



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล)
มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๗

โครงการวิจัย การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้กับปฏิกิริยา Oxidative steam reforming ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (ปีที่ ๑)
Improvement of CuO catalysts using with oxidative steam reforming reaction for hydrogen production

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. เอกรัตน์ วงษ์แก้ว
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาคุณสมบัติของโลหะออกไซด์ผสม และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ต้องการศึกษาได้แก่ ผลกระทบของสัดส่วนนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของคอปเปอร์ออกไซด์ เพื่อใช้กับปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ปริมาณสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อนิกเกิลออกไซด์ ต่อดีบุกออกไซด์ 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

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 $393.1 \text{ m}^2/\text{g}$. 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_2 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.

Keywords: Co-precipitation method, Nickel oxide, cerium oxide, CuO, methanol steam reforming reaction, Selectivity of CO_2

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยได้รับการสนับสนุนจาก ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๗ ตามสัญญาเลขที่ ๙๓/๒๕๕๗ โครงการวิจัย เรื่อง “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้กับปฏิกิริยา Oxidative steam reforming ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน” ซึ่งเป็นโครงการวิจัยที่มีระยะเวลาดำเนินงาน ๒ ปี โดยรายงานนี้เป็นผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ในปีที่ ๑ ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณมา ณ. ที่นี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	7
1.3 ขอบเขตการทำงานวิจัย	7
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ทฤษฎี	8
2.1.1 กระบวนการผลิตพลังงานไฮโดรเจน	8
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.1.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.1.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.1.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	14
2.1.6 การดูดซับและการคายซับ	15
2.1.7 ไอโซเทอมการดูดติดผิว	15
2.1.8 ซีเรียมออกไซด์	17
2.1.9 คอปเปอร์ออกไซด์	17
2.1.10 นิกเกิลออกไซด์	18
2.1.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว	18
2.1.12 การตกตะกอนร่วม	19
2.1.13 ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	22

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.1.14 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	23
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	27
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมี	29
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	29
3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	30
3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
3.5 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	31
3.6 แผนการทดลอง	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	33
4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและ ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	33
4.1.2 ผลของการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี ของตัวเร่งปฏิกิริยา	35
4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา	41
4.2.1 ร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันจากการเร่งปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ	41
4.2.2 ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	43
บทที่ 5 ผลการสรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ	46
แบบสรุปผู้บริหาร	48
บรรณานุกรม	49
ภาคผนวก	50

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 ราคาน้ำมันปี 2001-2012	1
รูปที่ 1.2 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งของไฮโดรเจนชนิดต่างๆ	2
รูปที่ 1.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน	4
รูปที่ 2.1 กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า	10
รูปที่ 2.2 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์	16
รูปที่ 2.3 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช	16
รูปที่ 2.4 การดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา	19
รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่	19
รูปที่ 2.6 แผนภาพวิธีการตกตะกอนร่วม	20
รูปที่ 2.7 การทดลองรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	22
รูปที่ 2.8 BET Plot	24
รูปที่ 2.9 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน	25
รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องกักซโครมาโทกราฟี	27
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียออกไซด์อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพีคมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) (ก) CuO/CeO ₂ (30:70) (ข) CuO/NiO/CeO ₂ (30:7:63) (ค) CuO/NiO/CeO ₂ (30:10:60) (ง) CuO/NiO/CeO ₂ (30:14:56) (จ) CuO/NiO/CeO ₂ (30:21:49) (ฉ) CuO/NiO/CeO ₂ (30:28:42) (ช) CuO/NiO/CeO ₂ (30:30:40) (ซ) CuO/NiO (30:70) (ม) CuO 100%	36
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียออกไซด์อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพีคมาตรฐานของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) (ก) CuO/CeO ₂ (30:70) (ข) CuO/NiO/CeO ₂ (30:7:63) (ค) CuO/NiO/CeO ₂ (30:10:60) (ง) CuO/NiO/CeO ₂ (30:14:56) (จ) CuO/NiO/CeO ₂ (30:21:49) (ฉ) CuO/NiO/CeO ₂ (30:28:42) (ช) CuO/NiO/CeO ₂ (30:30:40) (ซ) CuO/NiO (30:70) (ม) NiO 100%	37

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) (ก) CuO/CeO_2 (30:70) (ข) CuO/NiO/CeO_2 (30:7:63) (ค) CuO/NiO/CeO_2 (30:10:60) (ง) CuO/NiO/CeO_2 (30:14:56) (จ) CuO/NiO/CeO_2 (30:21:49) (ฉ) CuO/NiO/CeO_2 (30:28:42) (ช) CuO/NiO/CeO_2 (30:30:40) (ซ) CuO/NiO (30:70) (ม) CeO_2 100%	38
รูปที่ 4.4 ร้อยละของเมทานอลคอนเวอร์ชันในการเร่งปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน	42
รูปที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน	44

สารบัญตาราง

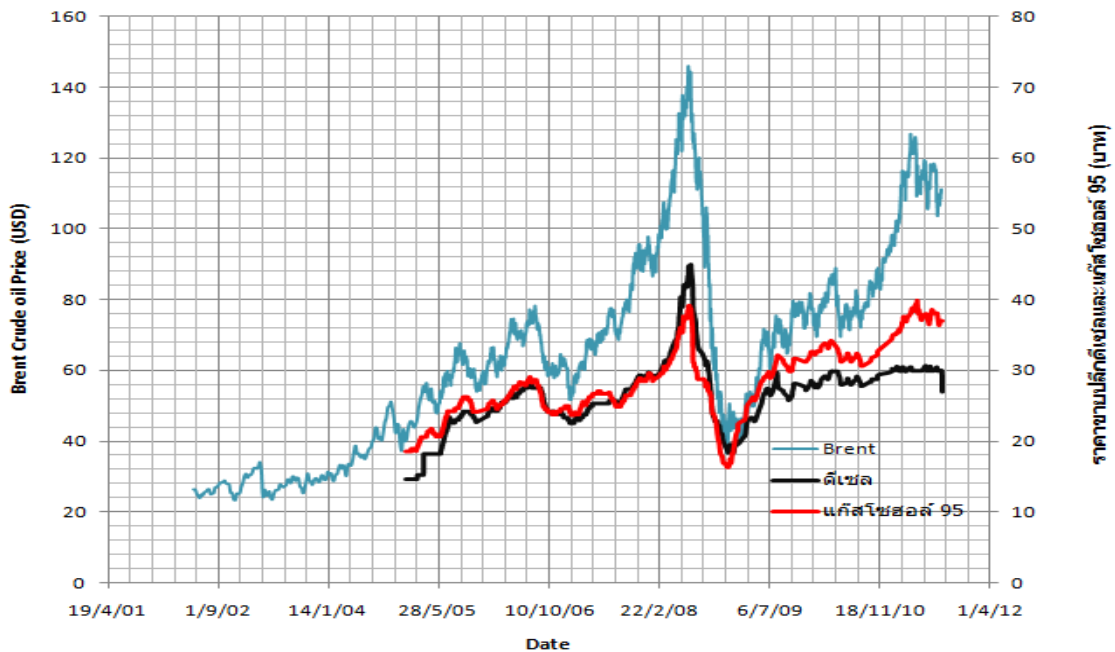
	หน้า
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์กับ ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์	12
ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง	31
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียออกไซด์ที่แตกต่างกัน	34
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อ นิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียออกไซด์เป็นตัวรองรับ ที่อัตราส่วน ร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกัน	39

บทที่ 1

บทนำ

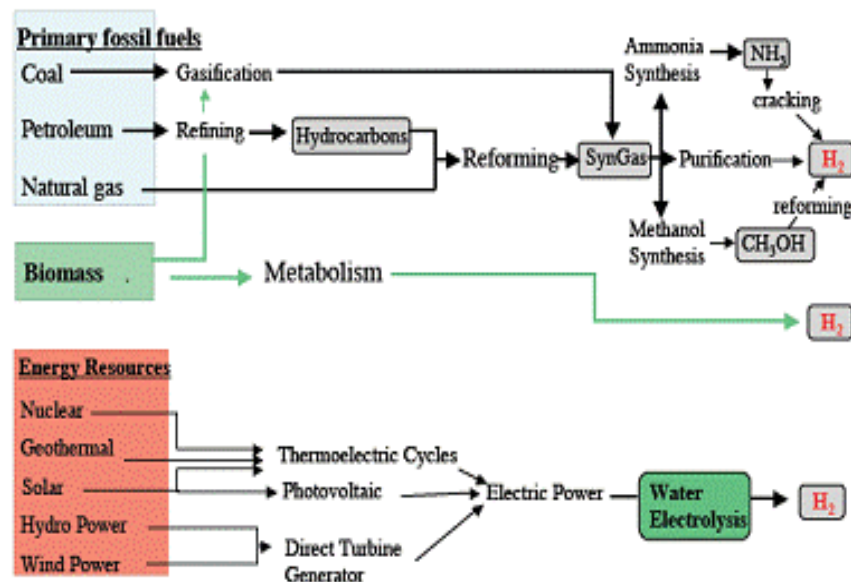
1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันพบว่าความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้นจึงเป็นสาเหตุให้น้ำมันดิบซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักมีปริมาณลดลงไม่เพียงพอต่อความต้องการพลังงาน ปัญหาเรื่องพลังงานจึงกลายเป็นประเด็นที่หลายฝ่ายให้ความสนใจแก้ไขวิกฤตที่นับวัน ก็ยิ่งทวีความรุนแรง ปัญหานี้ส่งผลกระทบต่อความเป็นอยู่ของประชากรทั่วโลก มองในแง่การพัฒนาประเทศการใช้พลังงานเชื้อเพลิงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ทั้งในภาคอุตสาหกรรม ภาคเกษตรกรรม ภาคคมนาคม ภาคการท่องเที่ยว เป็นต้น พลังงานนับว่าเป็นกลไกหนึ่งซึ่งช่วยผลักดันให้เศรษฐกิจขับเคลื่อนไปได้ สำหรับประเทศไทยมีการใช้พลังงานในหลายๆ ด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งส่งผลให้ประเทศต้องพึ่งพาน้ำมันปิโตรเลียม อย่างไรก็ตามประเทศไทยไม่มีแหล่งน้ำมันปิโตรเลียม ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องนำเข้ามาจากประเทศอื่นๆ ทั้งนี้แนวโน้มของราคาน้ำมันปิโตรเลียมจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องทุกปี เนื่องจากปริมาณน้ำมันดิบกำลังลดลง ทำให้ไม่เพียงพอต่อความต้องการ ส่งผลให้ราคาน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ราคาน้ำมันปี 2001-2012 (ที่มา: ขบวนการเสรีไทยเว็บบอร์ด)

นอกเหนือจากปัญหาการขาดแคลนเชื้อเพลิงแล้ว การใช้พลังงานฟอสซิลเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse Effect) และปัญหาหมอกพิษทางอากาศ ในประเทศไทยปัญหานี้ได้รับความสนใจ โดยการจัดหาพลังงานสะอาดอื่น ๆ มาใช้แทนปิโตรเลียม ซึ่งนอกจากจะเป็นการแก้ไขปัญหา มลภาวะทางอากาศเป็นพิษแล้วยังสามารถใช้เชื้อเพลิงอื่นทดแทนได้ ด้วยความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในปัจจุบันทำให้มนุษย์ค้นพบแหล่งพลังงานหมุนเวียนหรือพลังงานทดแทน ที่เริ่มเข้ามามีบทบาทมากขึ้นเพราะเป็นเทคโนโลยีสะอาด พลังงานทางเลือกที่กำลังเป็นที่นิยมและถูกกล่าวถึงกันมากในขณะนี้คงหนีไม่พ้นเทคโนโลยีไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen and fuel cell) เพราะมีประสิทธิภาพในการเผาไหม้สูงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และได้รับการคาดหมายว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญมากในอนาคต การผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตจากสารประกอบต่างๆ เช่น น้ำ ชีวภาพ เชื้อเพลิงฟอสซิล ดังแสดงในรูปที่ 1.2 (Schwank, 2006)



รูปที่ 1.2 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งของไฮโดรเจนชนิดต่างๆ

ในรูปที่ 1.2 จะเห็นว่าการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิต เช่น เชื้อเพลิงฟอสซิล ส ใต้แก๊ แก๊สธรรมชาติ เป็นต้น โดยเชื้อเพลิงฟอสซิลนี่จะเป็นสารตั้งต้นในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้โดยวิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) หรือโดยการแตกตัวน้ำผ่านการอิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis) เป็นก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน สารชีวมวล ได้แก่ เปลือกไม้ ช านอ้อย ชางข้าวโพด เป็นต้น ก็ยังสามารถนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ โดยการผ่านการ ไพโลไรซิสที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซคาร์บอน มอนอกไซด์ นอกจากนี้แล้ว ก๊าซไฮโดรเจนยังสามารถผลิตได้ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในแต่ละวิธีที่กล่าวมา จะให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน วิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด (นวดล,

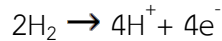
2550) เนื่องจากให้ก๊าซไฮโดรเจนปริมาณมาก ในการนำพลังงานไฮโดรเจนไปใช้ในยานพาหนะต่างๆ จำเป็นต้องอาศัยอุปกรณ์ที่สำคัญคือเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้าซึ่งลดการขั้นตอนการเผาไหม้เชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานความร้อนแล้วจึงนำความร้อนไปเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าอีกขั้นตอนหนึ่ง กรรมวิธีนี้ในการผลิตไฟฟ้าจะมีประสิทธิภาพสูง เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายประเภท ขึ้นอยู่กับชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์และคุณสมบัติที่แตกต่างกัน ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงถึง ร้อยละ 70 และใช้สารอิเล็กโทรไลต์ เช่น โพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ สภาวะอุณหภูมิที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าอยู่ในช่วง 150 - 200 องศาเซลเซียส, เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารลิเทียมคาร์บอเนตหรือโซเดียมคาร์บอเนต หรือโพตัสเซียมคาร์บอเนตที่หลอมเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิการทำงานของเซลล์ประมาณ 650 องศาเซลเซียส เซลล์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ ร้อยละ 60 และหากใช้ร่วมกับระบบผลิตกระแสไฟฟ้าความร้อนแล้ว จะมีประสิทธิภาพสูงถึงร้อยละ 85, เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) ซึ่งใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ในปัจจุบันมีการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ออกมาเพื่อจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกทำงานในช่วงอุณหภูมิประมาณ 150 - 200 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้กรดฟอสฟอริกจะนำประจุไฟฟ้าได้น้อย เซลล์มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ ร้อยละ 40, เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide) เซลล์ชนิดนี้ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิก เช่น เซอร์โคเนียออกไซด์ เป็นต้น มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ ร้อยละ 60 และหากนำมาใช้กับระบบการผลิตกระแสไฟฟ้าแบบความร้อนร่วมแล้วจะให้ประสิทธิภาพสูงถึง ร้อยละ 85 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่สภาวะอุณหภูมิ 800 - 1,000 องศาเซลเซียส และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบแผ่นโพลีเมอร์บาง ทำงานในสภาวะอุณหภูมิต่ำประมาณ 80 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ ร้อยละ 40 - 50 สามารถให้พลังงานไฟฟ้าได้ตั้งแต่ช่วง 50 - 250 กิโลวัตต์ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง จึงไม่มีปัญหาการรั่วซึม เกิดการกัดกร่อนน้อย จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคารบ้านเรือนและรถยนต์ (Stolten, 2011)

