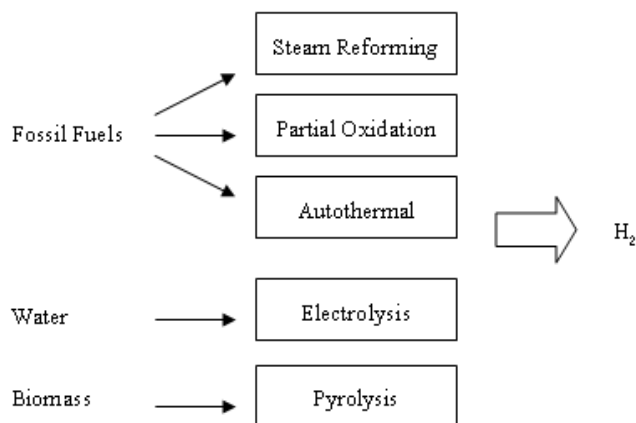


บทที่ 2

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนในกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากเมธานอลด้วยวิธีปฏิรูปไอน้ำ

2.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันสภาวะโลกร้อนหรือที่เรียกกันว่า สภาวะเรือนกระจก กลายเป็นประเด็นที่หลายฝ่ายให้ความสนใจ เพราะส่งผลกระทบต่อโลกเราเป็นอย่างมาก และมีความพยายามแก้ไขวิกฤตที่นับวันจะทวีความรุนแรงขึ้น โดยสาเหตุหลักมาจากการปลดปล่อยก๊าซพิษในกระบวนการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์จากเชื้อเพลิงจำพวกน้ำมันดิบ ซึ่งในแง่ของการพัฒนาประเทศ การใช้พลังงานเชื้อเพลิง มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เช่น ภาคคมนาคมภายในและระหว่างประเทศ ภาคการท่องเที่ยว ภาคอุตสาหกรรม ภาคการเกษตร เป็นต้น ประเทศไทยได้มีการพัฒนาด้านเศรษฐกิจอย่างต่อเนื่องมาโดยตลอด จากเดิมระบบเศรษฐกิจต้องพึ่งพาผลผลิตจากภาคการเกษตรเป็นหลัก ในปัจจุบันผลผลิตส่วนใหญ่มาจากภาคอุตสาหกรรม ซึ่งจากการขยายตัวในส่วนของภาคอุตสาหกรรมและการเพิ่มขึ้นของประชากรในประเทศ ได้ส่งผลให้ประเทศต้องพึ่งพาน้ำมันปิโตรเลียมมากขึ้น เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงาน ในขณะที่ปริมาณการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น แหล่งเชื้อเพลิงสำคัญอย่างน้ำมันปิโตรเลียมกลับลดลง อย่างต่อเนื่อง ไม่เพียงพอต่อปริมาณความต้องการ ประกอบกับมนุษย์เราใช้พลังงานไม่คุ้มค่า และขาดจิตสำนึกในการใช้พลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดนี้ จากที่กล่าวมานั้นจึงทำให้เกิดการคิดค้น การพัฒนา รวมถึงการค้นหาลังงานในรูปแบบใหม่ทดแทน เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานชีวภาพ เป็นต้น เพื่อแก้ไขปัญหาการลดลงของแหล่งเชื้อเพลิง ปัญหามลพิษทางอากาศและปัญหาโลกร้อน โดยพลังงานที่กำลังเป็นที่นิยมและถูกกล่าวถึงกันมากในขณะนี้คงหนีไม่พ้น พลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด โดยก๊าซไฮโดรเจนถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cells) สำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้า รวมถึงใช้แทนน้ำมัน เชื้อเพลิงในรถยนต์ ก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากสารประกอบต่างๆ เช่น น้ำ ชีวมวล และ เชื้อเพลิงฟอสซิล [1] ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 2.1 วัตถุดิบและวิธีการสำหรับผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ในรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบหลัก เช่น เชื้อเพลิงฟอสซิล ได้แก่ ก๊าซมีเทน เป็นต้น เชื้อเพลิงฟอสซิลเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ โดยผ่านวิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) หรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนั้นแล้ว น้ำยัง สามารถใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ โดยการแตกตัวผ่านปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้เป็นก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน สารชีวมวล ได้แก่ เปลือกไม้ ชานอ้อย ชางข้าวโพด เป็นต้น ก็สามารถนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในแต่ละวิธีการจะให้ปริมาณก๊าซแตกต่างกัน โดยวิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำเป็นวิธีการที่ ได้รับความนิยมสูงสุด เนื่องจากให้ก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณมาก

ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารตั้งต้นที่ได้รับความนิยม คือ เมทานอล (Methanol, CH_3OH) ทั้งนี้เนื่องจากเมทานอลมีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลต่ำ ไม่มีพันธะระหว่างคาร์บอนและ คาร์บอน จึงทำให้สามารถทำปฏิกิริยาปฏิรูปด้วยไอน้ำกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และ คาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส) เมื่อเปรียบเทียบกับในการทำปฏิกิริยาปฏิรูปด้วยไอน้ำ ของก๊าซมีเทน (Methane, CH_4) เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นแล้วเมทานอลเป็นสารที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ (Biodegradation) และมีสัดส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูง อย่างไรก็ตามในกระบวนการปฏิรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำยังมีผลิตภัณฑ์อื่นเกิดขึ้น ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นที่ทราบกันดีว่า ก๊าซไฮโดรเจนที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้นเพียง 100 ส่วนในล้านส่วนปะปนอยู่เมื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรน จะส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงอย่างมาก ดังนั้นในขั้นตอนการปฏิรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ จะต้องมีการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่จะเลือกให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยให้เกิด ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณต่ำสุด หรือไม่เกิดเลย และตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะต้องมีความเสถียรภายใต้สภาวะ การทำงาน ไม่มีการสูญเสียประสิทธิภาพการทำงาน จากความสำคัญของก๊าซไฮโดรเจน และวิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำ จึงนำไปสู่วัตถุประสงค์ของข้อเสนอโครงการวิจัยนี้ คือ การค้นคว้า/หาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากเมทานอลผ่านวิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำ

2.2 วัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัย คือ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากเมทานอลผ่านวิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำ โดยมี วัตถุประสงค์ย่อย ดังนี้

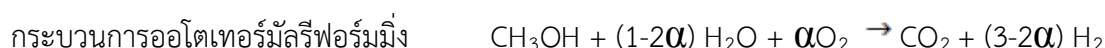
1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับที่ประกอบด้วยซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียออกไซด์และอลูมินาออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและการฝังเปียก
2. ศึกษาผลกระทบของการเติมซิงค์ออกไซด์และปริมาณของซิงค์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับกลุ่มโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมและเซอร์โคเนียบนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ต่อโครงสร้างทางคุณสมบัติของโลหะผสม โดยกำหนดปริมาณแพลทินัม (Pt) คงที่ ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ตัวรองรับ

ประกอบไปด้วยซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยกำหนดให้ปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ ที่ร้อยละ 32 และ 8 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนที่เหลือของตัวรองรับเป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ซึ่งประกอบด้วยซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยปริมาณของโลหะออกไซด์ทั้งสองจะเป็นตัวแปรศึกษา

- ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งปริมาณของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

2.3 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

เมทานอลจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความโดดเด่น เพราะมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูง ไม่มีพันธะคาร์บอนที่ทำให้เกิดการสะสมของเขม่า (Gupta R.B., 2009) มีราคาถูก อยู่ในสถานะของเหลวและสามารถเปลี่ยนรูปเป็นไฮโดรเจนได้ง่าย (Wan A. และ Yeh C., 2007) อีกทั้งลดการเกิดถ่านโค้ก (Coking) ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง รวมทั้งมีความปลอดภัยในการจัดเก็บและการขนส่ง (Chang C.C. และคณะ, 2012) จึงเหมาะต่อการนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจนและมีความได้เปรียบมากกว่าไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น โดยทั่วไปการผลิตไฮโดรเจนจากเมทานอลทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการสลายตัวของเมทานอล (Decomposition of Methanol) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation of Methanol) กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming of Methanol) และกระบวนการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง (Auto Thermal Reforming) เป็นกระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำกับกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน โดยสามารถอธิบายเป็นสมการได้ ดังนี้



กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดในการประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง เพราะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่ให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนในปริมาณมากประมาณร้อยละ 75 โดยปริมาตรและมีการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยปริมาตร (Chang C.C. และคณะ, 2012)

