

ภาคผนวก

บทความเผยแพร่ในงานประชุม

The 38<sup>th</sup> National Graduate Research Conference

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



# The **38<sup>th</sup>** National Graduate Research Conference

PROCEEDINGS

(Science and Technology)

Volume

**2.2**

“Graduate Research Towards Globalization”



# The <sup>th</sup>**38** 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 38<sup>th</sup> 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 38<sup>th</sup> National Graduate Research Conference (Science and Technology) Volume 2.2**

**The Graduate School, Naresuan University**



Copyright © The Graduate School, Naresuan University

1<sup>st</sup> 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, 1<sup>st</sup> 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** Ratanasuwan printing 3, 30-31 Paya Lithai Rd., Muang, Phitsanulok 65000  
Phone: 0-5525-8101

# การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะผสมออกไซด์ เพื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง เมทานอลด้วยไอน้ำ

พรไพบุณย์ พุทธคุณ, อรรถพล ชัยวิริยางกูร, เอื้องพร รุจิหาญ และเอกรัตน์ วงษ์แก้ว\*

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

Pornpaiboon Phutthakoon, Attapol Chaywiriyaikul, 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/49CeO<sub>2</sub> ได้พื้นที่ผิวจำเพาะ 393.1 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นขนาดที่มากที่สุด การเพิ่มปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ลดปริมาณของซีเรียมออกไซด์ยังทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 30CuO/21NiO/49CeO<sub>2</sub> มีความว่องไวในเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำสูงที่สุด คือ ร้อยละ 53.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นร้อยละ 34.7 ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า ปริมาณสารนิกเกิลออกไซด์และสารรองรับซีเรียมออกไซด์ในโลหะผสมออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

**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 m<sup>2</sup>/g. An increase in an amount of nickel in the oxides affected to an increasing in average crystallite sizes of each oxide. For catalytic tests, it was found that the mixed oxide having the highest specific surface area showed the best catalytic activity for methanol steam reforming reaction. Methanol conversion reached 53.9 % at 300 °C with high CO<sub>2</sub> selectivity of 34.7 %. It can be concluded that different amounts of nickel oxide and cerium oxide in the catalyst have strong effects to both physical and catalytic properties of the mixed oxide catalysts.

**Keywords:** Mixed oxide, Co-precipitation method, Steam reforming reaction of methanol, Selectivity of CO<sub>2</sub>, CuO, NiO, CeO<sub>2</sub>



## บทนำ

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



เมทานอลจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความโดดเด่น เพราะมีอัตราส่วนของไฮโดรคาร์บอนสูง ราคาถูก ไม่มีพันธะคาร์บอนที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดเขม่า และยังลดการเกิดถ่านโค้ก (Coking) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงเหมาะแก่การนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ซีเรียออกไซด์ หรือ ซีเรีย ( $\text{CeO}_2$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสนใจเนื่องจากวัสดุชนิดนี้มี Mobile Oxygen Vacancies สูงจึงทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการให้และรับออกซิเจนได้ดี ช่วยในการลดปริมาณโค้กซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Rostrup-Nielsen, 1993) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) ร้อยละ 1-40 โดยน้ำหนัก พบว่าความสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีและสม่ำเสมอเมื่อใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีความต้านทานต่อการกัดกร่อน และเมื่อใช้ร่วมกันกับซีเรียออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี (Barnali, 2012) ในส่วนของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ได้ถูกศึกษาว่าเป็นวิธีที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดี มีความว่องไวและเสถียรสูง (Tang, 2004) จากเหตุผลข้างต้นนำไปสู่การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะผสมออกไซด์ระหว่าง  $\text{CuO}$  และ  $\text{NiO}$  สำหรับปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ 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) ซีเรียไนเตรต (Cerium (III) Nitrate 6-hydrate) โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากละลายคอปเปอร์ไนเตรต, นิกเกิลไนเตรต และซีเรียไนเตรต ในสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักตามที่กำหนดในน้ำดีไอออนไนซ์ (Deionized Water) ให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นปรับสารละลายให้มีฤทธิ์เป็นเบสด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร จนเกิดเป็นตะกอนสาร และกวนทิ้งไว้ 1 วันที่



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 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)

## ส่วนที่ 3 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเมทานอลด้วยไอน้ำ

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

## ผลการศึกษาและอภิปรายผลการทดลอง

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษาสำหรับงานวิจัยนี้ แบ่งการนำเสนอออกเป็น 2 ส่วนหลัก คือ การศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเมทานอลด้วยไอน้ำ ดังต่อไปนี้

