดูดติดผิว	14
2.1.8 ซีเรียมออกไซด์	16
2.1.9 คอปเปอร์ออกไซด์	16
2.1.10 นิกเกิลออกไซด์	17
2.1.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว	17
2.1.12 การตกตะกอนร่วม	18
2.1.13 ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ	21
2.1.14 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	22
2.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	26
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	27

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง</b>	
3.1 สารเคมี	29
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	29
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	30
3.4 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	30
3.5 แผนการทดลอง	31
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	
4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	37
<b>บทที่ 5 ผลการสรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ</b>	42
<b>แบบสรุปผู้บริหาร</b>	44
<b>บรรณานุกรม</b>	45

## สารบัญรูป

	หน้า
ภาพที่ 1-1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	2
รูปที่ 2.1 กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า	10
รูปที่ 2.2 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์	15
รูปที่ 2.3 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิช	15
รูปที่ 2.4 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	18
รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่	18
รูปที่ 2.6 แผนภาพวิธีการตกตะกอนร่วม	19
รูปที่ 2.7 การทดลองรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ	21
รูปที่ 2.8 BET Plot	23
รูปที่ 2.9 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน	24
รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ	26
ภาพที่ 4-1 รูปแบบการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
ภาพที่ 4-2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา	34
ภาพที่ 4-3 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	36
ภาพที่ 4-4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม	37
ภาพที่ 4-5 ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ของโลหะออกไซด์ผสม	38
ภาพที่ 4-6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิ่ง	39
ภาพที่ 4-6 ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิ่ง	40



## สารบัญรูป

	หน้า
ภาพที่ 1-1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	2
รูปที่ 2.1 กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า	10
รูปที่ 2.2 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์	15
รูปที่ 2.3 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิช	15
รูปที่ 2.4 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	18
รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่	18
รูปที่ 2.6 แผนภาพวิธีการตกตะกอนร่วม	19
รูปที่ 2.7 การทดลองรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ	21
รูปที่ 2.8 BET Plot	23
รูปที่ 2.9 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน	24
รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ	26
ภาพที่ 4-1 รูปแบบการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
ภาพที่ 4-2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา	34
ภาพที่ 4-3 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	36
ภาพที่ 4-4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม	37
ภาพที่ 4-5 ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ของโลหะออกไซด์ผสม	38
ภาพที่ 4-6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา ออตเทอรัมอลรีฟอร์มมิ่ง	39
ภาพที่ 4-6 ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา ออตเทอรัมอลรีฟอร์มมิ่ง	40

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์กับ ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์	11
ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง	31
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา	33
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	35

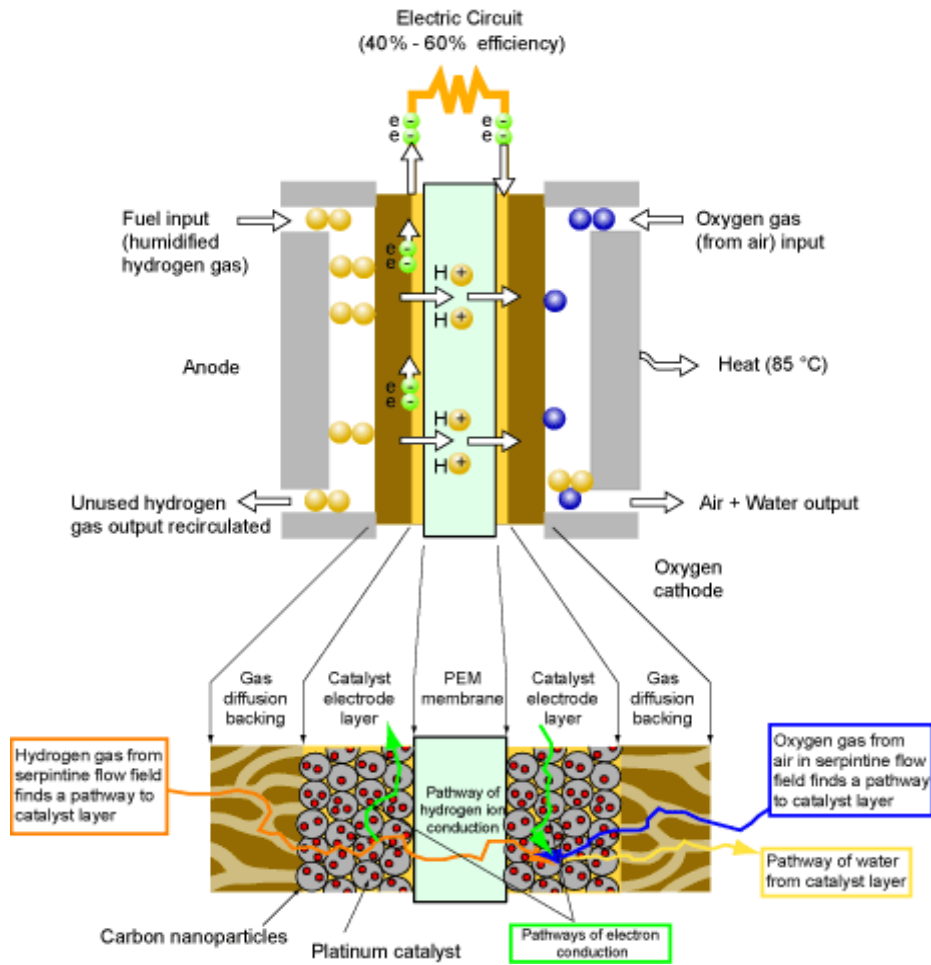
## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันปริมาณความต้องการ ในการใช้ เชื้อเพลิงปิโตรเลียม มีเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสวนทางกับปริมาณน้ำมันดิบสำรองทั่วโลกที่ลดลงเป็นอย่างมาก รวมไปถึงปัญหามลพิษที่เกิดจากการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมทำให้ปัจจุบันมีการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ เพื่อผลิตเชื้อเพลิงจากแหล่งพลังงานทดแทน ซึ่งพลังงานใหม่ที่จะนำมาใช้แทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียมต้องมีราคาถูก วัตถุดิบในการเปลี่ยนเป็นพลังงานต้องสามารถเกิดขึ้นทดแทนได้ในระยะเวลาสั้นๆ และมาจากแหล่งที่พบได้ทั่วไป และกระบวนการในการผลิตต้องใช้เวลาไม่นาน นอกจากนี้พลังงานทดแทนยังต้องเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย พลังงานไฮโดรเจนถือว่าเป็นอีกหนึ่งพลังงานทดแทนที่ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ ซึ่งข้อดีที่เห็นได้ชัดเมื่อเปลี่ยนมาใช้ พลังงานไฮโดรเจน คือจะช่วยลดการเกิดก๊าซพิษเช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไนตรัสออกไซด์ นอกจากนี้ยังช่วยลดการเกิดเขม่าควันอีกด้วย ส่วนในระยะยาวจะช่วยลดการเกิดสภาวะเรือนกระจกและลดการลดลงของชั้นโอโซนในชั้นบรรยากาศอีกด้วย สำหรับในด้านเศรษฐกิจแล้ว การหันมาใช้พลังงานไฮโดรเจนจะช่วยลด การผูกขาดทางเศรษฐกิจซึ่งทุกวันนี้เศรษฐกิจขึ้นอยู่กับราคาน้ำมัน ทำให้ประเทศผู้ค้าน้ำมันรายใหญ่มีอำนาจต่อรองกับประเทศอื่นๆ ดังนั้นการพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้ในแหล่งวัตถุดิบในประเทศจะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันได้มากขึ้น นอกจากเหตุผลข้างต้นแล้วยังพบว่าก๊าซไฮโดรเจนมีความจุพลังงานหรือความสามารถในการให้พลังงานสูงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม การนำไฮโดรเจนมาใช้มีหลายรูปแบบเช่น นำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยการเผาไหม้ไฮโดรเจนโดยตรง หรือการแปลงก๊าซไฮโดรเจนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดย ผ่านอุปกรณ์เช่นเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น ระบบไฟฟ้าในชนบท ในครัวเรือนหรือในอาคารสำนักงานต่างๆ รวมทั้งในโรงงานอุตสาหกรรม ระบบไฟฟ้ารถยนต์ คอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ หรืออุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็กอื่นๆ เป็นต้น

สำหรับหลักการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง จะฉีดก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนจะแตกตัวเป็นไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนไปยังวงจรไฟฟ้าเพื่อส่งไปยังวงจรภายนอกต่อไป ส่วนไฮโดรเจนไอออนจะเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปรวมกับก๊าซออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้คือ น้ำและความร้อน ซึ่งถือว่าเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม



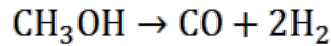
ภาพที่ 1-1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน

ถึงแม้ว่าก๊าซไฮโดรเจนจะพบได้ทั่วไปในธรรมชาติแต่จะอยู่ในรูปสารประกอบ เช่น น้ำหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งการจะนำก๊าซไฮโดรเจนมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงต้องผ่านกระบวนการผลิต ไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์จากวัตถุดิบธรรมชาติ เช่น วัสดุชีวมวล ก๊าซธรรมชาติ หรือการสังเคราะห์จากอุตสาหกรรมเคมี เช่น แอมโมเนีย หรือเมทานอล ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนถือว่าเป็นก๊าซที่มีน้ำหนักเบา มีความจุพลังงานสูงและเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดที่สุด แต่ยังมีข้อจำกัดทางเทคนิคเกี่ยวกับการจัดเก็บและความปลอดภัยเนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนมีความหนาแน่นต่ำมาก เมื่อต้องการบรรจุก๊าซไฮโดรเจนให้อยู่ในรูปของเหลวเพื่อที่จะเก็บก๊าซไฮโดรเจนให้ได้มากขึ้น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้ต้องมีความแข็งแรง ทนต่อแรงดันสูง ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นแล้วนำไปใช้ทันทีโดยไม่ต้องมีระบบกักเก็บก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งสารตั้งต้นที่ได้รับความสนใจ คือ เมทานอลหรือเอทานอล ทำให้สะดวกในการบรรจุ

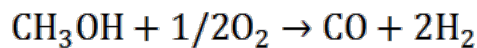
เมทานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูง ไม่มีพันธะคาร์บอนที่ทำให้เกิดการสะสมของเขม่า มีราคาถูก อยู่ในสถานะของเหลวและสามารถเปลี่ยนรูป เป็นไฮโดรเจนได้ง่าย อีกทั้งลดการเกิดถ่านโค้กที่จะทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

รวมทั้งมีความปลอดภัยในการจัดเก็บและขนส่ง จึงเหมาะกับการนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจน สำหรับกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากเมทานอลทำได้หลายวิธี ดังนี้

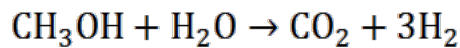
ปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอล (Methanol Decomposition)



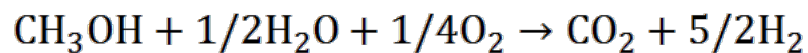
ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation)



ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming)



ปฏิกิริยาอโต้เทอร์มอลรีฟอร์มมิ่ง (Autothermal reforming or Oxidative steam reforming)



ซึ่ง ปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำถือเป็นกระบวนการสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ได้รับความนิยมมากในภาคอุตสาหกรรม โดยจาก ปฏิกิริยานี้จะได้ก๊าซไฮโดรเจนสูงถึงร้อยละ 75 และมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้กระบวนการร่วมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาการออกซิเดชันบางส่วน เรียกกระบวนการผลิตไฮโดรเจนนี้ว่าปฏิกิริยาอโต้เทอร์มอลรีฟอร์มมิ่ง ซึ่งกระบวนการนี้เป็นการนำข้อดีของทั้งสองกระบวนการมารวมกันคือสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วนโดยใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ แต่ทั้งสองกระบวนการนี้ มีกระบวนการข้างเคียงเกิดขึ้น จึงมีทำให้มีก๊าซอื่นปะปนในระบบ โดยเฉพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งถือว่ามีความเป็นพิษต่อแพลทินัมบนขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นเพื่อจำกัดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจึงมีความสำคัญ เพื่อที่จะผลิตก๊าซไฮโดรเจนให้ได้ปริมาณมากโดยที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็น สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาต้องเร่งให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการมากที่สุด โดยที่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือไม่เกิดเลย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งจะเป็นโลหะมีตระกูลเช่น ทอง แพลทินัม พลาเดียม หรือโลหะทรานซิชันเช่น คอปเปอร์ นิกเกิล โคบอลต์ เช่นงานวิจัยของ Xue Han et.al. (2013) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ซีเรียมออกไซด์ (CuO-CeO<sub>2</sub>) เพื่อทดสอบความสามารถในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาอโต้เทอร์มอล รีฟอร์มมิ่งของเอทานอล โดยการเพิ่มปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีความเข้มข้นสูงโดยมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนเพียงเล็กน้อยที่ช่วงอุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังได้เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> กับ 1%Rh/CeO<sub>2</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์

ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/CeO<sub>2</sub> ที่ช่วงอุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส ในส่วนของการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> ยังคงเร่งปฏิกิริยาได้ดีเมื่อถูกใช้งานผ่านไป 20 ชั่วโมงภายใต้การทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นยังเป็นส่วนเร่งปฏิกิริยาแล้วยังพบว่าส่วนที่เป็นตัวรองรับมีความสำคัญเป็นอย่างมากสำหรับการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับคือมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีเสถียรภาพ โดยตัวรองรับที่นิยมใช้โดยทั่วไปคือ อะลูมิเนียมออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เฟอริกออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยของ A.Al-musa et.al. (2014) ได้ศึกษาผลกระทบของตัวรองรับที่มีต่อโลหะคอปเปอร์สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของไอโซออกเทน ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงกว่าตัวรองรับชนิดอื่น (CeO<sub>2</sub>>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>=La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ซึ่งเกิดจากพันธะภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CeO<sub>2</sub> ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนถ่ายออกซิเจนได้มากกว่า ซึ่งทำให้น้ำแตกตัวเป็นไฮดรอกซิลได้ง่ายกว่าจึงทำให้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากกว่าตัวรองรับชนิดอื่น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาปริมาณของ โลหะ คอปเปอร์ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 15, 20 และ 25 โดยน้ำหนักสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากกว่าร้อยละ 55 นอกจากนี้ยังมีการทดสอบความสามารถของโลหะคอปเปอร์กับตัวรองรับอื่น เช่นงานวิจัยของ Yung-Han Huang et.al. (2015) ซึ่งได้ศึกษาความสามารถในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอลของโลหะคอปเปอร์ และนิกเกิลบนตัวรองรับเฟอริกออกไซด์ พบว่าโลหะคอปเปอร์บนเฟอริกออกไซด์สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ดีกว่าโลหะนิกเกิลบนเฟอริกออกไซด์ โดยโลหะคอปเปอร์สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติมโลหะนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งการเกิดปฏิกิริยาการย้อนกลับของน้ำ (reverse water gas shift) ซึ่งทำให้การเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นและลดค่าการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า การฟอร์มตัวของโลหะนิกเกิลและเฟอริกออกไซด์ส่งผลในทางลบต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในขณะเดียวกันเมื่อใช้โลหะนิกเกิลร่วมกับซีเรียมออกไซด์ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งจากงานวิจัยของ Di Li et.al. (2015) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์สำหรับ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอล พบว่าการเติมซีเรียมออกไซด์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถควบคุมขนาดของนิกเกิลได้โดยผ่านการเกิดปฏิกิริยาภายในระหว่างโลหะและทำให้เกิดการกระจายตัวของนิกเกิลและซีเรียม ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากกว่าร้อยละ 80 นอกจากนี้ยังได้ศึกษาปริมาณของซีเรียมออกไซด์ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อัตราส่วน 1:1 เป็นอัตราส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนสูงที่สุดในส่วนสุดท้ายเป็นการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เวลาทดสอบ 50 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ประสิทธิภาพลดลงไปถึงร้อยละ 30 เท่านั้นแสดงว่าซีเรียมออกไซด์ช่วยต้านการโค้กบนพื้นผิวซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับที่มีผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังพบว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งตัวแปรที่ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป ซึ่งจากงานวิจัยของ Bogna Banach & Andrzej Machocki (2015) ที่ได้ศึกษาผลกระทบ

ของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อเสถียรภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเมทานอล โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) และ citrate method พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าและให้ขนาดผลึกของโคบอลต์เล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี citrate method จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงและต้านทานการเกิดโค้กได้ดี นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลกระทบของโพแทสเซียม (K) ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การเติมโพแทสเซียมเพียงร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาต้านทานการเกิดโค้กได้ดีขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยายังคงประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงเมื่อใช้งาน 24 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส

จากการค้นคว้างานวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าคอปเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าความสามารถในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูง เมื่อนำมาใช้ร่วมกับซีเรียมออกไซด์ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น นอกจากนี้แล้วการใช้โลหะนิกเกิลร่วมกับซีเรียมออกไซด์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถต้านทานการเกิดโค้กซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นงานวิจัย นี้ทำการศึกษาความสามารถและลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ (CuO/NiO/CeO<sub>2</sub>) ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมสำหรับทดสอบปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยา ออกไซด์เทอร์มอลรีฟอร์มมิ่งของเมทานอล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับกระบวนการอื่นในระบบเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (CuO/NiO/CeO<sub>2</sub>) ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มอลรีฟอร์มมิ่งของเมทานอล ซึ่งรีฟอร์มมิ่งก๊าซที่ได้จะถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนต่อไป

## 1.3 ขอบเขตการทำวิจัย

ขอบเขตงานวิจัยในปีที่ 2 เป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา Methanol steam reforming โดยมีรายละเอียดย่อยดังนี้

1. ศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสม
2. ศึกษาปริมาณก๊าซออกซิเจนที่มีผลต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยา ออกไซด์เทอร์มอลรีฟอร์มมิ่งของเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม
3. ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ได้แก่ ขนาดรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดอนุภาค โครงสร้างของออกไซด์ผสม เป็นต้น
4. ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม
5. ในกรณีที่มีการสูญเสียการเร่งปฏิกิริยา (Deactivation) จะศึกษาวิธีการนำค่ากลับ (Regeneration)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์, นิกเกิลออกไซด์และซีเรียออกไซด์  
สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มอลรีฟอร์ม  
มิ่งของเมทานอล



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ประกอบไปด้วย 2 ส่วนที่สำคัญได้แก่ ส่วนที่หนึ่งเป็นเรื่องทฤษฎี ซึ่งกล่าวถึงพลังงานไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยา นิยามของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของตัวเร่ง ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ การดูดซับและการคาย คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยาปฏิรูปไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ และในส่วนที่สองกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง รายละเอียดแสดงต่อไปนี้

#### 2.1 ทฤษฎี

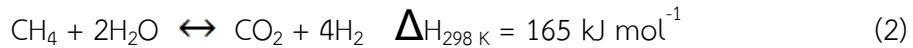
พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen,  $H_2$ ) ถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง, สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ได้รับการคาดการณ์และยอมรับว่าจะแหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต

##### 2.1.1 กระบวนการผลิตพลังงานไฮโดรเจน

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

##### 1. ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming)

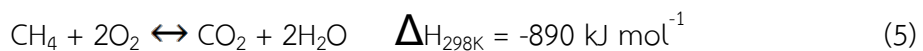
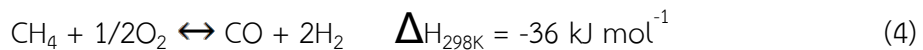
กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์ที่นิยม คือปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยมีสารตั้งต้นเป็นก๊าซธรรมชาติ หรือเอทานอลหมักจากวัสดุธรรมชาติ เป็นต้น ปัจจุบันร้อยละ 95 ของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตประมาณ 9,000,000 ตันผลิตในประเทศสหรัฐอเมริกาและใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นวัตถุดิบหรือเรียกกระบวนการนี้เรียกว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ (Steam Methane Reformation, SMR) เนื่องจากมีเทนเป็นส่วนประกอบหลักของก๊าซธรรมชาติปฏิกิริยานี้ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญได้แก่ นำก๊าซธรรมชาติทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งกับไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงๆ (อาจจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งร่วมด้วย) เพื่อให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน (ดังสมการที่ 1 และ 2 ในขั้นที่ 1) จากขั้นตอนที่ 1 จะเห็นว่า  $CO$  เกิดขึ้นร่วมด้วยดังนั้นจะมีการนำไอน้ำเข้ามาทำปฏิกิริยากับ  $CO$  อีกครั้งเพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นดังแสดงในขั้นที่ 2 ปฏิกิริยานี้เรียกว่าวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-Gas Shift Reaction, WGS) (Steinberg, 1999)



ก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ทั่วโลกได้มาจากการผลิตโดยวิธีดังกล่าวเป็นหลัก ปฏิกริยาทั้งหมดเป็นปฏิกริยาที่ย้อนกลับได้และจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาร่วมด้วย จากสมการเคมีแสดงให้เห็นว่าปฏิกริยาในขั้นตอนที่ 1) เป็นปฏิกริยาแบบดูดความร้อน (Endothermic Reaction) และความสามารถในการเกิดปฏิกริยาถูกควบคุมด้วยอิทธิพลทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนสูงๆ ซึ่งจำเป็นต้องทำปฏิกริยาที่อุณหภูมิสูง และเพื่อเป็นการเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้

## 2. การเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation)

ปฏิกริยาออกซิเดชันบางส่วนเป็นเทคนิคที่เกิดขึ้นโดยจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยา บางครั้งเรียกว่าแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ซึ่งกล่าวง่าย ๆ ก็คือเป็นปฏิกริยาที่ใช้ความร้อนในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยทั่วไปแล้ว สารตั้งต้นที่นิยมใช้มักเป็นสารประกอบทางอินทรีย์ เช่น ก๊าซมีเทนหรือเอทานอล เป็นต้น โดยทั่วไปปฏิกริยานี้มักทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาออกซิเดชันบางส่วนของก๊าซมีเทนทำให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาแบบคายความร้อนปานกลางโดยให้อัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) ประมาณ 2 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมต่อปฏิกริยา Fischer-Tropsch synthesis หรือ กระบวนการ Synthesis gas แต่เมื่อพิจารณาในกรณีการให้ก๊าซไฮโดรเจนนั้นยังไม่มีประสิทธิภาพเท่ากับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Mateos-Pedrero และคณะ, 2007) สมการเคมีแสดงการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันบางส่วนทำให้ได้ CO และ  $\text{H}_2$  ดังสมการที่ (4) และสมการแสดงปฏิกริยาออกซิเดชันสมบูรณ์ทำให้ได้  $\text{CO}_2$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ดังสมการที่ (5) ตัวแปรที่ควบคุมว่าปฏิกริยาจะเกิดขึ้นแบบออกซิเดชันบางส่วนหรือออกซิเดชันสมบูรณ์คือ ปริมาณของก๊าซออกซิเจนที่เข้าทำปฏิกริยานั้นเอง

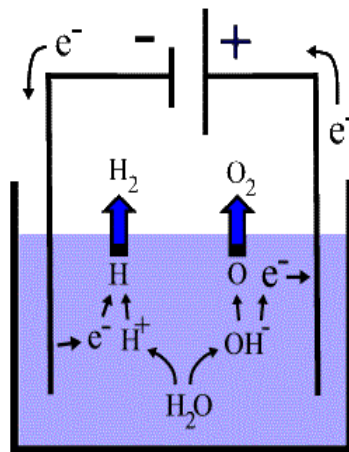
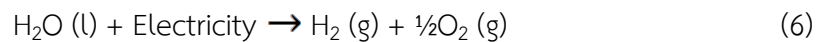


ชีวมวล (Biomass) เป็นวัตถุดิบที่กำลังนิยมนำมาใช้ในการผลิตพลังงานในสหรัฐอเมริกา มีการนำชีวมวล เช่น วัสดุเหลือใช้จากเกษตรกรรมมูลสัตว์ซึ่งได้จากการเผาไหม้กระดาษที่ใช้แล้ว เป็นต้น มาใช้ในการผลิตเป็นพลังงานมากขึ้นเป็นอันดับสองรองจากพลังงานน้ำ ในกรณีใช้ชีวมวลเหล่านี้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนปฏิกริยาที่นิยมใช้คือ แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification), ไพโรไลซิส (Pyrolysis) และไฮโดรไลซิส

(Hydrolysis) เป็นต้น ในบางกรณีอาจจะทำปฏิกิริยาต่อกันด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออร์เตอร์แก๊สซิฟเพื่อเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจน

### 3. การทำอิเล็กโทรไลซิสน้ำ (Electrolysis of Water)

เป็นกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำซึ่งรู้จักกันในชื่อปฏิกิริยาการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolysis Reaction) กระแสไฟฟ้าที่ให้กับน้ำจะทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนอะตอมและออกซิเจนอะตอมออกจากกัน แล้วอะตอมชนิดที่เหมือนกันจะเกิดการรวมตัวกัน ให้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนดังแสดงในสมการที่ (6) และรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolysis)  
(ที่มา: สมาคมพลังงาน)

เมื่อพิจารณาการได้มาซึ่งก๊าซไฮโดรเจนโดยวิธีนี้ กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาได้มาจากแหล่งพลังงานตั้งต้นอื่น ถ้านำก๊าซไฮโดรเจนนี้มาเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าพบว่าค่าพลังงานไฟฟ้าที่ได้นั้นยังไม่คุ้มค่างบต้นทุนในการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้างกล่าว เพราะราคาต้นทุนเกือบทั้งหมดของกระบวนการนี้ขึ้นกับมูลค่าของพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในการแยกสลายน้ำ ถึงแม้ว่าแหล่งให้ก๊าซไฮโดรเจนนี้จะใช้เพียงน้ำซึ่งมีมากในโลกก็ตาม กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำนี้ยังจำเป็นต้องได้รับการวิจัยและพัฒนาต่อไป เพื่อลดมูลค่าและต้นทุนในระหว่างการผลิต นอกจากนี้ ต้องพิจารณาถึงแหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเบื้องต้นด้วย ถ้าพลังงานไฟฟ้าที่ได้มาจากแหล่งที่ใช้แล้วหมดไป เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือน้ำมันปิโตรเลียม ย่อมไม่เหมาะสมเพราะนอกจากจะหมดไปแล้วยังก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศได้ด้วย ดังนั้นควรจจะเลือกแหล่งพลังงานที่ไม่หมดไป เช่น ลม แสงอาทิตย์ หรือพลังน้ำ เป็นต้น จึงจะทำให้กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

### 2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) หมายถึง การทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสารที่สามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยที่ตัวของมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา โดยในปัจจุบันได้มีการให้ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ครอบคลุมยิ่งขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยที่สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา อาจจะเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารมัธยันตร์ แต่ก็กลับสู่รูปเดิมได้ในปฏิกิริยาเรื่อยๆไป

คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ (สมชัย, 2546)

1. ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดลง
2. บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจอธิบายได้ คือ โมเลกุลของสารที่เป็นวัตถุดิบคาดว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและพลังงานไปเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediates) ซึ่งเป็นสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกับพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกดังกล่าวนี้สามารถอธิบายด้วยทฤษฎีต่างๆ คือ ทฤษฎีแรกกล่าวว่า สารมัธยันตร์เกิดการรวมตัวระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นบริเวณตำแหน่งมัธยันตร์ที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนอีกทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่า โมเลกุลของสารตั้งต้นเคลื่อนที่จากบรรยากาศเข้าใกล้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยผลของแรงดึงดูดในกรณีนี้โมเลกุลยังคงเคลื่อนที่พร้อมเกิดการเปลี่ยนแปลง
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนเล็กน้อยสามารถผลิตผลิตภัณฑ์จำนวนมากๆได้
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถเปลี่ยนแปลงจุดสิ้นสุดของปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่สภาวะสมดุลด้วยหลักการเทอร์โมไดนามิกส์ ค่าคงที่ปฏิกิริยาคงที่เสมอโดยไม่ขึ้นอยู่กับว่าปฏิกิริยานั้นมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ก็ตาม
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน ด้วย หรือก่อให้เกิดผลกระทบต่อทางเลือกเกิดของปฏิกิริยาซ้ำ

### 2.1.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

1. การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Reaction) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นก๊าซหรือของเหลว ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่ตำแหน่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชัดเจนทำให้ง่ายต่อการศึกษา
2. การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Reaction) คือ การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีวิวัฒนาการต่างกัน ซึ่งส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวิวัฒนาการของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของตัว ปฏิกิริยาที่สำคัญๆ ในอุตสาหกรรมการผลิตสารเคมีจะได้ใช้ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตกรดไนตริกและการผลิต ตัวเร่งกำจัดไอเสีย การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มีข้อดีคือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ

หรือความดันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า (จตุพร และ นุรักษ์, 2547) แต่มีข้อเสีย คือ จะต้องทำให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในสภาวะของก๊าซตลอดเวลาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นถ้าสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีโมเลกุลสูง (ซึ่งมีจุดเดือดสูง) ก็จำเป็นต้องทำปฏิกิริยาที่สภาวะที่อุณหภูมิสูงเช่นกัน ซึ่งอาจมีผลกระทบทำให้สารบางชนิดเกิดความไม่เสถียรที่สภาวะนั้นได้ ดังนั้น ในกรณีเช่นนี้จึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบอนุพันธ์ในวัฏภาคของเหลว โดยมีการใช้ตัวทำละลาย

## ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์กับปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

ปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในเฟสเดียวกัน	1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ต่างเฟสกัน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบ	2. ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกันกับระบบ
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	3. ตัวเร่งปฏิกิริยาอาศัยพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จะเห็นว่าระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองระบบจะแตกต่างกันอย่างชัดเจนทั้งลักษณะทฤษฎีและวิธีการใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรม แต่สำหรับในโครงการวิศวกรรมเคมีนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เนื่องจากข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือสามารถแยกออกจากสารตั้งต้นได้ง่าย ดังนั้นจึงช่วยลดขั้นตอนในการผลิต

### 2.1.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active Component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงอย่างเดียว

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงในปฏิกิริยาน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือทางกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. สารว่องไว สามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1.1 โลหะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่าง คือ นิกเกิล แพลทินัม คอปเปอร์ แพลเลเดียม และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative Adsorption) บนโลหะเหล่านี้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ที่บนแพลเลเดียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนคอปเปอร์ ดังนั้น คอปเปอร์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก สำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับก๊าซออกซิเจน แต่โดยทั่วไปจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงหมู่โลหะหมู่แพลทินัมเท่านั้น ที่มีความสามารถต้านทานการเกิดออกไซด์ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวสำคัญที่สุด แต่คอปเปอร์จะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงเป็นตัวเร่งที่ไม่ดีนัก ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนคอปเปอร์และเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้าเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

1.2 โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสมออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน (Nonstoichiometric Ionic) ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับโลหะอย่างแข็งแรงและจะไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ใน สภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบซิลิกา อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

1.4 โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเร่งปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน

## 2. ตัวรองรับหรือตัวพา

ตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา คือ เป็นตัวที่มีคุณสมบัติการมีพื้นที่ผิวที่หน้าสูง สำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งจะทำปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ซึ่งมีคุณสมบัติ ดังนี้

- ต้องเผชิญต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อรอยขีดข่วน หรือการบีบอัด
- มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา
- มีพื้นที่สูง และมีความพรุน แต่ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน

### 2.1.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจากกระแสของสารตั้งต้นไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมี
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน
3. การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาใน ขั้นตอนนี้ โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorptions) เสมอ
4. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อ เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ อะตอมหรือโมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่ติดกันเคลื่อนที่มาพบกันและรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหม่ ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี การดูดซับต้องไม่แข็งแรงเกินไป เพราะถ้าการดูดซับแข็งแรงมาก การเคลื่อนที่ของสารไปพบกันจะเกิดได้ยาก ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย
5. การคาย (Desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นตอนสุดท้าย การคายออกถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคาย
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้เสมือนเป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 2 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ก็เป็นเสมือนการย้อนกลับของขั้นตอนที่ 1 ยกเว้นเพียงสารที่แพร่ออกไปเป็นสารผลิตภัณฑ์และอาจมีสารตั้งต้นแพร่ ออกมาด้วยเช่นกันในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์

### 2.1.6 การดูดซับและการคายซับ (Adsorption and Desorption)

การดูดซับ (Adsorption) และการคาย (Desorption) เป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การดูดซับของโมเลกุลต่างๆบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้ โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical Adsorption หรือ Chemisorption) เสมอ นั่นคือการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูด (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่ง ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายซับ (desorption) เป็นการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้ายการคายถือว่าเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ถ้าเป็นการดูดซับในระบบปิดจะมีสมดุลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคาย (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

### 2.1.7 ไอโซเทอมการดูดติดผิว (Adsorption Isotherm)

ความสามารถในการดูดติดผิวสารใดๆต่อหนึ่งหน่วย น้ำหนักสารดูดติดผิวขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น ในรูปสารละลายที่จุดสมดุล ณ สภาวะอุณหภูมิคงที่ ปริมาณสารถูกดูดติดผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มมากขึ้น ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองของแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิช ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

#### 1. ไอโซเทอมการดูดติดผิวแบบแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm)

สมมติฐานของแบบจำลองแลงเมียร์ที่เรียกว่า Ideal Localized Monolayer Model คือพลังงานในการดูดติดผิวที่มีค่าคงที่ที่ไม่ขึ้นกับคุณสมบัติของพื้นผิว การดูดติดผิวจะเกิดเฉพาะที่โมเลกุลเดียวโดยไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดติดผิว สามารถเขียนอยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้ ดังนี้

$$\text{Langmuir Adsorption Isotherm: } \frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \quad (7)$$

โดยที่

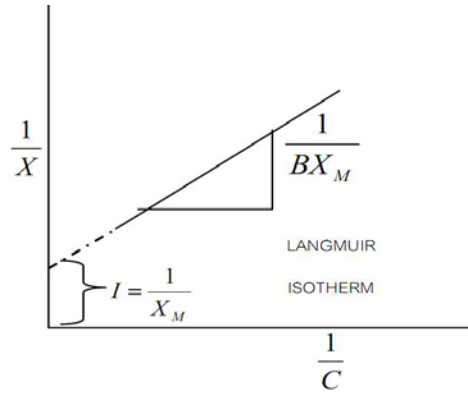
$$C_s = \text{ปริมาณตัวดูดซับที่เวลาสมดุล} \left( \frac{\text{นาโนกรัม}}{\text{กรัม}} \right)$$

$$C_e = \text{ปริมาณความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่เวลาสมดุล} \left( \frac{\text{นาโนกรัม}}{\text{มิลลิลิตร}} \right)$$

$$a = \text{ปริมาณการดูดซับที่สูงสุด (ความสามารถในการดูดซับแบบชั้นเดียว)}$$

$$b = \text{ค่าคงที่พลังงานการดูดติดผิว}$$





รูปที่ 2.2 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

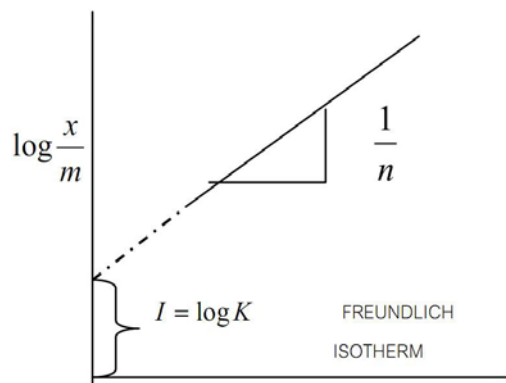
2. ไอโซเทอมการดูดติดผิวแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich Adsorption Isotherm)

สมการการดูดติดผิวแบบฟรอนด์ลิชใช้กันอย่างแพร่หลาย สมมุติฐานแบบจำลองการดูดซับตามสมการฟรอนด์ลิช เกิดจากสมมุติฐานจากพื้นผิวหลายชั้น (Heterogeneous Surface) ด้วยการกระจายตัวแบบไม่สม่ำเสมอ ของความร้อนของการดูดซับบนพื้นผิวที่เกิดจากการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer Sorption) การประยุกต์ใช้สมการฟรอนด์ลิชอธิบายถึงการลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลของพลังงานการดูดซับบนจุดสมดุลของจุด ศูนย์กลางการดูดซับของตัวดูดซับ (Hameed และ Daud, 2008) โดยวิธีการทางคณิตศาสตร์ ซึ่งมีสมการดังนี้

$$\text{Freundlich adsorption isotherm: } \ln C_s = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{8}$$

$$C_s = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{9}$$

โดยที่  $C_s$  = ปริมาณตัวดูดซับที่เวลาสมดุล (นาโนกรัม / กรัม)  
 $C_e$  = ปริมาณความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่เวลาสมดุล (นาโนกรัม / มิลลิลิตร)  
 $K_F$  = ปริมาณความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ (Adsorption capacity)  
 $\frac{1}{n}$  = บ่งบอกถึงความแรงของการดูดซับ (Adsorption intensity) ของความเป็นพื้นผิวหลายชั้น



รูปที่ 2.3 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช

### 2.1.8 ซีเรียมออกไซด์

ข้อดีในการเป็นตัวรองรับ: การใช้สาร  $\text{CeO}_2$  เป็นตัวรองรับ (Support) และสารเติมแต่ง (Promoter) สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดีทั้งในแง่เสถียรภาพและศักยภาพ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป เช่น  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  เนื่องจากสาร  $\text{CeO}_2$  มีคุณสมบัติรีดอกซ์สูงมาก ดังนั้นระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งนอกจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแล้วจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนและออกซิเจน (lattice oxygen) บนผิวของ  $\text{CeO}_2$  ขึ้น และในบรรดาปฏิกิริยารีดอกซ์เหล่านั้นด้วย ปฏิกิริยารีดอกซ์ของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนบนผิวของ  $\text{CeO}_2$  จะช่วยป้องกันการเกิดการพอร์มตัวของคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการสลายตัวของมีเทนซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีปริมาณของสารออกซิแดนซ์ เช่น น้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบต่ำ (นวดล, 2547) และยังมีคุณสมบัติความเป็นด่างที่ดีช่วยเพิ่มความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี มีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน ช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟ (Water gas shift reaction) และยังทำหน้าที่เพิ่มความเสถียรอีก

ลักษณะทางกายภาพ: เป็นผงของแข็ง สีขาว ไม่มีกลิ่น

อันตรายต่อสุขภาพอนามัย:

- การสูดดม การนำเข้าไปในร่างกายทำให้ระคายเคืองระบบทางเดินหายใจ
- สัมผัสกับตา อาจทำให้เกิดการระคายเคือง
- สัมผัสผิวหนังเป็นเวลานานอาจทำให้เกิดการระคายเคืองผิวหนังและโรคผิวหนัง
- กลืนกิน อาจระคายเคืองระบบทางเดินอาหาร
- การสัมผัสซ้ำ ๆ หรือเป็นเวลานานสามารถทำความเสียหายกับปอด

การเก็บรักษา: ปิดภาชนะให้แน่นไว้ในที่แห้งและอากาศถ่ายเท

สารเคมีอันตรายที่เกิดจากการสลายตัว: พวงสารออกไซด์

### 2.1.9 คอปเปอร์ออกไซด์

ข้อดีในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา: มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนและเมื่อใช้ร่วมกันกับซีเรียมออกไซด์ จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี และคอปเปอร์ออกไซด์มีความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอนได้ดี ไม่สามารถที่จะนำไฟฟ้าได้ แต่การนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมสารเข้ามาเจือปนจากภายนอกลงไปทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนเกิดได้ง่ายขึ้นซึ่งเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำจากภายนอก (Intrinsic semiconductor) คือ สารกึ่งตัวนำมีองค์ประกอบที่แท้และตัวรับอิเล็กตรอนซึ่งเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ลักษณะโครงสร้างของสารที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะซับซ้อนกว่าพวกโลหะ ความซับซ้อนเชิงโครงสร้างจะมีผลให้สารเหล่านี้มีส่วนร่วมการเลือกทำปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดีขึ้น ซึ่งเป็นชนิดเอ็น (n-type) ในกรณีที่เติมลงไปจะมีอิเล็กตรอนมากและมีระดับพลังงานใกล้เคียงกับแถบการนำทำให้ระดับของระดับเฟอร์มิสูงขึ้น และมักใช้ในการเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ปฏิกิริยา

ไฮโดรคาร์บอนและปฏิกิริยาไนตริกออกไซด์ ซึ่งจะมีความไวในการเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

ลักษณะทางกายภาพ: เป็นสีน้ำตาลถึงดำเป็นของแข็ง ไม่ละลายน้ำ

อันตรายต่อสุขภาพอนามัย:

- เมื่อสัมผัสทางหายใจ ซึ่งเป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจ
- สัมผัสทางผิวหนัง จะทำให้เกิดการระคายเคือง
- กินหรือกลืน อาจเป็นอันตรายต่อร่างกาย
- เป็นพิษต่อปอด ถ้าสัมผัสกับสารเป็นเวลานานจะสามารถทำลายอวัยวะ

การเก็บรักษา: ไม่มีการเก็บรักษาที่เฉพาะเจาะจงจะต้อง ใช้วางบนชั้นหรือตู้แข็งแรงพอที่จะแบกรับน้ำหนักของสารเคมี

สารเคมีอันตรายที่เกิดจากการสลายตัว: พวกสารออกไซด์

#### 2.1.10 นิกเกิลออกไซด์

ข้อดีในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา: มีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิวและการเสื่อมสภาพจากสารปนเปื้อนบางชนิดทั้งนี้เมื่อเสถียรภาพที่ดีแม้จะถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง (High Thermal Stability) ด้วย คงทนต่อการเสียดสี และนิกเกิลออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำพวกออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำจากภายนอก (Intrinsic semiconductor) เช่นเดียวกับคอปเปอร์ออกไซด์ ชนิดพี (p-type) ในกรณีของชนิดพี สารที่เติมลงไปสามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ได้ ทำให้ระดับ เฟอร์มิต่ำลง ดังนั้นในการใช้นิกเกิลออกไซด์เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ จะเป็นการช่วยให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากนิกเกิลออกไซด์จะช่วยทำให้เกิดความแตกต่างของกระแสอิเล็กตรอน และเป็นผลดีอย่างมากในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

ลักษณะทางกายภาพ: เป็นของแข็งละลายในน้ำเย็น ไม่กลืน

อันตรายต่อสุขภาพอนามัย:

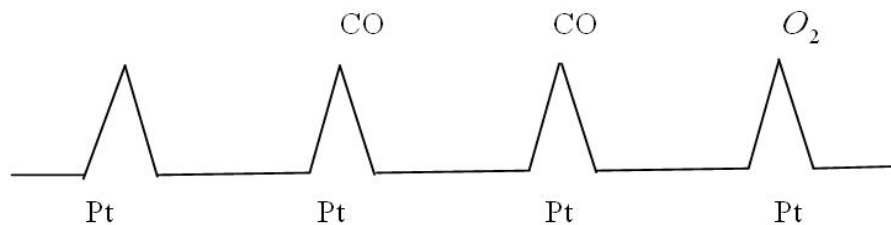
- เมื่อสูดดมในระยะยาวเป็นอันตรายต่อปอดทำให้แผลและในบางกรณีอาจเป็นโรคมะเร็ง
- ไม่ควรกินหรือกลืน จะทำให้คลื่นไส้ อาเจียน
- สัมผัสทางผิวหนัง จะทำให้เกิดการระคายเคือง
- สัมผัสทางตา ทำให้เกิดการระคายเคือง

การเก็บรักษา: วัสดุสารก่อมะเร็งหรือการกลายพันธุ์ควรเก็บไว้ในตู้ล็อกแยก

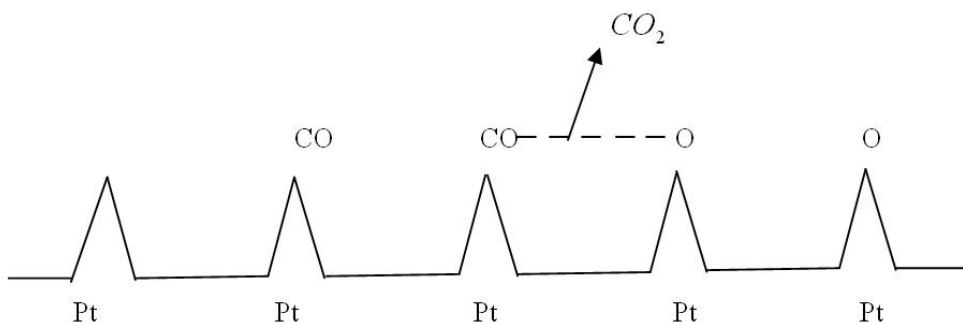
#### 2.1.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏภาคก๊าซ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนพื้นที่ผิวของของแข็งนั้นๆ เช่น การเผาไหม้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Oxidation) บนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา จะเกิดบริเวณพื้นที่ผิวของแพลทินัมโดยที่ตำแหน่งของโลหะที่ฝังตัวอยู่

ณ รูปทรงของตัวรองรับ จะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกระตุ้น ซึ่งก่อให้เกิดการดูดซับของสารตั้งต้น (ในที่นี้คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน) บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นจะแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นหรือตำแหน่งกัมมันต์ (Active Sites) ซึ่งอยู่ในตัวเร่งของปฏิกิริยาแล้วเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะแพลทินัมมีความรุนแรง ส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมที่อยู่บริเวณข้างเคียงเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีแรงกระทำกับแพลทินัมต่ำกว่า ดังนั้นสามารถคายซับออกไปจากพื้นผิวที่ตำแหน่งว่างของแพลทินัมให้โมเลกุลอื่นๆต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ในการเกิดปฏิกิริยานี้ เมื่อโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนมาดูดซับบนแพลทินัม ก๊าซออกซิเจนจะเกิดการแตกตัว (Dissociate) เป็นออกซิเจน 2 อะตอมเกาะอยู่บนแพลทินัม ดังรูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้เรียกว่า Langmuir Hinshelwood Model



รูปที่ 2.4 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (วิเศษฐ์, 2552)