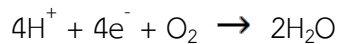
เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane - PEM) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่จะนำไปใช้ประโยชน์ในยานยนต์ลักษณะการทำงานเช่นเดียวกับเซลล์เคมีไฟฟ้าทั่วไป เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ดังรูป ที่ 1.3 โดยมีอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมให้อิออนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถเดินทางข้ามจากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งได้ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ อิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิเมอร์เมมเบรนที่ยอมให้โปรตอน (H^+) ข้ามผ่านไป ส่วนประกอบสำคัญที่ถือได้ว่าเป็นหัวใจของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน คือส่วนเมมเบรนประกอบขั้วไฟฟ้า หรือ Membrane Electrode Assembly (MEA) ซึ่งเป็นการนำขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดมาประกบ

กันโดยมีเมมเบรนนำไอออนแทรกอยู่ระหว่างกลาง ขั้วไฟฟ้าทั้งสองด้านเตรียมโดยจัดวางตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในปริมาณที่เหมาะสมลงบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถอธิบายในรูปสมการเคมีได้ ดังนี้

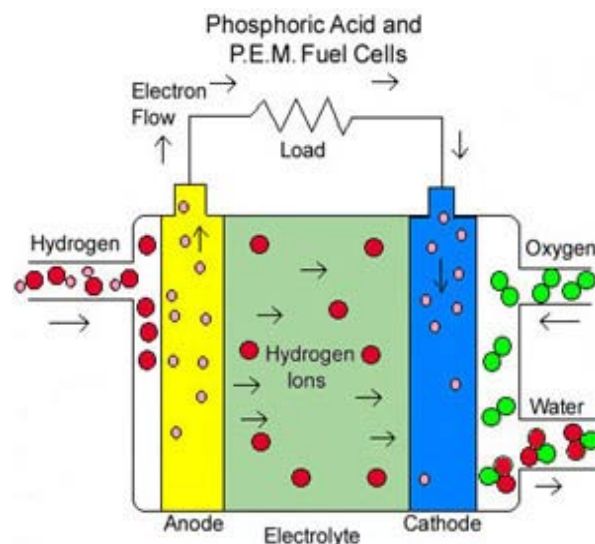
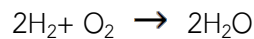
ขั้วแอโนด : เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน โดยโปรตอนไหลผ่านแผ่นพอลิเมอร์ และอิเล็กตรอนไหลผ่านวงจรภายนอก



ขั้วแคโทด : เมื่อโปรตอนและอิเล็กตรอนไหลไปทำปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สออกซิเจน โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาดีบุก



ดังนั้น ปฏิกิริยารวมของเซลล์เชื้อเพลิงนี้คือ



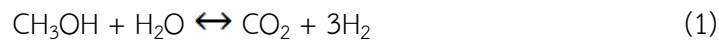
รูปที่ 1.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

(ที่มา : วิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์)

เมทานอลจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความโดดเด่น เพราะมีอัตราส่วนของไฮโดรคาร์บอนสูง ราคาถูก ไม่มีพันธะคาร์บอนที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดเขม่า และยังลดการเกิดถ่านโค้ก (Coking) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงเหมาะแก่การนำมาผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยทั่วไปการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากเมทานอลทำได้หลายวิธี ได้แก่ กระบวนการสลายตัวของเมทานอล (Decomposition of Methanol) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation of Methanol) กระบวนการออกซิเดชันเต็ม

ฟอร์มมิ่ง (Autothermal Reforming) และกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) ในโครงการวิศวกรรมเคมีนี้เราเลือกใช้วิธีการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ (Steam reforming of methanol) ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน เพราะเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดในการประยุกต์ใช้กับเชื้อเพลิง ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาดูดความร้อนที่ให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนในปริมาณมาก ถึงร้อยละ 75 โดยปริมาตร และมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดในปริมาณต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยปริมาตร (Cheng และคณะ, 2012)

งานวิจัยของ Samms และคณะ (2002) พบว่าปฏิกริยาหลักที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ประกอบด้วย (1) ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ (Methanol Steam Reforming), (2) ปฏิกริยาการแตกตัวของเมทานอล (Methanol decomposition), และ (3) ปฏิกริยา Water Gas Shift Reaction แสดงในรูปสมการปฏิกริยาเคมี ดังนี้



ปฏิกริยาดังกล่าวข้างต้นจะทำให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 75 ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ทั้งหมด (Lindström, 2002) นอกจากนี้งานวิจัยของ Patel และคณะ (2007), Hyung และคณะ (2008) พบว่าปฏิกริยาของ CO กับออกซิเจนใน Oxidative Steam Reforming of Methanol (OSRM) คาดว่าจะลดปริมาณของ CO ได้อีกด้วย ดังนั้นในการทำวิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเราจึงได้พยายามที่จะหลีกเลี่ยงหรือทำให้มีการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ให้น้อยที่สุด เพื่อที่จะประหยัดเวลาที่จะต้องมาทำการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วน ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีพลังงานขาออกลดลงร้อยละ 25 ซึ่งส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก (Gotz และ Wendt, 1998) อย่างไรก็ตามปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเกิดที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกริยาถือเป็นส่วนประกอบสำคัญเพื่อการผลิตไฮโดรเจนให้ได้ปริมาณสูงที่สุด คุณสมบัติที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกริยาที่ดีควรมีความสามารถในการทำปฏิกริยา และมีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิว และการเสื่อมสภาพจากสารปนเปื้อนบางชนิด (Poisoning) ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกริยาที่ดีควรมีเสถียรภาพที่ดีแม้จะถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง (High Thermal Stability) เมื่อพิจารณาคุณสมบัติทางกายภาพ ตัวเร่งปฏิกริยาที่ดีควรจะคงทนต่อการเสียดสีและไม่เกิดการเสีรูปร่าง เช่น การหักหรือแตกเมื่อนำมาใช้ งาน มีเช่นนั้นแล้วคุณสมบัติในการถ่ายเทความร้อน และมวลสารจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อขึ้นรูปแล้ว นอกจากนั้นแล้วตัวเร่งปฏิกริยาควรมีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักสูง และควรจะทำให้ค่าความดันภายในเครื่องปฏิกริยาลดต่ำที่สุด (Rostrup-Nielsen, 1984)

จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ธาตุ Fe, Co, Ni, Pd, Ru, Cu, Os, Ir และ Pt (Rostrup-Nielsen, 1993) มีคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกริยาที่ดีตามที่ได้กล่าวมาข้างต้น แต่เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเกิดขึ้นที่สภาวะรุนแรง ดังนั้นปัญหาหลักยังคงเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกริยา ซึ่งมีสาเหตุมาจาก การเกิดคาร์บอน

ที่ตำแหน่งกัมมันต์ (Carbon Formation) และการเกิดปฏิกิริยาของสารปนเปื้อนเช่น ซัลเฟอร์ กับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Poisoning) และพบว่า ซีเรียออกไซด์ หรือ ซีเรีย (CeO_2) เป็นตัวรองรับที่ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากคุณสมบัติ Mobile Oxygen Vacancies สูงจึงทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการให้และรับออกซิเจนได้ดี หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือมีคุณสมบัติในการกักเก็บออกซิเจนส่งผลให้ปัญหาเรื่องเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อนำไปใช้งานในสภาวะรุนแรง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ร้อยละ 1-40 โดยน้ำหนัก พบว่ามีความสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีและสม่ำเสมอเมื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีความต้านทานต่อการกัดกร่อน และเมื่อใช้ร่วมกันกับซีเรียออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี (Barnali, 2012) การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และการออกซิเดชันรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่ปริมาณคอปเปอร์อยู่ในช่วงร้อยละ 30-80 โดยน้ำหนัก พบว่าที่คอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 30 มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากเมื่อเปรียบเทียบกับที่องค์ประกอบอื่น (Udani, 2009) จากงานวิจัยของ Avgouropoulos และคณะ (2002) ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ CuO/CeO_2 สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ระหว่างคอปเปอร์และซีเรีย (CuO/CeO_2) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีที่สุด นั่นคือมีค่าการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ร้อยละ 100 และค่าการเลือกปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 66 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่มีการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 100 และค่าการเลือกปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 41 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ สามารถเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงสุดร้อยละ 99 และค่าการเลือกปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นอกจากนี้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังส่งผลต่อความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย ซึ่งจากการศึกษาของ Tang และคณะ (2004) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือวิธีการฝังเคลือบ (Impregnation) การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และ Deposition-Precipitation พบว่าตัวเร่งที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมากที่สุด

นอกจากนี้งานวิจัยของ Srinivas และคณะ (2003) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ สำหรับการรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ที่สัดส่วนแตกต่างกัน โดยใช้เงินออกไซด์ (NiO) ร้อยละ 1-40 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วน $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ เป็น 1:10, 1:1 และ 100:0 ซึ่งการเตรียม hydrothermally โดยใช้วิธีการ Autoclave พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและสม่ำเสมอในการรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ จากการศึกษา Zou และคณะ (2005) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 ที่สัดส่วนต่างกันที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 มีการ

เลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติมน้ำในสายป้อน ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

ถึงแม้ว่ามีงานวิจัยหลายชิ้นได้กล่าวถึงข้อดีของการใช้คอปเปอร์และซีเรียมร่วมกันในการทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะผสมออกไซด์ระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) กับนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่มีซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) เป็นตัวรองรับเพื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ยังไม่ได้รับการศึกษากันอย่างแพร่หลาย จากข้อดีของการใช้คอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกับซีเรียมออกไซด์ที่เป็นตัวรองรับคือการเพิ่มพื้นที่ผิวและเพิ่มความสามารถในการกักเก็บออกซิเจน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) กับนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่มีซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) เป็นตัวรองรับ ด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยเลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือวิธีการตกตะกอนร่วม

1.2 วัตถุประสงค์

พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มคอปเปอร์ออกไซด์โดยใช้ควบคู่กับนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ เพื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

1.3 ขอบเขตการทำวิจัย

ขอบเขตงานวิจัยในปีหนึ่งเป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา Methanol steam reforming โดยมีรายละเอียดย่อยดังนี้

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ นิกเกิลและซีเรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
2. ศึกษาปริมาณสัดส่วนระหว่างนิกเกิล ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม โดยมีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ โดยกำหนดให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก
3. ทดสอบการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์และนิกเกิลด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
2. ทราบถึงวิธีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆในการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา
3. ทราบผลกระทบของสัดส่วนนิกเกิลและซีเรียมที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา
4. ทราบองค์ประกอบที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์และนิกเกิล โดยมีซีเรียมเป็นตัวรองรับเพื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

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

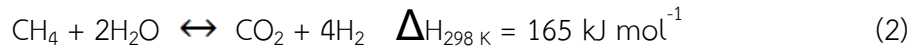
พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) ถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง, สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ได้รับการคาดการณ์และยอมรับว่าจะแหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต

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 (H_2/CO) ประมาณ 2 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมต่อปฏิกริยา Fischer-Tropsch synthesis หรือ กระบวนการ Synthesis gas แต่เมื่อพิจารณาในกรณีการให้ก๊าซไฮโดรเจนนั้นยังไม่มีประสิทธิภาพเท่ากับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Mateos-Pedrero และคณะ, 2007) สมการเคมีแสดงการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันบางส่วนทำให้ได้ CO และ H_2 ดังสมการที่ (4) และสมการแสดงปฏิกริยาออกซิเดชันสมบูรณ์ทำให้ได้ CO_2 และ H_2O ดังสมการที่ (5) ตัวแปรที่ควบคุมว่าปฏิกริยาจะเกิดขึ้นแบบออกซิเดชันบางส่วนหรือออกซิเดชันสมบูรณ์คือ ปริมาณของก๊าซออกซิเจนที่เข้าทำปฏิกริยานั้นเอง

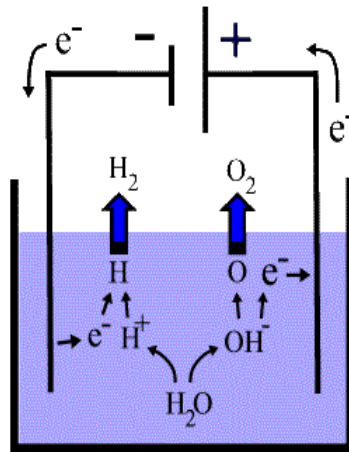
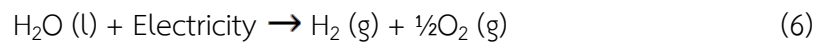


ชีวมวล (Biomass) เป็นวัตถุดิบที่กำลังนิยมนำมาใช้ในการผลิตพลังงานในสหรัฐอเมริกา มีการนำชีวมวล เช่น วัสดุเหลือใช้จากเกษตรกรรมมูลสัตว์ซึ่งได้จากการเผาไหม้กระดากที่ใช้แล้ว เป็นต้น มาใช้ในการผลิตเป็นพลังงานมากขึ้นเป็นอันดับสองรองจากพลังงานน้ำ ในกรณีใช้ชีวมวลเหล่านี้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนปฏิกริยาที่นิยมใช้คือ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

(Hydrolysis) เป็นต้น ในบางกรณีอาจจะทำปฏิกิริยาต่อกันด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาอาร์เตอร์แก๊สซิฟเพื่อเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจน

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 ดังนั้นควรจะเลือกแหล่งพลังงานที่ไม่หมดไป เช่น ลม แสงอาทิตย์ หรือพลังน้ำ เป็นต้น จึงจะทำให้กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

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

คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ (สมชัย, 2546)

1. ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดลง
2. บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจอธิบายได้ คือ โมเลกุลของสารที่เป็นวัตถุดิบคาดว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและพลังงานไปเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediates) ซึ่งเป็นสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกับพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกดังกล่าวนี้สามารถอธิบายด้วยทฤษฎีต่างๆ คือ ทฤษฎีแรกกล่าวว่า สารมัธยันตร์เกิดการรวมตัวระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นบริเวณตำแหน่งมัธยันตร์ที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนอีกทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่า โมเลกุลของสารตั้งต้นเคลื่อนที่จากบรรยากาศเข้าใกล้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยผลของแรงดึงดูดในกรณีนี้โมเลกุลยังคงเคลื่อนที่พร้อมเกิดการเปลี่ยนแปลง
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนเล็กน้อยสามารถผลิตผลิตภัณฑ์จำนวนมากๆ ได้
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 สามารถใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ

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 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ 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

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

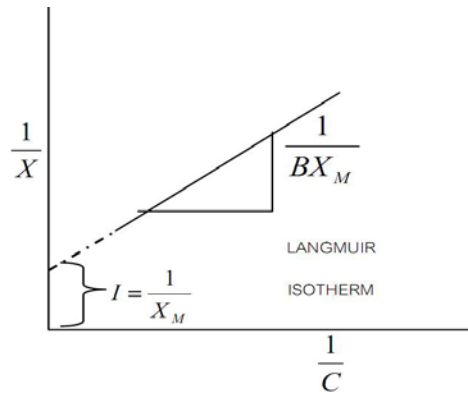
โดยที่

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

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

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

$$b = \text{ค่าคงที่พลังงานการดูดติดผิว}$$



รูปที่ 2.2 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

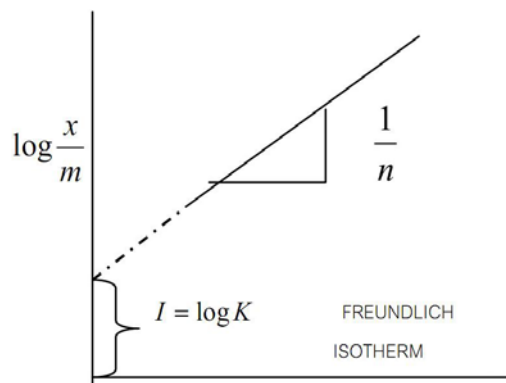
2. ไอโซเทอมการดูดติดผิวแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich Adsorption Isotherm)

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 CeO_2 เป็นตัวรองรับ (Support) และสารเติมแต่ง (Promoter) สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดีทั้งในแง่เสถียรภาพและศักยภาพ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป เช่น $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ เนื่องจากสาร CeO_2 มีคุณสมบัติรีดอกซ์สูงมาก ดังนั้นระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งนอกจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแล้วจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนและออกซิเจน (lattice oxygen) บนผิวของ CeO_2 ขึ้น และในบรรดาปฏิกิริยารีดอกซ์เหล่านั้นด้วย ปฏิกิริยารีดอกซ์ของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนบนผิวของ 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: พกสารออกไซด์

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:

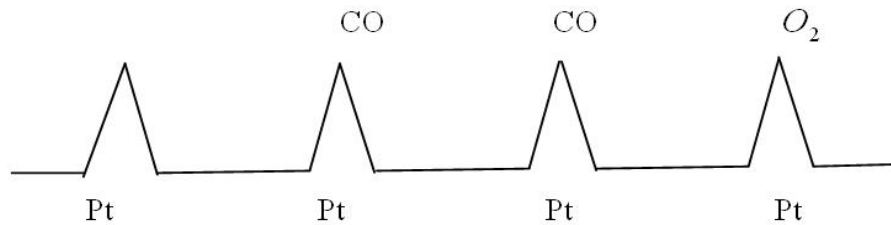
- เมื่อสูดดมในระยะยาวเป็นอันตรายต่อปอดทำให้แผลและในบางกรณีอาจเป็นโรคมะเร็ง
- ไม่ควรกินหรือกลืน จะทำให้คลื่นไส้ อาเจียน
- สัมผัสทางผิวหนัง จะทำให้เกิดการระคายเคือง
- สัมผัสทางตา ทำให้เกิดการระคายเคือง

การเก็บรักษา: วัสดุสารก่อมะเร็งหรือการกลายพันธุ์ควรเก็บไว้ในตู้ล็อกแยก

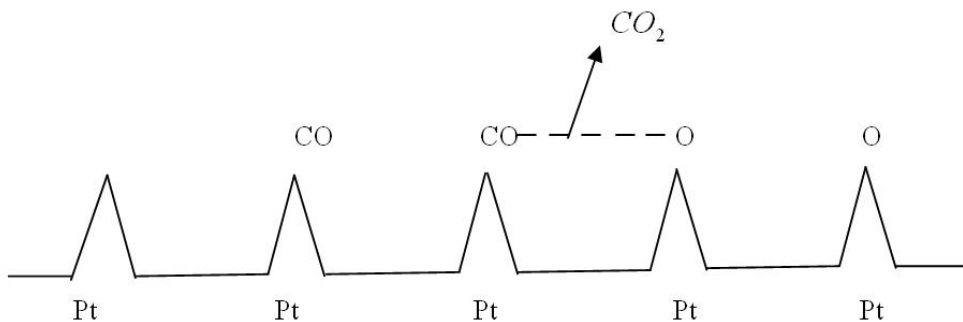
2.1.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว

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)

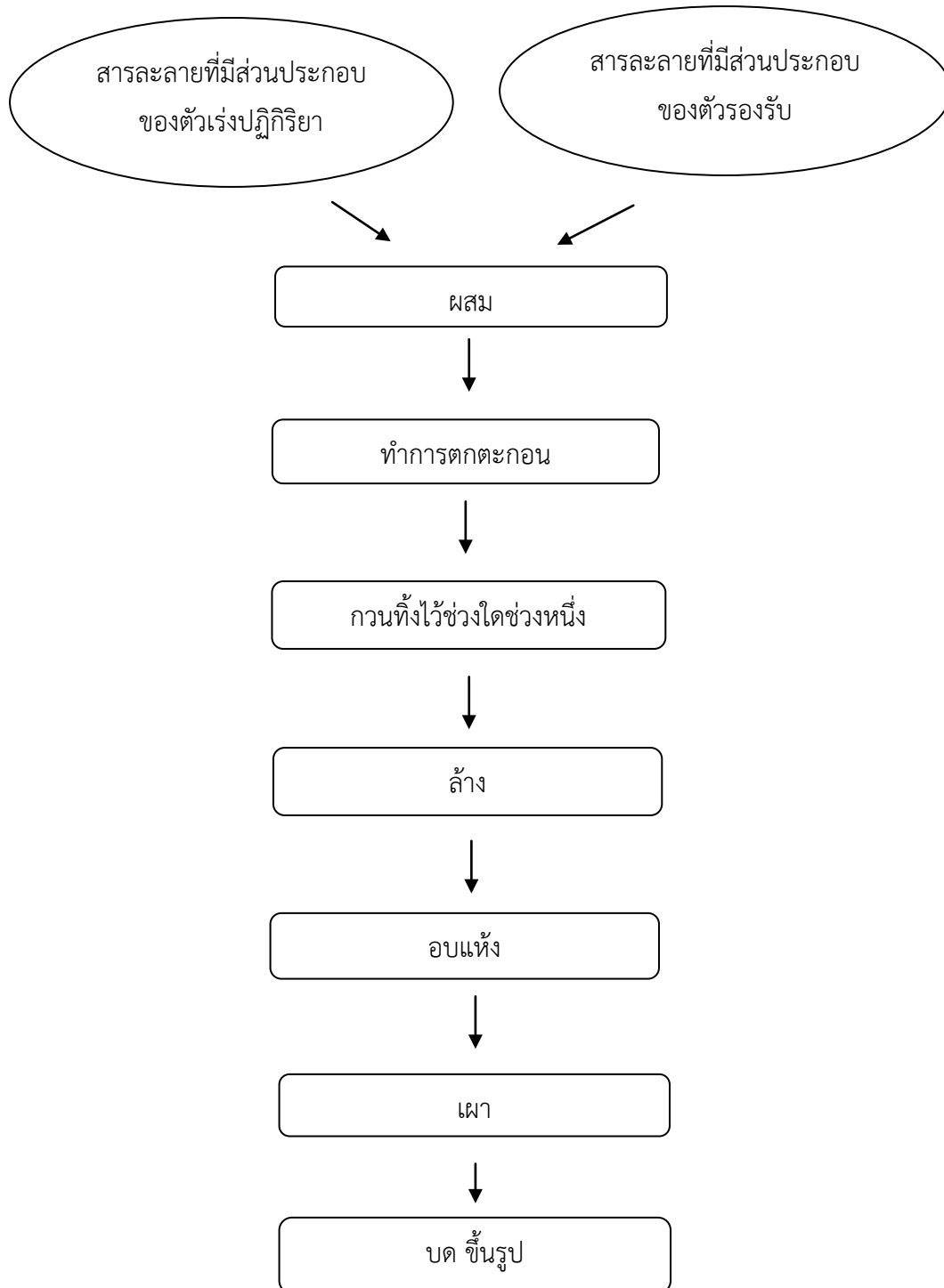


รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่ (วิเศษฐ์, 2552)

2.1.12 การตกตะกอนร่วม

กระบวนการที่ใช้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น กระบวนการอิมเพรคเนชัน (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 และสภาวะของความอิ่มตัวยิ่งยวด

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

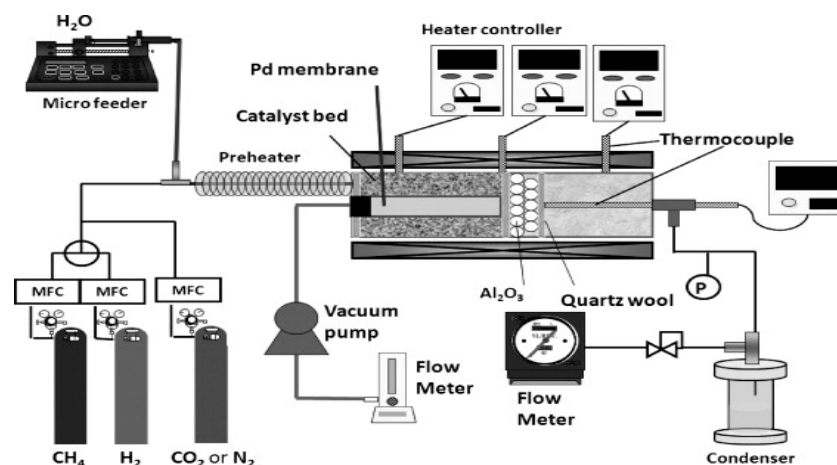
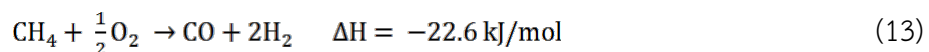
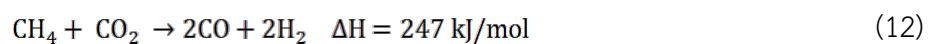
2. การตกตะกอนและการควบคุมการตกตะกอน

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

เปลี่ยนค่าความเป็นกรด –ด่าง หรือการทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไป การปรับค่าความเป็นกรด –ด่าง ทำได้ โดยการใช้โซเดียม โปแทสเซียม และแอมโมเนีย มีไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต และไบคาร์ บอเนต 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) โมเลกุลของแก๊สสร้างกายดูดซับบนอาหารแข็งในชั้นอนันต์
- (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 ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
- V_m คือ ปริมาตรของก๊าซที่ดูดซับปกคลุมพื้นผิวในลักษณะชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์
- 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

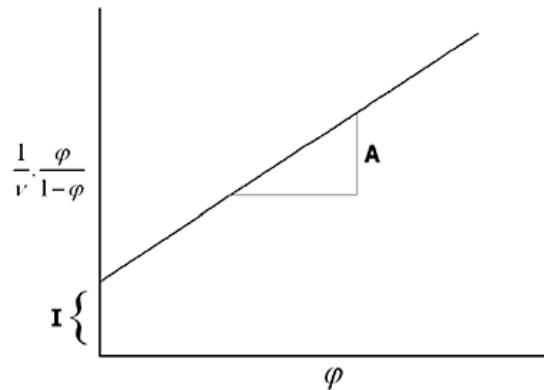
- E_1 คือ ความร้อนของการดูดซับบนชั้นแรก
- E_L คือ ความร้อนของของเหลวที่ดูดซับก๊าซในชั้นอื่นทั้งหมด
- R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

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 ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในด้านวิทยาศาสตร์พื้นผิวสำหรับการคำนวณพื้นที่ผิวของแข็งโดยทางกายภาพการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส พื้นที่ผิวทั้งหมดและพื้นที่ผิวเฉพาะจะถูกประเมินโดยสมการต่อไปนี้:

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

กำหนดให้

v_m คือ หน่วยของปริมาณที่ยังมีหน่วยของปริมาณโมลาร์ของก๊าซดูดซับ

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

กำหนดให้

N คือ Avogadro's number ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.02×10^{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 ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ตั้งสมการ

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

กำหนดให้

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

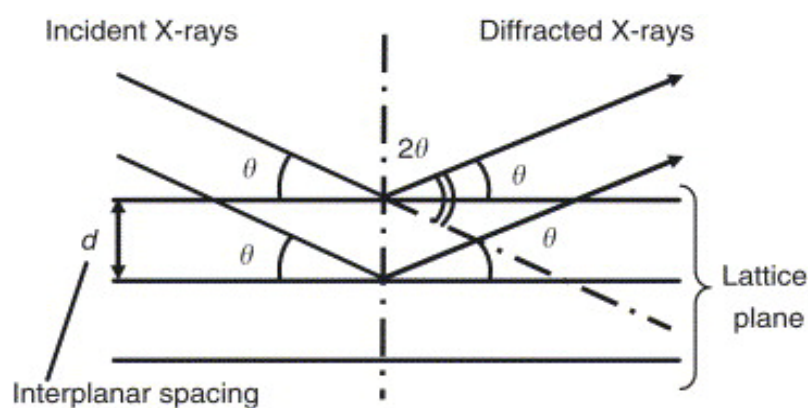
K คือ Scherrer constant (ถ้าความกว้างที่ใช้ ได้จากความกว้างที่ระยะครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด, $K = 0.9$)

λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์

B_d คือ ความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงสุดยอดสัญญาณ หน่วยเป็นเรเดียน

θ 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 เฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์จะดึงดูดด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตตามความเป็นขั้วของสารกับโมเลกุลในสารผสมทำให้องค์ประกอบในสารผสมถูกพาไปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน สารผสมก็จะแยกออกจากกัน องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่องเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

