

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

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

4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่แตกต่างกัน

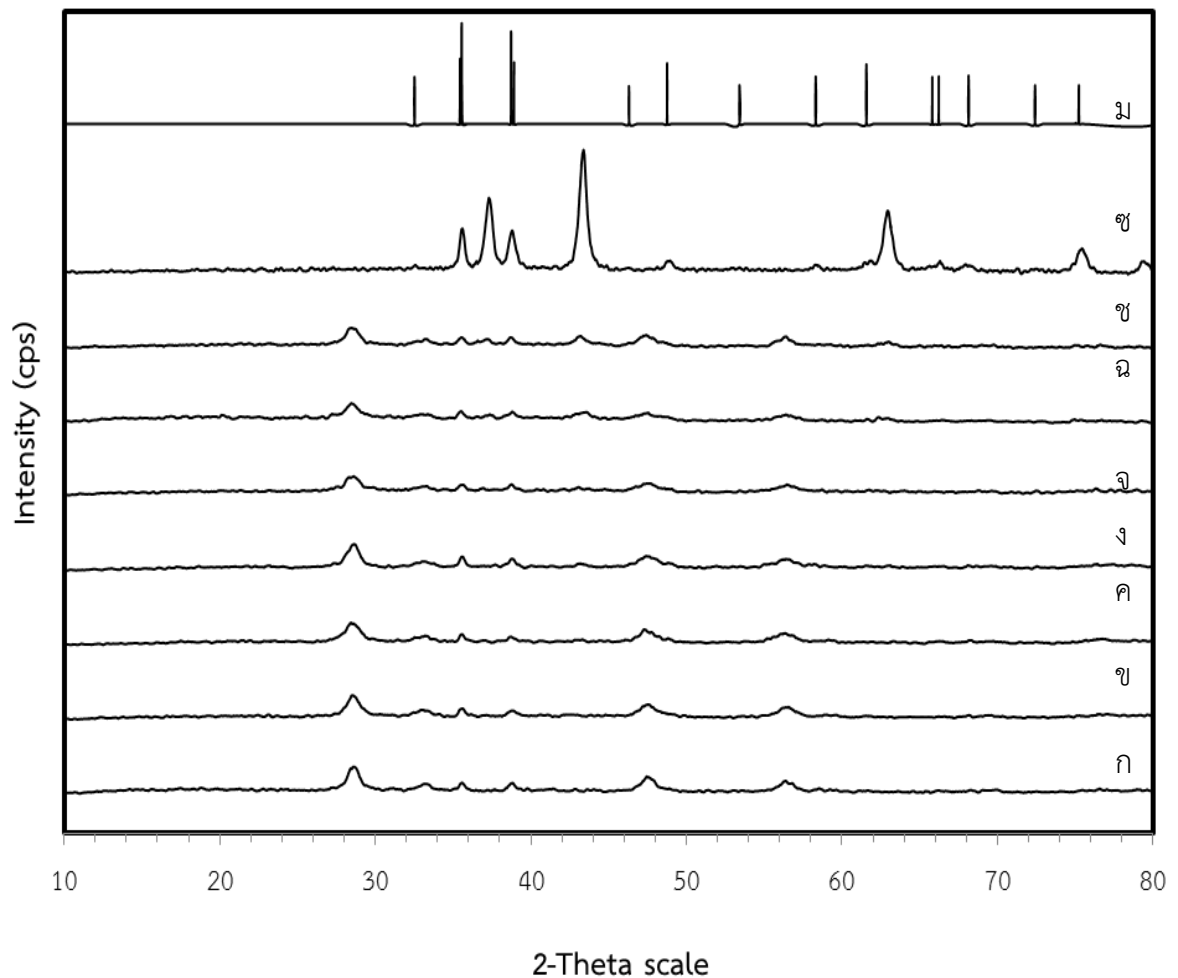
สารตัวอย่าง	สารประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)
	CuO	NiO	CeO ₂		
1	30	0	70	71.2	247.9
2	30	7	63	59.2	97.7
3	30	10	60	71.3	88.9
4	30	14	56	72.5	115.8
5	30	21	49	93.1	69.2
6	30	28	42	72.5	163.4
7	30	30	40	63.6	254.7
8	30	70	0	34.1	239.9