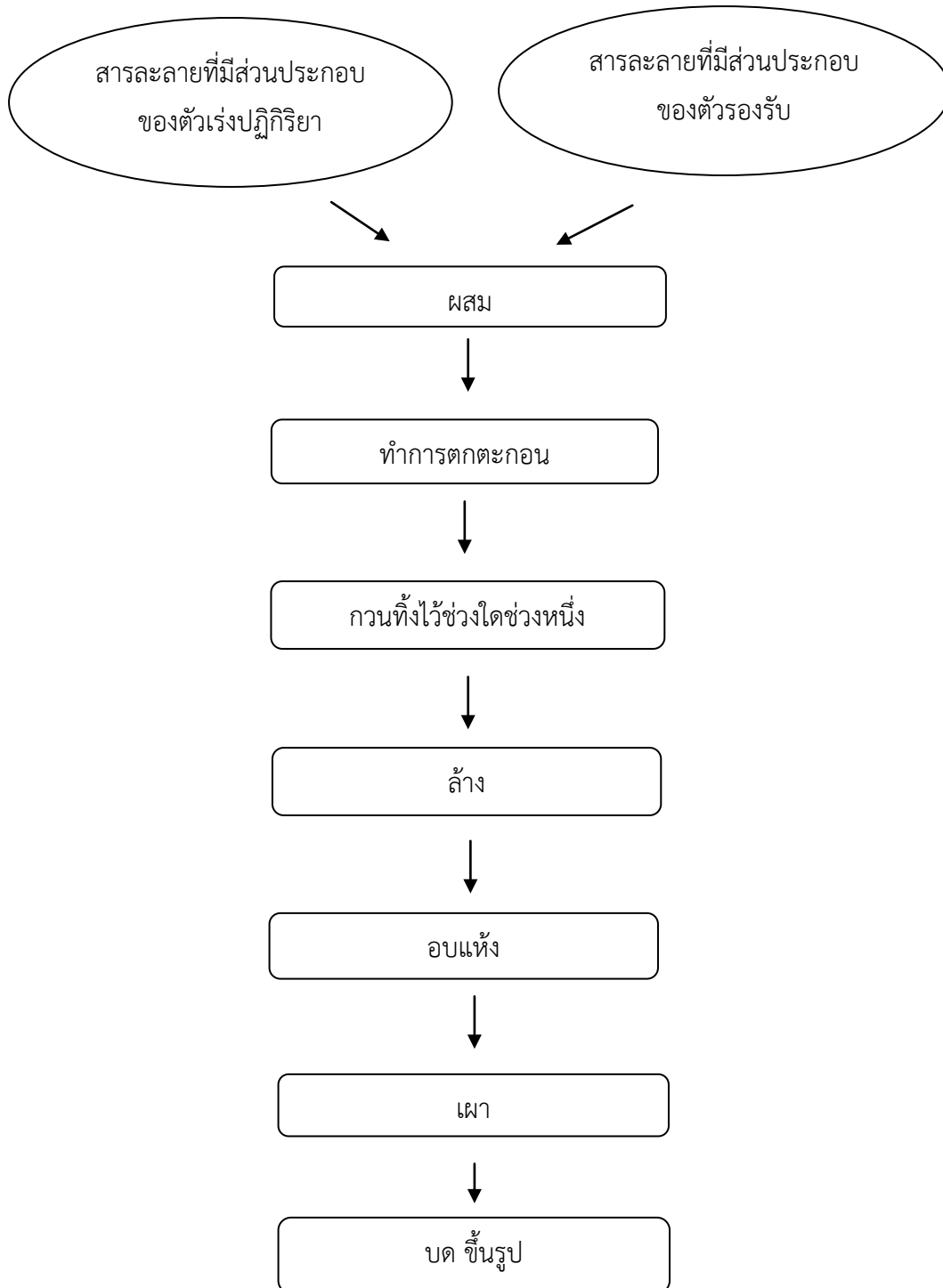


รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่ (วิเศษฐ์, 2552)

#### 2.1.12 การตกตะกอนร่วม

กระบวนการที่ใช้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น กระบวนการอิมเพรคนชัน (Impregnation) กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel) กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) และ กระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) เป็นต้น

วิธีการตกตะกอนร่วม คือ การนำเอา สารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่ใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอนลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็ทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วมแสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนภาพวิธีการตกตะกอนร่วม (สมชัย, 2546)

## 1. เงื่อนไขและสภาวะของการตกตะกอน

ขนาดอนุภาคขึ้นอยู่กับกระบวนการตกตะกอน เช่น ค่าการละลายของตะกอน อุณหภูมิ ความเข้มข้น อัตราเร็วของการผสมกันของตัวตกตะกอน และสภาวะของความเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด

วอนไวมาร์น (Von Weimarn) พบว่า ขนาดอนุภาคของตะกอนมีค่าผกผันกับค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์ (Relative Supersaturation) ของสารละลายในกระบวนการตกตะกอน ดังสมการที่ 10

$$\text{การอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์} = \frac{Q-S}{S} \quad (10)$$

โดยที่  $Q$  = ความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดก่อนการตกตะกอน

$S$  = ค่าการละลายของตะกอนที่สภาวะสมดุล

จากสมการการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์ขนาดอนุภาคของตะกอน ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดก่อนการตกตะกอนและค่าการละลายของตะกอนที่สภาวะสมดุล ถ้าค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์มีค่ามากการเกิดนิวคลีเอชันจะมีมากกว่าการ โต ตะกอนที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ แต่ถ้าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์มีค่าน้อยการโตของตะกอนก็จะมีมากกว่าการเกิดนิวคลีเอชัน ตะกอนที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นรูปผลึก

ดังนั้นการตกตะกอนควรทำการทดลองในสภาวะความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดน้อยและค่าการละลายของตะกอนที่สภาวะสมดุลมีค่าสูง จึงควรปฏิบัติดังต่อไปนี้

1. ตกตะกอนในสารละลายที่เจือจางพอเหมาะเพื่อให้ความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดก่อนการตกตะกอนมีค่าน้อย
2. เติมตัวตกตะกอนลงไปอย่างช้าๆ พร้อมกับคนสารละลายเพื่อให้ความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดก่อนการตกตะกอนมีค่าน้อย และป้องกันไม่ให้อุณหภูมิใดบริเวณหนึ่งมีความเข้มข้นของตัวตกตะกอนมากเกินไป
3. ตกตะกอนในขณะที่ยังอุ่น เพื่อเพิ่มค่าการละลายของตะกอนที่สภาวะสมดุล
4. ตกตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย เนื่องจากมีตะกอน หลายชนิดที่สามารถละลายได้ดีในสารละลายที่เป็นกรดทำให้การเกิดตะกอนเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เพื่อให้ค่าการละลายของตะกอนที่สภาวะที่สมดุลมีค่ามาก

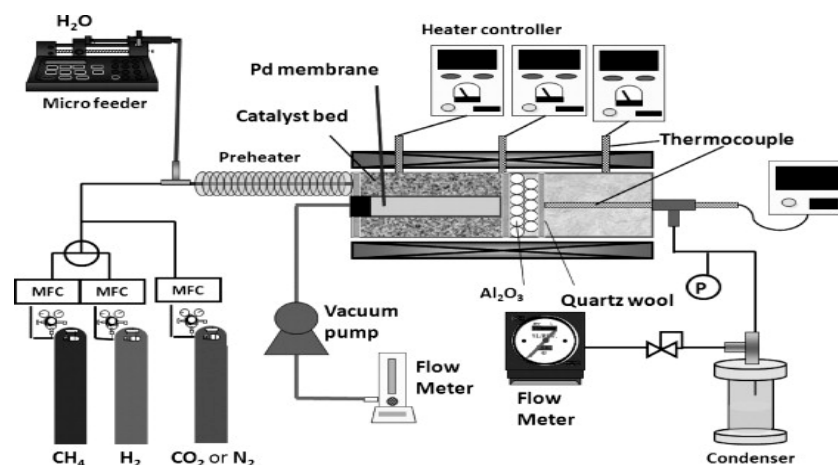
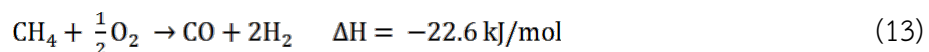
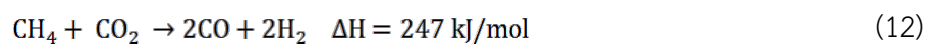
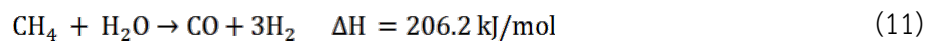
## 2. การตกตะกอนและการควบคุมการตกตะกอน

การตกตะกอนมี 3 ขั้นตอน คือ การอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation) การเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) และการโตของตะกอน (Growth) เนื่องจากความสามารถในการละลายของสารละลาย ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด-ด่าง ดังนั้นการทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดทำได้โดยการลดอุณหภูมิ หรือ

เปลี่ยนค่าความเป็นกรด –ด่าง หรือการทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไป การปรับค่าความเป็นกรด –ด่าง ทำได้ โดยการใช้โซเดียม โพลแทสเซียม และแอมโมเนีย มีไฮดรอกไซด์ คาร์บอนेट และไบคาร์ บอนेट หลังจาก สารละลายอิ่มตัว ยิ่งยวดแล้ว กระบวนการต่อไปคือ การเกิดนิวคลีเอชัน และการเพิ่มขนาดของตะกอน ซึ่งการ เกิดนิวคลีเอชัน อาจเป็นการเกิด  $M(OH)_2$  ได้เอง อย่างต่อเนื่องหรือการเกิดจากวัสดุที่เป็นตัวล่อ ให้เกิด ผลึก (Seed) เช่น ผุ่น ขอบที่ไม่เรียบของภาชนะ หรือชิ้นส่วนของอนุภาค การเพิ่มปริมาณการเกิดนิวคลีเอชัน อาจทำ ได้โดยการเพิ่ม ตัวล่อผลึก ส่วนการเพิ่มขนาดของตะกอนนั้นจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น และค่า ความเป็นกรด –ด่าง ถ้านิวคลีเอชันว่องไวกว่าการเพิ่มขนาดของตะกอน จะได้อนุภาค ขนาดเล็ก และมีการ กระจายของขนาดของอนุภาคต่ำ ถ้าต้องการเพิ่มขนาดของตะกอนเกิดเร็วจะได้อนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นแต่มีการ กระจายของขนาดอนุภาคต่ำ การตกตะกอนอาจทำได้โดยปฏิกิริยาการควบแน่นหรือไฮโดรลิซิสของสารอินทรีย์ที่ ละลายได้ในตัวทำละลาย หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

### 2.1.13 ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming)

เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง และเสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในทาง การค้า โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำและ สารไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำ และคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอน จะรวมตัวกันเป็นก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น



รูปที่ 2.7 การทดลองรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Sato, 2010)

### 2.1.14 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งทั้งทางกายภาพและเคมี เป็นสิ่งสำคัญในการอธิบายการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะแสดงรายละเอียดของการวิเคราะห์ดังนี้

#### 1. การวัดพื้นผิวและขนาดของพอร์ด้วยวิธีบีอีที (Brunauer - Emmett-Teller Method, BET)

แนวคิดของทฤษฎีนี้เป็นส่วนขยายของทฤษฎี Langmuir ซึ่งเป็นทฤษฎีสำหรับการดูดซับโมเลกุล monolayer เพื่อดูดซับหลายกับสมมติฐานดังต่อไปนี้

- (ก) โมเลกุลของแก๊สสร้างกอดูดซับบนอาหารแข็งในชั้นอนันต์
- (ข) จะไม่มีการมีปฏิสัมพันธ์ระหว่างแต่ละชั้นดูดซับและ
- (ค) ทฤษฎี Langmuir สามารถนำไปใช้ในแต่ละชั้น

จะแสดงโดย :

$$\frac{1}{v \left[ \left( \frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (14)$$

กำหนดให้

- $V$  คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน  $P$
- $V_m$  คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับปกคลุมพื้นผิวในลักษณะชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์
- $p$  คือ ค่าความดันย่อยของตัวถูกดูดซับ
- $p_0$  คือ ความดันอิ่มตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิใดๆที่มีการดูดซับ
- $c$  คือ ค่าคงที่

โดยที่  $c$  สามารถหาได้จากสมการ

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (15)$$

กำหนดให้

- $E_1$  คือ ความร้อนของการดูดซับบนชั้นแรก
- $E_L$  คือ ความร้อนของของเหลวที่ดูดซับแก๊สในชั้นอื่นทั้งหมด
- $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

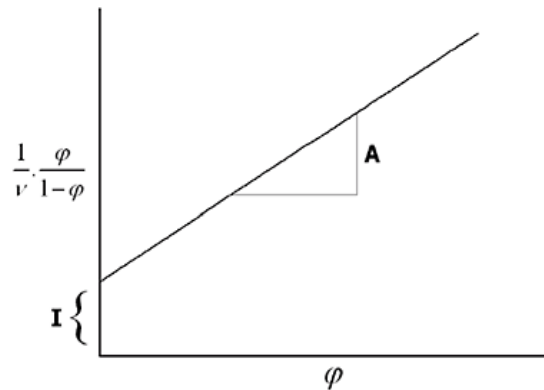
สมการที่ (14) เป็นเทอมการดูดซับและสามารถพลอต  $(1/v[p_0/p] - 1)$  ให้เป็นเส้นตรงบนแกน  $y$  และ  $\emptyset = p/p_0$  บนแกน  $x$  ตามผลการทดลอง การพลอตนี้เรียกว่า BET Plot ความสัมพันธ์เชิงเส้นของสมการนี้จะ



ยังคงใช้เฉพาะในช่วงของ  $0.05 < p/p_0 < 0.35$  ค่าความลาดชันของ  $A$  และจุดตัดแกน  $y$  ของเส้น  $I$  ที่ใช้ในการคำนวณปริมาณก๊าซ Monolayer ดูดซับ  $v_m$  และ BET ค่าคงที่  $c$  สามารถใช้สมการได้ดังต่อไปนี้:

$$v_m = \frac{1}{A+I} \quad (16)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (17)$$



รูปที่ 2.8 BET Plot (ที่มา: วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี)

วิธีการ BET ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในด้านวิทยาศาสตร์พื้นผิวสำหรับการคำนวณพื้นที่ผิวของของแข็งโดยทางกายภาพการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส พื้นที่ผิวทั้งหมดและพื้นที่ผิวเฉพาะจะถูกประเมินโดยสมการต่อไปนี้:

$$S_{\text{BET, total}} = \frac{v_m N_s}{V} \quad (18)$$

กำหนดให้

$v_m$  คือ หน่วยของปริมาณที่ยังมีหน่วยของปริมาณโมลาร์ของก๊าซดูดซับ

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{total}}}{a} \quad (19)$$

กำหนดให้

$N$  คือ Avogadro's number ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $6.02 \times 10^{23}$  โมเลกุลต่อโมล

$S$  คือ ส่วนการดูดซับข้ามสายพันธุ์ของการดูดซับ

$V$  คือ ปริมาณโมลของแก๊สที่ดูดซับ

a คือ มวลของตัวดูดซับ (กรัม)

## 2. การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD)

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมสูงมาก เพราะสามารถบอกเฟส ตำแหน่ง และขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ดังสมการ

$$\bar{d}_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \quad (20)$$

กำหนดให้

$\bar{d}_{B(hkl)}$  คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย มีหน่วยนาโนเมตร