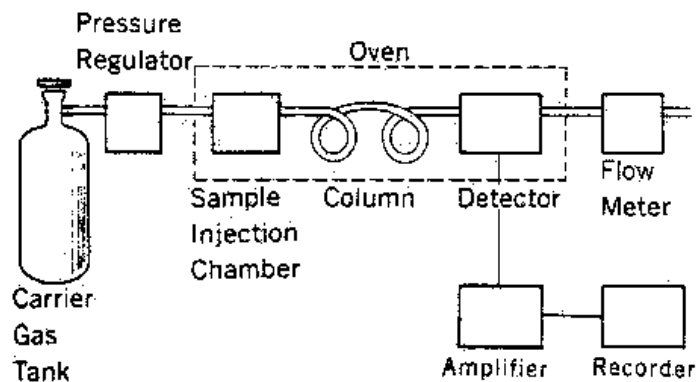
1. Injector คือ ส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง และระเหยเป็น Gas พร้อมกับถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อนที่จะเข้าสู่ Column อุณหภูมิที่เหมาะสมของ Injector ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถระเหยได้แต่ต้องไม่ถูกทำให้สลายตัว (Decompose)

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: ดวงมล, 2556)

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

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Avgouropoulos และคณะ (2002) ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ γ - Al_2O_3 และ Au/ α - Fe_2O_3 และ CuO/ CeO_2 ในปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินพอ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ระหว่างซีเรียมีมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีที่สุด นั่น คือมีค่าการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ร้อยละ 100 และค่าการเลือกปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 66 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ γ - Al_2O_3

Srinivas และคณะ (2003) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO₂/ZrO₂ สำหรับการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO₂/ZrO₂ กับที่สัดส่วนแตกต่างกัน ซึ่งใช้เทคนิคการออกไซด์ (NiO) ร้อยละ 1-40 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วน CeO₂/ZrO₂ 1:10, 1:1 และ 100:0 ซึ่งการเตรียม hydrothermally โดยใช้วิธีการ Autoclave พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและสม่ำเสมอในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

Tang และคณะ (2004) ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂ สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือวิธีการฝังเคลือบ การตกตะกอนร่วม และ Deposition-Precipitation พบว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยา ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมากที่สุด

Hisayuki และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂/ZrO₂ พบว่าปริมาณที่เหมาะสมของ CuO ใน CuO/CeO₂ คือ ปริมาณ CuO ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก มีการเร่งปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้ดีเมื่อมีการเพิ่ม ZrO₂

Zou และคณะ (2006) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไปของตัวเร่ง ปฏิกิริยา CuO/CeO₂ ที่สัดส่วนต่างกันในที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติมน้ำในสายป้อนทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

Pe´rez-Herna´ndez และคณะ (2007) ได้ศึกษาผลของคอปเปอร์ (Cu) บนซีเรียม (CeO₂) สำหรับผลิตไฮโดรเจนไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ พบว่า กลุ่มตัวอย่างที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 2 และ 6 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำมากกว่าตัวอย่างที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

Xiaozhi และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษา การรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำในการผลิตไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/ZnO/ZrO₂ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/ZnO/ZrO₂ มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไฮโดรเจนสูง และที่สำคัญกว่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังค่อนข้างมีเสถียรภาพและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 60 ชั่วโมงโดยไม่มีการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

Udani และ คณะ (2009) ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂ ในปริมาณสัดส่วนของ CuO/CeO₂ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ที่แตกต่างกันในช่วงคอปเปอร์ร้อยละ 30-80 โดยน้ำหนัก พบว่าที่คอปเปอร์ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีที่สุดสำหรับทั้งการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ และการออกซิเดชันปฏิกิริยาไอน้ำของเมทานอลชี้ให้เห็นว่าคอปเปอร์มีส่วนเกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาของทั้งสองปฏิกิริยา และพบว่าคอปเปอร์ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO₂ มีการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิของ 160-300 องศาเซลเซียส สำหรับทั้งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงการใช้สารเคมีที่ใช้ในการทดลองอุปกรณ์และเครื่องมือที่มีความจำ เป็นในการทำงานวิจัย และวิธีทำการทดลองโดยรายละเอียดของแต่ละหัวข้อแสดงตามลำดับ ดังนี้

3.1 สารเคมี

1. คอปเปอร์ไนเตรต (Copper (II) Nitrate 3-hydrate)
สูตรเคมี: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
บริษัทที่ผลิต: Qrec. New Zealand
2. ซีเรียมไนเตรต (Cerium (III) Nitrate 6-hydrate)
สูตรเคมี: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
บริษัทที่ผลิต: Sigma-Aldrich, Inc.
3. นิกเกิลไนเตรต (Nickel (II) Nitrate 6-hydrate)
สูตรเคมี: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
บริษัทที่ผลิต: Qrec. New Zealand.
4. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate)
สูตรเคมี: Na_2CO_3
บริษัทที่ผลิต: ScharluaChemie S.A.
5. เมทานอล
บริษัทที่ผลิต: Ajax Finecher Pty Ltd.
6. น้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized Water)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ขวดรูปชมพู่
3. แท่งคนสาร
4. ช้อนตักสาร
5. บิวเรต

6. ขาตั้งและที่ยึดจับบิวเรต
7. แท่งแม่เหล็ก
8. กระจกวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง
9. แผ่นพาราฟิล์ม
10. ที่บดสาร
11. ถ้วยเซรามิกสทนไฟ
12. ตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช
13. เทอร์โมมิเตอร์
14. ขวดใส่สาร
15. เครื่องแก้วกรองสาร
16. กระจกกรอง
17. เต้าเผา
18. เต้าอบ
19. เครื่องชั่ง
20. เทอร์โมคอปเปอร์
21. เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200
 - ใช้วัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
22. เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph, GC)
 - ใช้วิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของก๊าซผสม
23. เครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular Micro Reactor)
 - ใช้ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา
24. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD)
 - ใช้วิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุ

3.3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต นิกเกิลไนเตรต และซีเรียมไนเตรต ให้ได้ปริมาณที่ต้องการ
2. ปรับความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ไนเตรต นิกเกิลไนเตรต และซีเรียมไนเตรต ที่ชั่งในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้ น้ำดีไอออนไนซ์ ให้ได้ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร
3. เติมน้ำเตียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร ลงในสารละลายผสมของคอปเปอร์ไนเตรต นิกเกิลไนเตรต และซีเรียมไนเตรต กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้มีค่าประมาณ 9 และกวนตะกอนที่ได้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. นำตะกอนที่ได้มาล้างและแยกตะกอนออก

5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
6. นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
7. นำสารที่ได้มาบดและร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้สารประกอบโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์

3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200 ในการวัดจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 มิลลิกรัม โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารให้ความเย็น ในการวิเคราะห์ก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องมีการกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ นอกจากนี้แล้วยังได้ทราบถึงองค์ประกอบที่อยู่ภายในผงโลหะออกไซด์ วิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD)

3.5 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะทดลองโดยเครื่องปฏิกรณ์แก้วที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เตรียมไว้ ที่มีการควบคุมอุณหภูมิซึ่งใช้เทอร์โมคอปเปอร์ในการวัดอุณหภูมิ ในการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 120 มิลลิกรัม ภายใต้สภาวะที่ประกอบด้วยน้ำต่อเมทานอลเป็นสัดส่วน 1:5 อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที คิดเป็นความเร็วเชิงพื้นที่ (Space Velocity) 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง อีกด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ต่อเข้ากับเครื่อง Gas Chromatograph (GC) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและองค์ประกอบของก๊าซที่เกิดขึ้นจากกระบวนการรีฟอร์มมิง

3.6 แผนการทดลอง

แผนการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แผนการทดลอง

ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	ตัวแปรควบคุม
1. อัตราส่วนร้อยละของ CuO : NiO : CeO ₂ ที่ทำการศึกษาเป็นดังนี้ <ul style="list-style-type: none"> - 30:0:70 - 30:7:63 - 30:10:60 - 30:14:56 - 30:21:49 - 30:28:42 - 30:30:40 - 30:70:0 	1. ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 2. ความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย 3. อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบสาร 4. อุณหภูมิที่และเวลาที่ใช้ในการเผาสาร 5. ขนาดของตะแกรงร่อน 6. สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างน้ำและเมทานอลในสายป้อนเป็น 1:5

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกและโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี เป็นต้น และนำไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ตามขอบเขตงานวิจัยปีที่ ๑

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลอง และการอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภทโลหะออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน คือ คุณสมบัติของโลหะออกไซด์ และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ต้องการศึกษาได้แก่ ผลกระทบของปริมาณนิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200 และขนาดของผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) รายละเอียดแสดงดังนี้

4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ที่แตก ต่างกัน กำหนดให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก โลหะออกไซด์ผสมถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ตะกอนที่ได้จะถูกอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นนำมาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Gas Sorption Analyzer NOVA-1200 ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่ต่างกัน

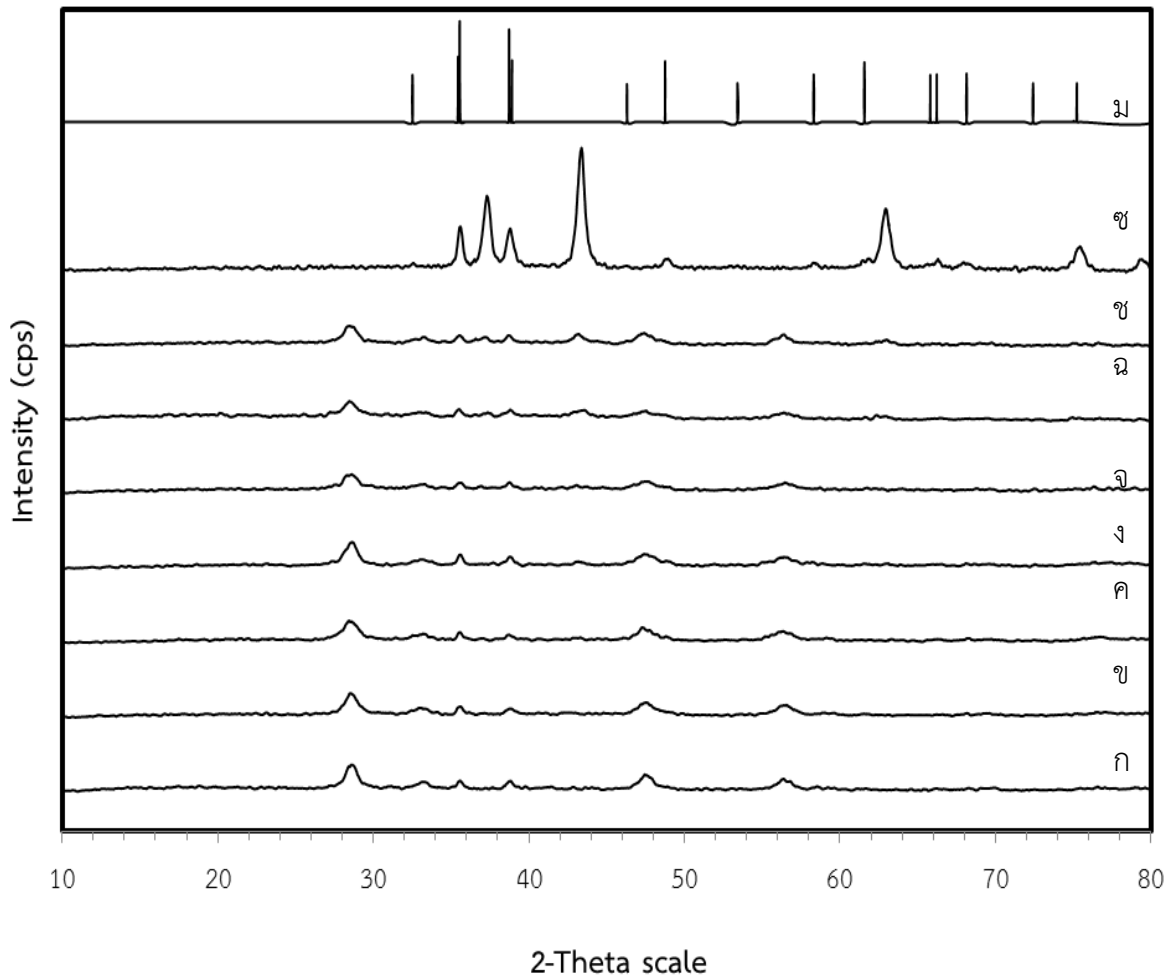
สารตัวอย่าง	สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
	CuO	NiO	CeO ₂		
1	30	0	70	71.2	247.9
2	30	7	63	59.2	97.7
3	30	10	60	71.3	88.9
4	30	14	56	72.5	115.8
5	30	21	49	93.1	69.2
6	30	28	42	72.5	163.4
7	30	30	40	63.6	254.7
8	30	70	0	34.1	239.9

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง โดยศึกษาปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับในทอมสัดส่วนโดยน้ำหนัก กำหนดให้ปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่ต่างกัน จะได้พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน เมื่อปริมาณของซีเรียมออกไซด์ในสารประกอบโลหะออกไซด์ผสมมีปริมาณลดลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมลดลง ดังนี้ ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30:21:49 ร้อยละ 30:28:42 และร้อยละ 30:30:40 ได้พื้นที่ผิวจำเพาะ 93.1 ตารางเมตรต่อกรัม 72.5 ตารางเมตรต่อกรัม และ 63.6 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ สำหรับสารตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:70 โดยไม่มีนิกเกิลออกไซด์ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 71.2 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมากกว่าสารตัวอย่างที่ 2 และสารตัวอย่างที่ 7 ส่วนสารตัวอย่างที่ 8 ที่มีปริมาณของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ ร้อยละ 30:70 มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 34.1 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด สาเหตุของการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยอาจจะเป็นเพราะไม่มีซีเรียมออกไซด์ผสมอยู่จึงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แข็งแรงเกิดการพังทลายของผนังขณะเผา หรือกล่าวได้ว่าซีเรียมออกไซด์ช่วยทำให้ผนังโครงสร้างของโลหะผสมออกไซด์มีความเสถียรในระหว่างการเผาตัวเอง (Varma และคณะ, 1991) นอกจากนี้ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 21 แสดงการทนทานต่ออุณหภูมิได้มากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามาก การทดลองนี้ยังให้ค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วย ซึ่งจากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่า ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ สารตัวอย่างที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดเล็ก จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในทางตรงข้ามถ้าสารตัวอย่างมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย และจากการ

ทดลองยังพบว่า เมื่อปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ในสารประกอบออกไซด์ผสมมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลกระทบให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของออกไซด์โลหะเพิ่มขึ้น ดังนี้ ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30:21:49 และร้อยละ 30:28:42 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 69.2 นาโนเมตร และ 163.4 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับสารตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30:30:40 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ที่สุดคือ 254.7 นาโนเมตร จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมมีปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของออกไซด์โลหะผสมลดลง ยกเว้นในกรณีสารตัวอย่างที่ 5 ที่มีปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์เป็นร้อยละ 30:21:49 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยน้อยที่สุด แต่กลับมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมมากที่สุด สาเหตุอาจเกิดจากขนาดอนุภาคของโลหะผสมออกไซด์แต่ละชนิด ของสารตัวอย่าง โดยต้องพิจารณาควบคู่กับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน และจากการศึกษาของ Vizcaino และคณะ (2012) การผลิตไฮโดรเจนโดยการรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนสารตั้งต้นโลหะออกไซด์ผสม ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย

4.1.2 ผลของการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

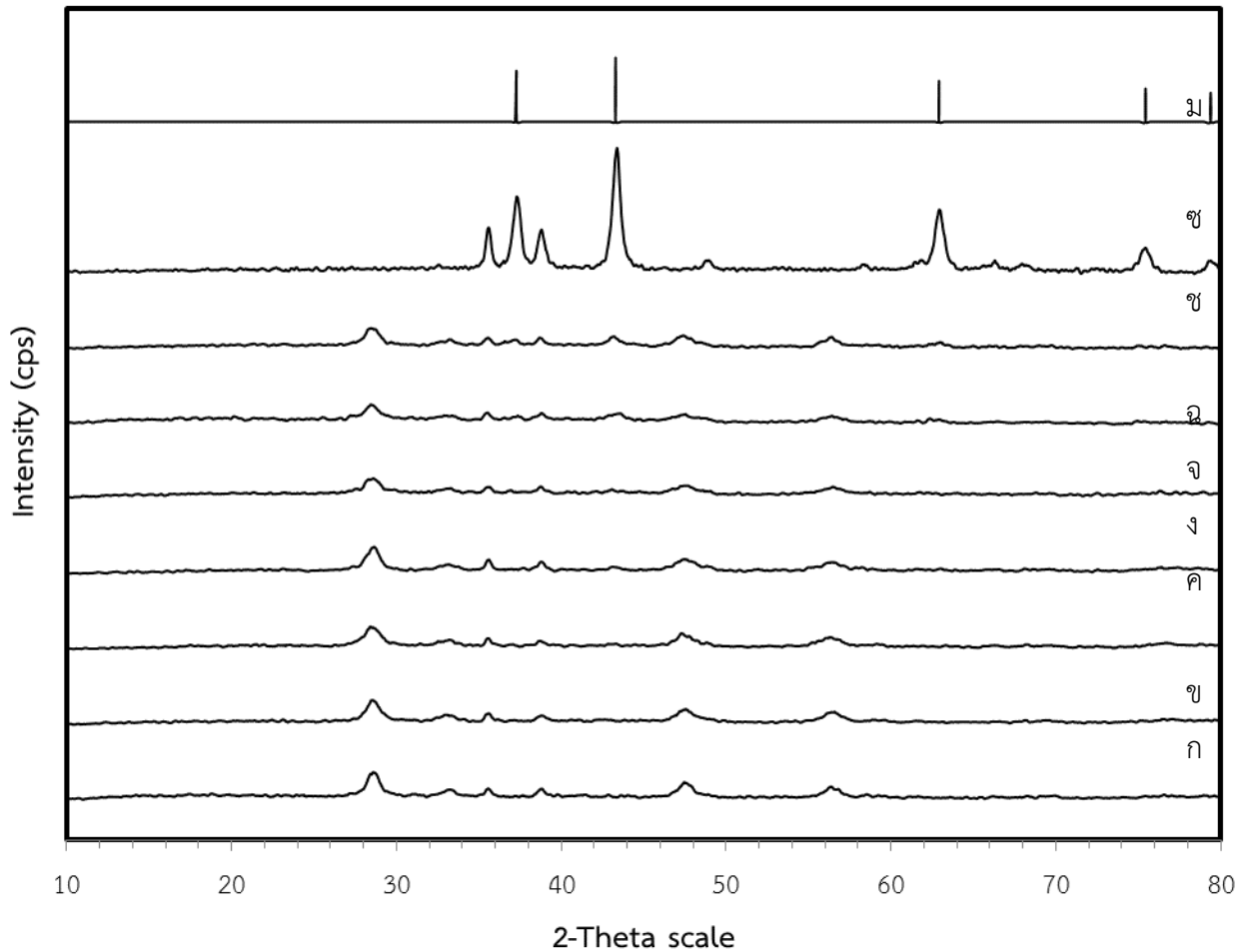
เป็นการศึกษาผลกระทบของปริมาณ คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิล ออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จากนั้นนำไปวิเคราะห์ขนาดผลึกของ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ ด้วยเครื่อง เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction, XRD) แสดงผลการวิเคราะห์ขนาดของผลึกแสดงดังรูปที่ 4.1 – 4.3 และตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพีคมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) (ก) CuO/CeO₂ (30:70) (ข) CuO/NiO/CeO₂ (30:7:63) (ค) CuO/NiO/CeO₂ (30:10:60) (ง) CuO/NiO/CeO₂ (30:14:56) (จ) CuO/NiO/CeO₂ (30:21:49) (ฉ) CuO/NiO/CeO₂ (30:28:42) (ช) CuO/NiO/CeO₂ (30:30:40) (ซ) CuO/NiO (30:70) (ม) CuO 100%

จากรูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน โดยแกน X แสดงมุม 2-Theta และแกน Y แสดงค่าความเข้มของสัญญาณ XRD (Intensity) ที่ตำแหน่งยอดพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 32.5, 35.4, 35.5, 38.7, 38.9, 46.3, 48.7, 51.3, 53.4, 58.3, 61.5, 65.8, 66.2, 68.1, 72.4, 75.0, 75.2 และ 80.1 เป็นพีคมาตรฐานของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic ดังรูปที่ 4.1 ม. ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 อัตราส่วน มีการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ในสัดส่วนที่เท่ากันคือ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าตำแหน่งยอด

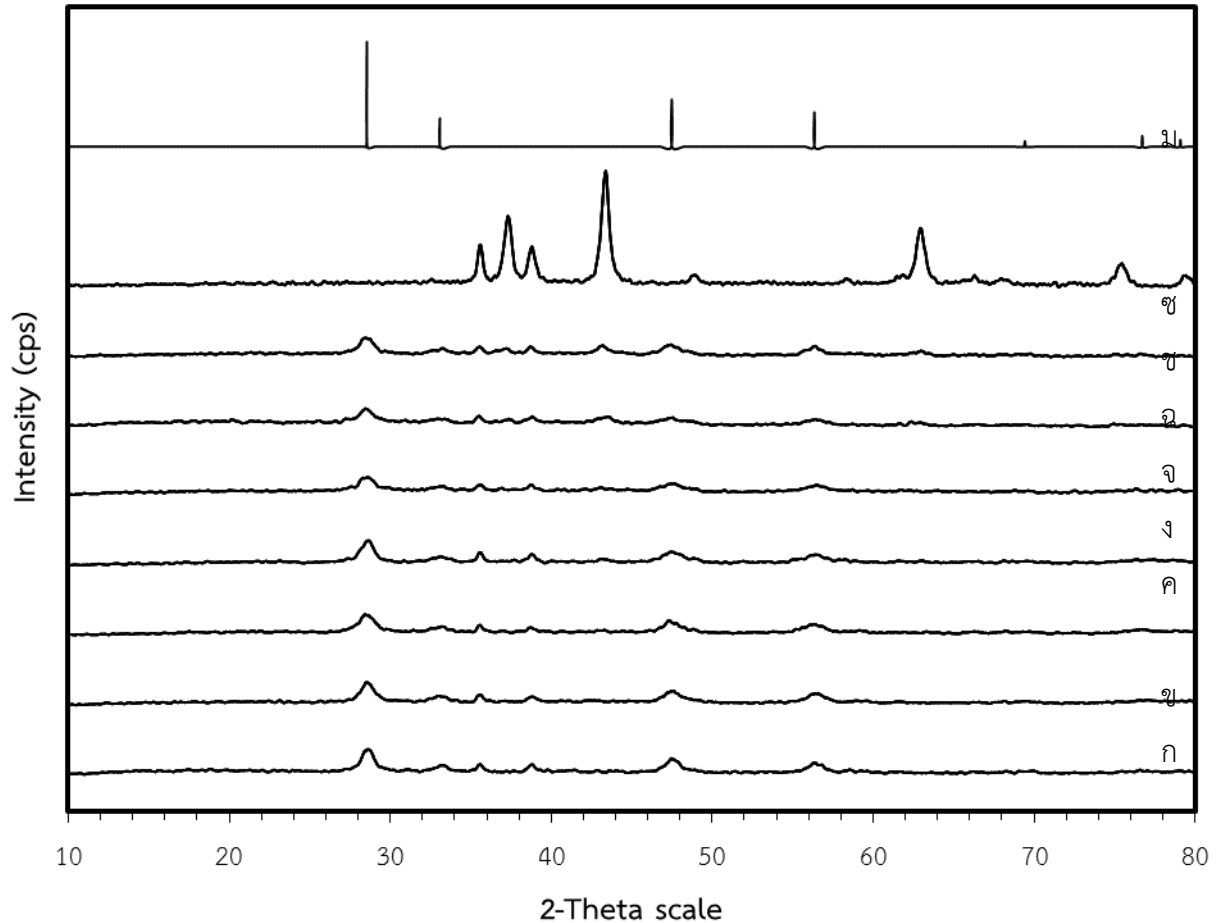
พีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Monoclinic ดังรูปที่ 4.1 ก - ข.



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพีคมาตรฐานของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) (ก) CuO/CeO₂ (30:70) (ข) CuO/NiO/CeO₂ (30:7:63) (ค) CuO/NiO/CeO₂ (30:10:60) (ง) CuO/NiO/CeO₂ (30:14:56) (จ) CuO/NiO/CeO₂ (30:21:49) (ฉ) CuO/NiO/CeO₂ (30:28:42) (ช) CuO/NiO/CeO₂ (30:30:40) (ซ) CuO/NiO (30:70) (ม) NiO 100%

จากรูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน โดยแกน X แสดงมุม 2-Theta และแกน Y แสดงค่าความเข้มของสัญญาณ XRD (Intensity) ที่ตำแหน่งยอดพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 37.2, 43.2, 62.9, 75.4, 79.3 และ 95.0 เป็นพีคมาตรฐานของสารประกอบนิกเกิลออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic ดังรูปที่ 4.2 ม. ทั้งนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 อัตราส่วน มีการเติมนิกเกิลออกไซด์ในสัดส่วนที่ต่างกันไป พบว่าตำแหน่งยอดพีคที่เกิดขึ้น

ตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic ดังรูปที่ 4.2 ก - ช



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซี เรียมออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) (ก) CuO/CeO_2 (30:70) (ข) CuO/NiO/CeO_2 (30:7:63) (ค) CuO/NiO/CeO_2 (30:10:60) (ง) CuO/NiO/CeO_2 (30:14:56) (จ) CuO/NiO/CeO_2 (30:21:49) (ฉ) CuO/NiO/CeO_2 (30:28:42) (ช) CuO/NiO/CeO_2 (30:30:40) (ซ) CuO/NiO (30:70) (ม) CeO_2 100%

จากรูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน โดยแกน X แสดงมุม 2-Theta และแกน Y แสดงค่าความเข้มของสัญญาณ XRD (Intensity) ที่ตำแหน่งยอดพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 28.5, 33.0, 47.4, 56.3, 59.0, 69.4, 76.7 และ 79.0 เป็นพีคมาตรฐานของสารประกอบซีเรียมออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic ดังรูปที่ 4.3 ม. ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 อัตราส่วน มีการเติมซีเรียมออกไซด์ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน พบว่าตำแหน่งยอดพีคที่

เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic และพีคจะเห็นได้ชัดเมื่อปริมาณของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.3 ก-ข.

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จะได้คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Monoclinic ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Porta และคณะ (1988) นิกเกิลออกไซด์ (NiO) มีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Srinivas และคณะ (2003) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) มีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Wenjuan และคณะ (2004) จากการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่า ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกันในแต่ละสัดส่วน ไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) แต่อัตราส่วนของปริมาณโลหะออกไซด์ส่งผลต่อขนาดของผลึก

จากรูปที่ 4.1 – 4.3 แสดงให้เห็นว่าปริมาณของสัดส่วนของนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นและซีเรียมออกไซด์ที่ลดลง ความแคบของพีคจะกว้างขึ้น จึงสรุปได้ว่า ปริมาณของนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากสมการของ Scherrer คือ $\bar{d}_{B(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta}$ ซึ่งใช้ในการคำนวณขนาดของผลึก มีตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อขนาดผลึกคือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณ (B_d) เมื่อขนาดความกว้างของพีคแคบลงจะส่งผลให้ค่าความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณมีค่าน้อยลงไปด้วย และค่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจากกราฟพบว่าค่าความกว้างของพีคแคบลงตามปริมาณนิกเกิลออกไซด์และปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่เปลี่ยนไป เมื่อปริมาณอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นปริมาณอัตราส่วนของซีเรียมลดลง ส่งผลให้ขนาดผลึกของโลหะออกไซด์แต่ละตัวมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกัน

อัตราส่วนร้อยละของสารประกอบ $\text{CuO}:\text{NiO}:\text{CeO}_2$	ขนาดของผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)		
	CuO	NiO	CeO_2
30:0:70	19.8	-	9.2
30:7:63	17.2	-	9.1
30:10:60	21.9	-	7.5
30:14:56	17.3	11.8	8.3
30:21:49	16.0	-	7.6
30:28:42	15.1	7.4	8.1
30:30:40	16.6	13.5	8.2
30:70:0	17.1	15.7	-

ตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30:70 คือ 9.2 นาโนเมตร เมื่อลดปริมาณของซีเรียมออกไซด์ลง เพิ่มปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ โดยปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์คงเดิม ที่อัตราส่วน โดยน้ำหนักของ คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:7:63 ขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 17.2 นาโนเมตร และซีเรียมออกไซด์ 9.1 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละ 30:10:60 ขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 21.9 นาโนเมตร และซีเรียมออกไซด์ 7.5 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละ 30:14:56 ขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 17.3 นาโนเมตร นิกเกิลออกไซด์ 11.8 นาโนเมตร และซีเรียมออกไซด์ 8.3 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละ 30:21:49 ขนาดของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 16.0 นาโนเมตร ซีเรียมออกไซด์ 7.6 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ เป็นร้อยละ 30:28:42 ร้อยละ 30:30:40 มีขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 15.1 นาโนเมตร และ 16.6 นาโนเมตร ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่เติมลงไปคือ 7.4 นาโนเมตร และ 13.5 นาโนเมตร และขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ 8.1 นาโนเมตร และ 8.2 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละ โดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เป็น 30:70 ทำให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เป็น 17.1 นาโนเมตร และขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์เป็น 15.7 นาโนเมตร จากการศึกษาพบว่าปริมาณของโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อขนาดผลึก และพบว่าขนาดผลึกมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าเมื่อผลึกมีขนาดเล็กจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเช่นกัน เช่น ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:21:49 มีขนาดผลึกที่เล็กในจำนวนอัตราส่วนทั้งหมด และพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากด้วย