นอกจากนี้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-gas Shift Reaction) ถึงแม้ว่าวัตถุประสงค์ของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ คือการผลิตไฮโดรเจนแต่ผลิตภัณฑ์อื่นที่เกิดขึ้นต้องนำมาพิจารณาด้วย เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลผลผลิตที่ได้จะประกอบด้วย ไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนมีความจำเป็นที่ต้องใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่า 10 ในล้านส่วน ทั้งนี้เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถทำให้เกิดพอยซัน (Posion) หรือการเสียดสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงได้ เพื่อจำกัดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตมาจากสารไฮโดรคาร์บอน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ในกระบวนการรี

ฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจึงมีความสำคัญ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยา และมีส่วนการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์สูง เพื่อให้บรรลุผลในการผลิตไฮโดรเจนที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณต่ำ (Ciambelli P. และคณะ, 2010)

ปัจจุบันมีผู้ศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมเพื่อใช้กับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ได้แก่ นิกเกิล (Ni), คอปเปอร์ (Cu), โคบอลต์ (Co) หมู่โลหะโนเบิลและพวกโลหะออกไซด์ เป็นต้น พบว่าในหมู่โลหะโนเบิล เช่น พาลาเดียม (Pd), แพลทตินัม (Pt), รูทีเนียม (Ru) เป็นที่นิยมใช้กันมาก เพราะสามารถทำงานได้ในปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิสูง ไม่เกิดพิษของคาร์บอน ให้ค่าคอนเวอร์ชันของเมทานอลและได้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ (Ciambelli P. และคณะ, 2010) ส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะโนเบิล (Noble Metal) ที่ใช้เป็น Base Catalyst ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ขึ้นอยู่กับตัวรองรับหรือตัวพา (Nishida K. และคณะ, 2008) แพลทตินัมเป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับใช้งานในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ เพราะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับคอปเปอร์ ให้ค่าสัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยาของไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่สูง (Ahn S.H. และคณะ, 2009)

จากการศึกษาค้นคว้า พบว่าการใช้ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เป็นตัวส่งเสริมทำให้แพลทตินัมมีการกระจายตัวที่ดีมากยิ่งขึ้น ป้องกันการเกิดซินเทอริง (Sintering) มีค่าความสามารถในการถูรีดิวซ์สูง (Higher Reducibility) พฤติกรรมของซีเรียมออกไซด์ และสารละลายของซีเรียมออกไซด์-เซอร์โคเนีย (Cerium Oxide-Zirconia Solid Solution) ยังช่วยในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีการต้านทานการเกิดโค้ก ซึ่งเกิดเป็นการสลายตัวของโค้ก (Ciambelli P. และคณะ, 2010) และการใช้ Pt/Cerium Oxide-Zirconium Oxide ของเอทานอล พบว่ามีความเสถียรที่ดีในระหว่างการทดสอบเป็นเวลา 9 ชั่วโมง ที่สภาวะทดสอบที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส (Jacobs G. และคณะ, 2009) การเติมเซอร์โคเนียในซีเรียมออกไซด์ จะเกิดเป็นโครงสร้างผลึกซึ่งทำให้ออกซิเจนมีการเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิว ซึ่งออกซิเจนนี้จะทำปฏิกิริยาทำให้ไม่เกิดการสะสมตัวของคาร์บอน (Silva F.A. และคณะ, 2009) และการใช้เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) เป็นตัวส่งเสริม ช่วยในการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงความสามารถในการรีดักชันของแพลทินัม (Huang G. และคณะ, 2009)

ในงานวิจัยที่ศึกษาตัวรองรับสำหรับแพลทินัม พบว่าผลกระทบจากตัวรองรับด้วยอลูมิเนียมออกไซด์หรือซีเรียมออกไซด์ รวมถึงค่าความเข้มข้นของแพลทินัมส่งผลกับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยาและเสถียรภาพ จากการค้นคว้าพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดโดยอ้างอิงจากสัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยาและเสถียรภาพ (Ciambelli P. และคณะ, 2010) จากการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการสลายตัวของเมทานอลที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส พบว่า 5%Pt- $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนอย่างน้อยร้อยละ 97 แต่ยังคงมีสัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงมากในระดับใกล้เคียงกัน (Brown J.C. และคณะ, 2004) ซึ่งหนึ่งในตัวรองรับที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง คืออลูมิเนียมออกไซด์ ถึงแม้ว่าอลูมิเนียมออกไซด์จะทำให้รีดักชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ช้าลงในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ แต่ว่าอลูมิเนียมออกไซด์ถือว่าเป็นตัวรองรับที่มีความเหมาะสมช่วยให้การดูดซับเกิดได้ดี (Mrad M. และคณะ, 2011) และช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส ทนทานต่อการขีดข่วนและต้านทานการกัดกร่อนได้ดี อีกทั้งยังมีการป้องกันการเกิดซินเทอริง (Nishida K. และคณะ, 2008, Huang G. และคณะ, 2009)

สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล พบว่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของซิงค์ออกไซด์ สามารถทำได้โดยการผสมซิงค์ออกไซด์กับโลหะทรานซิชันเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสให้กับซิงค์

ออกไซด์ (Danwittayakul S. และคณะ, 2012) ซึ่งแพลทินัมเป็นโลหะโนเบลที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากเมทานอล การใช้ Pt/ZnO ในกระบวนการ รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอลจะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นไฮโดรเจน และก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ (Nishida K. และคณะ, 2008) เมื่อแพลทินัมที่มีซิงค์ออกไซด์เป็นตัวรองรับถูกใช้ใน กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล ส่งผลให้ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันเพิ่มขึ้น (Iwasa N. และ คณะ, 2007) ซิงค์ออกไซด์จึงเป็นประโยชน์กับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล ไม่ว่าจะใช้ เป็นตัวรองรับหรือเป็นตัวส่งเสริมก็สามารถช่วยให้ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันเพิ่มขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนอกจากจะมีคุณสมบัติดังกล่าวข้างต้นแล้ว กรรมวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยาก็มีความสำคัญต่อสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นพื้นที่ผิว เสถียรภาพ และ ความทนทาน (จตุพร วิทยาคุณและนุรักษ์ ฤทธานุรักษ์, 2004) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถ เตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ วิธีการฝังเปียก (Impregnation) วิธีการตกตะกอน (Precipitation) วิธีการ ตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Synthesis) เป็นต้น สำหรับการ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียม ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์นี้ จะถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและการฝังเปียก เนื่องจาก การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ เมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์ เป็นตัวโปรโมท ด้วยวิธีการฝังเปียก พบว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีการเกิดปฏิกิริยาร่วมกันที่แข็งแรง ระหว่างแพลทินัมและซีเรียมออกไซด์ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรและเพิ่มการกระจายตัวของ แพลทินัมได้ดี (Aydinoglu S.O. และคณะ, 2009) นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมพบว่า ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีความว่องไวในการ เกิดปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันรีฟอร์มมิ่งได้ ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีการฝังเปียกและวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Synthesis) อีกทั้งให้ ผลผลิตก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ความเข้มข้นต่ำร้อยละ 0.05 ถึง 0.15 เท่านั้น (Shen J.P. และคณะ, 2002) นอกจากนี้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการตกตะกอนร่วมยังเกิดการทำปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างซีเรียม ออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นซีเรียม-เซอร์โคเนียมออกไซด์ ($Ce_2Zr_2O_7$) และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงที่สุด (นภาพร เทียงชิต และคณะ, 2007)

จากการศึกษาดังกล่าวข้างต้นพบว่า การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซีเรียมออกไซด์และ อลูมิเนียมออกไซด์ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนที่สูงและทำให้เกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอก- ไซด์ได้ดีเนื่องจากคุณสมบัติของแพลทินัมที่มีความเสถียรเมื่อใช้อลูมิเนียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงเป็น ตัวรองรับจึงเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของแพลทินัมให้สูงขึ้น อีกทั้งซีเรียมออกไซด์ยังช่วยส่งเสริมให้ แพลทินัมกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับอีกด้วย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนอกจากจะมีประสิทธิภาพในการเร่ง ปฏิกิริยาแล้ว อายุการใช้งานก็เป็นเรื่องสำคัญ เมื่อทำการศึกษาเพิ่มเติมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียม ออกไซด์ที่มีเซอร์โคเนียมผสมอยู่จะมีคุณสมบัติในการต้านทานการเกิดถ่านโค้กซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งของการ เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ciambelli P. และคณะ, 2010) จึงได้นำเซอร์โคเนียมออกไซด์มาใช้ร่วม ด้วย และจากคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ที่เพิ่มความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนให้สูงขึ้น ดังนั้นใน โครงการวิศวกรรมเคมีจึงเลือกพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียมออก- ไซด์ (CeO_2) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) บนตัวรองรับอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ด้วยการเติม ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ในปริมาณต่างๆ เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจนใน กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และ วิธีการฝังเปียก