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

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

4.1.2 ผลของการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

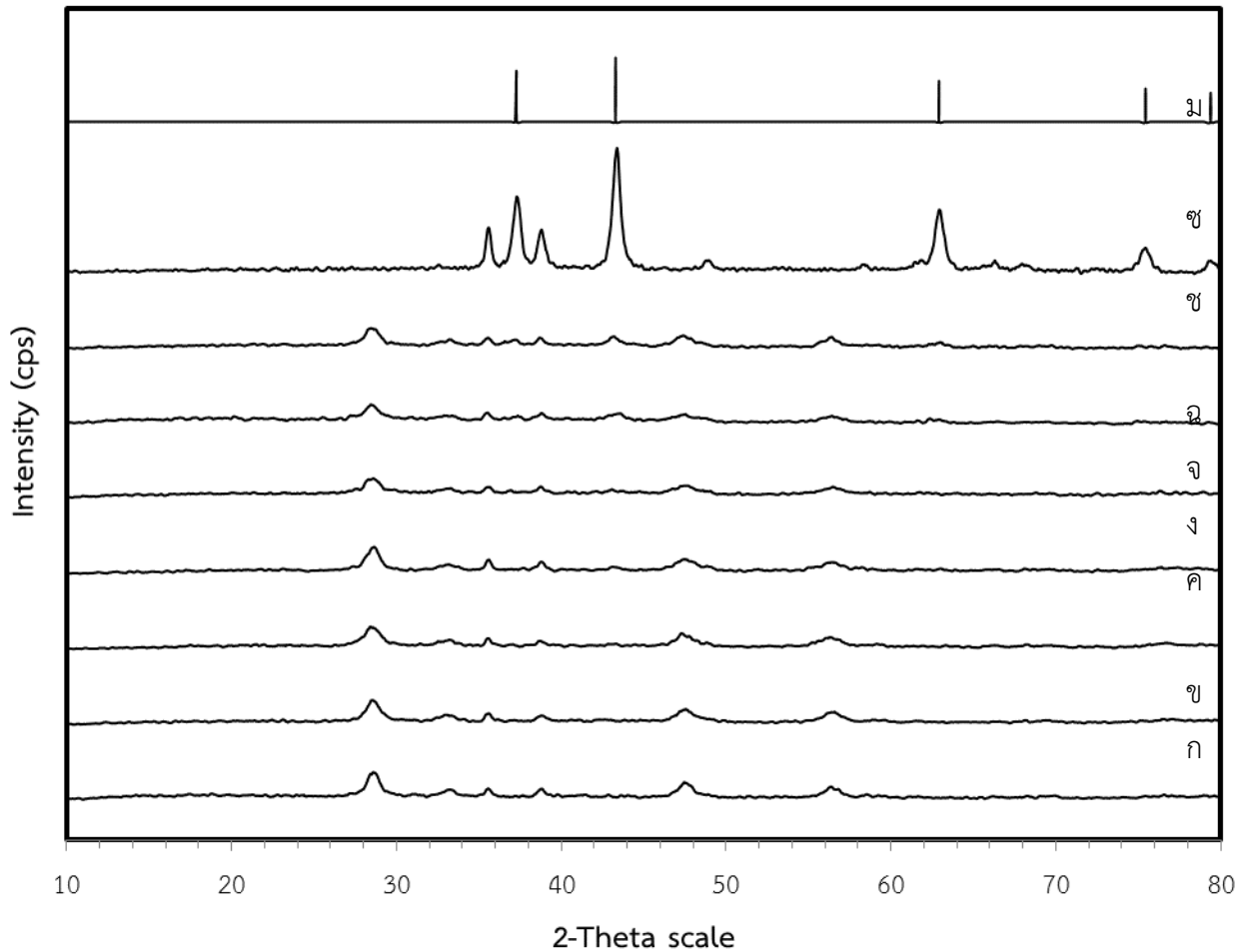
เป็นการศึกษาผลกระทบของปริมาณ คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิล ออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อขนาดผลึกและโครงสร้างทางเคมี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม จากนั้นนำไปวิเคราะห์ขนาดผลึกของ คอปเปอร์ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ ด้วยเครื่อง เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffraction,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