### ส่วนที่ 1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

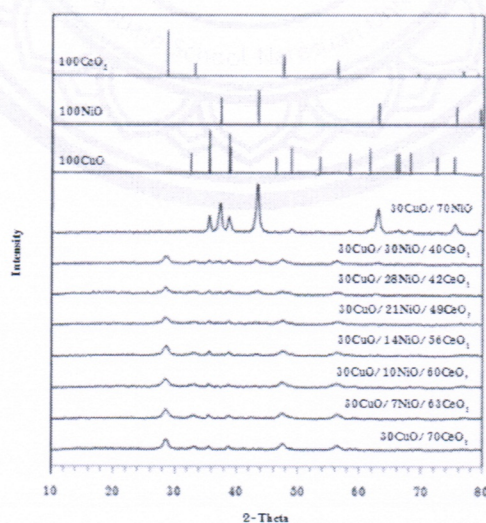
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษานำไปวิเคราะห์สมบัติแรกคือ พื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 1 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของนิกเกิลออกไซด์และซีเรียออกไซด์ที่ต่างกัน จะได้พื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน เมื่อปริมาณของตัวรองรับซีเรียออกไซด์ในสารประกอบออกไซด์ผสมมีปริมาณลดลง 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 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุด สาเหตุของการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยอาจจะเป็นเพราะไม่มีซีเรียออกไซด์ผสมอยู่จึงทำให้ผนังของตัวเร่งปฏิกิริยาลดความแข็งแรงลงเกิดการพังทลายของผนังขณะเผา หรือกล่าวได้ว่าซีเรียออกไซด์ช่วยทำให้ผนังโครงสร้างของโลหะผสมออกไซด์มีความเสถียรในระหว่างการเผานั้นเอง (Varma, 1991) นอกจากนี้ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาณนิกเกิลออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 21 แสดงการทนทานต่ออุณหภูมิได้มากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามาก การทดลองนี้ยังให้ค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วย ซึ่งจะเห็นได้ว่า ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะ สารตัวอย่างที่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ในทางตรงข้ามถ้าสารตัวอย่างมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะจะน้อย และจากการทดลองยังพบว่า เมื่อปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ในโลหะออกไซด์ผสมมีปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของออกไซด์โลหะผสมลดลง ยกเว้นในกรณีสารตัวอย่างที่  $30\text{CuO}/21\text{NiO}/49\text{CeO}_2$  มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุดและมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสมมากที่สุด สาเหตุอาจเกิดจากขนาดอนุภาคของโลหะผสมออกไซด์แต่ละชนิดของสารตัวอย่าง โดยต้องพิจารณาควบคู่กับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน และจากการศึกษาของ Vizcaino, et al. (2012) การผลิตไฮโดรเจนโดยการรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนสารตั้งต้นโลหะออกไซด์ผสม ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่แตกต่างกัน

| สารประกอบ<br>(ร้อยละโดยน้ำหนัก)<br>$\text{CuO}:\text{NiO}:\text{CeO}_2$ | ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ<br>(ตารางเมตร /<br>กรัม) | ขนาดรูพรุนเฉลี่ย<br>(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 ( $\text{CuO}$ ) มีรูปแบบโครงสร้างแบบ Monoclinic ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Porta, et al. (1988) นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) มีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Srinivas, et al. (2003) และซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) มีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ Cubic ตรงกับงานวิจัยของ Wenjuan, et al. (2004) จากการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่า ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกันในแต่ละสัดส่วน ไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) และซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) แต่อัตราส่วนของปริมาณโลหะออกไซด์ส่งผลต่อขนาดของผลึกดังแสดงในตารางที่ 2



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

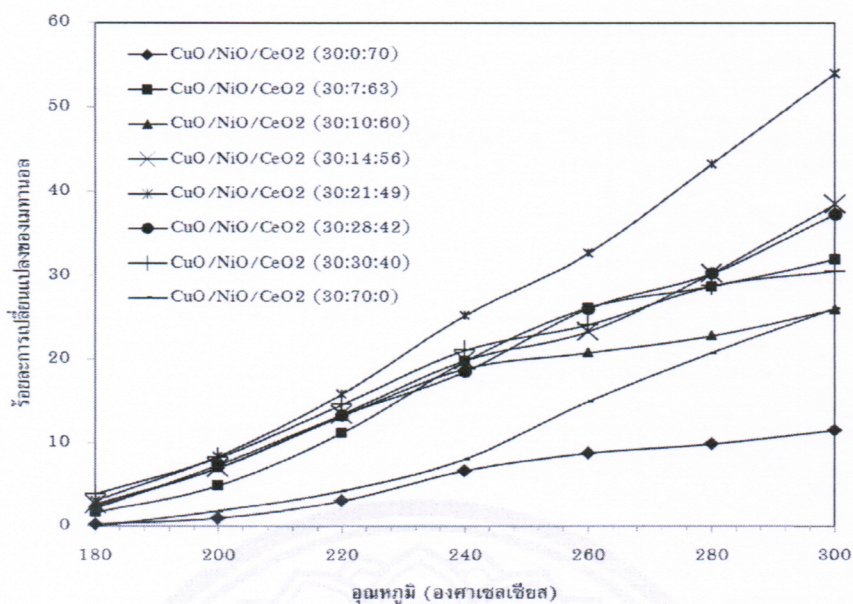
จากการทดลองหาขนาดผลึกพบว่า CuO มีขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของ NiO และ CeO<sub>2</sub> ขณะที่ขนาดผลึกของ NiO ใหญ่กว่าขนาดผลึกของ CeO<sub>2</sub> เสมอ จากการศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีมีผลต่อความสามารถในการละลาย คือ หากสารตั้งต้นมีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีมาก ความสามารถในการละลายจะน้อยทำให้ขนาดผลึกของตะกอนใหญ่ขึ้น ดังนั้นจากขนาดผลึกของตะกอน เราจึงสามารถพิจารณาความไม่เท่ากันของขนาดผลึกจากค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีได้ (มุกดา จิรภูมิพันธ์, 2533) และจากการศึกษาขนาดผลึกที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เป็นสารก่อตะกอน พบว่าในทุก ๆ สัดส่วนความเข้มข้นคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกเฉลี่ยใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เสมอ (วิรัชยา กัณหา, 2552) ซึ่งคอปเปอร์ (II) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี 0.48 นิกเกิล (II) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี 0.46 และซีเรียม (III) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี 0.24 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าจากค่าประสิทธิ์แอคติวิตีของคอปเปอร์ (II) ไออออน ที่มากเป็นอันดับหนึ่งจึงทำให้ขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไออออน และขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไออออน และค่าประสิทธิ์แอคติวิตีของนิกเกิล (II) ไออออน ที่มากเป็นอันดับสองจึงทำให้ขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไออออน ใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไออออน เสมอ

