

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

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

2.1 ทฤษฎี

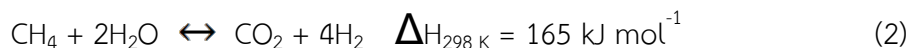
พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) ถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง, สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ได้รับการคาดการณ์และยอมรับว่าจะแหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต

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

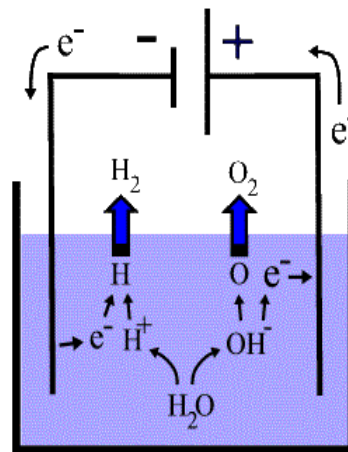
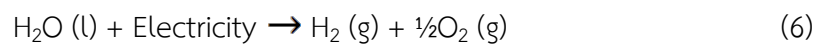


ชีวมวล (Biomass) เป็นวัตถุดิบที่กำลังนิยมนำมาใช้ในการผลิตพลังงานในสหรัฐอเมริกา มีการนำชีวมวล เช่น วัสดุเหลือใช้จากเกษตรกรรม มูลสัตว์ ซึ่งถ้าจากการเผาไหม้กระดากที่ใช้แล้ว เป็นต้น มาใช้ในการผลิตเป็นพลังงานมากขึ้นเป็นอันดับสองรองจากพลังงานน้ำ ในกรณีใช้ชีวมวลเหล่านี้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนปฏิกริยาที่นิยมใช้คือ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

(Hydrolysis) เป็นต้น ในบางกรณีอาจจะทำปฏิกิริยาต่อกับปฏิกิริยาฟอर्मมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออร์เตอร์แก๊สซิฟเพื่อเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจน

3. การทำอิเล็กโทรไลซิสน้ำ (Electrolysis of Water)

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



รูปที่ 2.1 กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolysis)
(ที่มา: สมาคมพลังงาน)

เมื่อพิจารณาการได้มาซึ่งก๊าซไฮโดรเจนโดยวิธีนี้ กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในปฏิกิริยาได้มาจากแหล่งพลังงานตั้งต้นอื่น ถ้านำก๊าซไฮโดรเจนนี้มาเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าพบว่าค่าพลังงานไฟฟ้าที่ได้นั้นยังไม่คุ้มค่างบต้นทุนในการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้างกล่าว เพราะราคาต้นทุนเกือบทั้งหมดของกระบวนการนี้ขึ้นกับมูลค่าของพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในการแยกสลายน้ำ ถึงแม้ว่าแหล่งให้ก๊าซไฮโดรเจนนี้จะใช้เพียงน้ำซึ่งมีมากในโลกก็ตาม กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำนี้ยังจำเป็นต้องได้รับการวิจัยและพัฒนาต่อไป เพื่อลดมูลค่าและต้นทุนในระหว่างการผลิต นอกจากนั้น 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 แต่ก็กลับสู่รูปเดิมได้ในปฏิกิริยาย่อยขั้นต่อไป

คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ (สมชัย, 2546)

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

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 จะต้องทำให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะของก๊าซตลอดเวลาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นถ้าสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีมวลโมเลกุลสูง (ซึ่งมีจุดเดือดสูง) ก็จำเป็นต้องทำปฏิกิริยาที่สถานะที่อุณหภูมิสูงเช่นกัน ซึ่งอาจมีผลกระทบทำให้สารบางชนิดเกิดความไม่เสถียรที่สถานะนั้นได้ 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) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการง่ายต่อการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น 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 แต่โดยทั่วไปเราไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงหมู่โลหะหมู่แพลทินัมเท่านั้น ที่มีความสามารถต้านทานการเกิดออกไซด์ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวยุติที่สำคัญที่สุด แต่คอปเปอร์จะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงเป็นตัวเร่งที่ไม่ดีนัก ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงว่า ดังนั้นการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนคอปเปอร์และเงิน และอาจดึงไฮโดรเจนออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิวหน้าเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของอัลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