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

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

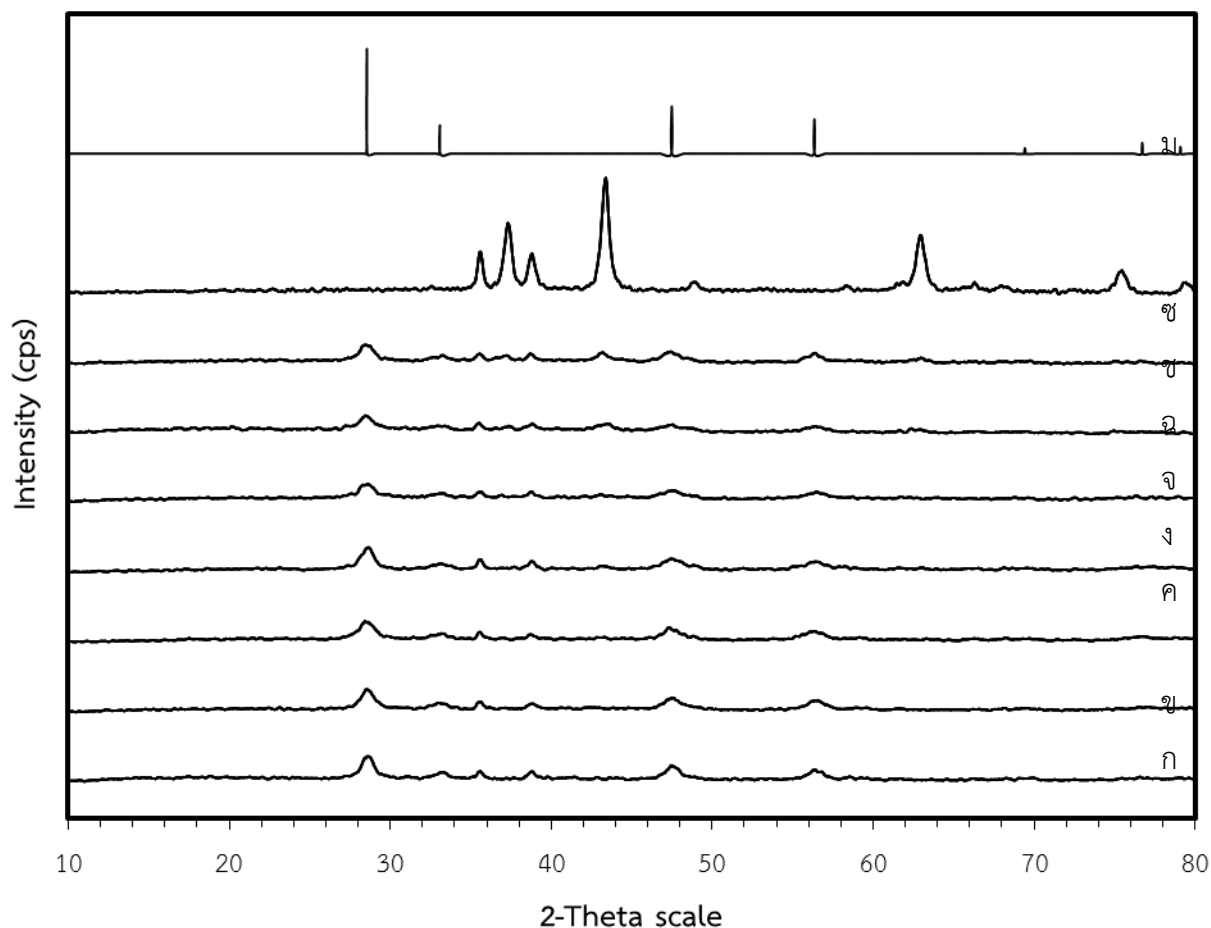
พิกที่ที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Monoclinic ดังรูปที่ 4.1 ก - ข.



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ อัตราส่วนทั้ง 8 สัดส่วน เทียบกับพิกมาตรฐานของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) (ก) CuO/CeO_2 (30:70) (ข) CuO/NiO/CeO_2 (30:7:63) (ค) CuO/NiO/CeO_2 (30:10:60) (ง) CuO/NiO/CeO_2 (30:14:56) (จ) CuO/NiO/CeO_2 (30:21:49) (ฉ) CuO/NiO/CeO_2 (30:28:42) (ช) CuO/NiO/CeO_2 (30:30:40) (ซ) CuO/NiO (30:70) (ม) NiO 100%

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

ตรงกับตำแหน่งพีคมาตรฐานของนิเกิลออกไซด์ (NiO) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic ดังรูปที่ 4.2 ก - ช



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

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

เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งพิกมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Cubic และพิกจะเห็นได้ชัดเมื่อปริมาณของซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.3 ก-ข.