2.4 ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย

รายละเอียดของวิธีดำเนินการวิจัย แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

1. วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีฝังเคลือบ เนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก และไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง ไม่ต้องเตรียมภายใต้ความดัน ใช้ตัวรองรับ คือ อลูมิเนียมออกไซด์ และ ถ่านกัมมันต์ ซึ่งนำมาจากโครงการย่อยชุดที่ 2

ในส่วนของอลูมิเนียมออกไซด์ จะเตรียมด้วยวิธีตกตะกอน ในการสืบค้นข้อมูลพบว่าการใช้อลูมิเนียมออกไซด์เพียงตัวเดียวเป็นตัวรองรับจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดีพอ เมื่อเปรียบเทียบกับ การนำเอาโลหะออกไซด์ผสมอื่นมาใช้ร่วม ดังนั้นในส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของโครงการย่อยที่ 1 จะมีการเติมสารได้แก่ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ลงเป็นตัวรองรับร่วมกับอลูมิเนียมออกไซด์ และวิธีการที่ใช้เตรียมคือวิธีตกตะกอนร่วม มีรายละเอียดดังนี้ นำสารตั้งต้นได้แก่ อลูมิเนียมไนเตรท ซีเรียมไนเตรท เซอร์โคเนียมไนเตรท และซิงค์ไนเตรท ในปริมาณที่คำนวณได้ละลายในน้ำดีไอออนไนซ์ ปรับความเข้มข้นของสารละลายที่ 0.1 โมลต่อลิตร เติมน้ำละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เติมน้ำ และกวนสารละลายตลอดเวลา วัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย เมื่อค่าดังกล่าวเข้าใกล้ 9 ให้หยุดเติมน้ำละลายโซเดียมคาร์บอเนต จะสังเกตเห็นตะกอนเกิดขึ้น กวนตะกอนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างตะกอนด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ นำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง บดของแข็งที่ได้ และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวรองรับ

ในการเติมโลหะแพลทินัมลงบนตัวรองรับ ทำด้วยวิธีฝังเคลือบ (Impregnation) ทำได้โดยชั่งสารตั้งต้นของโลหะนั้นๆ ตามน้ำหนักที่คำนวณได้ หาปริมาณของน้ำที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี เติมน้ำตั้งต้นของโลหะที่ชั่งได้ ลงในน้ำที่ทราบปริมาณ นำสารละลายที่ได้ไปผสมกับตัวรองรับที่ชั่งไว้แล้ว ผสมสารละลายและตัวรองรับให้เข้ากันเป็นอย่างดี นำของผสมที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จนแห้ง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-10 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้จากการเผามาบดให้ละเอียด และร่อนด้วยตะแกรงขนาด 100 เมช ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ และทางเคมี ในเบื้องต้นจะเป็นการวัดคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไป ได้แก่ การกระจายรูพรุน ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง Gas Sorption Analyzer แสดงรูปที่ 2.2 สำหรับขนาดผลึกและโครงสร้างของโลหะออกไซด์ และปริมาณองค์ประกอบของธาตุแต่ละชนิดในตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณสมบัติเหล่านี้ ด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน เครื่อง Transmission electron microscope (TEM) สารตัวอย่างจะถูกส่งไปวิเคราะห์จากหน่วยงานอื่นๆ ที่มีการให้บริการ



รูปที่ 2.2 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว และรูพรุน

3. การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity Test) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้น จะทำการทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แก้ว (Tubular Micro Reactor) เพื่อศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ (Methanol Stream Reforming) ในการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.120 กรัมภายใต้สภาวะที่ประกอบด้วยเมทานอลต่อไอน้ำเป็น 5:1 และความเร็วเชิงพื้นที่ (Space Velocity) เป็น 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียมเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที ช่วงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์แก้วในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 220 – 360 องศาเซลเซียส อีกด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ต่อเข้ากับเครื่อง Gas-Chromatography (GC) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและองค์ประกอบของก๊าซที่เกิดขึ้นจากกระบวนการรีฟอร์มมิง การคำนวณค่าคอนเวอร์ชันของเมทานอล ทำได้โดยการทำสมดุลมวลสารคาร์บอนในสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

2.5 ผลการวิจัย และการอภิปรายผล

ในส่วนนี้เป็นเรื่องผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์ บนตัวรองรับกลุ่มโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม เซอร์โคเนียม และอลูมิเนียม โดยทำการศึกษาแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนที่สองเป็นการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ

2.5.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Autosorption 1-C ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) และวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ลักษณะสัณฐานและอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รายละเอียดแสดงดังนี้

1. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับประเภทโลหะผสมซีเรียออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยกำหนดให้ปริมาณซีเรียออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ ที่ร้อยละ 32 และ 8 โดยน้ำหนักตามลำดับ ส่วนที่เหลือของตัวรองรับเป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ประกอบด้วยซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยปริมาณของโลหะออกไซด์ทั้งสองจะเป็นตัวแปรศึกษา และวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่อง Autosorption 1-C ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์โดยน้ำหนักต่างกัน

สารตัวอย่าง	สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
	ZnO	Al ₂ O ₃		
1	0	100	189.4	75.5
2	10	90	192.8	55.7
3	20	80	203.2	42.3
4	30	70	195.1	36.3
5	40	60	54.6	128.7
6	50	50	220.2	34.5
7	60	40	123.1	214.1
8	70	30	95.5	181.3
9	80	20	91.6	281.4
10	90	10	32.1	409.0
11	100	0	20.8	594.0

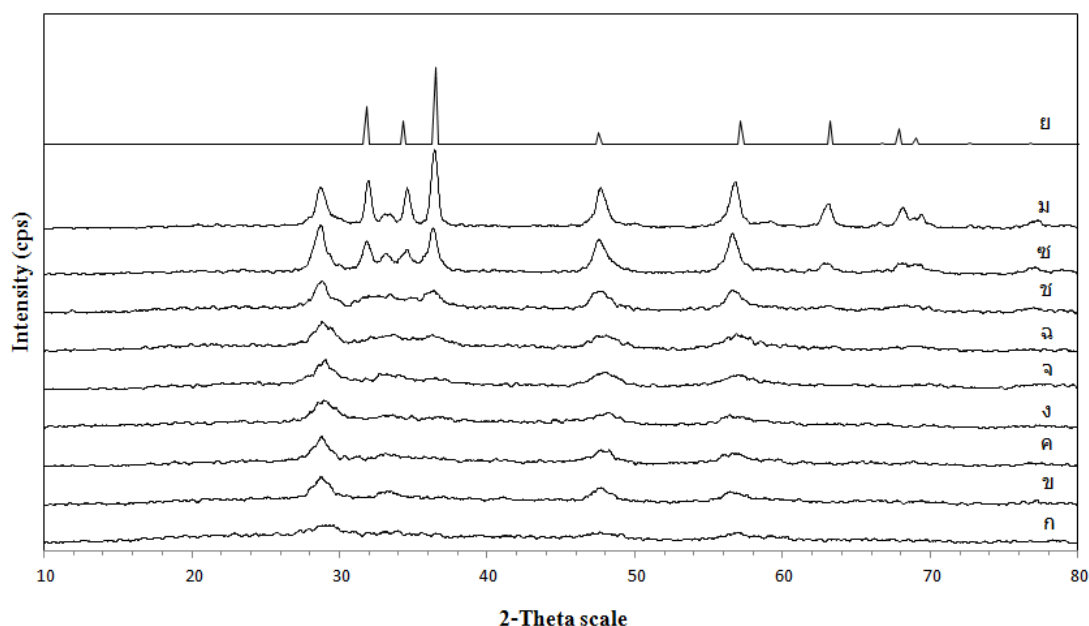
ตารางที่ 2.1 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง โดยศึกษาปริมาณของซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับที่ประกอบด้วยซีเรียออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ในเทอมสัดส่วนโดยน้ำหนัก และสารทั้งหมดถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ต่างกัน จะได้พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์ในสารประกอบออกไซด์ผสมมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ส่งผลกระทบให้พื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมลดลง ดังนี้ ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 0:100 ร้อยละ 10:90 ร้อยละ 20:80 ร้อยละ 30:70 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 189.4 ตารางเมตรต่อกรัม 192.8 ตารางเมตรต่อกรัม 203.2 ตารางเมตรต่อกรัม และ 195.1 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนสารตัวอย่างลำดับที่ 5 ซึ่งมีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์เป็น 40:60 มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือเพียง 54.6 ตารางเมตรต่อกรัม สารตัวอย่างลำดับที่ 6 มีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์เป็น 50:50 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดคือ 220.2 ตารางเมตรต่อกรัม ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 60:40 ร้อยละ 70:30 ร้อยละ 80:20 ร้อยละ 90:10 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 123.1 ตารางเมตรต่อกรัม 95.5 ตารางเมตรต่อกรัม 91.6 ตารางเมตรต่อกรัม และ 32.1 ตารางเมตรต่อกรัม และที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ร้อยละ