1.2 โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีนัม (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน (Nonstoichiometric Ionic) ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับโลหะอย่างแข็งแรงและจะไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ใน สภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาคอนิกซ์มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบซิลิกา อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

1.4 โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเร่งปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน

2. ตัวรองรับหรือตัวพา

ตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา คือ เป็นตัวที่มีคุณสมบัติการมีพื้นที่ผิวที่หน้าสูง สำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งจะทำปฏิกิริยาดำเนินการตาม ซึ่งมีคุณสมบัติ ดังนี้

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

2.1.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวีรพันธุ์

กลไกของการถ่ายเทมวลสารซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (External diffusion) เป็นความสามารถของสารขณะไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจากกระแสน้ำของสารตั้งต้นไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี
2. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่ภายในรูพรุน (Internal pore diffusion) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นเช่นกัน
3. การดูดซับ (Adsorption) เป็นการดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาใน ขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นซึ่งอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorptions) เสมอ
4. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ 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 ในการเร่งปฏิกิริยานี้การดูดซับจะเป็นการดูดซับในเชิงเคมี (Chemical Adsorption หรือ Chemisorption) เสมอ นั่นคือการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูด (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่ง ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

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

2.1.7 ไอโซเทอมการดูดติดผิว (Adsorption Isotherm)

ความสามารถในการดูดติดผิวสารใดๆต่อหนึ่งหน่วย น้ำหนักสารดูดติดผิวขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น ในรูปสารละลายที่จุดสมดุล ณ สภาวะอุณหภูมิคงที่ ปริมาณสารถูกดูดติดผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มมากขึ้น ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองของแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิช ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

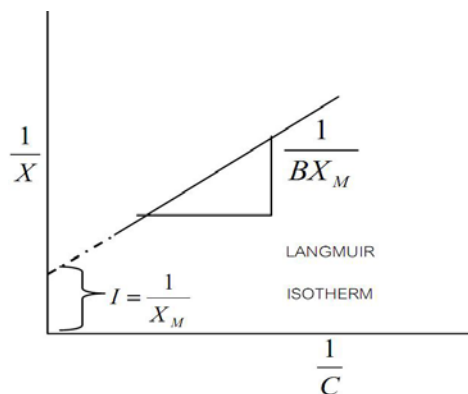
1. ไอโซเทอมการดูดติดผิวแบบแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm)

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 = ปริมาณตัวดูดซับที่เวลาสมดุล $\left(\frac{\text{นาโนกรัม}}{\text{กรัม}}\right)$
- C_e = ปริมาณความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่เวลาสมดุล $\left(\frac{\text{นาโนกรัม}}{\text{มิลลิลิตร}}\right)$
- a = ปริมาณการดูดซับที่สูงสุด (ความสามารถในการดูดซับแบบชั้นเดียว)
- b = ค่าคงที่พลังงานการดูดติดผิว



รูปที่ 2.2 กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

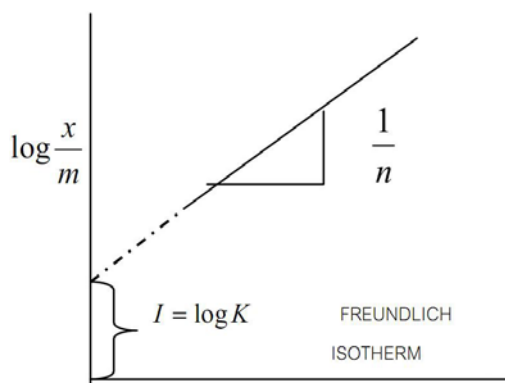
2. ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich Adsorption Isotherm)