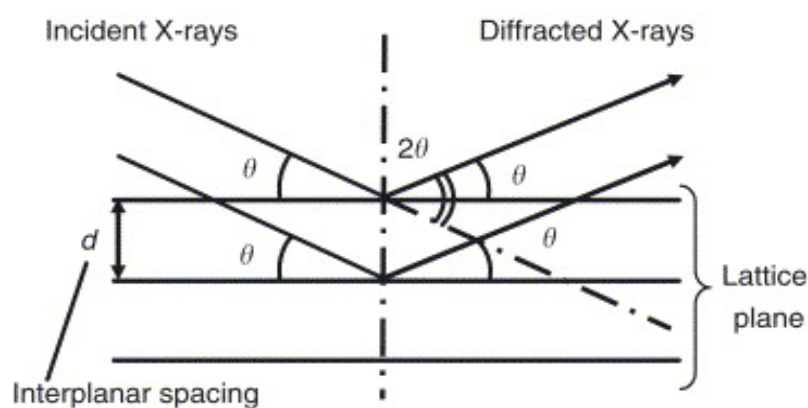
K คือ Scherrer constant (ถ้าความกว้างที่ใช้ ได้จากความกว้างที่ระยะครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด,  $K = 0.9$ )

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์

$B_d$  คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงสุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็น เรเดียน

$\theta$  คือ The Bragg Angle หน่วยเป็นดีกรี

จากเทคนิคดังกล่าวสามารถนำไปใช้หาขนาดผลึกของผลึกโลหะที่นำมาทดสอบในช่วง 3-50 นาโนเมตร



รูปที่ 2.9 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) (Kazuhiro, 2006)

## 3. การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผสมโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีใช้สำหรับแยกสารผสมที่เป็นแก๊ส โดยมีเฟสเคลื่อนที่เป็นแก๊สเช่นกันแต่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารผสม เช่น ฮีเลียม จะทำหน้าที่เป็นตัวพา (Carrier) สารผสม ส่วนเฟสอยู่กับที่อาจจะเป็นของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ เมื่อทั้งตัวพาและสารผสมเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นี้ เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์ตามความเป็นขั้วของสารกับโมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน สารผสมก็จะแยกออกจากกัน องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่องเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

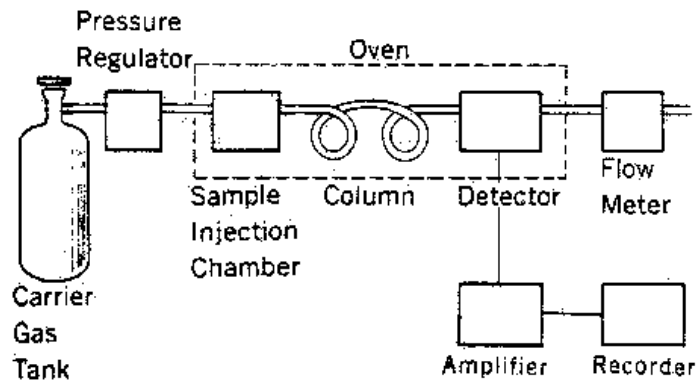
1. Injector คือ ส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง และระเหยเป็น Gas พร้อมกับถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อนที่จะเข้าสู่ Column อุณหภูมิที่เหมาะสมของ Injector ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถระเหยได้แต่ต้องไม่ถูกทำให้สลายตัว (Decompose)

2. Oven คือ ส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุ Column เอาไว้ และเป็นส่วนที่ควบคุมอุณหภูมิของ Column ให้เปลี่ยนไปตามความเหมาะสมกับสารที่ถูกฉีด ซึ่งอุณหภูมิของ oven นั้นจะสามารถปรับเปลี่ยนได้ 2 แบบคือ Isocratic temperature และ Gradient temperature แล้วแต่ความต้องการของผู้วิเคราะห์ ข้อดีของการทำ Gradient temperature คือสามารถใช้กับสารตัวอย่างที่มีจุดเดือดกว้าง (Wide boiling range) และยังช่วยลดเวลาในการวิเคราะห์ลงได้อีกด้วย (Analysis time)

3. Detector คือ ส่วนที่จะใช้สำหรับตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ดูว่าสารที่เราสนใจนั้นมีปริมาณอยู่เท่าไร ซึ่งความสามารถของการตรวจวัดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของ Detector ที่เลือกใช้ ชนิดของ Detector ที่ใช้กับเครื่อง GC มีดังนี้

1. Thermal Conductivity Detector (TCD) วัดความแตกต่างในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ระหว่าง Carrier gas กับ Carrier gas ที่มีสารที่มีในตัวอย่าง โดยในขณะที่ Carrier gas เคลื่อนที่ออกจาก Column หากมีสารในตัวอย่างเคลื่อนที่ออกมาด้วยจะทำให้การนำความร้อนเพิ่มขึ้นใน Detector ชนิดนี้จะมีการต่อ Heat-sensing element หรือ Thermister ในลักษณะ Wheatstone bridge โดยมีการให้กระแสไฟฟ้าแก่วงจรดังกล่าว แขนสองด้านของ Wheatstone bridge ด้านหนึ่งมี Pure carrier gas ผ่าน อีกด้านหนึ่งเป็น Effluent ที่ผ่านจาก Column การที่ Carrier gas ผ่าน Thermister ทำให้ Thermister เย็นลงหรือมีการสูญเสียความร้อน ขณะที่ไม่มีสารจากตัวอย่างเคลื่อนที่ออกมา การสูญเสียความร้อนอยู่ในสภาพสมดุล เมื่อมีสารผ่านจาก Column ทำให้ Wheatstone bridge เสียสมดุลทำให้มีสัญญาณเกิดขึ้น
2. Flame Ionization Detector (FID) สารที่ผ่านจาก Column จะถูกเผาโดย Flame ทำให้เกิด Ionization ได้ Ion ภายใน Detector มี ขั้ว Electrode ที่จะจับกับ Ion ซึ่งมีผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น Detector ชนิด FID นี้เป็นชนิดที่นิยมใช้มากที่สุด
3. Electron Capture Detector (ECD) ใน Detector ชนิดนี้มีการใช้ Isotope ที่ให้ Particle เมื่อ Particle ชนกับ Carrier gas จะเกิด Low energy electron ซึ่งถูกจับโดย Electrode ทำให้มีกระแสไฟฟ้าในระดับหนึ่ง เมื่อมีสารเคลื่อนที่ออกจาก Column จะจับกับ Electron ทำให้กระแสไฟฟ้านลดลง ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณเกิดขึ้น

4. Mass Spectrometry (MS) เป็นเครื่องมือที่ถูกนำมาใช้ในบทบาทของ Gas chromatography detector มีหลักการที่สำคัญคือ การทำให้โมเลกุลแตกตัวเป็น Fragment จากนั้นให้ Fragment ผ่านสนามแม่เหล็ก หรือสนามไฟฟ้า Fragment ที่มีประจุจะถูกแยกออกจากกันโดยความแตกต่างของ mass/charge ( $m/z$ ) ratio
5. Nitrogen Phosphorus Detector (NPD) มีส่วนประกอบคล้ายกับ FID ยกเว้นมี Alkali metal (rubidium) เพิ่มเติมในส่วนของ Flame เมื่อสารประกอบที่มี Nitrogen หรือ Phosphorus ถูกเผาโดย Flame จะทำให้มีไอของ Alkali Metal ออกมา ไอของ Alkali Metal เมื่อถูกเผาจะเกิด Ion ซึ่งจะถูกจับโดย Electrode ทำให้มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น



รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (ที่มา: ดวงกมล, 2556)

ข้อดีของแก๊สโครมาโทกราฟีให้ประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สูง ความหลากหลายในการเลือกใช้เฟสอยู่กับที่ ทำให้มีสมบัติการหน่วงเหนี่ยวสารที่แตกต่างกัน ส่งผลให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นจำนวนมาก เครื่องตรวจวัดที่ใช้ในแก๊สโครมาโทกราฟีมีความไวสูง สามารถตรวจวัดสารประกอบได้อย่างถูกต้องแม่นยำ เนื่องจากเฟสเคลื่อนที่เป็นแก๊ส จึงสามารถต่อเข้ากับ Mass Spectrometer ทำให้แก๊สโครมาโทกราฟีกลายเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพเพิ่มสูงมากขึ้น และนอกจากนี้แก๊สโครมาโทกราฟียังสามารถใช้วิเคราะห์สารอินทรีย์ปนเปื้อนได้หลากหลายชนิด

## 2.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

เป็นการวัดปริมาณสารที่เปลี่ยนแปลงไปตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยอัตราการไหลของสารที่ทางเข้าและทางออกจะถูกควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหล เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ไหลผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของสารที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์จะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัดก๊าซซึ่งเป็นการวัดแบบนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector) ซึ่งตัวตรวจวัดจะวัดปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้น หลังการเกิดปฏิกิริยา สำหรับก๊าซที่เครื่องมือนี้สามารถทำการวิเคราะห์ปริมาณได้มีดังนี้ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลที่ได้คือ กราฟของปริมาณก๊าซกับอุณหภูมิหรือเวลา โดยปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบคือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล และ ปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์โมลรีฟอร์มมิ่ง

ซึ่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล เป็นปฏิกิริยาที่น้ำทำปฏิกิริยากับเมทานอลและปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มอลรีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีการเติมก๊าซออกซิเจนลงในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยาสามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอล (CH<sub>3</sub>OH conversion) ได้ดังนี้

$$\text{CH}_3\text{OH conversion}(\%) = \frac{\text{CO}_{\text{out}} + \text{CO}_{2,\text{out}} + \text{CH}_4,\text{out}}{16} \times 100 \quad (1)$$

โดยทั้งสองปฏิกิริยาจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาข้างเคียงมีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเกิดก๊าซไฮโดรเจน สำหรับตัวแปรที่สำคัญในการบอกความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคือค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub> selectivity) ซึ่งสามารถหาค่าได้ดังนี้

$$\text{CO}_2\text{selectivity}(\%) = \frac{\text{CO}_{2,\text{out}}}{\text{CO}_{\text{out}} + \text{CO}_{2,\text{out}} + \text{CH}_4,\text{out}} \times 100 \quad (2)$$

โดยที่

CO <sub>2,out</sub>	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในทางออกเครื่องปฏิกรณ์
CO <sub>out</sub>	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในทางออกเครื่องปฏิกรณ์
CH <sub>4,out</sub>	คือ ความเข้มข้นของก๊าซมีเทนในทางออกเครื่องปฏิกรณ์

### 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Avgouropoulos และคณะ (2002) ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CuO/CeO<sub>2</sub> ในปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ระหว่างซีเรียมีมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีที่สุด นั่น คือมีค่าการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ร้อยละ 100 และค่าการเลือกปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 66 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Srinivas และคณะ (2003) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> สำหรับการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> กับที่สัดส่วนแตกต่างกัน ซึ่งใช้นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ร้อยละ 1-40 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วน CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 1:10, 1:1 และ 100:0 ซึ่งการเตรียม hydrothermally โดยใช้วิธีการ Autoclave พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและสม่ำเสมอในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

Tang และคณะ (2004) ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO<sub>2</sub> สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือวิธีการฝังเคลือบ การตกตะกอนร่วม และ

Deposition-Precipitation พบว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยา ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีความว่องไวในการทำ ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมากที่สุด

Hisayuki และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$  พบว่าปริมาณที่เหมาะสมของ  $\text{CuO}$  ใน  $\text{CuO/CeO}_2$  คือ ปริมาณ  $\text{CuO}$  ร้อยละ 80 โดย น้ำหนัก มีการเร่งปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้ดีเมื่อมีการเพิ่ม  $\text{ZrO}_2$

Zou และคณะ (2006) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจน มากเกินพอของตัวเร่ง ปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ที่สัดส่วนต่างกันในที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงที่สุดที่ อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติมน้ำในสายป้อนทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

Pe' rez-Herna' ndez และคณะ (2007) ได้ศึกษาผลของคอปเปอร์ ( $\text{Cu}$ ) บนซีเรียม ( $\text{CeO}_2$ ) สำหรับ ผลิตไฮโดรเจนไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ พบว่า กลุ่มตัวอย่างที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 2 และ 6 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำมากกว่าตัวอย่างที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

Xiaozhi และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษา การรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำในการผลิตไฮโดรเจนบน ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiO/ZnO/ZrO}_2$  พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiO/ZnO/ZrO}_2$  มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไฮโดรเจน สูง และที่สำคัญว่านั่นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังค่อนข้างมีเสถียรภาพและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 60 ชั่วโมงโดยไม่มีการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

Udani และ คณะ (2009) ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  ในปริมาณสัดส่วนของ  $\text{CuO/CeO}_2$  ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ปริมาณคอปเปอร์ที่แตกต่างกันในช่วงคอปเปอร์ร้อยละ 30-80 โดยน้ำหนัก พบว่าที่คอปเปอร์ร้อยละ 70 โดย น้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีที่สุดในที่รับทั้งการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ และการออกซิเดชัน ปฏิกิริยาไอน้ำของเมทานอลชี้ให้เห็นว่าคอปเปอร์มีส่วนเกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาของทั้งสองปฏิกิริยา และพบว่า คอปเปอร์ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CuO/CeO}_2$  มีการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิของ 160-300 องศาเซลเซียส สำหรับทั้งปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่ง เมทานอลด้วยไอน้ำ

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงการใช้สารเคมีที่ใช้ในการทดลองอุปกรณ์และเครื่องมือที่มีความจำเป็นในการทำงานวิจัย และวิธีทำการทดลองโดยรายละเอียดของแต่ละหัวข้อแสดงตามลำดับ ดังนี้

#### 3.1 สารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรต (Copper (II) Nitrate 3-hydrate)  
สูตรเคมี:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต: BDH Laboratory Supplies, England
2. นิกเกิลไนเตรต (Iron (III) Nitrate)  
สูตรเคมี:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต: Ajax Finechem Pty Ltd., Australia
3. ซีเรียมไนเตรต (Cerium (III) Nitrate 6-hydrate)  
สูตรเคมี:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
บริษัทผู้ผลิต: BDH Laboratory Supplies, England
4. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate)  
สูตรเคมี:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
5. น้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized water)

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ขวดรูปชมพู่
3. ซ้อนตักสาร
4. บิวเรตพร้อมขาตั้งและที่จับยึดบิวเรต
5. กระดาษวัดค่าความเป็นกรดต่าง
6. แผ่นพาราฟิล์ม
7. แท่งแม่เหล็ก
8. ที่บดสาร

9. ถ้วยเซรามิกส์ทนไฟ
10. ตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช
11. ขวดใส่สาร
12. เครื่องแก้วกรองสาร
13. เต้าเผาและเตาอบ
14. เครื่องแมกเนติกสเตอเลอร์
15. เครื่องปฏิกรณ์แก้ว
16. เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี
17. เครื่อง Autosorb-1C
18. เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วย X-ray Diffraction
19. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM/EDX)

### 3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียออกไซด์ มีรายละเอียดดังนี้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต นิกเกิลไนเตรตและซีเรียมไนเตรต ให้ได้ปริมาณที่ต้องการ
2. ปรับความเข้มข้นของสารที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 1 ให้ได้ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรโดยใช้น้ำดีไอออนไนซ์
3. ผสมสารละลายจากขั้นตอนที่ 2 เข้าด้วยกัน จากนั้นทำการเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน จนกระทั่งวัดค่าความเป็นกรดต่างได้ประมาณ 9 จากนั้นทำการกวนตะกอนทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. นำตะกอนที่ได้มาทำความสะอาดด้วยน้ำดีไอออนไนซ์และแยกตะกอนออก
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ผ่านการอบแล้วมาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
6. นำสารที่ได้มาบดและร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช จะได้เป็นสารประกอบโลหะผสม คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียออกไซด์

### 3.4 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา Oxidative steam reforming of methanol ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการข้างต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบภายในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสามารถวัดได้จากเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K-type thermocouple) ที่สัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ ที่ทางเข้าและทางออกเครื่องปฏิกรณ์ก๊าซผสมจะถูกวัดอัตราการไหลเชิงปริมาตรเพื่อป้องกันการเกิดความดันลดในระบบ สำหรับองค์ประกอบของก๊าซที่ทางออกของเครื่อง