นอกจากนี้พบว่าขนาดผลึกของ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มีขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) และขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) เสมอ จากการศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีผลต่อความสามารถในการละลาย คือ หากสารตั้งต้นมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมาก ความสามารถในการละลายจะน้อยทำให้ขนาดผลึกของตะกอนใหญ่ขึ้น ดังนั้นจากขนาดผลึกของตะกอน เราจึงสามารถพิจารณาความไม่เท่ากันของขนาดผลึกจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ (มุกดา, 2533) และจากการศึกษาขนาดผลึกที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เป็นสารก่อตะกอน พบว่าในทุกๆ สัดส่วนความเข้มข้นคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกเฉลี่ยใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เสมอ (วิรัชยา, 2552) ซึ่งคอปเปอร์ (II) ไอออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.48 นิกเกิล (II) ไอออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.46 และซีเรียม (III) ไอออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.24 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าจากค่า ประสิทธิภาพแอกติวิตีของคอปเปอร์ (II) ไอออน ที่มากเป็นอันดับหนึ่งจึงทำให้ขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไอออน และขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไอออน และค่าประสิทธิภาพแอกติวิตีของนิกเกิล (II) ไอออน ที่มากเป็นอันดับสองจึงทำให้ขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไอออน ใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไอออน เสมอ

4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันจากการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

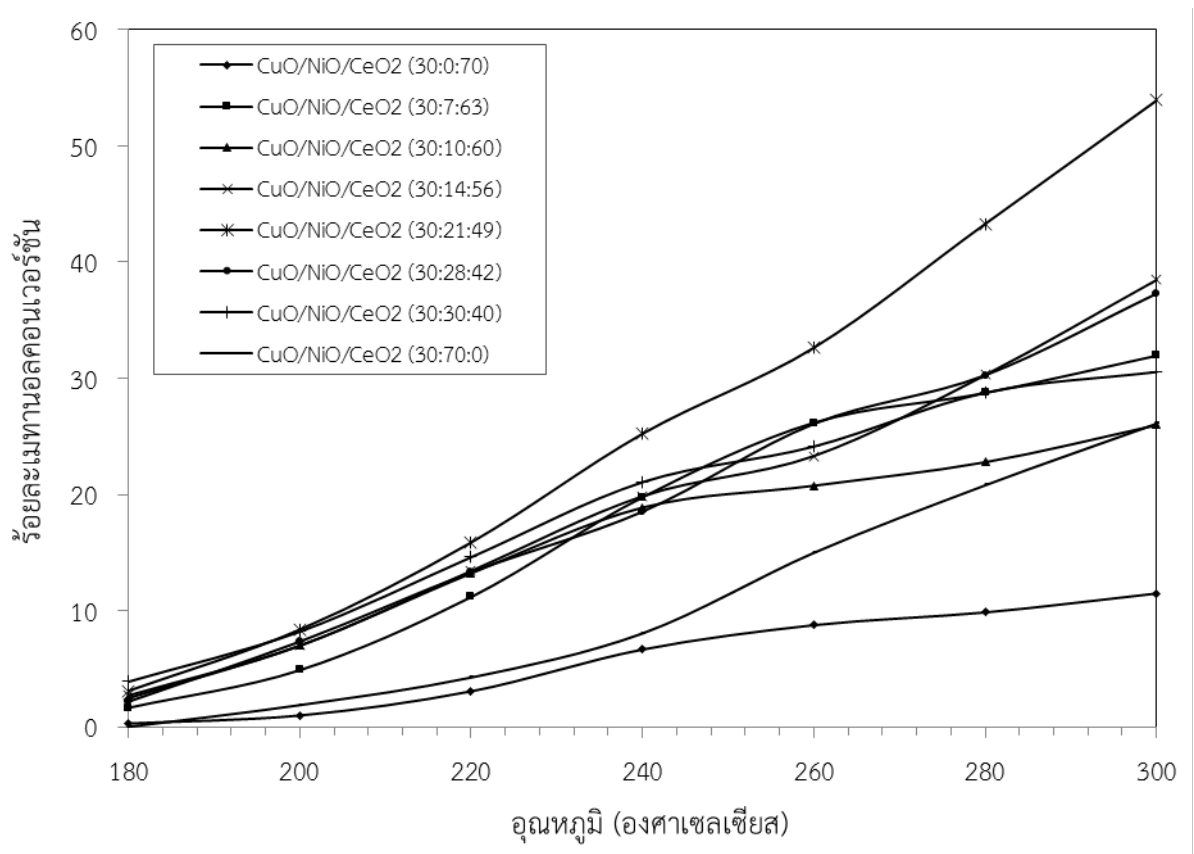
ผลกระทบของสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์นิกเกิลและซีเรียม ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีสัดส่วนปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 120 มิลลิกรัม เมทานอลร้อยละ 16 โดยปริมาตร น้ำร้อยละ 3 โดยปริมาตร และก๊าซซีเรียมร้อยละ 81 โดยปริมาตร อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมก๊าซผสมมีค่าเท่ากับ 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่

- ปริมาณของซีเรียมออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ในโลหะผสม

เนื่องจากการเติมซีเรียมออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ผสม ทำให้ขนาดของผลึกโลหะใหญ่ขึ้น ดังนั้นในการทดลองนี้จะศึกษาปริมาณซีเรียมออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมต่อการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) สามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{Methanol conversion (\%)} = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{CH}_4]}{16} \times 100\%$$

ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ร้อยละของเมทานอลคอนเวอร์ชันในการเร่งปฏิกิริยาซีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน

รูปที่ 4.4 แสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ผสมระหว่าง คอปเปอร์และนิกเกิลที่มีซีเรียมเป็นตัวรองรับทั้ง 8 สัดส่วน เป็นร้อยละ 30:0:70 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:7:63 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:10:60 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:14:56 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:21:49 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:28:42 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:30:40 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 30:70:0 โดยน้ำหนัก เมื่อนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาซีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีอัตราส่วนของ คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:21:49 โดยน้ำหนัก จากกราฟตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีเป็นอันดับหนึ่ง กล่าวคือมี ร้อยละ ของเมทานอล คอนเวอร์ชัน เป็นร้อยละ 53.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:14:56 โดยน้ำหนัก จากกราฟมีร้อยละของเมทานอล คอนเวอร์ชันได้เป็นอันดับสอง กล่าวคือมีร้อยละของเมทานอลคอนเวอร์ชันได้เป็นร้อยละ 38.4 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:28:42 โดยน้ำหนัก จากกราฟมีร้อยละของเมทานอลคอนเวอร์ชันเป็นอันดับสาม กล่าวคือมี ร้อยละของเมทานอล คอนเวอร์ชัน ได้เป็นร้อยละ 37.3 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของ คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:7:63 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:30:40 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ 30:70:0 โดยน้ำหนัก, ร้อยละ

30:10:60 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 30:0:70 โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละของเมทานอลคอนเวอร์ชันได้เป็นร้อยละ 31.9, ร้อยละ 30.5, ร้อยละ 26.1, ร้อยละ 26.0 และร้อยละ 11.4 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลร้อยละ ของเมทานอล คอนเวอร์ชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาพบว่าค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 54.0 สาเหตุที่ค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อย เป็นเพราะอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมีค่าสูงถึง 5:1 เป็นการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำในปริมาณจำกัด (Limiting Reagent) จึงทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ จากทฤษฎีสามารถคำนวณค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดที่ อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำเป็น 5:1 พบว่าได้ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดประมาณร้อยละ 54.0 และจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ เป็น 30:21:49 มีความไวในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด และเกิดค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด คือ ร้อยละ 53.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดจากทฤษฎีแล้ว ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาจึงมีค่าที่สูง และจะเห็นว่าค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันที่สูงนั้น จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน (ตารางที่ 4.1) และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางที่ 4.2) ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ เป็น 30:21:49 ซึ่งจากงานวิจัยของ Park G.G และคณะ (2003) ได้กล่าวไว้ว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ โดยเมื่อ ผลึกมีขนาดเล็กจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ขนาดรูพรุนเล็ก ในทางตรงข้ามเมื่อผลึกมีขนาดเล็กจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย ขนาดรูพรุนใหญ่ ซึ่งมีผลทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น

4.2.2 ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity CO₂) ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

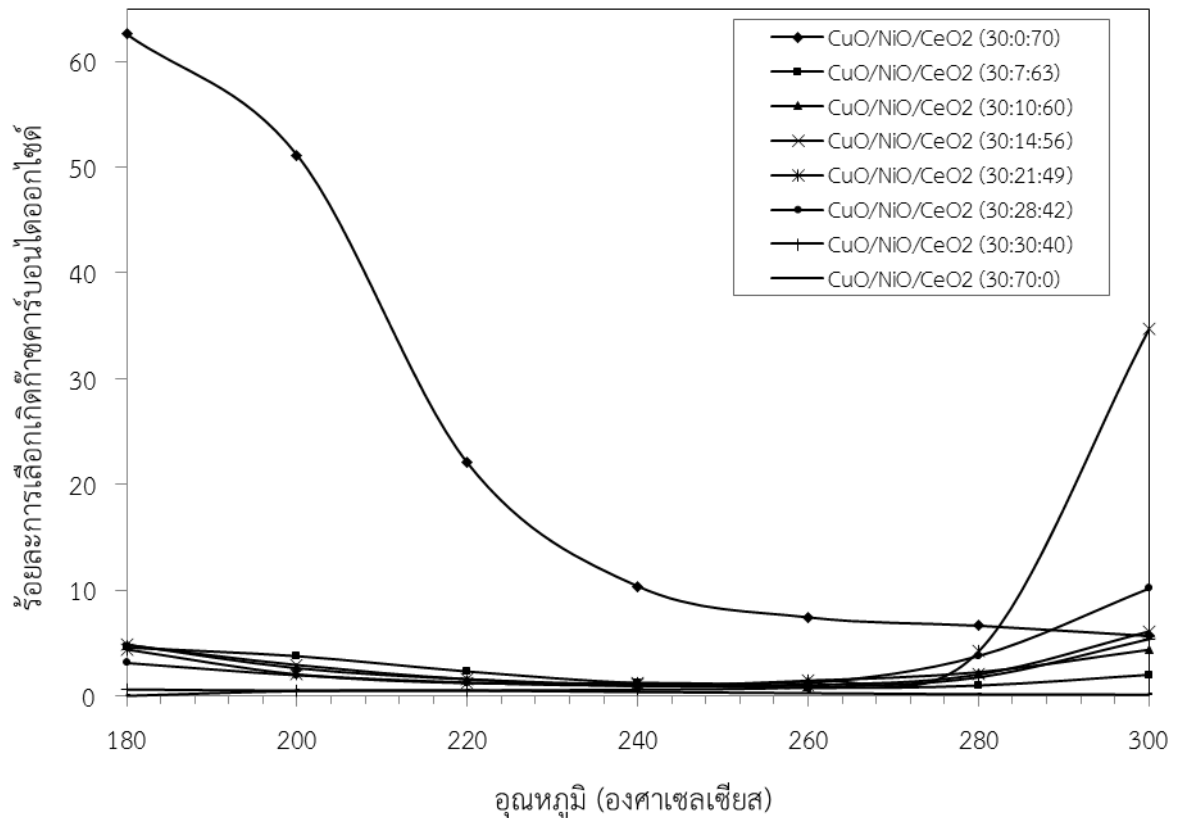
จากการศึกษา ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มี ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) สามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$S_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{[\text{CO}_2]}{([\text{CO}] + [\text{CO}_2])} \times 100\%$$

โดยที่

$S_{\text{CO}_2} (\%)$	คือ ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
$[\text{CO}_2]$	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
$[\text{CO}]$	คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5

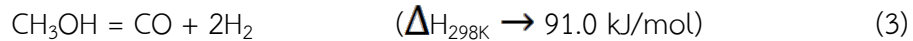
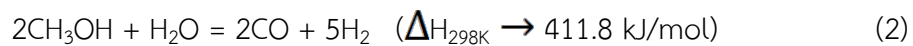
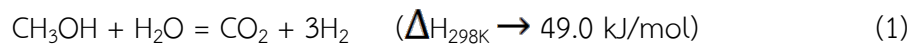


รูปที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่ออัตราส่วนของ นิกเกิลออกไซด์ เพิ่มขึ้น และซีเรียมออกไซด์ ในตัวรองรับลดลง โดยที่ปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้อัตรา การเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:21:49 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้สูงไว้มากที่สุด เนื่องจากร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเป็น 34.7 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละ 30:14:56 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ ค่อนข้างเป็นอันดับสอง เนื่องจาก ร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเป็น 6.1 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละ 30:28:42 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ ค่อนข้างเป็นอันดับสาม เนื่องจาก ร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 10.2 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละ 30:7:63 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ ค่อนข้างเป็นอันดับสี่ เนื่องจาก ร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเป็น 1.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ดังนั้นจากกล่าวได้ว่า ปริมาณสารนิกเกิลออกไซด์และสารรองรับซีเรียมออกไซด์ในโลหะผสมออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

และจากการทดลองนี้ยังกล่าวได้อีกว่า การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีสารรองรับซีเรียมออกไซด์ในปริมาณร้อยละโดย น้ำหนักที่น้อยกว่า 70 และมีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ร้อยละโดยน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลได้ดีขึ้น จากงานวิจัยของ Srinivas และคณะ (2003) กล่าวว่า ความเสถียร ในการกักเก็บออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม NiO/CeO₂ เมื่อมีการเติมซีเรียมออกไซด์ลงไป นิกเกิลออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกักเก็บออกซิเจนได้มากขึ้นกว่าการใช้นิกเกิลออกไซด์เพียงอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำมาใช้กับคอปเปอร์ออกไซด์ การเติมซีเรียมออกไซด์อาจจะช่วยทำให้เกิดกักเก็บ ออกซิเจนได้ดีขึ้นจริง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมซีเรียมจะมีอัตราการเล็ กเกิดของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ที่น้อยมาก และถ้าหากมีการเพิ่มสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลออกไซด์มากเกินไป จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลลดลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอัตรา ส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียม ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ส่งผลกระทบต่อในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากมีการ เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลด ลง สาเหตุเป็นเพราะในปฏิกิริยา การรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำมีปฏิกิริยาที่สามารถเกิดได้ (Cheng และคณะ, 2012) ดังนี้



พิจารณาจากสมการทั้งสาม พบว่า ปฏิกิริยาที่ (1) มีค่าพลังงานเอนทาลปีต่ำสุด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่ เกิดขึ้นง่ายที่สุด และปฏิกิริยาที่ (2) เป็นปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานเอนทาลปีสูงสุด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ ข้ำที่สุด ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงจะมีการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาที่ (1) และ (3) ดังนั้น การที่ค่าการ เลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น อาจมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาที่ (1) เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาที่ (3)