สมการการดูดซับแบบฟรอนด์ลิชใช้อย่างแพร่หลาย สมมุติฐานแบบจำลองการดูดซับตามสมการฟรอนด์ลิช เกิดจากสมมุติฐานจากพื้นผิวหลายชั้น (Heterogeneous Surface) ด้วยการกระจายตัวแบบไม่สม่ำเสมอของความร้อนของการดูดซับบนพื้นผิวที่เกิดจากการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer Sorption) การประยุกต์ใช้สมการฟรอนด์ลิชอธิบายถึงการลดลงแบบเอ็กโพเนนเชียลของพลังงานการดูดซับบนจุดสมดุลของจุดศูนย์กลางการดูดซับของตัวดูดซับ (Hameed และ Daud, 2008) โดยวิธีการทางคณิตศาสตร์ ซึ่งมีสมการดังนี้

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

$$C_s = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

โดยที่ C_s = ปริมาณตัวดูดซับที่เวลาสมดุล $\left(\frac{\text{นาโนกรัม}}{\text{กรัม}} \right)$
 C_e = ปริมาณความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่เวลาสมดุล $\left(\frac{\text{นาโนกรัม}}{\text{มิลลิลิตร}} \right)$
 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 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เนื่องจากสาร CeO_2 มีคุณสมบัติรีดอกซ์สูงมาก ดังนั้นระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงนอกจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแล้วจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนและออกซิเจน (lattice oxygen) บนผิวของ CeO_2 ขึ้น และในบรรดาปฏิกิริยารีดอกซ์เหล่านั้นด้วย ปฏิกิริยารีดอกซ์ของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนบนผิวของ CeO_2 จะช่วยป้องกันการเกิดการฟอร์หมตัวของคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการสลายตัวของมีเทนซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ 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: มีความต้านทานทานต่อการกัดกร่อนและเมื่อใช้ร่วมกันกับซีเรียมออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี และคอปเปอร์ออกไซด์มีความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอนได้ดี ไม่สามารถที่จะนำไฟฟ้าได้ แต่การนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมสารเข้ามาเจือปนจากภายนอกลงไปทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนเกิดได้ง่ายขึ้นซึ่งเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำจากภายนอก (Intrinsic semiconductor) คือ สารกึ่งตัวนำมีองค์ประกอบที่ให้และตัวรับอิเล็กตรอนซึ่งเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ลักษณะโครงสร้างของสารที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะซับซ้อนกว่าพวกโลหะ ความซับซ้อนเชิงโครงสร้างจะมีผลให้สารเหล่านี้มีส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดีขึ้น 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: พกสารออกไซด์

2.1.10 นิกเกิลออกไซด์

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

ลักษณะทางกายภาพ: เป็นของแข็งละลายในน้ำเย็น ไม่กลืน

อันตรายต่อสุขภาพอนามัย:

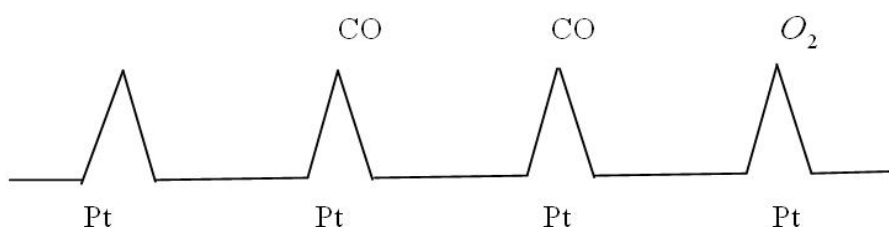
- เมื่อสูดดมในระยะยาวเป็นอันตรายต่อปอดทำให้แผลและในบางกรณีอาจเป็นโรคมะเร็ง
- ไม่ควรกินหรือกลืน จะทำให้คลื่นไส้ อาเจียน
- สัมผัสทางผิวหนัง จะทำให้เกิดการระคายเคือง
- สัมผัสทางตา ทำให้เกิดการระคายเคือง