ปฏิกรณ์แก้วจะวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟที่มีการใช้ดีเทคเตอร์แบบ Thermal Conductivity Detector (TCD) สำหรับคอลัมน์ที่ใช้แยกก๊าซคือ Molecular sieve ซึ่งคอลัมน์นี้ใช้ในการตรวจสอบก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในการทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา Oxidative steam reforming of methanol จะทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่มีปริมาณก๊าซออกซิเจนในระบบแตกต่างกัน ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เมทานอลคงที่ที่ร้อยละ 16 โดยปริมาตร น้ำคงที่ที่ร้อยละ 16 โดยปริมาตร โดยกำหนดอัตราส่วนโดยปริมาตรของก๊าซออกซิเจนต่อเมทานอล (O/M) เท่ากับ 0, 0.25, 0.5 และ 1 โดยใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซผสม

### 3.5 แผนการทดลอง

ตารางที่ 3-1 แผนการทดลองในงานวิจัย

ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	ตัวแปรควบคุม
1. ปริมาณของนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยา(CuO:NiO:CeO <sub>2</sub> ) <ul style="list-style-type: none"> <li>- 30:0:70</li> <li>- 30:7:63</li> <li>- 30:10:60</li> <li>- 30:14:56</li> <li>- 30:21:49</li> <li>- 30:28:42</li> <li>- 30:30:40</li> <li>- 30:70:0</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร</li> <li>- ความเป็นกรดต่างของสารละลาย</li> <li>- อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบและเผา</li> <li>- ขนาดตะแกรงร่อน</li> </ul>
2. ปริมาณก๊าซออกซิเจนในระบบ <ul style="list-style-type: none"> <li>- 0 โดยปริมาตร</li> <li>- 4 โดยปริมาตร</li> <li>- 8 โดยปริมาตร</li> <li>- 16 โดยปริมาตร</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดจากตัวแปรที่ต้องการศึกษาข้อที่ 1</li> <li>- เมทานอลร้อยละ 16 โดยปริมาตร</li> <li>- น้ำร้อยละ 3โดยปริมาตร</li> <li>- อัตราการไหลเชิงปริมาตรเท่ากับ 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที</li> </ul>

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกและโครงสร้างองค์ประกอบทางเคมี เป็นต้น และนำไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟ-รีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ตามขอบเขตงานวิจัยปีที่ ๒

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

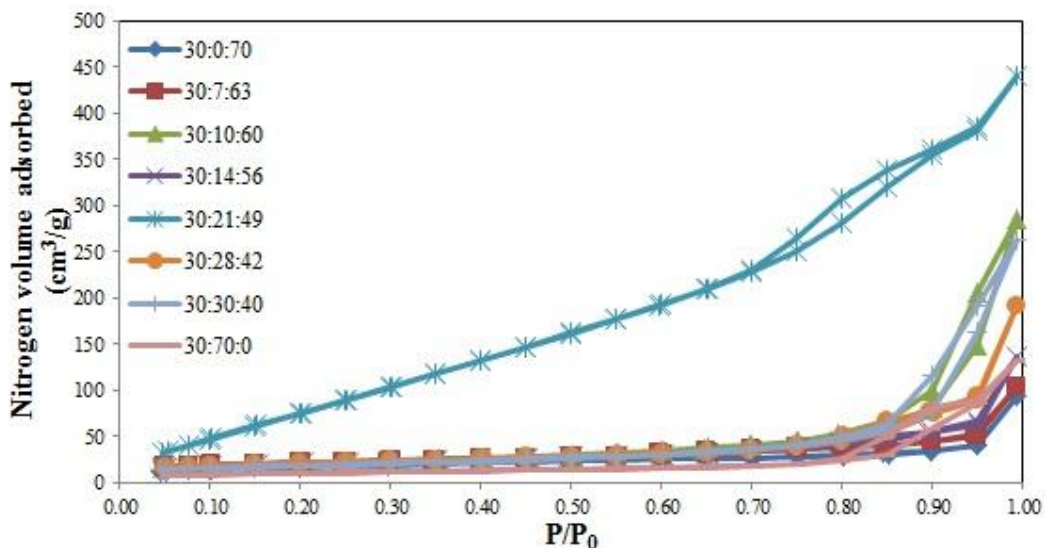
ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ โดยหัวข้อที่ทำการศึกษาแบ่งออกเป็น 2 หัวข้อ คือ คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาคือปริมาณของปริมาณนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียม ซีเรียมออกไซด์ ที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วมจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ พื้นผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Autosorb-1C ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) ลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบของธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM/ EDX) ซึ่งรายละเอียดมีดังนี้

##### 1. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักและมีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน ทำได้โดยการศึกษาการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Autosorb-1C ผลการทดลองมีดังนี้



ภาพที่ 4-1 รูปแบบการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่4-1 แสดงการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงพฤติกรรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนในระดับเมโซ (2-50 นาโนเมตร) ซึ่งเป็นลักษณะการดูดซับในรูปแบบที่ 4 จากภาพจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มการดูดซับก๊าซ

ไนโตรเจนเป็นไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆจนกระทั่งถึงค่าความดันสัมพัทธ์ประมาณ 0.8 ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งความดันสัมพัทธ์เข้าสู่ 1 จากนั้นก๊าซไนโตรเจนจะคายซับออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.05-0.3 จะถูกนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4-1

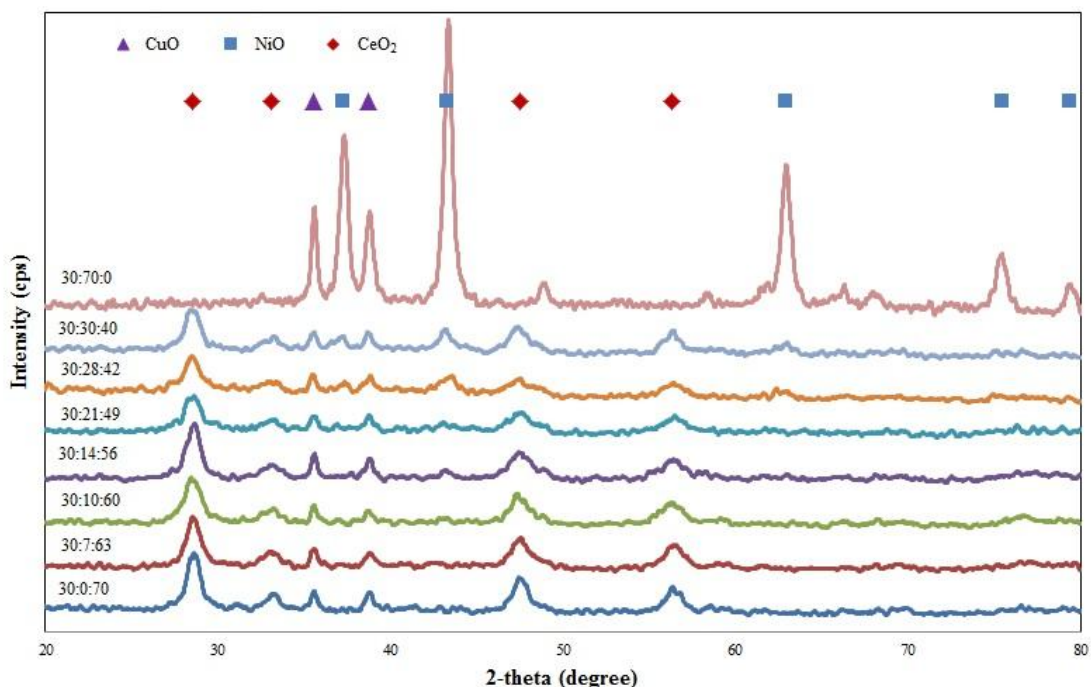
ตารางที่ 4-1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalysts	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	pore diameter (nm)
CuO:NiO:CeO <sub>2</sub>		
30:0:70	59.2	9.8
30:7:63	71.3	8.9
30:10:60	71.2	24.8
30:14:56	72.5	11.6
30:21:49	393.1	6.9
30:28:42	72.5	16.3
30:30:40	63.6	25.5
30:70:0	34.1	24.0

จากตารางที่ 4-1 จะเห็นได้ว่าปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ เมื่อปริมาณของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นด้วย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของนิกเกิลออกไซด์มากเกินไปจะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 59.2 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบของนิกเกิลออกไซด์ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะเห็นได้ว่าที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์เป็นร้อยละ 28 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะ 72.5 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเหลือเพียง 63.6 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพียง 34.1 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะเกิดจากปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ที่มากเกินไปจนปกคลุมบนพื้นผิวของซีเรียออกไซด์ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของพื้นที่ผิวจำเพาะกับปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ จะเห็นได้ว่าถ้าปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.05-0.3 มีค่ามาก พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่ามากด้วย แสดงว่าพื้นที่ผิวจำเพาะกับปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับมีความสัมพันธ์กัน ในส่วนของขนาดรูพรุนจะเห็นได้ว่าขนาดรูพรุนไม่มีความสัมพันธ์กับปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยทั่วไปแล้วขนาดรูพรุนจะมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ กล่าวคือเมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่จะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย แต่ในทางกลับกันถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก

## 2. ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับขนาดผลึกและโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งจากเทคนิคนี้จะสามารถบอกโครงสร้างของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้



ภาพที่ 4-2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 4-2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม โดยที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  เท่ากับ 35.5 และ 38.7 องศา เป็นตำแหน่งของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ monoclinic ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวแสดงตำแหน่งของคอปเปอร์ออกไซด์ตรงกับตำแหน่งพิกมาตรฐานแสดงว่าคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยามีโครงสร้างแบบ monoclinic ส่วนที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  เท่ากับ 28.5, 33.1, 47.5 และ 56.3 องศา เป็นตำแหน่งของซีเรียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ cubic ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงตำแหน่งของซีเรียมออกไซด์ตรงกับตำแหน่งพิกมาตรฐาน ในขณะที่นิกเกิลออกไซด์มีตำแหน่งมุม  $2\theta$  เท่ากับ 37.1, 43.3, 62.9 และ 75.4 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งของนิกเกิลออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ cubic จากภาพจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 7, 10, 14 และร้อยละ 21 โดยน้ำหนัก ไม่ปรากฏตำแหน่งพิกของนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งอาจเกิดจากนิกเกิลออกไซด์มีปริมาณน้อยหรืออาจเกิดจากการกระจายตัวที่ดีของนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์จึงไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีได้ สำหรับการคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer ซึ่งเป็นการคำนวณจากค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณ แสดงดังตารางที่ 4-2

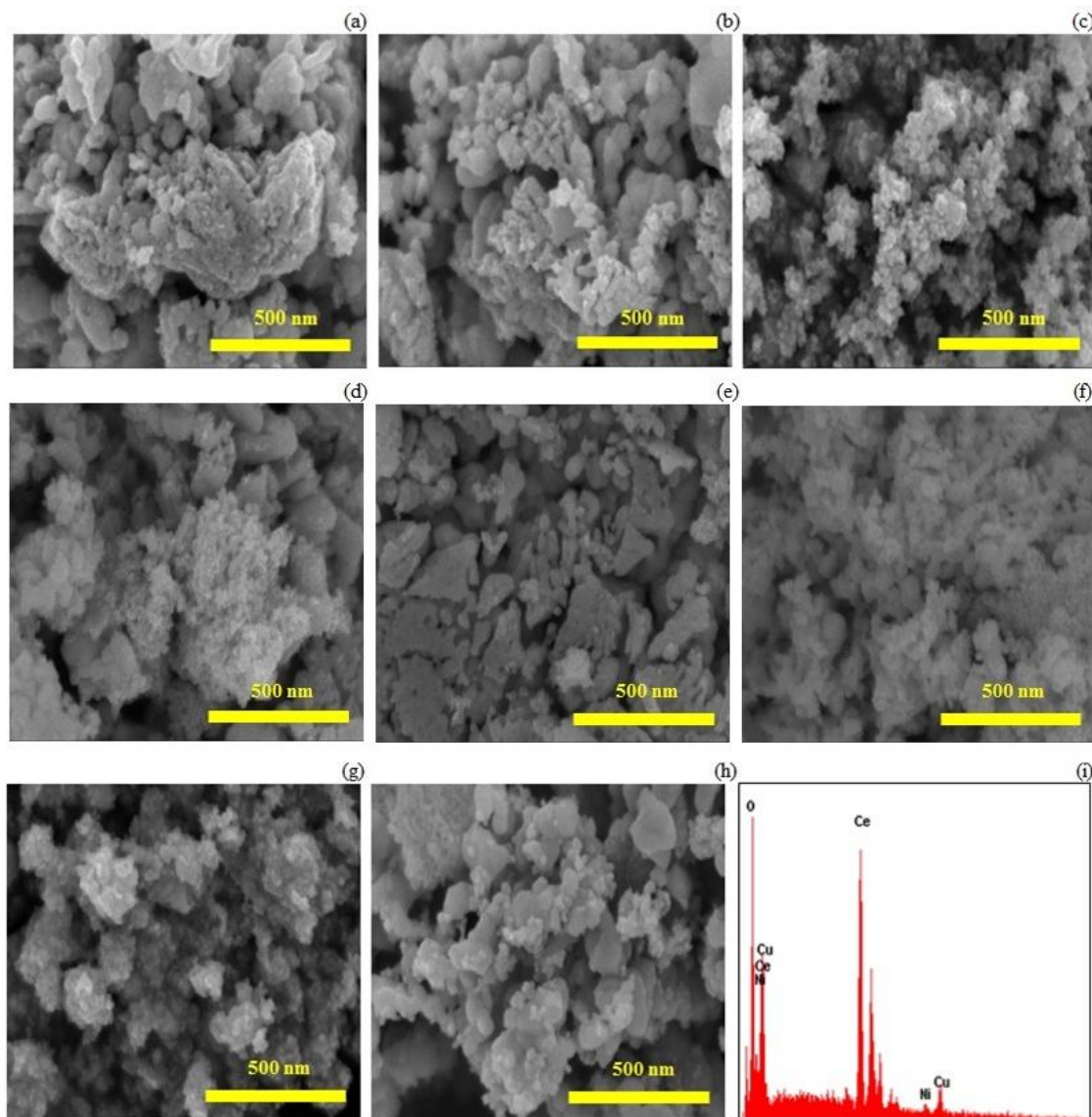
ตารางที่ 4-2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	crystallite size (nm)		
	CuO	NiO	CeO <sub>2</sub>
CuO:NiO:CeO <sub>2</sub>			
30:0:70	19.8	–	9.2
30:7:63	17.2	–	9.1
30:10:60	21.9	–	7.5
30:14:56	20.4	–	8.3
30:21:49	16.0	–	7.7
30:28:42	18.0	7.4	8.2
30:30:40	16.6	13.5	8.1
30:70:0	22.2	15.8	–

จากตารางที่ 4-2 จะเห็นได้ว่าปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 28 โดยน้ำหนักมีขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ 7.4 นาโนเมตร และเพิ่มเป็น 13.5 นาโนเมตร เมื่อนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก และที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มเป็น 15.8 นาโนเมตร ในส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีปริมาณคงที่ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก มีขนาดผลึกอยู่ระหว่าง 16.0-22.2 นาโนเมตร สำหรับซีเรียออกไซด์นั้นปริมาณจะเปลี่ยนไปตามปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ โดยขนาดผลึกของซีเรียออกไซด์อยู่ระหว่าง 7.5-9.2 นาโนเมตร การที่ไม่สามารถวิเคราะห์ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวได้เกิดจากนิกเกิลออกไซด์มีขนาดเล็กมาก กล่าวคือมีขนาดเล็กกว่า 3 นาโนเมตร การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่าปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมี และโลหะออกไซด์ทั้งสามชนิดไม่เกิดพันธะระหว่างกัน แต่ปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ กล่าวคือเมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์จะเพิ่มขึ้นด้วย