100 โดยน้ำหนัก มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดคือ 20.8 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากมีปริมาณซิงค์ออกไซด์มากที่สุดและไม่มีปริมาณของอลูมิเนียมออกไซด์ที่สัดส่วนนี้ จึงทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสัดส่วนอื่น ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Chang C.C. และคณะ (2012) จากผลการวิเคราะห์พบว่า ปริมาณซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 20 และร้อยละ 50 มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าสัดส่วนอื่น เพราะมีปริมาณของอลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น จากการศึกษาของ Yang M. และคณะ (2010) พบว่า ในการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อมีการเพิ่มปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น และอัตราส่วนของ $\text{ZnO}/\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 0.5 โดยโมล เป็นสถานะที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้คาร์บอนมอนอกไซด์มีความเข้มข้นต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพ อีกทั้งงานวิจัยของ Nishida K. และคณะ(2008) และ Huang G. และคณะ(2009) พบว่าการเพิ่มปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ยังทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทนทานต่อการขีดข่วนและต้านทานการกัดกร่อนได้ดี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร

นอกจากนี้ ผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะยังมีความสัมพันธ์กับขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วย จากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่า สารตัวอย่างที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในทางตรงกันข้ามถ้าสารตัวอย่างมีรูพรุนขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย จากการทดลองยังพบว่า เมื่อปริมาณซิงค์ออกไซด์ในสารประกอบโลหะออกไซด์ผสมมีปริมาณเพิ่มขึ้นส่งผลกระทบให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ดังนี้ ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 0:100 ร้อยละ 10:90 ร้อยละ 20:80 ร้อยละ 30:70 ร้อยละ 40:60 ร้อยละ 50:50 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุดคือ 34.5 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมมากที่สุด ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์เป็นร้อยละ 60:40 ร้อยละ 70:30 ร้อยละ 80:20 ร้อยละ 90:10 และร้อยละ 100:0 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 75.5 นาโนเมตร 55.7 นาโนเมตร 42.3 นาโนเมตร 36.3 นาโนเมตร 128.7 นาโนเมตร 214.1 นาโนเมตร 281.4 นาโนเมตร 409.0 นาโนเมตร และ 594.0 นาโนเมตร ตามลำดับ

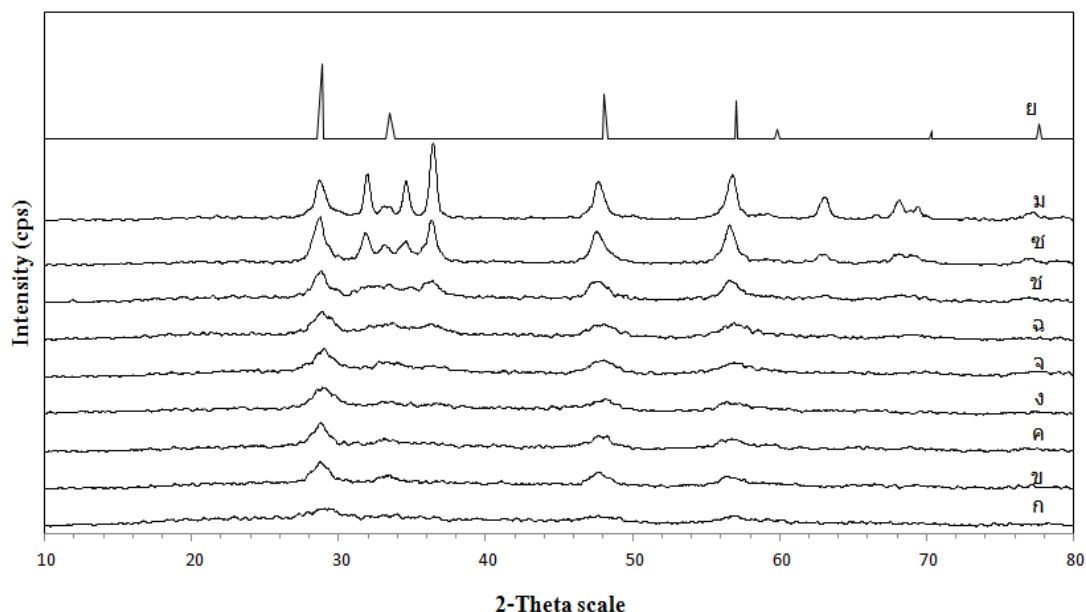
2. ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของปริมาณซิงค์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ และอลูมิเนียมออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมทั้ง 4 ได้ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม วิเคราะห์ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกแสดงดังรูป 2.3-2.4



รูปที่ 2.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของ ซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ทั้ง 9 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) (ก) 20:80 (ข) 30:70 (ค) 40:60 (ง) 50:50 (จ) 60:40 (ฉ) 70:30 (ช) 80:20 (ซ) 90:10 (ม) ZnO 100% และ (ย) ZnO มาตรฐาน

รูป 2.3 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ทั้ง 9 สัดส่วน โดยแกน X แสดงมุม 2-Theta และแกน Y แสดงค่าความเข้มของสัญญาณจาก XRD (Intensity) ที่ตำแหน่งยอดพีคที่มุม 2-Theta เท่ากับ 31.8, 34.3, 36.5, 47.6, 57.2, 63.2, 66.8, 67.9, 68.9, 72.7 และ 76.8 ซึ่งเป็นพีคมาตรฐานของสารประกอบซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Hexagonal ดังรูปที่ 4.1 ย. ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 9 อัตราส่วน มีการเติมซิงค์ออกไซด์ในสัดส่วนที่ต่างกัน พบว่าตำแหน่งยอดพีคที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพีคมาตรฐานของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Hexagonal และพีคจะเห็นได้ชัดขึ้นเมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ทั้ง 9 สัดส่วน เทียบกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) (ก) 20:80 (ข) 30:70 (ค) 40:60 (ง) 50:50 (จ) 60:40 (ฉ) 70:30 (ช) 80:20 (ซ) 90:10 (ม) ZnO 100% และ(ย) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มาตรฐาน

รูปที่ 2.4 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 มีปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ทั้ง 9 สัดส่วน ที่ตำแหน่งยอดพิกที่มุม 2-Theta เท่ากับ 28.9, 33.5, 48.1, 57.0, 59.9, 70.4, 77.7, 80.1, 89.7, 96.9, 109.1, 116.8 และ 119.5 เป็นพิกมาตรฐานของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้าง Cubic ดังรูป 2.4 ย. ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 9 อัตราส่วน มีการเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ในปริมาณที่เท่ากันคือ ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักโดยมีปริมาณซีเรียมออกไซด์คงที่ ที่ร้อยละ 32 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณเซอร์โคเนียมคงที่ ที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก พบว่าตำแหน่งของยอดพิกที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งของพิกมาตรฐานของซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Cubic ดังรูป 2.4 ก-ม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จะได้ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Xu และคณะ (2012) ซีเรียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Cubic ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Chen และคณะ (2008) จากการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นว่า ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วนส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์

พิจารณารูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์และลดปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์ออกไซด์ความกว้างของพิกจะแคบลง จึงสรุปได้ว่า ปริมาณของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากสมการของ Sherrer คือ
$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$
 ซึ่งใช้ในการคำนวณขนาดของผลึก มีตัวแปรที่มีผลต่อขนาดผลึกคือ ค่า

ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณ (β) เมื่อขนาดความกว้างของพีคแคบลงจะส่งผลให้ค่าความกว้างที่ได้ครึ่งหนึ่งของความสูงจุดสัญญาณมีค่าน้อยลงไปด้วย และค่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจากกราฟ พบว่าค่าความกว้างของพีคแคบลงตามปริมาณของซิงค์ออกไซด์และปริมาณอลูมิเนียมที่เปลี่ยนไป เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นและปริมาณอัตราส่วนของอลูมิเนียมลดลง ส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงในตาราง 2.2