ตารางที่ 2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกัน

| อัตราส่วนร้อยละของสารประกอบ<br>CuO:NiO:CeO <sub>2</sub> | ขนาดของผลึกเฉลี่ย<br>(นาโนเมตร) |      |                  |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------|------|------------------|
|                                                         | CuO                             | NiO  | CeO <sub>2</sub> |
| 30:0:70                                                 | 19.8                            | -    | 9.2              |
| 30:7:63                                                 | 17.2                            | -    | 9.1              |
| 30:10:60                                                | 21.9                            | -    | 7.5              |
| 30:14:56                                                | 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 | -                |

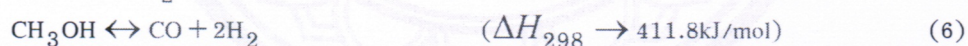
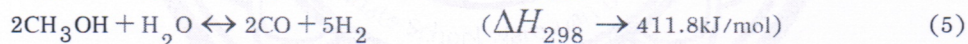
## ส่วนที่ 2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

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



รูปที่ 2 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียออกไซด์เป็นตัวรองรับในสัดส่วนที่แตกต่างกัน

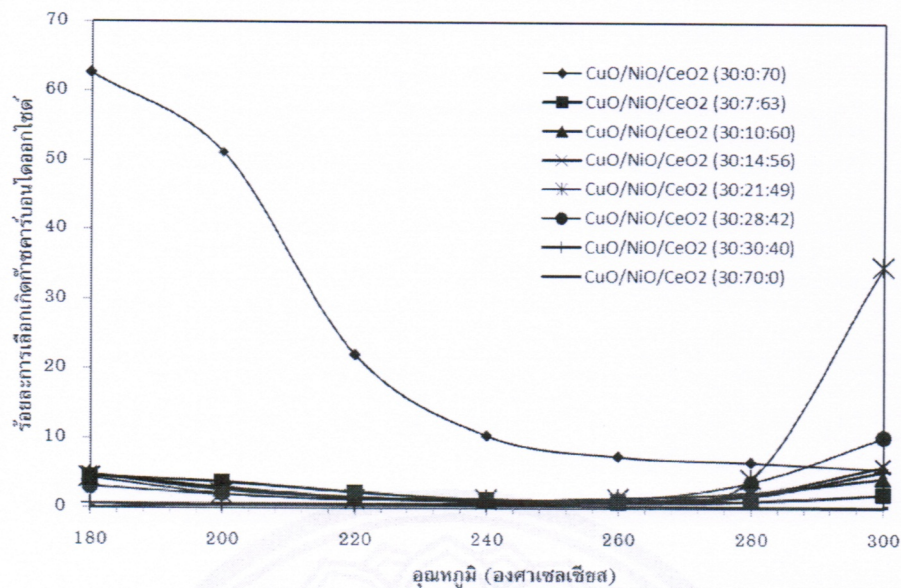
ในส่วนขอร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity  $\text{CO}_2$ ) ถูกพิจารณาในลำดับต่อมา ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3 พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง โดยพิจารณาได้จากค่าเอนทัลปีของแต่ละในปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ (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 เมื่อใช้นิกเกิลร่วมกับซีเรียออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี ดังนั้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $30\text{CuO}/0\text{NiO}/70\text{CeO}_2$  เนื่องจากเมื่อไม่มีการเติมนิกเกิลออกไซด์จึงทำให้มีการกักเก็บออกซิเจนที่น้อยลง 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/SiO<sub>2</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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). CO<sub>2</sub>-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-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysts Today*, 191-198.
- Varma, H. K., Mukundan, P., Warrier, 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<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> catalysts prepared by deposition-precipitation, co-precipitation, and complexation-combustion methods, *Journal of Catalysis*, 228, 206 -217.