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

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

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ต่อนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกัน

อัตราส่วนร้อยละของสารประกอบ CuO:NiO:CeO_2	ขนาดของผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)		
	CuO	NiO	CeO ₂
30:0:70	19.8	-	9.2
30:7:63	17.2	-	9.1
30:10:60	21.9	-	7.5
30:14:56	17.3	11.8	8.3
30:21:49	16.0	-	7.6
30:28:42	15.1	7.4	8.1
30:30:40	16.6	13.5	8.2
30:70:0	17.1	15.7	-

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

นอกจากนี้พบว่าขนาดผลึกของ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มีขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์(CeO_2) เสมอ จากการศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีมีผลต่อความสามารถในการละลาย คือ หากสารตั้งต้นมีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีมาก ความสามารถในการละลายจะน้อยทำให้ขนาดผลึกของตะกอนใหญ่ขึ้น ดังนั้นจากขนาดผลึกของตะกอน เราจึงสามารถพิจารณาความไม่เท่ากันของขนาดผลึกจากค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีได้ (มุกดา, 2533) และจากการศึกษาขนาดผลึกที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ โซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เป็นสารก่อตะกอน พบว่าในทุกๆสัดส่วนความเข้มข้นคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดผลึกเฉลี่ยใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์เสมอ (วิรัชยา, 2552) ซึ่งคอปเปอร์ (II) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี 0.48 นิกเกิล (II) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี 0.46 และซีเรียม (III) ไออออน มีค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี 0.24 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าจากค่า ประสิทธิภาพแอคติวิตีของคอปเปอร์ (II) ไออออน ที่มากเป็นอันดับหนึ่งจึงทำให้ขนาดผลึกใหญ่กว่าขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไออออน และขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไออออน และค่าประสิทธิภาพแอคติวิตีของนิกเกิล (II) ไออออน ที่มากเป็นอันดับสองจึงทำให้ขนาดผลึกของนิกเกิล (II) ไออออน ใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีเรียม (III) ไออออน เสมอ

4.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ร้อยละเมทานอลคอนเวอร์ชันจากการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยไอน้ำ

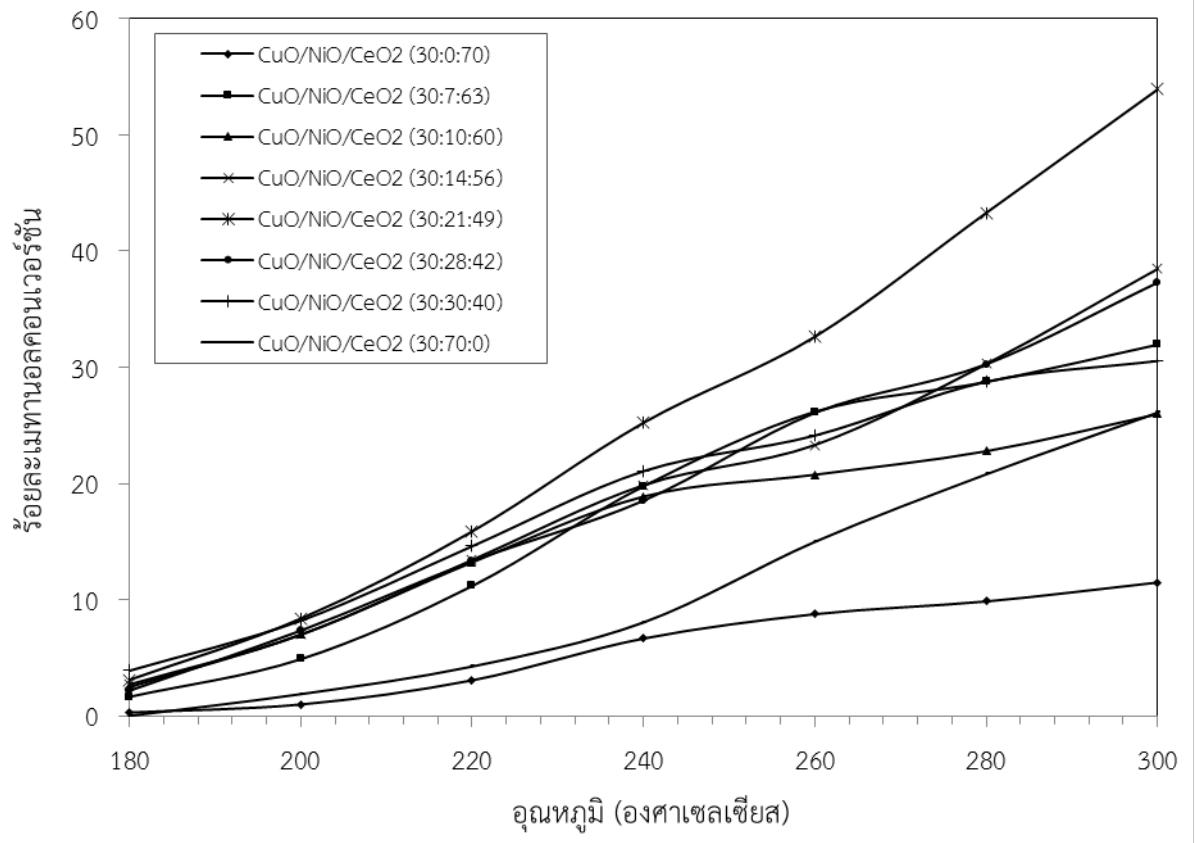
ผลกระทบของสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์นิกเกิลและซีเรียม ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยมีสัดส่วนปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา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

- ปริมาณของซีเรียมออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ในโลหะผสม

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

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

ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ร้อยละของเมทานอลคอนเวอร์ชันในการเร่งปฏิกิริยาฟอรมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน

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

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

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

4.2.2 ร้อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Selectivity CO₂) ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

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

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

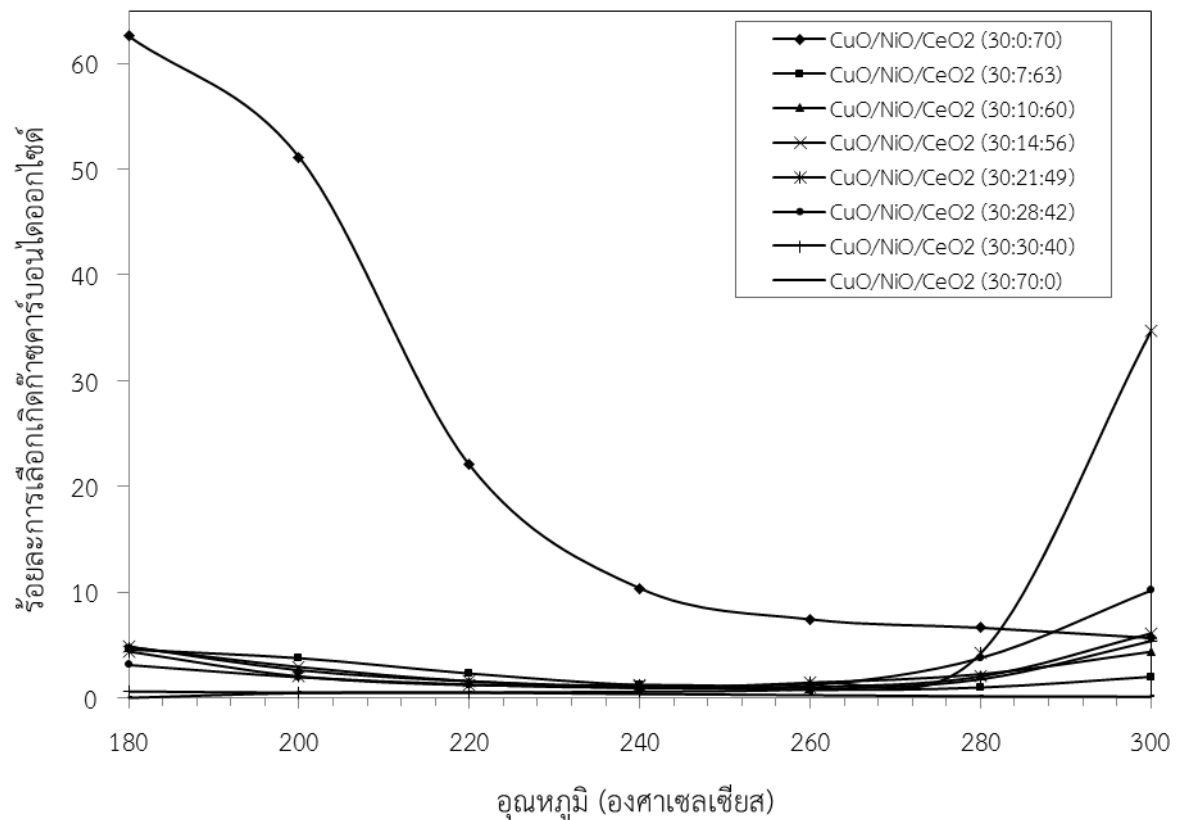
โดยที่

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

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

$[\text{CO}]$ คือ ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5

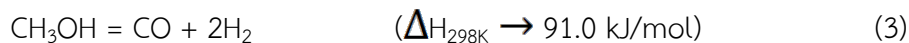
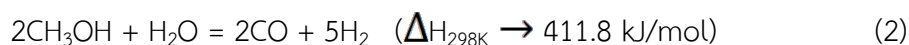
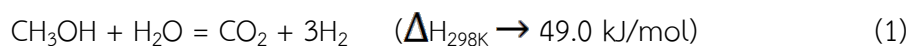


รูปที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลกระทบโดยตรงต่อความสามารถในการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่ออัตราส่วนของ นิกเกิลออกไซด์ เพิ่มขึ้น และซีเรียมออกไซด์ ในตัวรองรับลดลง โดยที่ปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ร้อยละการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้อัตรา การเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ร้อยละ 30:21:49 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ว่องไวมากที่สุด เนื่องจากร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเป็น 34.7 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละ 30:14:56 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ว่องไวเป็นอันดับสอง เนื่องจาก ร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเป็น 6.1 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละ 30:28:42 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ว่องไวเป็นอันดับสาม เนื่องจาก ร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 10.2 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนร้อยละ 30:7:63 มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ว่องไวเป็นอันดับสี่ เนื่องจาก ร้อยละการเลือกเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเป็น 1.9 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ดังนั้นจากกล่าวได้ว่า ปริมาณสารนิกเกิลออกไซด์และสารรองรับซีเรียมออกไซด์ในโลหะผสมออกไซด์ ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