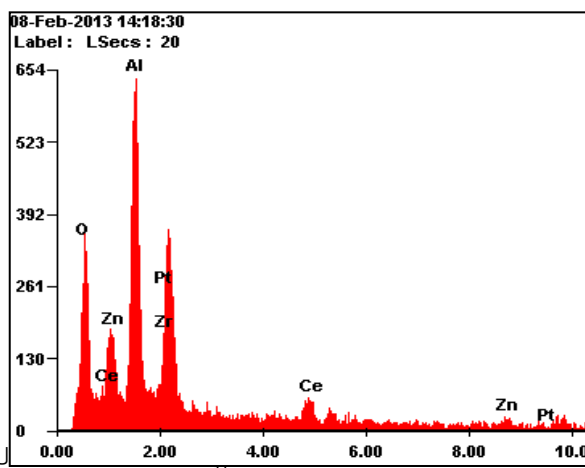
ตารางที่ 2.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีอัตราส่วนร้อยละของซิงค์ออกไซด์ และอลูมิเนียมออกไซด์โดยน้ำหนักต่างกัน

สารประกอบ (ร้อยละโดยปริมาตร)		ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
ZnO	Al ₂ O ₃	ZnO	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂
0	100	-	-
10	90	-	4.3
20	80	8.8	4.5
30	70	7.1	7.0
40	60	6.8	-
50	50	5.5	5.2
60	40	4.7	6.3
70	30	5.8	5.5
80	20	8.0	8.5
90	10	13.7	9.5
100	0	15.8	12.5

ตารางที่ 2.2 พบว่า ขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียม (Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂) ที่มีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ ร้อยละ 10:90 คือ 4.3 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์และลดปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์เป็นอัตราส่วนร้อยละ 20:80 ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็น 8.8 นาโนเมตร และโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียม เป็น 4.5 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละ 30:70 ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์เป็น 7.1 นาโนเมตร และโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียม เพิ่มขึ้นเป็น 7.0 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละ 40:60 ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์เป็น 6.8 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนร้อยละน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์โดยร้อยละ 50:50 และร้อยละ 60:40 มีขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ลดลงตามลำดับ ดังนี้ 5.5 นาโนเมตรและ 4.7 นาโนเมตร ขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียม เพิ่มขึ้นตามลำดับคือ 5.2 นาโนเมตรและ 6.3 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์เป็น 70:30 ร้อยละ 80:20 และร้อยละ 90:10 ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณซิงค์ออกไซด์ตามลำดับ ดังนี้ 5.8 นาโนเมตร 8.0 นาโนเมตรและ 13.7 นาโนเมตร ขนาดผลึกโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียม เพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังนี้ 5.5 นาโนเมตร 8.5 นาโนเมตรและ 9.5 นาโนเมตร เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 100 ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์และขนาดผลึกโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียมใหญ่ที่สุดคือ 15.8 นาโนเมตรและ 12.5 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่าปริมาณของโลหะออกไซด์ผสมซิงค์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ ส่งผลต่อขนาดผลึก และ

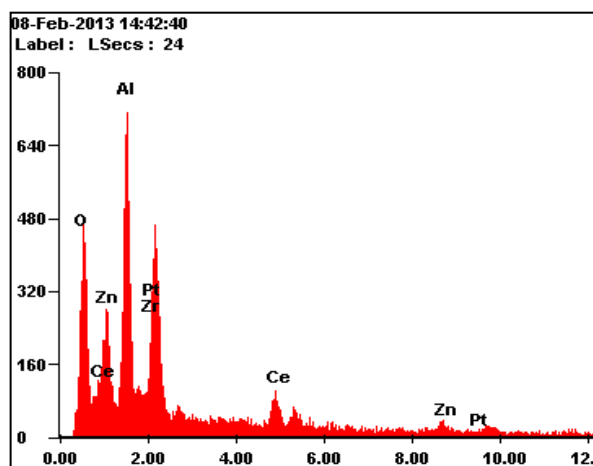
พบว่าขนาดผลึกมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 เมื่อผลึกมีขนาดเล็กจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวสูงสุด เช่น ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 50:50 มีขนาดผลึกเล็กที่สุดคือ 34.5 นาโนเมตร แต่มีพื้นที่จำเพาะสูงสุด 220.2 ตารางเมตรต่อกรัม

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยกวนสารละลายให้ตกตะกอนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้สารตกตะกอนทั้งหมด และนำมาวิเคราะห์ปริมาณสารด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray spectrometer (EDX) ดังรูปที่ 2.5



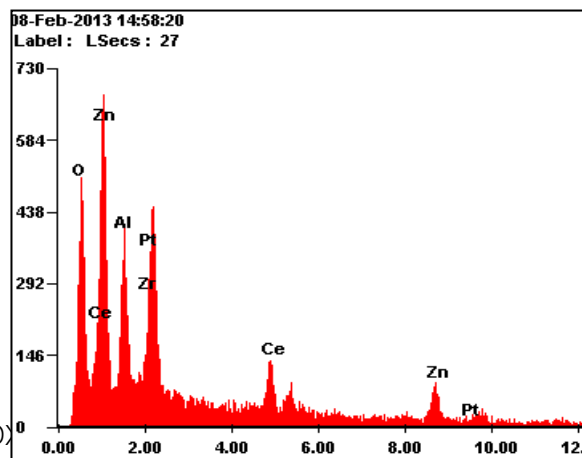
รูปที่ 2.5 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 20:80 โดยน้ำหนัก

จากรูป 2.5 แสดงผลการวิเคราะห์ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 20:80 โดยน้ำหนัก ปริมาณจากการวิเคราะห์มีค่าความคลาดเคลื่อนจากปริมาณที่ใช้จริง ดังนี้ ซิงค์ (Zn) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.23 ซีเรียม (Ce) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.50 เซอร์โคเนียม (Zr) คลาดเคลื่อนร้อยละ 2.2 อลูมิเนียม (Al) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.17 และออกซิเจน (O) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.23



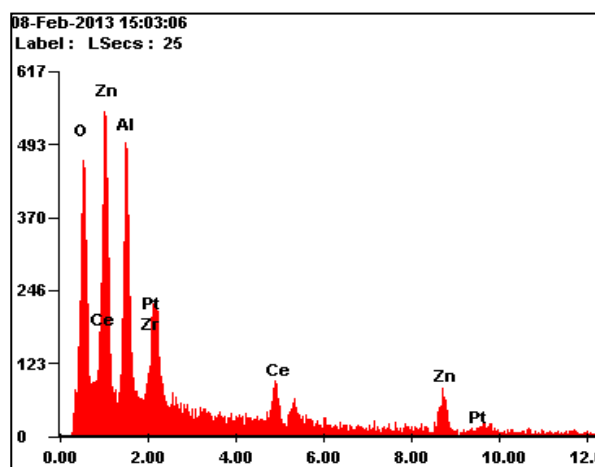
รูปที่ 2.6 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของ ซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 50:50 โดยน้ำหนัก

รูป 2.6 แสดงผลการวิเคราะห์ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ ปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 50:50 โดยน้ำหนัก ปริมาณจากการวิเคราะห์มีค่าความคลาดเคลื่อนจากปริมาณที่ใช้จริง ดังนี้ ซิงค์ (Zn) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.53 ซีเรียม (Ce) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.41 เซอร์โคเนียม (Zr) คลาดเคลื่อนร้อยละ 2.10 อลูมิเนียม (Al) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.08 และออกซิเจน (O) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.18



รูปที่ 2.7 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ ปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของ ซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 70:30 โดยน้ำหนัก

จากรูป 2.7 แสดงผลการวิเคราะห์ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ ปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 70:30 โดยน้ำหนัก ปริมาณจากการวิเคราะห์มีค่าความคลาดเคลื่อนจากปริมาณที่ใช้จริง ดังนี้ ซิงค์ (Zn) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.21 ซีเรียม (Ce) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.46 เซอร์โคเนียม (Zr) คลาดเคลื่อนร้อยละ 1.12 อลูมิเนียม (Al) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.04 และออกซิเจน (O) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.17



รูปที่ 2.8 รูปแบบ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของ ซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 90:10 โดยน้ำหนัก

จากรูป 2.8 แสดงผลการวิเคราะห์ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 40 โดยเป็นซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 32 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ร้อยละ 8 และมีปริมาณของซิงค์ออกไซด์ต่ออลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ร้อยละ 90:10 โดยน้ำหนัก ปริมาณจากการวิเคราะห์มีค่าความคลาดเคลื่อนจากปริมาณที่ใช้จริง ดังนี้ ซิงค์ (Zn) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.44 ซีเรียม (Ce) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.46 เซอร์โคเนียม (Zr) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.53 อลูมิเนียม (Al) คลาดเคลื่อนร้อยละ 3.42 และออกซิเจน (O) คลาดเคลื่อนร้อยละ 0.10

จากการวิเคราะห์ปริมาณสารของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray spectrometer (EDX) โดยเลือกตำแหน่งที่ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างละ 5 ตำแหน่ง และคำนวณค่าเฉลี่ยของร้อยละความคลาดเคลื่อน ซึ่งผลของการวิเคราะห์ปริมาณสารของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จริงมีปริมาณใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์ EDX ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการตกตะกอนจึงเพียงพอที่จะทำให้สารตกตะกอนได้ทั้งหมด