Barnali, 2012 ได้กล่าวไว้ว่า เมื่อใช้นิกเกิลร่วมกับซีเรียมออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อย ออกซิเจนที่ดี ดังนั้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30:0:70 เนื่องจากเมื่อไม่มีการเติมนิกเกิลออกไซด์ จึงทำให้มีการกักเก็บออกซิเจนที่น้อยลง ประกอบกับอาจ มีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาที่ (3) เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาที่ (1) ดังสมการข้างต้น

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการสรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ ของตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภทโลหะ ออกไซด์ผสมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ โดยทำการศึกษาความสามารถ ในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ต้องการศึกษาได้แก่ ผลกระทบของสัดส่วนนิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ที่มีผล ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของคอปเปอร์ ออกไซด์ 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. สารประกอบโลหะออกไซด์ผสมมีรูปแบบโครงสร้าง รังผลึกดังนี้ คอปเปอร์ออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic

5.1.3 ผลกระทบของตัวแปรที่ศึกษาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลดี วาย ไอน้ำ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกับนิกเกิลออกไซด์ ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักร้อยละ 30:21:49 มีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ อัตราส่วนอื่นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันเท่ากับ 53.9
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ ร่วมกับนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ ในเทอมของ ความดัน อุณหภูมิ องค์ประกอบของสารในตัวเร่งปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา ส่งผลต่อการเร่ง

ปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 30:21:49 ซึ่งมีค่าค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงที่สุด และมีร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูง เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น อีกทั้งการเพิ่มปริมาณ ของนิกเกิลออกไซด์และลดปริมาณของซีเรียมออกไซด์ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ในร้อยละ 30:14:56 ร้อยละ 30:21:49 ร้อยละ 30:28:42 และ ร้อยละ 30:30:40

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1.ในการทดลองควรทำความสะอาดอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆทุกครั้ง ก่อนและหลังการใช้งาน เพื่อป้องกันหรือลดการปนเปื้อนสารเคมีตัวอื่นจะส่งผลให้การทดลองมีข้อผิดพลาด
- 2.ขณะทำการทดลองควรหมั่นตรวจสอบอัตราการไหลของก๊าซ เนื่องจากอาจเกิดการรั่วไหลของก๊าซออกนอกระบบ หรืออาจเกิดอัตราการไหลตก
- 3.ในการทำการทดลองควรแต่งกายให้รัดกุม เพราะอาจเกิดอันตรายที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำการทดลอง
- 4.ไม่ควรนำอาหารและเครื่องดื่มเข้าในห้องปฏิบัติการ
- 5.ควรศึกษาวิธีการใช้งานของเครื่องมืออย่างละเอียดและถูกต้อง

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

แบบรายงานโครงการวิจัย งบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๗ (Research Project)

1) ชื่อโครงการวิจัย

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้กับปฏิกิริยา 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 ๒๕๕๗ จำนวนเงิน ๖๔๐,๐๐๐ บาท (หกแสนสี่หมื่นบาทถ้วน)

4) เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ๑ ตุลาคม ๒๕๕๖ ถึง ๓๐ กันยายน ๒๕๕๗

บรรณานุกรม

- กัมพล ศิริชัยประเสริฐ. ออกซิเดชันแบบเลือกสรรของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนไฮโดรเจนบนตัวเร่ง Cu-Ce-Fe-O. สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- ขบวนการเสรีไทยเว็บไซต์ . ราคาน้ำมันย้อนหลัง 6ปี [ออนไลน์] . เข้าถึงได้จาก : <http://forum.serithai.net/viewtopic.php?f=2&t=41968>. (วันที่ค้นข้อมูล: 8 มกราคม2556).
- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ . การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์ . โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- ไชยนันต์ แห่งทอง . ศึกษาการตกตะกอนร่วมของแคลเซียมแล ะแมกนีเซียมไอออนในรูปของแคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ . 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 ศรีทรวงศ์. 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/CeO₂. บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 15.
- มุกดา จิรภูมิมินทร์. เคมีวิเคราะห์ปริมาณ เล่ม 1, โรงพิมพ์ศูนย์ส่งเสริมและฝึกอบรมการเกษตรแห่งชาติ สำนักส่งเสริมและฝึกอบรม: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน, 2533

วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. ทฤษฎี BET. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory. (วันที่ค้นข้อมูล: 10 มกราคม 2556).

วนิดา คำอ่อง . การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาร่วมระหว่างปฏิกิริยาปฏิรูปเอทานอลด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลเพื่อลดโค้ก, สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2544.

วิเชษฐ์ ละมัย และ อริสรา ทองอุ่น . การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาสารต่อคุณสมบัติและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา , 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. การศึกษาสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติเชิงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ผสมสำหรับการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 2552.

สุนันท์ ลิ้มตระกูล และคณะ . เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน: พลังงานแห่งอนาคต . หน่วยเชี่ยวชาญเฉพาะทางวิศวกรรมปฏิกิริยาเคมีและการจำลองแบบ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง, โรงพิมพ์ท็อป: 2546.สมาคมพลังงานไฮโดรเจนจากน้ำ. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.nmsea.org/Curriculum/7_12/electrolysis/electrolysis.htm. (วันที่ค้นข้อมูล: 10 มกราคม 2556).

สิราวิชญ์ โชติทรัพย์ชนา. ผลของวิธีการเตรียมต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเมทานอลด้วยไอน้ำ, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.

เอกรัตน์ วงษ์แก้ว . การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Pt/CeO₂/Al₂O₃ และกลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำ , ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, 2548.

Agrell, J., Birgersson, H., Boutonnet, M., Meliá n-Cabrera, I., “Production of hydrogen from Methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃” Journal of Catalysis 219, 2003: 389-403.

Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, Ch., Batistac, J., Hocevarc, S., Matralisa, H.K., “A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ 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/SiO₂ 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/Al₂O₃ 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/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ 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/CeO₂ 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/CeO₂/ZrO₂ catalysts" *Applied Catalysis A: General*, 281, 2005: 69-73.
- Hyung, C.Y., Erickson, P.A., Kim, H.M., "Lowering the O₂/CH₃OH 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., "H₂ production from stable ethanol steam reforming over catalyst of NiO based on flowerlike CeO₂ 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/CeO₂/Al₂O₃ 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.
- Pérez-Hernández, R., Gutiérrez-Martínez, A., Gutiérrez-Wing, C.E., "Effect of Cu loading on CeO₂ 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., "CO₂-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_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and Ni/ β -Al₂O₃ catalysts" Applied Catalysis A: General 302, 2006: 133-139.
- Srinivas, D., Satyanarayana, C.V.V., Potdar, H.S., Ratnasamy, P., "Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ 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/CeO₂ 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-CeO₂ 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_y 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/CeO₂ 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/ZrO₂ 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.

ภาคผนวก

บทความเผยแพร่ในงานประชุม

The 38th National Graduate Research Conference

จัดโดยมหาวิทยาลัยนเรศวร จ.พิษณุโลก ระหว่างวันที่ ๑๙-๒๐ กุมภาพันธ์ พ.ศ. ๒๕๕๙



The **38th** National Graduate Research Conference

PROCEEDINGS

(Science and Technology)

Volume

2.2

“Graduate Research Towards Globalization”



The **38th** National Graduate Research Conference

“บัณฑิตศึกษากับ
การพัฒนาสู่โลกาภิวัตน์”
“Graduate Research Towards Globalization”



บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร
The Graduate School, Naresuan University

National Library of Thailand Cataloging in Publication Data

The Graduate School, Naresuan University.

The 38th National Graduate Research Conference (Science and Technology) Volume 2.2.-- Phitsanulok:
Naresuan University Publishing House, 2016.

586 p.

1. มหาวิทยาลัยนเรศวร--ผลงานวิจัย. 2. มหาวิทยาลัยนเรศวร--วิจัย. I. ชื่อเรื่อง.

001.44

ISBN 978-616-7902-50-0

The 38th National Graduate Research Conference (Science and Technology) Volume 2.2

The Graduate School, Naresuan University



Copyright © The Graduate School, Naresuan University

1st ed. February, 2016 65 copies

Production or imitation this book must be consented from The Graduate School, Naresuan University

Publishers The Graduate School, Naresuan University

99 Moo 9 Mahadhamraja Building, 1st Floor Naresuan University

Tapho, Phitsanulok-Nakornsawan Rd., Phitsanulok, 65000

Phone: 0-5596-8820 to 8822 Fax: 0-5596-8826

Email: graduate@nu.ac.th, graduate.nu@gmail.com

Facebook: www.facebook.com/graduate.nu

Website: www.grad.nu.ac.th

Designer Soraya Sangyenpan

Press Ratanasuwon printing 3, 30-31 Paya Lithai Rd., Muang, Phitsanulok 65000

Phone: 0-5525-8101

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะผสมออกไซด์ เพื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง เมทานอลด้วยไอน้ำ

พรไพบุลย์ พุทธคุณ, อรรถพล ชัยวิริยางกูร, เอื้องพร รุจิหาญ และเอกรัตน์ วงษ์แก้ว*

A study of catalytic property of mixed oxide catalysts for methanol steam reforming

Pornpaiboon Phutthakoon, Attapol Chaywiriyangkul, Uengporn Rujihan,
and Akkarat Wongkeaw*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จังหวัดชลบุรี 20131

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi 20131

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาคุณสมบัติของโลหะออกไซด์ผสม และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่ต้องการศึกษา ได้แก่ ผลกระทบของสัดส่วนนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของคอปเปอร์ออกไซด์ เพื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ปริมาณสัดส่วนคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อนิกเกิลออกไซด์ ต่อซีเรียมออกไซด์ที่ศึกษา 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 ซึ่งที่ 30CuO/21NiO/49CeO₂ ได้พื้นที่ผิวจำเพาะ 393.1 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นขนาดที่มากที่สุด การเพิ่มปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ลดปริมาณของซีเรียมออกไซด์ยังทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 30CuO/21NiO/49CeO₂ มีความไวในเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำสูงที่สุด คือ ร้อยละ 53.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นร้อยละ 34.7 ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า ปริมาณสารนิกเกิลออกไซด์และสารรองรับซีเรียมออกไซด์ในโลหะผสมออกไซด์ ส่งผลกระทบบต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

คำสำคัญ: โลหะออกไซด์ผสม ตกตะกอนร่วม ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์
คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์

Abstract

The objective of this research 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 constant 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 m²/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 CO₂ 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.

Keywords: Mixed oxide, Co-precipitation method, Steam reforming reaction of methanol, Selectivity of CO₂, CuO, NiO, CeO₂



บทนำ

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น จึงเป็นสาเหตุให้น้ำมันดิบซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักมีปริมาณลดลง ไม่เพียงพอต่อความต้องการใช้พลังงาน อันส่งผลกระทบต่อความเป็นอยู่ของประชากรโลก ด้วยเหตุนี้ พลังงานหมุนเวียนจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เพราะเป็นเทคโนโลยีสะอาด ได้แก่เทคโนโลยีไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Hydrogen and fuel cell) เพราะมีประสิทธิภาพในการเผาไหม้สูงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม การผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิต เช่น เชื้อวิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด (นวดล, 2550) เนื่องจากให้ก๊าซไฮโดรเจนปริมาณมาก โดยมีปฏิกิริยาดังนี้ (Samms, 2002)



เมทานอลจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความโดดเด่น เพราะมีอัตราส่วนของไฮโดรคาร์บอนสูง ราคาถูก ไม่มีพันธะคาร์บอนที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดเขม่า และยังลดการเกิดถ่านโค้ก (Coking) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงเหมาะแก่การนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ซีเรียออกไซด์ หรือ ซีเรีย (CeO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสนใจเนื่องจากวัสดุชนิดนี้มี Mobile Oxygen Vacancies สูงจึงทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการให้และรับออกซิเจนได้ดี ช่วยในการลดปริมาณโค้กซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Rostrup-Nielsen, 1993) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ร้อยละ 1-40 โดยน้ำหนัก พบว่าความสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีและสม่ำเสมอเมื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีความต้านทานต่อการกัดกร่อน และเมื่อใช้ร่วมกันกับซีเรียออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี (Barnali, 2012) ในส่วนของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ได้ถูกศึกษาว่าเป็นวิธีที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดี มีความว่องไวและเสถียรสูง (Tang, 2004) จากเหตุผลข้างต้นนำไปสู่การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะผสมออกไซด์ระหว่าง CuO และ NiO สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มคอปเปอร์ออกไซด์โดยใช้ควบคู่กับนิกเกิลออกไซด์และซีเรียออกไซด์เป็นตัวรองรับที่สัดส่วนต่าง ๆ ที่ส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำและการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

วิธีการศึกษาและวัสดุอุปกรณ์

งานวิจัยนี้มีวิธีการศึกษา 3 ส่วนหลัก ได้แก่ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยรายละเอียดในแต่ละส่วนแสดงดังต่อไปนี้

ส่วนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ได้แก่ คอปเปอร์ไนเตรต (Copper (II) Nitrate 3-hydrate) นิกเกิลไนเตรต (Nickel (II) Nitrate 6-hydrate) ซีเรียมไนเตรต (Cerium (III) Nitrate 6-hydrate) โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากละลายคอปเปอร์ไนเตรต, นิกเกิลไนเตรต และซีเรียมไนเตรต ในสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักตามที่กำหนดในน้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized Water) ให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับสารละลายให้มีฤทธิ์เป็นเบสด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร จนเกิดเป็นตะกอนสาร และกวนทิ้งไว้ 1 วัน



อุณหภูมิห้อง จากนั้นล้างตะกอนให้สะอาด และนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ต่อด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้หลังการเผาถูกบดและร่อนผ่านตะแกรงร่อนขนาด 100 เมช

ส่วนที่ 2 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่เตรียมโดยวิธีข้างต้น จะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ขนาดผลึก เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)

ส่วนที่ 3 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทานอลด้วยไอน้ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular Micro Reactor) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 120 มิลลิกรัม ภายใต้สภาวะที่ประกอบด้วยน้ำต่อเมทานอลเป็นสัดส่วน 1:5 คิดเป็นปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนัก คือ น้ำ 16 เมทานอล 3 และฮีเลียม 81 โดยปริมาตร อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที คิดเป็นความเร็วเชิงพื้นที่ (Space Velocity) 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง องค์ประกอบของก๊าซผสมที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แก้ว ถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี ทั้งนี้ ก๊าซผสมถูกกำจัดน้ำออกด้วยชุดดักน้ำก่อนส่งเข้าวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโตกราฟี

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการทดลอง

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษานี้แบ่งการนำเสนอออกเป็น 2 ส่วนหลัก คือ การศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเมทานอลด้วยไอน้ำ ดังต่อไปนี้