การเก็บรักษา: วัสดุสารก่อมะเร็งหรือการกลายพันธุ์ควรเก็บไว้ในตู้ล็อกแยก

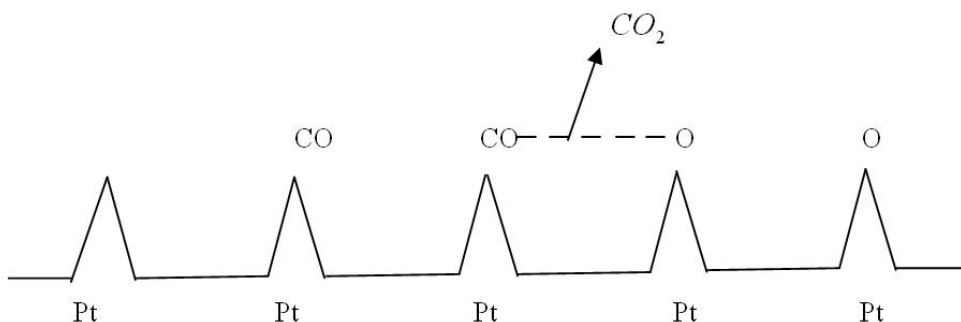
2.1.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว

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 (วิเชษฐ์, 2552)