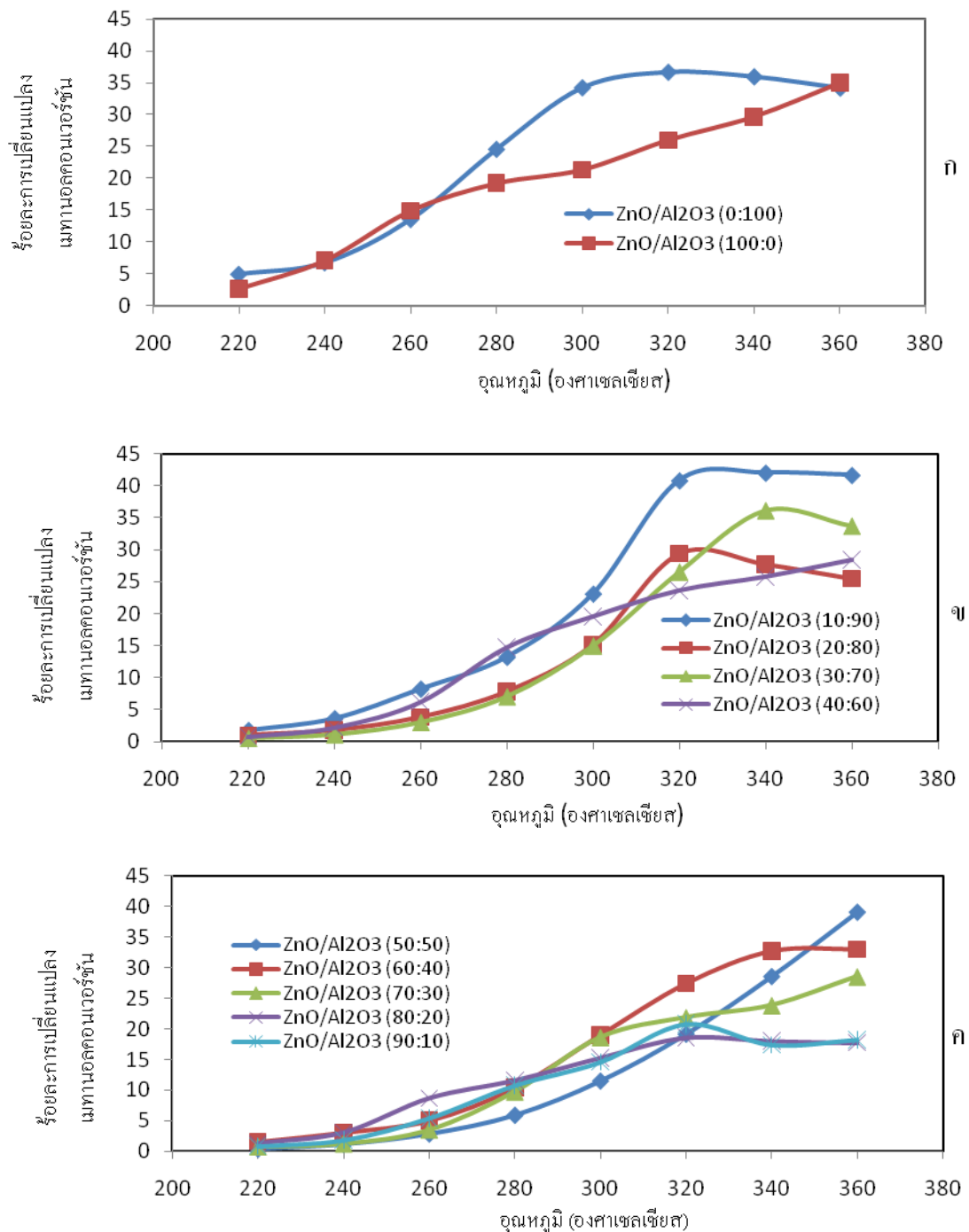
2.5.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ของเมทานอลด้วยไอน้ำ

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ของเมทานอลด้วยไอน้ำของสารประกอบโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ โดยการทดสอบที่สภาวะอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำในสายป้อนเป็น 5:1 และที่สภาวะก๊าซผสมฮีเลียมร้อยละ 98 โดยปริมาตร ความเร็วสเปกที่ใช้คือ 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมต่อชั่วโมง ปัจจัยที่ศึกษา คือ ปริมาณของซิงค์ออกไซด์ร่วมกับแพลทตินัมในตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่มโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมและเซอร์โคเนียมบนตัวรองรับอลูมิเนียมออกไซด์

ในการทดลองนี้สามารถแบ่งหัวข้อผลการวิเคราะห์ได้เป็น 2 หัวข้อใหญ่ๆ ได้แก่ ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชัน จากการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ของเมทานอลด้วยไอน้ำ และผลของการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity CO_2)

1. ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันจากการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ของเมทานอลด้วยไอน้ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ถูกนำมาทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ของเมทานอลด้วยไอน้ำ และวิเคราะห์ผลรูปร่างการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชันในการเร่งปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

รูปที่ 2.9 เป็นผลการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับประเภทโลหะผสมซีเรียออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยรูป 2.9 ก-ค แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชันเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ซึ่งคำนวณค่ามาจากการใช้เมทานอลในปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชันเพิ่มสูงขึ้น จากรูป 2.9 ก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิงค์ออกไซด์ ร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด เป็นร้อยละ 34.9 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอล

คอนเวอร์ชันสูงสุด เป็นร้อยละ 36.6 ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 2.9 ข ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ เป็นร้อยละ 10:90 ร้อย 20:80 ร้อยละ 30:70 และร้อยละ 40:60 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด เป็นร้อยละ 42.0 ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ร้อยละ 29.4 ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ร้อยละ 36.1 ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส และร้อยละ 28.4 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากรูปที่ 2.9 ค ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ เป็นร้อยละ 50:50 ร้อย 60:40 ร้อยละ 70:30 ร้อยละ 80:20 และร้อยละ 90:10 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด เป็นร้อยละ 38.9 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ร้อยละ 32.6 ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ร้อยละ 28.6 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ร้อยละ 18.5 ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส และร้อยละ 20.7 ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลคอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา พบว่ามีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 50 สาเหตุที่ค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อย เป็นเพราะอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมีค่าสูงถึง 5: 1 เป็นการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำในปริมาณจำกัด (Limiting Reagent) จึงทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ จากทฤษฎีสามารถคำนวณค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดที่อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำเป็น 5: 1 พบว่าได้ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด ประมาณร้อยละ 53.6 และจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ เป็น 10: 90 มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด และเกิดค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด คือ ร้อยละ 42.0 ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดจากทฤษฎีแล้ว ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยามีค่าที่สูง นอกจากนี้ยังทำการศึกษางานวิจัยของ (Cheng และคณะ, 2012) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ร้อยละ 1 บนตัวรองรับอลูมิเนียมออกไซด์ ($1\%Pt/Al_2O_3$) เกิดค่าเมทานอลคอนเวอร์ชัน ร้อยละ 3.3 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ร้อยละ 1 บนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมซีเรียออกไซด์เซอร์โคเนียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์โดย ($1\%Pt/CeO_2/ZrO_2/Al_2O_3$) รูป 2.9 (ก) ที่มีค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันเกิดขึ้น ร้อยละ 6 ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และร้อยละ 13 ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ผสมอยู่ช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น เนื่องจากปริมาณของซีเรียออกไซด์ช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้และรับออกซิเจนได้ดีขึ้นจึงสามารถส่งออกซิเจนไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในเมทานอล เพื่อผลิตไฮโดรเจน (พรณนิภา ดอกไม้งาม และคณะ, 2005)

2. ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity CO_2) ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ

ในการทดลองนี้ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับประเภทโลหะผสมซีเรียออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยกำหนดให้ปริมาณซีเรียออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์คงที่ ที่ร้อยละ 32 และ 8 โดยน้ำหนักตามลำดับ ส่วนที่เหลือของตัวรองรับเป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ประกอบด้วยซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ที่ส่งผลต่อร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ ($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$) โดยสามารถคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดังสมการต่อไปนี้