และจากการทดลองนี้ยังกล่าวได้อีกว่า การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีสารรองรับซีเรียออกไซด์ในปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักที่น้อยกว่า 70 และมีปริมาณนิกเกิลออกไซด์ร้อยละโดยน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลได้ดีขึ้น จากงานวิจัยของ Srinivas และคณะ (2003) กล่าวว่า ความเสถียรในการกักเก็บออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม NiO/CeO_2 เมื่อมีการเติมซีเรียออกไซด์ลงไปในนิกเกิลออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกักเก็บออกซิเจนได้มากขึ้นกว่าการใช้นิกเกิลออกไซด์เพียงอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำมาใช้กับคอปเปอร์ออกไซด์ การเติมซีเรียออกไซด์อาจจะช่วยทำให้เกิดกักเก็บออกซิเจนได้ดีขึ้นจริง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมซีเรียจะมีอัตราการเกิดออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่น้อยมาก และถ้าหากมีการเพิ่มสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลออกไซด์มากเกินไปจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลลดลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอัตรา ส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ส่งผลกระทบในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำ

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากมีการ เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง สาเหตุเป็นเพราะในปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยไอน้ำมีปฏิกิริยาที่สามารถเกิดได้ (Cheng และคณะ, 2012) ดังนี้



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

Barnali, 2012 ได้กล่าวไว้ว่า เมื่อใช้นิกเกิลร่วมกับซีเรีย ออกไซด์จะทำให้เป็นตัวกักเก็บและปล่อยออกซิเจนที่ดี ดังนั้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ นิกเกิลออกไซด์และซีเรียออกไซด์ร้อยละ 30:0:70 เนื่องจากเมื่อไม่มีการเติมนิกเกิลออกไซด์ จึงทำให้มีการกักเก็บออกซิเจนที่น้อยลง ประกอบกับอาจมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาที่ (3) เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาที่ (1) ดังสมการข้างต้น