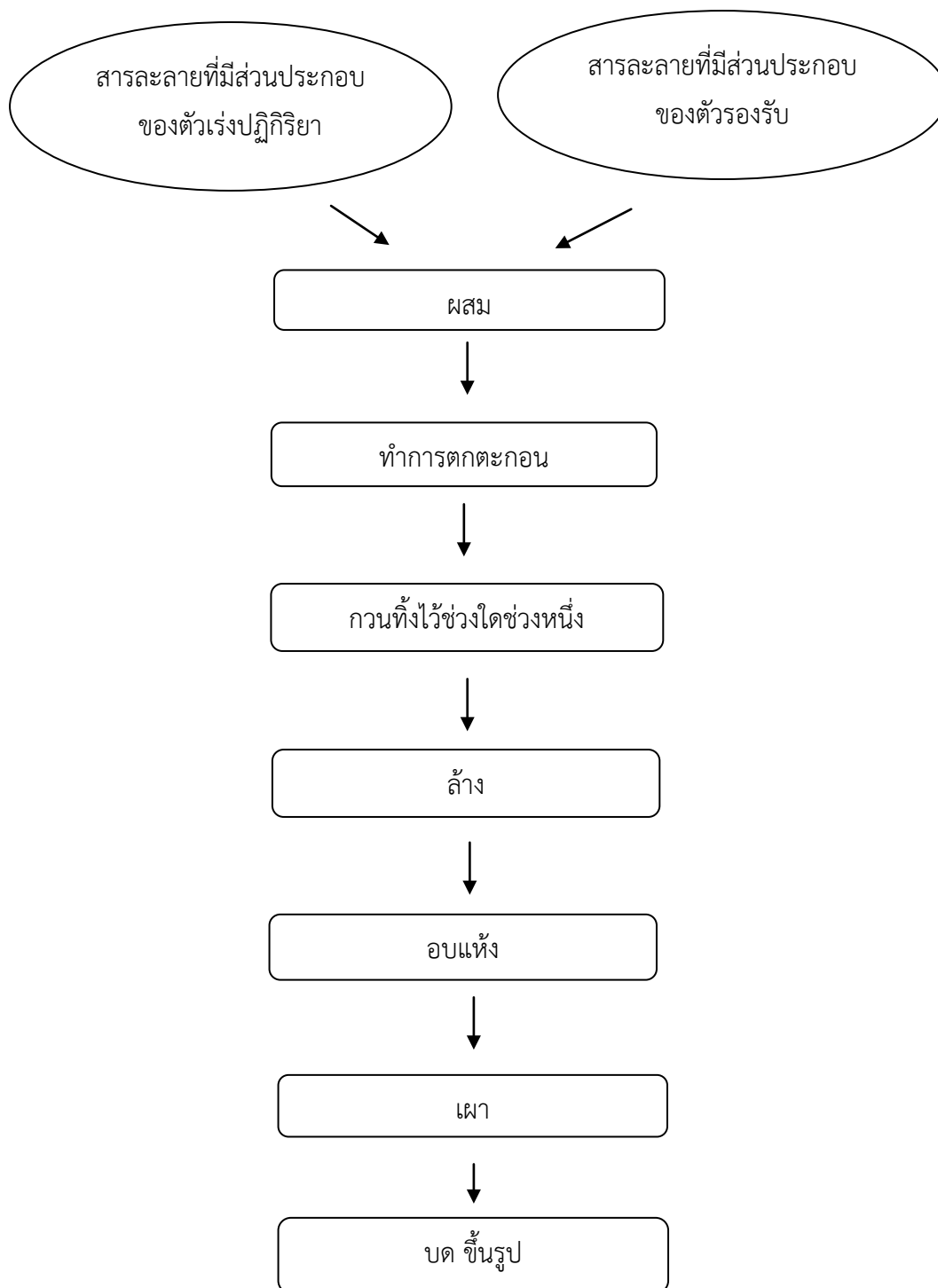


รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่มาพบกันและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นโมเลกุลใหม่ (วิเชษฐ์, 2552)

2.1.12 การตกตะกอนร่วม

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

วิธีการตกตะกอนร่วม คือ การนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 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

ดังนั้นการตกตะกอนควรทำการทดลองในสภาวะความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดย่อยและค่าการละลายของตะกอนที่สภาวะสมดุลมีค่าสูง จึงควรปฏิบัติดังต่อไปนี้

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

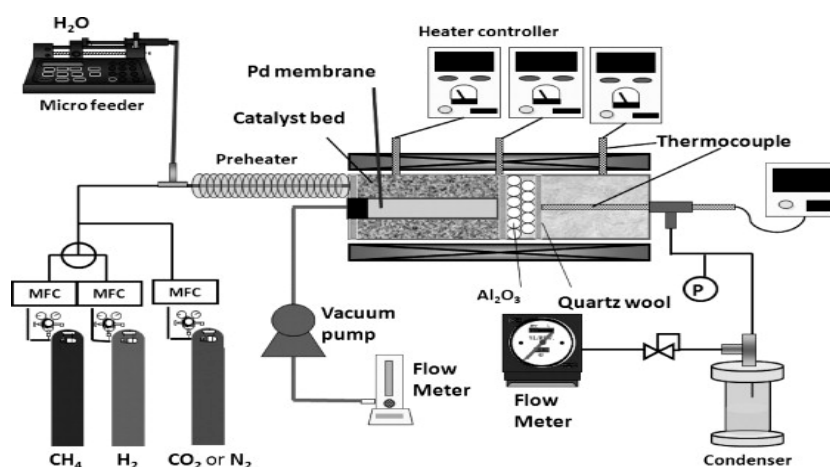
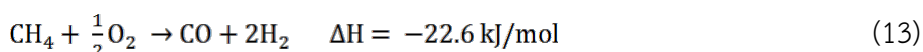
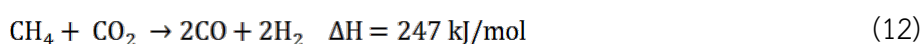
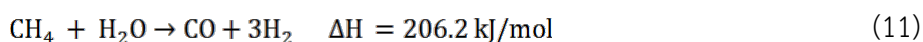
2. การตกตะกอนและการควบคุมการตกตะกอน