### 3. ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน จะถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 4-3



ภาพที่ 4-3 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

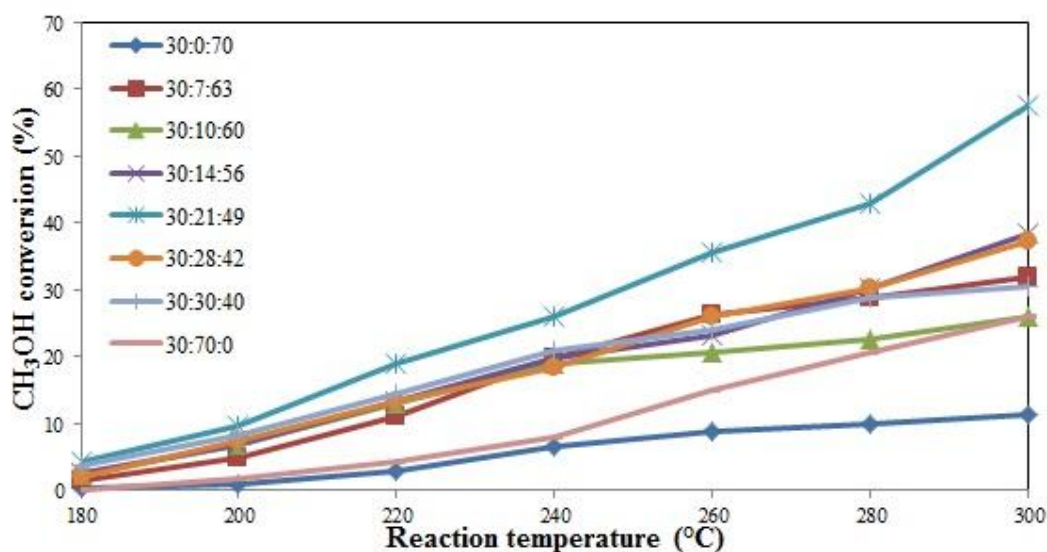
จากภาพที่ 4-3 จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีขนาดแตกต่างกันออกไป ซึ่งลักษณะของพื้นผิวที่ปรากฏเกิดจากการรวมตัวของผลึกโลหะออกไซด์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อปริมาณของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย ในภาพที่ 4-3 (i) แสดงรูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของนิกเกิลออกไซด์ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงองค์ประกอบของ คอปเปอร์ นิกเกิล ซีเรียม และออกซิเจน ซึ่งจากค่าองค์ประกอบของสารในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของออกซิเจนมากพอที่จะทำให้องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ แสดงว่าเวลา 2 ชั่วโมงที่ใช้ในการตกตะกอน ทำให้สารตั้งต้นเกิดการตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์

#### 4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียม ซีเรียมออกไซด์ จะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในการทดสอบแบ่งออกเป็น 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอลและปฏิกิริยาอโต้เทอร์มัลรีฟอร์มมิ่งของเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.12 กรัม ที่อัตราการไหลของสารตั้งต้นที่ทางเข้า 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที โดยก๊าซที่ออกจากระบบจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

##### 1. ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล

สำหรับการทดสอบปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล จะใช้เมทานอลร้อยละ 16 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 3 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียม โดยศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 180-300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้



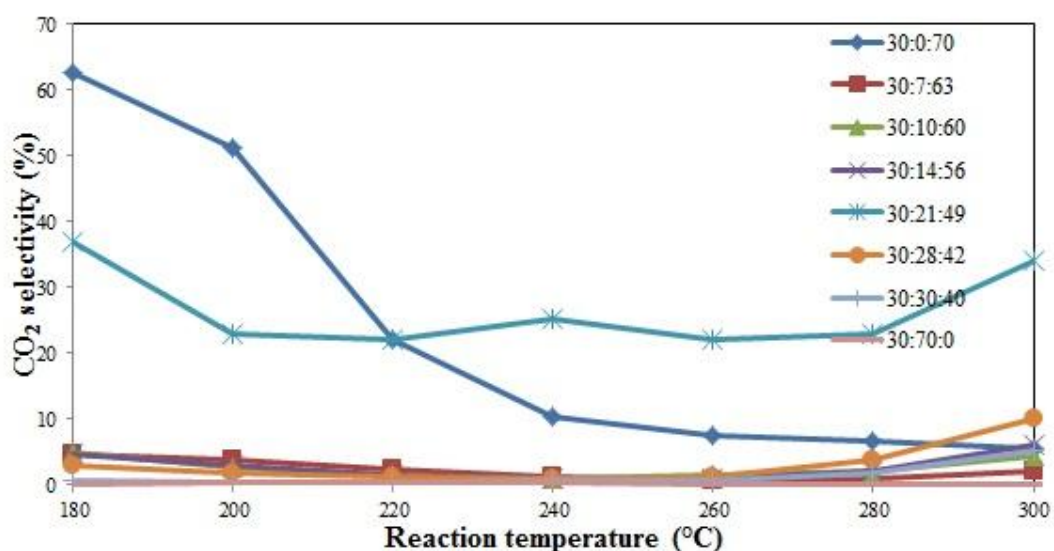
ภาพที่ 4-4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม

จากภาพที่ 4-4 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จากภาพจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเพิ่มสูงขึ้นด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียงสององค์ประกอบ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลใกล้เคียงกันในช่วงอุณหภูมิ 180-240 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมทานอลมีการเปลี่ยนแปลงไปร้อยละ 26.1 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์มีการใช้เมทานอลไปเพียงร้อยละ 11.5 แสดงว่าการใช้นิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเร่งเมทานอลทำปฏิกิริยาได้มากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสามองค์ประกอบ มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันคือค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสามองค์ประกอบสามารถเร่งให้เมทานอลเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียงสององค์ประกอบ โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ



300 องศาเซลเซียสของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ร้อยละ 31.9 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:7:63, ร้อยละ 26.0 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:10:60, ร้อยละ 38.5 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:14:56, ร้อยละ 57.4 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:21:49, ร้อยละ 37.3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:28:42 และร้อยละ 30.5 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:30:40

เมื่อพิจารณาผลการทดลอง จะเห็นได้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าร้อยละ 50 ซึ่งสาเหตุเกิดจากอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมีค่ามากสูงถึง 5:1 จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำในปริมาณจำกัด (Limiting Reagent) จึงทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเป็นเพียงค่าที่บอกการทำปฏิกิริยาของเมทานอลแต่ไม่สามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีปฏิกิริยาใดบ้าง ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาไรฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล ดังนั้นจึงต้องศึกษาการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้



ภาพที่ 4-5 ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของโลหะออกไซด์ผสม

จากภาพที่ 4-5 แสดงร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของโลหะออกไซด์ผสมมีค่าน้อยมาก แสดงว่าในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ดีกว่าเร่งให้เกิดปฏิกิริยาไรฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาต่ำมาก โดยให้ค่าการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพียงร้อยละ 0.1 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แสดงว่าร้อยละ 26.1 ของเมทานอลที่เปลี่ยนแปลงไปเกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอล โดยมีปฏิกิริยาไรฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าร้อยละ 50 ที่ช่วงอุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 220 องศาเซลเซียสพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดมีค่าลดลงเป็นอย่างมาก โดยที่อุณหภูมินี้มีค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 22.0 และยังคงลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเหลือเพียงร้อยละ 5.7 ส่วนร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสามองค์ประกอบ พบว่าค่าร้อยละ

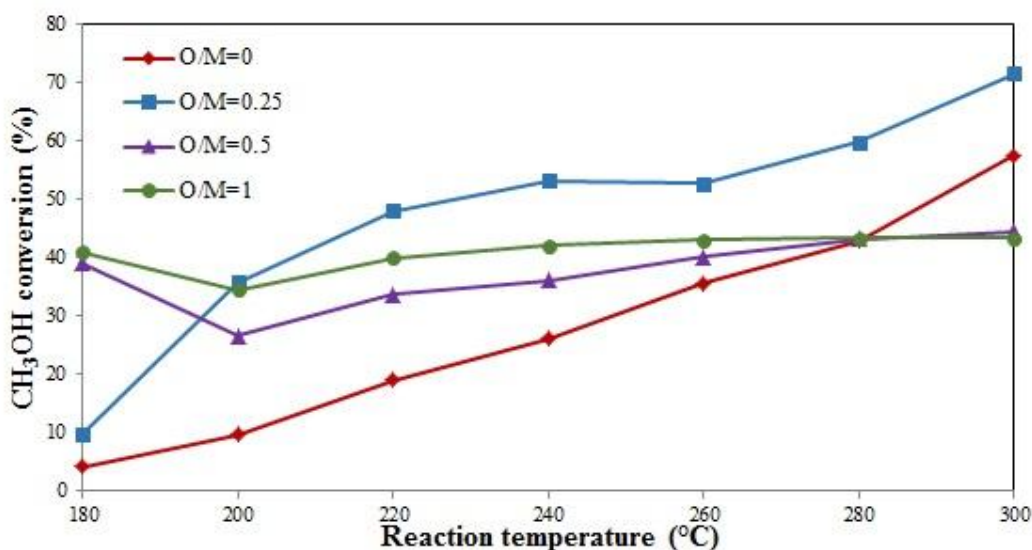


ผลการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนักพบว่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลง โดยค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ร้อยละ 2.0 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:7:63, ร้อยละ 4.4 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:10:60, ร้อยละ 6.1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:14:56, ร้อยละ 34.0 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:21:49, ร้อยละ 10.2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:28:42 และร้อยละ 5.4 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:30:40 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 30:21:49 ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น อาจเกิดจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น จึงมีพื้นที่ให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้มากกว่าและการกระจายตัวที่ดีของส่วนที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เร่งให้เกิดการทำปฏิกิริยาของน้ำและเมทานอลได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ที่อัตราส่วน 30:21:49 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลและค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ดังนั้นจึงได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ในการศึกษาปฏิกิริยาอโต้เทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง โดยปฏิกิริยาจะเป็นการเพิ่มก๊าซออกซิเจนลงในระบบ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

## 2. ปฏิกิริยาอโต้เทอร์มัลรีฟอร์มมิ่งของเมทานอล

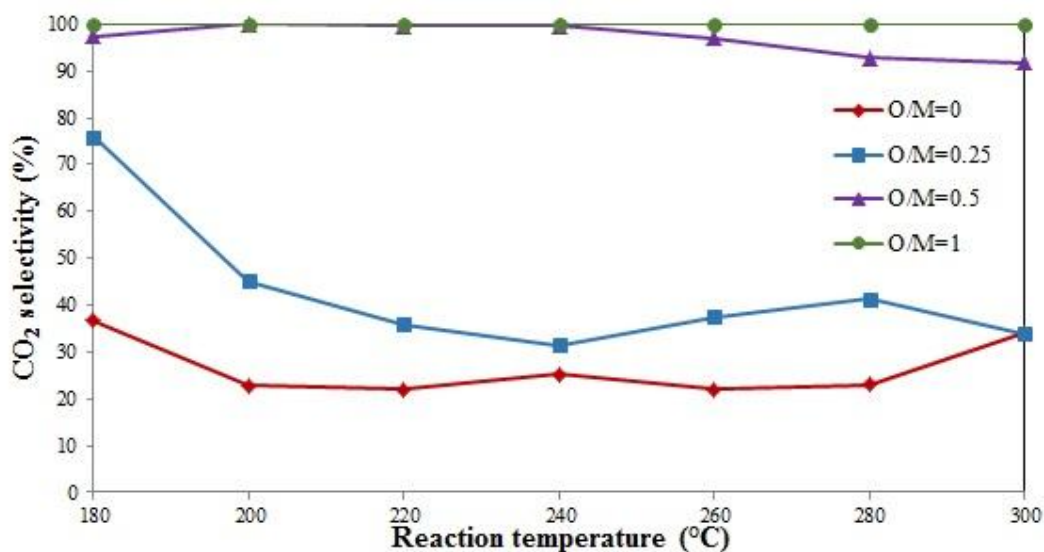
สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาอโต้เทอร์มัลรีฟอร์มมิ่งของเมทานอล จะใช้เมทานอลร้อยละ 16 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 3 โดยปริมาตร ก๊าซออกซิเจนและก๊าซฮีเลียม โดยกำหนดอัตราส่วนของก๊าซออกซิเจนต่อเมทานอล (O/M) เป็นดังนี้ 0, 0.25, 0.5 และ 1 โดยศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 180-300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้



ภาพที่ 4-6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอโต้เทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง

ภาพที่ 4-6 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยใช้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 180 องศาเซลเซียสจนถึงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสโดยเพิ่มอุณหภูมิที่ละ

20 องศาเซลเซียส ซึ่งกำหนดอัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลต่างกัน จากภาพจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยอิทธิพลทางเทอร์โมไดนามิกส์ทำให้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีจึงทำให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0 และ 0.25 ( $O/M = 0, 0.25$ ) มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลที่เหมือนกัน คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลจะเพิ่มขึ้นด้วย ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสของอัตราส่วนออกซิเจนต่อเมทานอลมีค่าเท่ากับ 0 เมทานอลเปลี่ยนแปลงไปร้อยละ 4.2 ในขณะที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.25 มีค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลร้อยละ 9.9 และเมทานอลยังคงคงมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียสของอัตราส่วนออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.25 เมทานอลมีการเปลี่ยนแปลงไปมากกว่าร้อยละ 50 โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0 มีค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลร้อยละ 57.4 และอัตราส่วนออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.25 เมทานอลเปลี่ยนแปลงไปร้อยละ 71.5 สำหรับอัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.5 และ 1 ( $O/M = 0.5, 1$ ) มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเมทานอลที่ใกล้เคียงกันโดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลจะเริ่มมีค่าคงที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้น โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของทั้งสองอัตราส่วนจะคงที่อยู่ที่ระหว่างร้อยละ 40 ถึงร้อยละ 45 ซึ่งการที่เมทานอลมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงต่ำเกิดจากอัตราส่วนของน้ำต่อเมทานอลมีค่าน้อยมาก ( $S/M = 0.2$ ) ทำให้ในระบบมีน้ำน้อยจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ จึงทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยตามไปด้วย เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเดียวกันพบว่าปฏิกิริยาที่มีการเติมก๊าซออกซิเจนในระบบมีค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลมากกว่ากรณีที่ไม่มีก๊าซออกซิเจนในระบบ เกิดจากการที่ก๊าซออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับเมทานอลจึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลมีค่ามากขึ้น สำหรับความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งแสดงตามภาพที่ 4-7