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

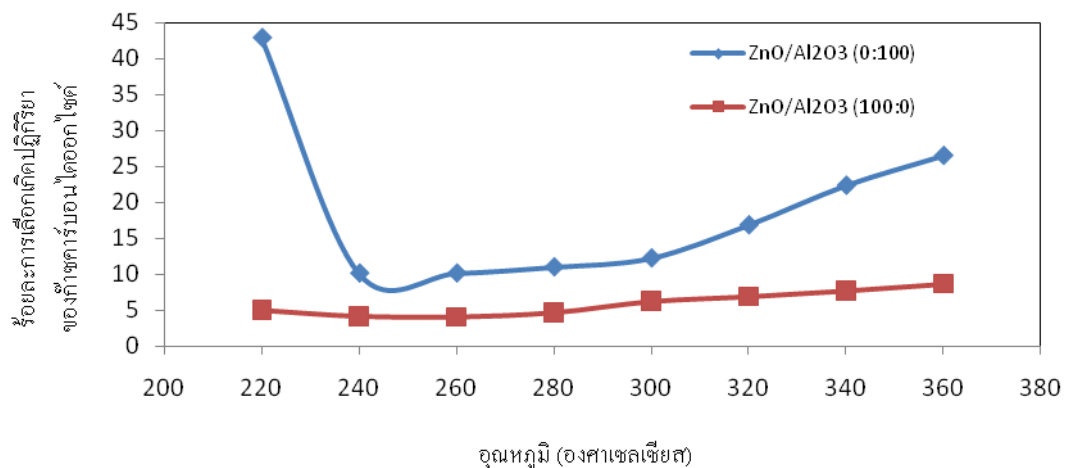
โดยที่

$s_{\text{CO}_2} (\%)$ คือ ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

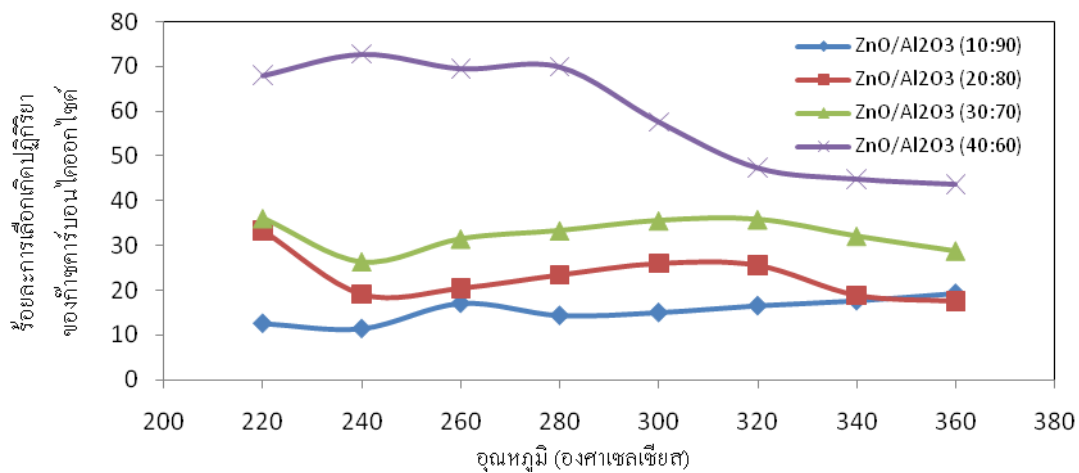
$[\text{CO}_2]$ คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

$[\text{CO}]$ คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

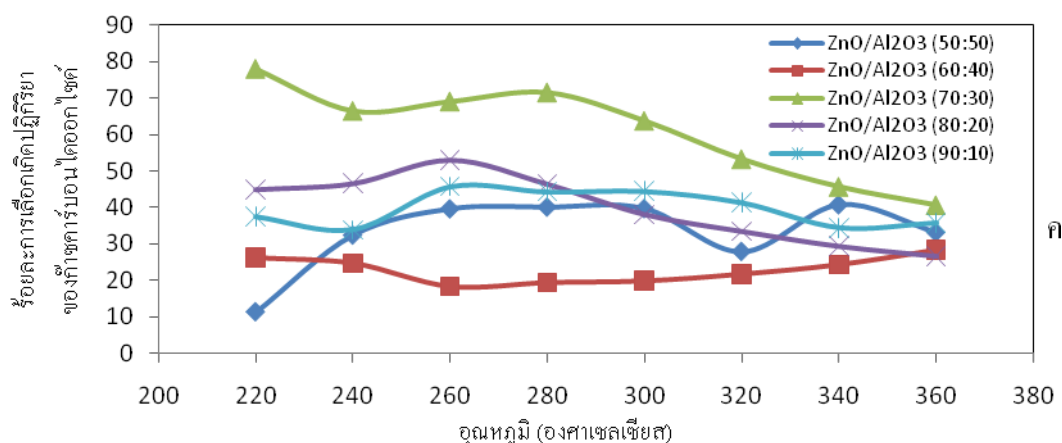
ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.10



ก



ข

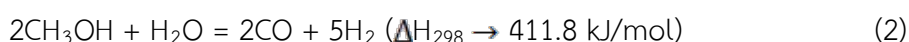
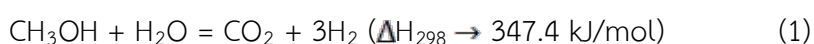


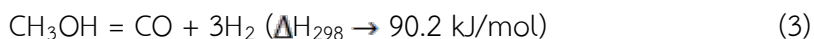
รูปที่ 2.10 ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในการเร่งปฏิกิริยาซีฟอสเฟอไรต์ที่มีเมทานอลด้วยไอน้ำ

รูปที่ 2.10 เป็นผลการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับประเภทโลหะผสมซีเรียออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ โดยรูป 2.10 ก-ค แสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ จากรูป 2.10 ก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิงค์ออกไซด์ ร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเป็นร้อยละ 8.7 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอลูมิเนียมออกไซด์ร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก ค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเป็นร้อยละ 42.8 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส โดยมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส จากนั้นที่อุณหภูมิ 260 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจนถึง 360 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 2.10 ข ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ เป็นร้อยละ 10:90 ร้อยละ 20:80 ร้อยละ 30:70 และร้อยละ 40:60 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเป็นร้อยละ 19.2 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ร้อยละ 35.3 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ร้อยละ 36.0 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และร้อยละ 72.7 ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากรูปที่ 2.10 ค ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ เป็นร้อยละ 50:50 ร้อยละ 60:40 ร้อยละ 70:30 ร้อยละ 80:20 และร้อยละ 90:10 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเป็นร้อยละ 40.6 ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ร้อยละ 28.3 ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ร้อยละ 78.0 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ร้อยละ 53.1 ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และร้อยละ 45.8 ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น สาเหตุเป็นเพราะในปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยน้ำมีปฏิกิริยาที่สามารถเกิดได้ ดังนี้





พิจารณาจากสมการทั้งสาม พบว่า ปฏิกิริยาที่ (3) มีค่าพลังงานเอนทาลปีต่ำสุด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นง่ายที่สุด และปฏิกิริยาที่ (2) เป็นปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานเอนทาลปีสูงสุด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ช้าที่สุด ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงจะมีการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาที่ (1) และ (3) ดังนั้น การที่ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลง อาจมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาที่ (3) เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาที่ (1)

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับงานวิจัยของ (Cheng และคณะ, 2012) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ร้อยละ 1 บนตัวรองรับออกไซด์เงินออกไซด์ (1%Pt/ZnO/Al₂O₃) พบว่ามีค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์เพียง ร้อยละ 12.5 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 1 บนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณคงที่ ที่ร้อยละ 32 และ 8 ออกไซด์เงินออกไซด์โดย (ZnO:Al₂O₃) มีค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้น ร้อยละ 33.8 ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และร้อยละ 45.8 ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าการเติมซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการไม่มีซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์

ถึงแม้ว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง ซึ่งหมายถึงการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก็ตาม เราสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้จากปฏิกิริยาการซิฟของน้ำ ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ซึ่งปฏิกิริยานี้ทำให้ได้ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงหลักในปริมาณมากขึ้น (Jacobs G. และคณะ, 2005)

2.6 สรุปและข้อแนะนำ

2.6.1 สรุปผลการดำเนินงาน

การนำซิงค์ออกไซด์มาใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับประเภทโลหะผสมซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และออกไซด์เงินออกไซด์ เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ พบว่าช่วยให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดี ทั้งนี้ผลการเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ นำไปสู่คุณสมบัติทางกายภาพได้แก่ ขนาดผลึกของโลหะ ค่าขนาดรูพรุน และพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยจากการศึกษาปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่อออกไซด์เงินออกไซด์ พบว่าที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และออกไซด์เงินออกไซด์เป็น 50:50 ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นโดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดคือ 220.2 ตารางเมตรต่อกรัม และยังพบว่าปริมาณซิงค์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับประเภทโลหะผสมซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และออกไซด์เงินออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซด์มากขึ้น จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเตรียมสารประกอบโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซิงค์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะทำให้ได้สารประกอบโลหะออกไซด์ผสมมีรูปแบบโครงสร้างผลึกดังนี้ ซิงค์ออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal โลหะออกไซด์ผสมซีเรียมเซอร์โคเนียมมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบ Cubic