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

เปลี่ยนค่าความเป็นกรด –ด่าง หรือการทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไป การปรับค่าความเป็นกรด –ด่าง ทำได้โดยใช้โซเดียม โพแทสเซียม และแอมโมเนีย มีไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต และไบคาร์ บอเนต หลังจากสารละลายอิ่มตัว ยิ่งยวดแล้ว กระบวนการต่อไปคือ การเกิดนิวคลีเอชัน และการเพิ่มขนาดของตะกอน ซึ่งการเกิดนิวคลีเอชัน อาจเป็นการเกิด $M(OH)_2$ ได้เอง อย่างต่อเนื่องหรือการเกิดจากวัสดุที่เป็นตัวล่อ ให้เกิด ผลึก (Seed) เช่น ผุ่น ขอบที่ไม่เรียบของภาชนะ หรือชิ้นส่วนของอนุภาค การเพิ่มปริมาณการเกิดนิวคลีเอชัน อาจทำได้โดยการเพิ่ม ตัวล่อผลึก ส่วนการเพิ่มขนาดของตะกอนนั้นจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น และค่าความเป็นกรด –ด่าง ถ้านิวคลีเอชันว่องไวกว่าการเพิ่มขนาดของตะกอน จะได้อนุภาคขนาดเล็ก และมีการกระจายของขนาดของอนุภาคต่ำ ถ้าต้องการเพิ่มขนาดของตะกอนเกิดเร็วจะได้อนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นแต่มีการกระจายของขนาดอนุภาคต่ำ การตกตะกอนอาจทำได้โดยปฏิกิริยาการควบแน่นหรือไฮโดรลิซิสของสารอินทรีย์ที่ละลายได้ในตัวทำละลาย หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

2.1.13 ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming)

เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง และเสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในทางการค้า โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำและสารไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำ และคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอน จะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 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 ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
- V_m คือ ปริมาตรของแก๊สที่ดูดซับปกคลุมพื้นผิวในลักษณะชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์
- p คือ ค่าความดันย่อยของตัวถูกดูดซับ
- p_0 คือ ความดันอิ่มตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิใดๆที่มีการดูดซับ
- c คือ ค่าคงที่

โดยที่ c สามารถหาได้จากสมการ

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

กำหนดให้

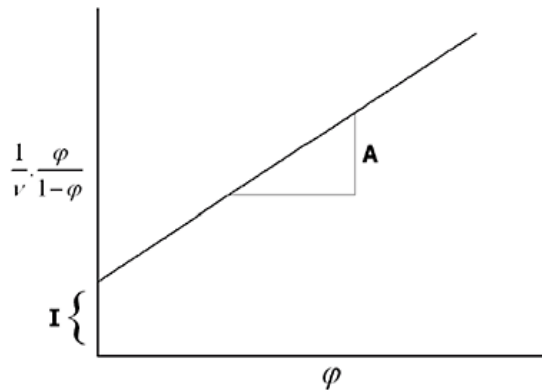
- E_1 คือ ความร้อนของการดูดซับบนชั้นแรก
- E_L คือ ความร้อนของของเหลวที่ดูดซับแก๊สในชั้นอื่นทั้งหมด
- R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

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

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

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

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



รูปที่ 2.8 BET Plot (ที่มา: วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี)

วิธีการ BET ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในด้านวิทยาศาสตร์พื้นผิวสำหรับการคำนวณพื้นที่ผิวของของแข็งโดยทางกายภาพการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส พื้นที่ผิวทั้งหมดและพื้นที่ผิวเฉพาะจะถูกประเมินโดยสมการต่อไปนี้:

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

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 ซึ่งสามารถวัดขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ดังสมการ

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

กำหนดให้

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

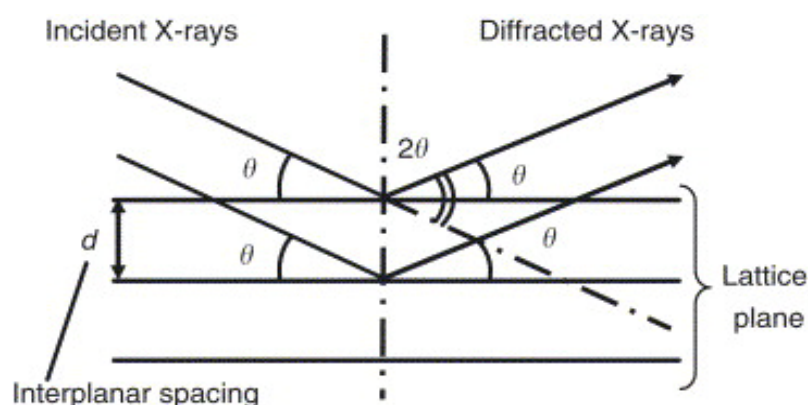
K คือ Scherrer constant (ถ้าความกว้างที่ใช้ ได้จากความกว้างที่ระยะครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด, $K = 0.9$)