ส่วนที่ 1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

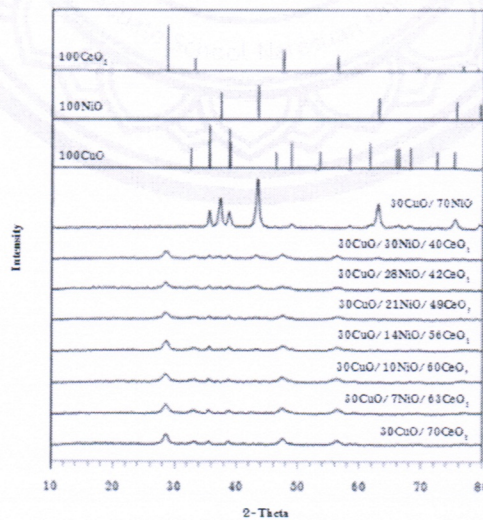
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษานำไปวิเคราะห์สมบัติแรกคือ พื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 1 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่ต่างกัน จะได้พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน เมื่อปริมาณของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ในสารประกอบออกไซด์ผสมมีปริมาณลดลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของออกไซด์ผสมลดลง ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของ $30\text{CuO}/21\text{NiO}/49\text{CeO}_2$ ได้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด 393.1 ตารางเมตรต่อกรัม และสารตัวอย่างที่ $30\text{CuO}/70\text{NiO}$ ร้อยละ 30:70 มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 34.1 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด สาเหตุของการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยอาจจะเป็นเพราะไม่มีซีเรียมออกไซด์ผสมอยู่จึงทำให้ผนังของตัวเร่งปฏิกิริยาลดความแข็งแรงลงเกิดการพังทลายของผนังขณะเผา หรือกล่าวได้ว่าซีเรียมออกไซด์ช่วยทำให้ผนังโครงสร้างของโลหะผสมออกไซด์มีความเสถียรในระหว่างการเผานั้นเอง (Vama, 1991) นอกจากนี้ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 21 แสดงการทนทานต่ออุณหภูมิได้มากกว่าอัตราส่วนอื่น ๆ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามาก การทดลองนี้ยังให้ค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วย ซึ่งจะเห็นได้ว่า ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ สารตัวอย่างที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในทางตรงข้ามถ้าสารตัวอย่างมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย และจากการทดลองยังพบว่า เมื่อปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมมีปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของออกไซด์โลหะผสมลดลง ยกเว้นในกรณีสารตัวอย่างที่ $30\text{CuO}/21\text{NiO}/49\text{CeO}_2$ มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุด และมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมมากที่สุด สาเหตุอาจเกิดจากขนาดอนุภาคของโลหะผสมออกไซด์แต่ละชนิดของสารตัวอย่าง โดยต้องพิจารณาควบคู่กับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน และจากการศึกษาของ Vizcaino, et al. (2012) การผลิตไฮโดรเจนโดยการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนสารตั้งต้นโลหะออกไซด์ผสม ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่แตกต่างกัน

สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก) CuO:NiO:CeO ₂	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตร/ กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
30:0:70	71.20	247.9
30:7:63	59.18	97.7
30:10:60	71.28	88.9
30:14:56	72.46	115.8
30:21:49	393.1	69.2
30:28:42	72.53	163.4
30:30:40	63.62	254.7
30:70:0	34.09	239.9

ผลของการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นการศึกษาผลกระทบของปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อโครงสร้างผลึก และขนาดผลึก ตามลำดับ ด้วยเครื่อง XRD ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 1 พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Monoclinic ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Porta, et al. (1988) นิกเกิลออกไซด์ (NiO) มีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Srinivas, et al. (2003) และซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) มีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Wenjuan, et al. (2004) จากการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่า ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกันในแต่ละสัดส่วน ไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) แต่อัตราส่วนของปริมาณโลหะออกไซด์ส่งผลกระทบต่อขนาดของผลึกดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพีคมาตรฐานคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์




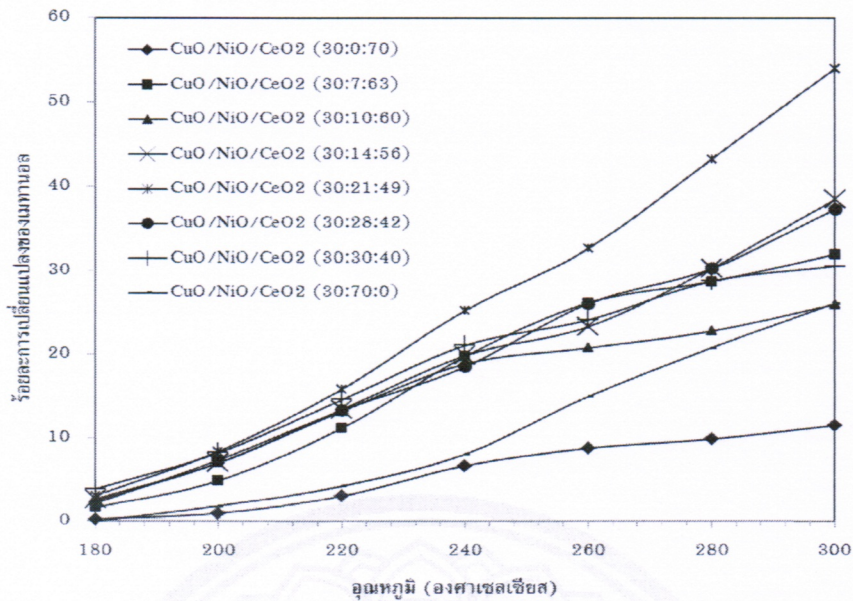
จากการทดลองหาขนาดผลึกพบว่า CuO มีขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของ NiO และ CeO₂ ขณะที่ขนาดผลึกของ NiO ใหญ่กว่าขนาดผลึกของ CeO₂ เสมอ จากการศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีผลต่อความสามารถในการละลาย คือ หากสารตั้งต้นมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมาก ความสามารถในการละลายจะน้อยทำให้ขนาดผลึกของตะกอนใหญ่ขึ้น ดังนั้นจากขนาดผลึกของตะกอน เราจึงสามารถพิจารณาความไม่เท่ากันของขนาดผลึกจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ (มุกดา จิรภูมิมินทร์, 2533) และจากการศึกษาขนาดผลึกที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ Na₂CO₃ ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เป็นสารก่อตะกอน พบว่าในทุก ๆ สัดส่วนความเข้มข้นคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกเฉลี่ยใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เสมอ (วิรัชยา กัณหา, 2552) ซึ่งคอปเปอร์ (II) ไอออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.48 นิกเกิล (II) ไอออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.46 และซีเรียม (III) ไอออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 0.24 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าจากค่าประสิทธิ์แอกติวิตีของคอปเปอร์ (II) ไอออน ที่มากเป็นอันดับหนึ่งจึงทำให้ขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไอออน และขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไอออน และค่าประสิทธิ์แอกติวิตีของนิกเกิล (II) ไอออน ที่มากเป็นอันดับสองจึงทำให้ขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไอออน ใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไอออน เสมอ

ตารางที่ 2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกัน

อัตราส่วนร้อยละของสารประกอบ CuO:NiO:CeO ₂	ขนาดของผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)		
	CuO	NiO	CeO ₂
30:0:70	19.8	-	9.2
30:7:63	17.2	-	9.1
30:10:60	21.9	-	7.5
30:14:56	17.3	11.8	8.3
30:21:49	16.0	-	7.6
30:28:42	15.1	7.4	8.1
30:30:40	16.6	13.5	8.2
30:70:0	17.1	15.7	-

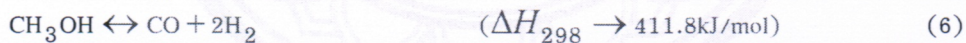
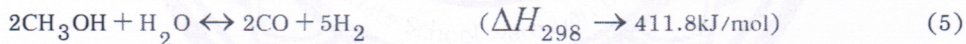
ส่วนที่ 2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ต่อการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2 เมื่อพิจารณาผลร้อยละของเมทานอลคอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา พบว่าค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 54.0 (ตามทฤษฎี) สาเหตุที่ค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อย เป็นเพราะอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมีค่าสูงถึง 5:1 เป็นการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำในปริมาณจำกัด (Limiting Reagent) จึงทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ และจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30CuO/21NiO/49CeO₂ (แสดงด้วยสัญลักษณ์ ) มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด และเกิดค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด คือ ร้อยละ 53.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลในการเร่งปฏิกิริยาที่ฟอร์หมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับในสัดส่วนที่แตกต่างกัน

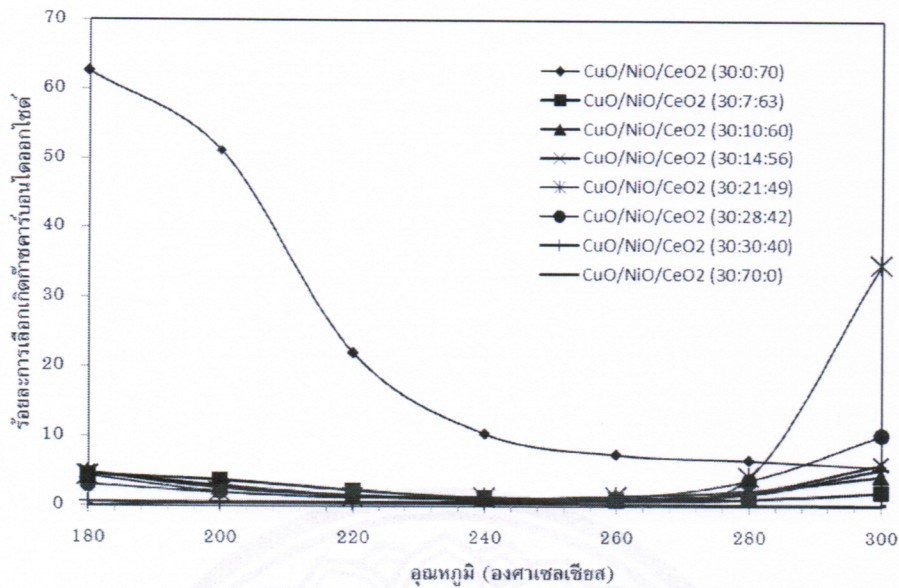
ในส่วนของการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity CO₂) ถูกพิจารณาในลำดับต่อมา ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3 พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง โดยพิจารณาได้จากค่าเอนทัลปีของแต่ละปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ (Cheng, 2012) ดังนี้



พิจารณาจากสมการทั้งสาม พบว่า ปฏิกิริยาที่ (4) มีค่าพลังงานเอนทัลปีต่ำสุด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นง่ายที่สุด และปฏิกิริยาที่ (5) เป็นปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานเอนทัลปีสูงสุด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ช้าที่สุด ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงจะมีการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาที่ (4) และ (6) ดังนั้น การที่ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น อาจมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาที่ (4) เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาที่ (6)

Bamali B. (Bamali, 2012) ได้กล่าวไว้ว่า เมื่อใช้นิกเกิลร่วมกับซีเรียมออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี ดังนั้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30CuO/0NiO/70CeO₂ เนื่องจากเมื่อไม่มีการเติมนิกเกิลออกไซด์ จึงทำให้มีการกักเก็บออกซิเจนที่น้อยลง ประกอบกับอาจมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาที่ (6) เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาที่ (4) ดังสมการข้างต้น





รูปที่ 3 ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน

สรุปผลการศึกษา

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $30\text{CuO}/21\text{NiO}/49\text{CeO}_2$ ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ
2. ปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ลดลงและนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ส่งผลกระทบต่อปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง
3. ปริมาณซีเรียมออกไซด์ที่ลดลงและนิกเกิลออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น
4. สารประกอบโลหะออกไซด์ผสมมีรูปแบบโครงสร้างผลึกดังนี้ คอปเปอร์ออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $30\text{CuO}/21\text{NiO}/49\text{CeO}_2$ มีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอื่นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันเท่ากับ 53.9 และมีร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูง เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) มหาวิทยาลัยบูรพา ตามสัญญาเลขที่ 93/2557

เอกสารอ้างอิง

- นวดล เหล่าศิริพจน์. (2550). การผลิตเชื้อเพลิง ไฮโดรเจน (Hydrogen), *โพสต์ทูเดย์*, น. 6.
- มุกดา จิรภูมิพันธ์. (2533). *เคมีวิเคราะห์ปริมาณ เล่ม 1*. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน: โรงพิมพ์ศูนย์ส่งเสริมและฝึกอบรมการเกษตรแห่งชาติ สำนักส่งเสริมและฝึกอบรม.
- วิรัชยา กัณหา. (2552). การศึกษาสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติเชิงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ ผสมสำหรับการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์. ชลบุรี: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา.
- Barnali, B., & Narayan, C. (2012). Production of hydrogen by steam reforming of methane over Alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst, *Catalysis Today*, 1-8.
- Cheng, C. C., Che-Chuan, H., Ching-Tu C., Yu-Pei, C., Biing-Jye, L., & Yin-Zu, C. (2012). Effect of Noble - metal on oxidative steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 11176 - 11184.
- Park, G. G., Yang, T. H., Yoon, Y. G., Lee, W. Y., & Kim C. S. (2003). Pore size effect of the DMFC catalyst Supported on porous Materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 645-650.
- Porta, P., Rossi, S.D., Ferraris, G., Jacono, M.L., Mineil, G., & Moretti, G. (1998). Structural Characterization of Malachite-like coprecipitated precursors of binary CuO-ZnO catalysts. *Journal of Catalysis* 109, 367-377.
- Rostrup-Nielsen, J. R., & Bak-Hansen, J. H. (1993). CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals. *Journal of Catalysis*, 38, 144.
- Samms S.R., & Savinell R.F. (2002). Kinetics of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell, *Journal of Power Sources*, 13-29.
- Srinivas, D., Satyanarayana, C. V. V., Potdar, H. S., & Ratnasamy, P. (2003). Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis A: General*, 323-334.
- Tang, X., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y., Xin, Q., & Shen, W. (2004). Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts. *Catalysts Today*, 191-198.
- Varma, H. K., Mukundan, P., Warriar, K. G. K., & Damodaran, A. D. (1991). Cerium oxide powder with increased surface area for catalyst support. *Journal of Materials Science Letters*, 10, 666-667.
- Vizcaino, A. J., Lindo, M., Carrero, A., & Calles, J. A. (2012). 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, 1985-1992.
- Wenjuan, S., Zhaochi, F., Zhonglai, L., Jing, Z., Wenjie, S., & Can, L. (2004). Oxidative steam reforming of methanol on Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_y catalysts prepared by deposition-precipitation, co-precipitation, and complexation-combustion methods, *Journal of Catalysis*, 228, 206 -217.