ภาพที่ 4-7 ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มัลฟรีฟอร์มมิ่ง

ภาพที่ 4-7 แสดงร้อยละการการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลต่างกัน โดยที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0 ( $O/M = 0$ ) หรือปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสมีร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 36.8 จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลงโดยที่ช่วงอุณหภูมิ 200 – 260 องศาเซลเซียสโดยมีค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่ประมาณร้อยละ 22.0 ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มเป็นร้อยละ 23.0 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 300 องศาเซลเซียสมีค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 34.0 ในขณะที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.25 ( $O/M = 0.25$ ) มีค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าอัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0 ( $O/M = 0$ ) ที่ช่วงอุณหภูมิ 180- 280 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสมีค่าการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่ร้อยละ 76.0 จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงเรื่อยๆ โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเหลือเพียงร้อยละ 33.8 สำหรับที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.5 และ 1 ( $O/M = 0.5, 1$ ) มีแนวโน้มในการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน โดยที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.5 ( $O/M = 0.5$ ) มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 97.3 ที่ช่วงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเพิ่มเป็นร้อยละ 100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 200- 240 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงโดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเหลือร้อยละ 91.8 ในขณะที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ( $O/M = 1$ ) มีร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 100 ตลอดช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา การลดลงของค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเกิดจากการแข่งขันการทำปฏิกิริยาระหว่างปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งและปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล ซึ่งปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอลเกิดได้ดีกว่าจึงทำให้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลง สำหรับในกรณีที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0.5 และ 1 มีค่าการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงนั้น เกิดจากการมีก๊าซออกซิเจนในระบบที่มากเกินไปทำให้ไปเร่งการเผาไหม้เมทานอลได้ดีกว่าปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอลจึงทำให้เห็นค่าร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงตลอดช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

## บทที่ 5

### สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการสรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ ของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะ ออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ โดยทำการศึกษาความสามารถ ในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ต้องการศึกษาได้แก่ ผลกระทบของสัดส่วนนิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ที่มีผล ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของคอปเปอร์ออกไซด์ และสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ โดยมีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวตัวรองรับ ได้แก่ ปริมาณร้อยละของนิกเกิล ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

##### 5.1.1 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์และนิกเกิลออกไซด์ ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก ร้อยละ 30:21:49 ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ
2. ปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ลดลงและนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

##### 5.1.2 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

1. ปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ลดลงและนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น
2. สารประกอบโลหะออกไซด์ผสมมีรูปแบบโครงสร้างผลึกดังนี้ คอปเปอร์ออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic

##### 5.1.3 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซีเรซินเมทานอลด้วย ไอน้ำ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกับนิกเกิลออกไซด์ ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักร้อยละ 30:21:49 มีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอื่นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันเท่ากับ 53.9
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกับนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ ในเทอมของความดัน อุณหภูมิ องค์ประกอบของสารในตัวเร่งปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30:21:49 ซึ่งมีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงที่สุด และมีร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูง เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น อีกทั้งการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลออกไซด์และลดปริมาณของซีเรียมออกไซด์ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ในร้อยละ 30:14:56 ร้อยละ 30:21:49 ร้อยละ 30:28:42 และ ร้อยละ 30:30:40

#### 5.1.4 ปฏิกริยาอโต้เทอร์มัลฟอร์มมิงของเมทานอล

การเติมออกซิเจนในสายป้อนทำให้การเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งหมายถึงการลดลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเป็น 0.5 และ 1.0 จะให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าร้อยละ 90

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการทดลองควรทำความสะอาดอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆทุกครั้ง ก่อนและหลังการใช้งาน เพื่อป้องกันหรือลดการปนเปื้อนสารเคมีตัวอื่นจะส่งผลให้การทดลองมีข้อผิดพลาด

2. ขณะทำการทดลองควรหมั่นตรวจสอบอัตราการไหลของก๊าซ เนื่องจากอาจเกิดการรั่วไหลของก๊าซออกนอกระบบ หรืออาจเกิดอัตราการไหลตก

3. ในการทำการทดลองควรแต่งกายให้รัดกุม เพราะอาจเกิดอันตรายที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำการทดลอง

4. ไม่ควรนำอาหารและเครื่องดื่มเข้าในห้องปฏิบัติการ

5. ควรศึกษาวิธีการใช้งานของเครื่องมืออย่างละเอียดและถูกต้อง

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ  
แบบรายงานโครงการวิจัย งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๘ (Research Project)

1) ชื่อโครงการวิจัย

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เพื่อใช้กับปฏิกิริยา Oxidative steam reforming ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

Improvement of CuO catalysts using with oxidative steam reforming reaction for hydrogen production

2) รายชื่อคณะผู้วิจัยพร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัด หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และE-mail

นางเอกรัตน์ วงษ์แก้ว (หัวหน้าโครงการ)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา

บางแสน ชลบุรี 20131

โทร 038-102222 ต่อ 3358 กด 13

โทรสาร 038-102222 ต่อ 3350

3) ได้รับอนุมัติจัดสรรงบประมาณประจำปี ๒๕๕๘ จำนวนเงิน ๕๙๐,๐๐๐ บาท (ห้าแสนเก้าหมื่นบาทถ้วน)

4) เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ๑ ตุลาคม ๒๕๕๗ ถึง ๓๐ กันยายน ๒๕๕๘

## บรรณานุกรม

- กัมพล ศิริชัยประเสริฐ. ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนไฮโดรเจนบนตัวเร่ง Cu-Ce-Fe-O. สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- ขบวนการเสรีไทยเว็บบอร์ด. ราคาน้ำมันย้อนหลัง 6 ปี [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://forum.serithai.net/viewtopic.php?f=2&t=41968>. (วันที่ค้นข้อมูล: 8 มกราคม 2556).
- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- ไชนันต์ แห่งทอง. ศึกษาการตกตะกอนร่วมของแคลเซียมและแมกนีเซียมไอออนในรูปของแคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- ดวงกมล อมรศักดิ์โสภณ. คุณสมบัติของเครื่อง GC(Gas chromatography). [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://www.gpo.or.th/rdi/html/gc.html>. (วันที่ค้นข้อมูล: 12 มกราคม 2556).
- ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์. พลังงานไฮโดรเจน. บทความทางวิชาการ, 2550.
- นินนาท์ จันท์สุรย์. เคมีวิเคราะห์พื้นฐาน. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ, 2546.
- นวดล เหล่าศิริพจน์. การออกแบบระบบผลิตไฮโดรเจนซึ่งใช้วัตถุดิบที่สามารถหาได้ในประเทศไทยเป็นสารตั้งต้นได้อย่างมีประสิทธิภาพเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2547.
- นวดล เหล่าศิริพจน์. การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Hydrogen). หนังสือพิมพ์โพสต์ทูเดย์, บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม (JGSEE), 2550. 6.
- เบญญาทิพย์ ชูนวน และ มณฑาทิพย์ กิมเยื่อน. การศึกษาผลกระทบของสารโปรโมทในโลหะออกไซด์ผสมสำหรับการทำไฮโดรเจนบริสุทธิ์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 2551.
- พรรณนิภา ดอกไม้งาม, นวดล เหล่าศิริพจน์ และสุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์. การผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO<sub>2</sub>. บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 15.
- มุกดา จิรภูมิมินทร์. เคมีวิเคราะห์ปริมาณ เล่ม 1, โรงพิมพ์ศูนย์ส่งเสริมและฝึกอบรมการเกษตรแห่งชาติ สำนักส่งเสริมและฝึกอบรม: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน, 2533
- วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. ทฤษฎี BET. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: [http://en.wikipedia.org/wiki/BET\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory). (วันที่ค้นข้อมูล: 10 มกราคม 2556).
- วนิดา คำอ่อง. การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาร่วมระหว่างปฏิกิริยาปฏิรูปเอทานอลด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลเพื่อลดโค้ก, สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2544.

- วิเชษฐ์ ละมัย และ อริสรา ทองอ่อน. การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาสารต่อคุณสมบัติ และความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 2552.
- วิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/Fuelcell/pemfc.html>. (วันที่ค้นข้อมูล: 5 มกราคม 2556).
- วิรัชยา กัณหา. การศึกษาสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ผสม สำหรับการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 2552.
- สุนันท์ ลิ้มตระกูล และคณะ. เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน: พลังงานแห่งอนาคต. หน่วยเชี่ยวชาญเฉพาะทาง วิศวกรรมปฏิกิริยาเคมีและการจำลองแบบ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง, โรงพิมพ์ท็อป: 2546. สมาคมพลังงานไฮโดรเจนจากน้ำ. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: [http://www.nmsea.org/Curriculum/7\\_12/electrolysis/electrolysis.htm](http://www.nmsea.org/Curriculum/7_12/electrolysis/electrolysis.htm). (วันที่ค้นข้อมูล: 10 มกราคม 2556).
- สิริวิชญ์ โชติทรัพย์ยชนา. ผลของวิธีการเตรียมต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ในปฏิกิริยาอีพอร์มิงเมทานอลด้วยไอน้ำ, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- เอกรัตน์ วงษ์แก้ว. การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และกลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำ, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 2548.
- Agrell, J., Birgersson, H., Boutonnet, M., Melián-Cabrera, I., “Production of hydrogen from Methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” Journal of Catalysis 219, 2003: 389-403.
- Avougropoulosa, G., Ioannidesa, T., Papadopouloub, Ch., Batistac, J., Hocevarc, S., Matralisa, H.K., “A comparative study of Pt/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen” Catalysis Today 75, 2002:157-167.
- Barnali, B., Narayan, C., “Production of hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst” Catalysis Today, 2012: 1-8.
- Breen, J.P., Ross, J.R.H., “Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts” Catalysis Today, 1999: 21- 33.
- Cheng, C.C., Che, C.H., Ching, T.C., Yu, P.C., Biing, J.L., Yin, Z.C., “Effect of Noble - metal on oxidative steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts” International Journal of Hydrogen Energy, 2012: 11176 – 11184.
- Cheng, C.C., Ching, T.C., Shu, J.C., Biing, J.L., Yin, Z.C., “Oxidative steam reforming of Methanol over CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts” International Journal of Hydrogen Energy, 2010: 7675 – 7683.



- Gotz, M., Wendt, H., "Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas" *Electrochimica Acta*, 1998: 3637-3644.
- Hameed, B.H., Daud, F.B.M., "Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat" *Chemical Engineering Journal* 139, 2008: 48-55.
- Hanbo, Z., Xinfu, D., Weiming, L., "Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO<sub>2</sub> Catalysts" *Applied Surface Science* 253, 2006: 2893-2898.
- Hisayuki, O., Toshiya, N., Tomoaki, M., Hiroyoshi, K., Kazunori, U., Yasuyuki, M., Seiichiro, I., "Steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts" *Applied Catalysis A: General*, 281, 2005: 69-73.
- Hyung, C.Y., Erickson, P.A., Kim, H.M., "Lowering the O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH ratio in autothermal Reforming of methanol by using a reduced copper-based catalyst" *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 2008: 19-26.
- Jie, S., Yuguang, W., Jigang, L., Guoliang, X., Ligong, Z., Hong, L., Yulong, C., Chunwen, S., Zhenxing, C., Zhongchao, D., Liquan, C., "H<sub>2</sub> production from stable ethanol steam reforming over catalyst of NiO based on flowerlike CeO<sub>2</sub> microspheres" *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 2010: 3087-3091.
- Ka-lok, C., Fung-luen, K., Dickon, H.L., "Oxidation states of Cu in the CuO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the methanol steam reforming process" *Current Applied Physics* 12, 2012: 1195-1198.
- Kajornsak, F., Ryuji, K., Koichi, E., "Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production" *Journal of Power Sources* 16, 2006: 87- 94.
- Kazuhiro, F., Shigeru, T., Naoki, S., "A method on strain measurement of HAP in cortical bone from diffusive profile of X-ray diffraction" *Journal of Biomechanics* 39, 2006: 579-586.
- Lindström, B., Pettersson, L.J., "Steam reforming of methanol over copper-based monoliths: the effects of zirconia doping" *Journal of Power Sources*, 2002: 264-273.
- Mateos-Pedrero, C., Cellier, C., Eloy, P., Ruiz, P., "Partial oxidation of methane towards hydrogen production over a promising class of catalysts: Rh supported on Ti-modified MgO" *Catalysis Today* 128, 2007: 216-222.
- Park, G.G., Yang, T.H., Yoon, Y.G., Lee, W.Y., Kim, C.S., "Pore size effect of the DMFC catalyst Supported on porous Materials" *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 2003: 645-650.
- Patel, S., Pant, K.K., "Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol using ceria promoted copper alumina catalysts" *Fuel Process Techno*, 2007: 25-32.

- Patel, S., Pant, K.K., "Selective production of hydrogen via oxidative steam reforming of Methanol using Cu-Zn-Ce-Al oxide catalysts" *Chemical Engineering Science* 62, 2007: 36-43.
- Pe´rez-Herna´ndez, R., Gutie´rrez-Martı´nez, A., Gutie´rrez-Wing, C.E., "Effect of Cu loading on CeO<sub>2</sub> for hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol" *International Journal Hydrogen Energy*, 2007: 88-94.
- Porta, P., Rossi, S.D., Ferraris, G., Jacono, M.L., Mineil, G., Moretti, G., "Structural Characterization of Malachite-like coprecipitated precursors of binary CuO-ZnO catalysts" *Journal of Catalysis* 109, 1988: 367-377.
- Rostrup-Nielsen, J.R., "Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of Methane" *Journal of Catalysis*, 1984: 31 - 43.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Bak-Hansen, J.H., "CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over Transition Metals" *Journal of Catalysis* 38, 1993: 144.
- Samms, S.R., Savinell, R.F., "Kinetics of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell" *Journal of Power Sources*, 2002: 13-29.
- Sato, T., Suzuki, T., Aketa, M., Ishiyama, Y., Mimura, K., Itoh, N., "Steam reforming of biogas mixtures with a palladium membrane reactor system" *Chemical Engineering Science* 65, 2010: 451-457.
- Schwank, J., Sitthiphong, P., Vissanu, M., Thirasak, R., "Hydrogen production from partial Oxidation of *iso*-octane over Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> and Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" *Applied Catalysis A: General* 302, 2006: 133-139.
- Srinivas, D., Satyanarayana, C.V.V., Potdar, H.S., Ratnasamy, P., "Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol" *Applied Catalysis A*, 2003: 323-334.
- Steinberg, M., "Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming" *International Journal of Hydrogen Energy* 24, 1999: 771-777.
- Stolten, D., Wilhelm, J., Janßen, H., Mergel, J., "Energy storage characterization for a direct Methanol fuel cell hybrid system" *Journal of Power Sources* 196, 2011: 5299-5308.
- Tang, X., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y., Xin, Q., Shen, W., "Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts" *Catalysts Today*, 2004: 191-198.
- Takafumi, S., Takeyuki, S., Mitsuhiro, A., Yasuyoshi, I., Kenichi, M., Naotsugu, I., "Steam Reforming of biogas mixtures with a palladium membrane reactor system" *Chemical Engineering Science* 65, 2010: 451 - 457.
- Udani, P.P.C., Gunawardana, P.V.D.S., Chan, L.H., Kim, D.H., "Steam reforming and Oxidative steam reforming of methanol over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009: 7648-7655.
- Varma, H.K., Mukundan, P., Warriar, K.G.K., Damodaran, A.D., "Cerium oxide powder with Increased surface area for catalyst support" *Journal of Materials Science Letters* 10, 1991: 666-667.

- Vizcaino, A.J., Lindo, M., Carrero, A., Calles, J.A., "Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by co-precipitation" *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2012: 1985-1992.
- Wenjuan, S., Zhaochi, F., Zhonglai, L., Jing, Z., Wenjie, S., Can, L., "Oxidative steam reforming of methanol on  $Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_{\gamma}$  catalysts prepared by deposition-precipitation, coprecipitation, and complexation-combustion methods" *Journal of Catalysis* 228, 2004: 206 -217.
- Xiaolan, T., Baocai, Z., Yong, L., Yide. X., Qin, X., Wenjie, S., "Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts" *Catalysis Today*, 2004: 191-198.
- Xiaozhi, D., Jie, S, Shanshan, Y., Jingyu, X., Wentao, Z., Xinping, Q., "Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008: 1008-1013.
- Zou, H., Dong, X., Lin, W., "CO Selective Oxidation in Hydrogen - Rich Gas over Copper series catalysts" *Journal of Natural Gas Chemical* 14, 2005: 29-34.