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับประเภทโลหะผสมซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์และออกไซด์เงินออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และออกไซด์เงินออกไซด์ เป็นร้อยละ 10:90 มีค่า

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอื่น โดยที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชันเท่ากับ 42.0 และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น อีกทั้งการเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ ในร้อยละ 10:90 ร้อยละ 20:80 ร้อยละ 30:70 และ ร้อยละ 40:60

ถึงแม้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลคอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา พบว่ามีค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 50 สาเหตุที่ค่าร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันมีค่าน้อย เป็นเพราะอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมีค่าสูงถึง 5: 1 เป็นการเกิดปฏิกิริยาในสถานะที่มีน้ำในปริมาณจำกัด (Limiting Reagent) จึงทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ จากทฤษฎีสามารถคำนวณค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดที่อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำเป็น 5: 1 พบว่าได้ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด ประมาณร้อยละ 53.6 และจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ เป็น 10: 90 มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด และเกิดค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุด คือ ร้อยละ 42.0 ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันสูงสุดจากทฤษฎีแล้ว ค่าเมทานอลคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยามีค่าที่สูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจที่จะนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาดังกล่าว และควรได้รับการศึกษาต่อไป

2.6.2 ข้อเสนอแนะ

ผลจากการทดลองพบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ผสมซีเรียม เซอร์โคเนียม อลูมิเนียม ที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์และอลูมิเนียมออกไซด์ ในร้อยละ 10:90 สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ อย่างไรก็ตามผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้ ด้วยการศึกษาสถานะในการดำเนินปฏิกิริยา ดังนี้

1. ศึกษาผลกระทบของปริมาณซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์
2. ศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำ โดยเพิ่มปริมาณน้ำให้มากกว่าปริมาณเมทานอล ทั้งนี้ต้องมีการใช้ปั๊มในการป้อนน้ำและเมทานอลเข้าระบบ รวมถึงต้องมีการ preheat สารตั้งต้นเพื่อลดการควบแน่น
3. ศึกษาผลของความเร็วสเปซ เพื่อให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนตามที่ต้องการ
4. ศึกษาความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าในงานวิจัยนี้จะมีการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่แสดงการเสื่อมสภาพภายใน 36 ชั่วโมง แต่ในสถานะอื่นๆเช่น ที่ปริมาณน้ำเพิ่มมากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเปลี่ยนไปได้ ดังนั้นจึงควรได้รับการศึกษาต่อไป
5. เมื่อได้สถานะทุกอย่างดีแล้ว ควรออกแบบระบบผลิตก๊าซไฮโดรเจน และทดลองใช้ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ในการผลิตกระแสไฟฟ้าต่อไป

2.7 บรรณานุกรม

- จตุพรวิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต, 2547
- นภาพร เทียงซัด, ภารดี ชลไชยะ และเสเรณี ดวงจันทร์. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์โลหะผสมกับปฏิกิริยาการเลือกเผาไหม้คาร์บอนมอนอกไซด์. คณะวิศวกรรมศาสตร์(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา, 2550
- ภรณ์ทิพย์ อุ่นบำรุง และวารุณี จันทร์เกิด. การศึกษาผลการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยโลหะผสมคอปเปอร์ ซีเรียม และโคบอลต์. คณะวิศวกรรมศาสตร์(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา, 2553
- Albert W., and Chuin-tih Y., “Ignition of methanol partial oxidation over supported platinum catalyst” *Catalysis Today* 129, pp.293–296, 2007
- Avgouropoulos G., Papavasiliou J., and Ioannides T., “Hydrogen production from methanol over combustion-synthesized noble metal/ceria catalysts”, *Chemical Engineering Journal* 154, pp.274-280, 2009
- Barbaro P. and Bianchini C. *Catalysis for Sustainable Energy Production*. Noida : WILEY-VCH, 2009
- Brown J.C., and Gulari E., “Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al₂O₃ and ceria promoted Pt/Al₂O₃ catalysts”, *Catalysis Communications* 5, pp. 431-436, 2004
- Cheng C.C., Jhih W.W., Ching T.C., Bing J.L., Yin Z.C. “Effect of ZrO₂ on steam reforming of methanol over CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts” *Chemical Engineering Journal* 192, pp.350–356, 2012
- Chorkendorff I. and Niemantsverdriet J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2 nd ed. Freiburg: WILEY-VCH, 2007
- Ciambelli P., Palma V., and Ruggiero A., “Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 1. The effect of the support on the activity and stability of Pt catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 96, pp.18–27, 2010
- Fabiano A.S., Juan A.C.R., Katia R.S., José M.C.B., Lisiane V.M., Fabio B.N., and Carla E.H., “Partial oxidation of methane on Pt catalysts: Effect of the presence of ceria–zirconia mixed oxide and of metal content”, *Applied Catalysis A: General* 364, pp.122–129, 2009
- Jacobs G., Patterson P.M., Graham U.M., Crawford A.C, Dozier A., Davis B.H., “Catalytic links among the water–gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thorium”, *Journal of Catalysis* 235, pp.79-91, 2005
- Gang H., Bing-J., Cheng-J., and Yin-Zu Chen, “Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 358, pp.7–12, 2009
- Gary J., Robert A. K., and Burtron H. D., “Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen”, *Journal of Catalysis* 245, pp.326–337, 2007
- Hagen J. *Industrial Catalysis*. 2 nd ed. Fußgönheim : WILEY-VCH, 2006

- Huang G., Liaw B.J., Jhag C.J., and Chen Y.Z., "Stream reforming of methanol over CuO/ZnO/ CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", Applied Catalysis A: General 358, pp.7-12, 2009
- Iwasa N., Yoshikawa M., Nomura W., and Arai M., "Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO-supported transition metal catalysts under stream reforming conditions", Applied Catalysis A: General 292, pp.215-222, 2005
- Jacobs G., Keogh R.A., And Davis B.H., "Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen", Journal of Catalysis 245, pp.326–337, 2007
- Kazufumi N., Ikuo A., Dalin L., Tetsuya S., Yasunori O., Tsuneji S., and Katsuomi T., "Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction Catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite", Applied Catalysis A: General 337, pp.48–57, 2008
- Mozer T.S. and Passos F.B. "Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al₂O₃ and Pt/Nb₂O₅ catalysts", International Journal Hydrogen Energy. 36, pp.13396-13378, 2011
- Mrad M., Gennequin C., Aboukais A., and Aad E.A., "Cu/Zn-based catalysts for H₂ production via stream reforming of methanol", Catalysts Today 176, pp.88-92, 2011
- Nishida K., Atake I., Li D., Shishido T., Oumi Y., Sano T., And Takehira K., "Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction Catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite", Applied Catalysis A: General 337, pp.48–57, 2008
- Liu N., Yuan Z., Wang S., Zhang C., Wang S., and Li D., "Characterization and performance of a ZnO–ZnCr₂O₄/ CeO₂–ZrO₂ monolithic catalyst for methanol auto-thermal reforming process", International Journal Hydrogen Energy 33, pp.1643-1651, 2008
- Sandra S., Hugo S., **Lúcia** B., and **José** M. S., "Catalysts for methanol steam reforming: A review", Applied Catalysis B: Environmental 99, pp.43–57, 2010
- Sang H.A., Oh Joong K., Insoo C., and Jae Jeong K., "Synergetic effect of combined use of Cu–ZnO–Al₂O₃ and Pt–Al₂O₃ for the steam reforming of methanol", Catalysis Communications 10, pp.2018–2022, 2009
- Samuel D.J., and Helena E., "Steam reforming of methanol over CeO₂ and ZrO₂ promoted Cu–ZnO catalysts supported on nanoparticle Al₂O₃", Applied Catalysis B: Environmental 90, pp.195-204, 2009
- Seiichiro I., Takao H., Yoshio S., Hirofumi A., Hiroyoshi K., Yasuyuki M., and Noritoshi T., "Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria", Catalysis Today 50, pp.369-380, 1999

- Silva P.P., Silva F.A., Souza H.P., Lobo A.G., “Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts – effect of preparation methods”, *Catalysis Today* 101, pp.31–37, 2005
- Lisiane V. Mattos, Fabio B. Noronha, Carla E. Supamas D. and Joydeep D., “Zinc oxide nanorods based catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol”, *international journal of hydrogen energy* 37, pp.5518-5526, 2012
- Twigg M.V. *Catalyst Handbook*. 2 nd ed. London: Butler & Tanner, 1996.
- Yang M., Li S., and Chen G., “High-temperature steam reforming of methanol over ZnO-Al₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 101, pp.409-416, 2011