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

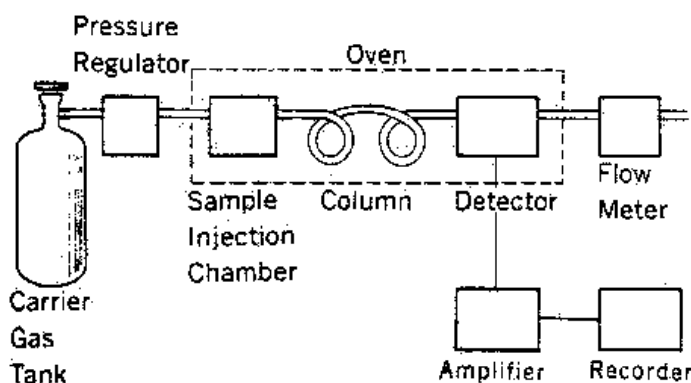
1. Injector คือ ส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง และระเหยเป็น Gas พร้อมกับถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อนที่จะเข้าสู่ Column คุณสมบัติที่เหมาะสมของ Injector ควรเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้สารตัวอย่างสามารถระเหยได้แต่ต้องไม่ถูกทำให้สลายตัว (Decompose)

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 ทำให้กระแสไฟฟ้าลดลง 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 ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (ที่มา: ดวงกมล, 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 ในปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ระหว่างซีเรียมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันและการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันได้ดีที่สุด นั่นคือมีค่าการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 100 และค่าการเลือกปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันร้อยละ 66 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ γ - Al_2O_3

Srinivas และคณะ (2003) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ สำหรับการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ กับที่สัดส่วนแตกต่างกัน ซึ่งใช้นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ร้อยละ 1-40 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วน $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 1:10, 1:1 และ 100:0 ซึ่งการเตรียม hydrothermally โดยใช้วิธีการ Autoclave พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและสม่ำเสมอในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ

Tang และคณะ (2004) ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน โดยการเตรียมที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือวิธีการฝังเคลือบ การตกตะกอนร่วม และ Deposition-Precipitation พบว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยา ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันมากที่สุด

Hisayuki และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ พบว่าปริมาณที่เหมาะสมของ CuO ใน CuO/CeO_2 คือ ปริมาณ CuO ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก มีการเร่งปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้ดีเมื่อมีการเพิ่ม ZrO_2

Zou และคณะ (2006) ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันที่มีก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไปของตัวเร่ง ปฏิกิริยา CuO/CeO_2 ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชันสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 140 และ 160 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติมน้ำในสายป้อนทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

Pe´rez-Herna´ndez และคณะ (2007) ได้ศึกษาผลของคอปเปอร์ (Cu) บนซีเรียม (CeO_2) สำหรับผลิตไฮโดรเจนไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ พบว่า กลุ่มตัวอย่างที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 2 และ 6 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำมากกว่าตัวอย่างที่มีคอปเปอร์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

Xiaozhi และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษา การรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำในการผลิตไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/ZnO/ZrO_2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/ZnO/ZrO_2 มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไฮโดรเจนสูง และที่สำคัญกว่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังค่อนข้างมีเสถียรภาพและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 60 ชั่วโมงโดยไม่มีการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

Udani และ คณะ (2009) ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 ในปริมาณสัดส่วนของ CuO/CeO_2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ที่แตกต่างกันในช่วงคอปเปอร์ร้อยละ 30-80 โดยน้ำหนัก พบว่าที่คอปเปอร์ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีที่สุดสำหรับทั้งการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ และการออกซิเดชันปฏิรูปไอน้ำของเมทานอลชี้ให้เห็นว่าคอปเปอร์มีส่วนเกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาของทั้งสองปฏิกิริยา และพบว่าคอปเปอร์ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/CeO_2 มีการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิของ 160-300 องศาเซลเซียส สำหรับทั้งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชันรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