

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมซีเรียมออกไซด์ที่มีการเติมโลหะว่องไวด้วยวิธีการต่างๆ

ในการศึกษาวิธีที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมซีเรียมออกไซด์ที่มีการเติมโลหะว่องไวได้ใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ เป็นแหล่งซีเรียม และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นแหล่งนิกเกิล ซึ่งได้แบ่งวิธีการเติมโลหะว่องไว 3 แบบดังนี้

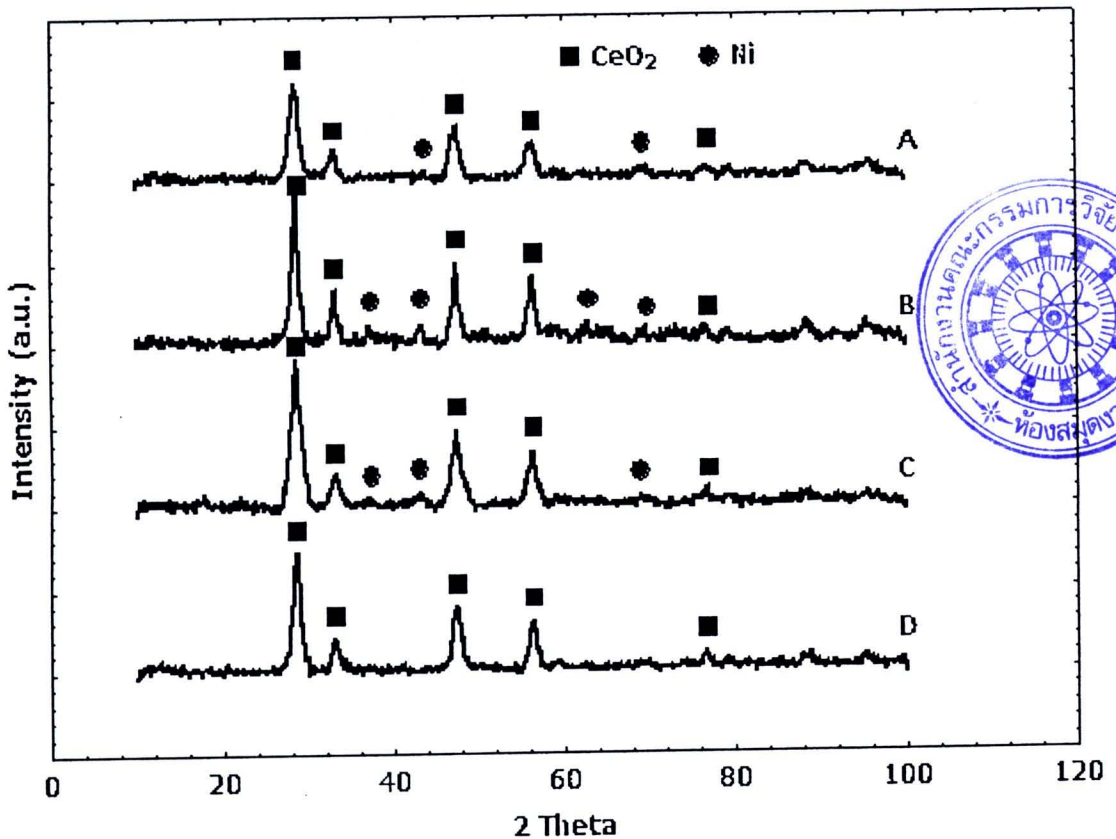
- 1) การเตรียมซีเรียมออกไซด์โดยวิธี Colloidal Emulsion Aphron (CEA) และเติมโลหะว่องไว Ni โดยวิธี Wet Impregnation [5], [7]
- 2) การเตรียมซีเรียมออกไซด์โดยวิธี Colloidal Emulsion Aphron (CEA) และเติมโลหะว่องไว Ni โดยเตรียม Ni ด้วยวิธี Colloidal Emulsion Aphron (CEA) เช่นกัน แล้วเติมตัวรองรับ CeO_2 ลงไปในสารละลายอิมัลชันของ Ni [4]
- 3) การเตรียม Ni/CeO_2 โดยวิธี Colloidal Emulsion Aphron (CEA) โดยหยดสารละลายซีเรียมลงใน Colloidal Emulsion Aphron (CEA) แล้วตามด้วยสารละลายนิกเกิล

ในการวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Colloidal Emulsion Aphron (CEA) แล้วเติมโลหะว่องไวด้วยวิธีที่แตกต่างกันจาก 3 แบบข้างต้นนั้น วิเคราะห์ด้วย XRD, BET, TEM, SEM, TPR และ เปอร์เซ็นต์โลหะว่องไว (Ni) ที่มีใน Ni/CeO_2 เมื่อได้ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของ Ni/CeO_2 จากวิธีการเติมโลหะว่องไวทั้ง 3 แบบแล้วนำไปทดสอบในกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน แล้วเลือกวิธีการเติมโลหะว่องไวที่เหมาะสม ที่ให้ค่าต่างๆได้ดีที่สุดเพื่อเตรียม Ni/CeO_2 ในขั้นตอนต่อไป

4.1.1 X-ray diffraction (XRD)

เมื่อนำอนุภาค Ni/CeO_2 ที่ได้จากการสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) จะได้กราฟ Diffractogram ของสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถบอกถึงเฟสของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และเฟสของนิกเกิล (Ni) บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้

สำหรับการวิเคราะห์กราฟ XRD สามารถทำได้โดยเปรียบเทียบกราฟ XRD ที่ได้กับกราฟรูปแบบมาตรฐาน โดยในแกนตั้งแสดงถึงความเข้มของฟลักซ์ที่มีความสัมพันธ์กับปริมาณผลึกที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา และแกนนอนแสดงค่ามุม 2-Theta ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 4.1

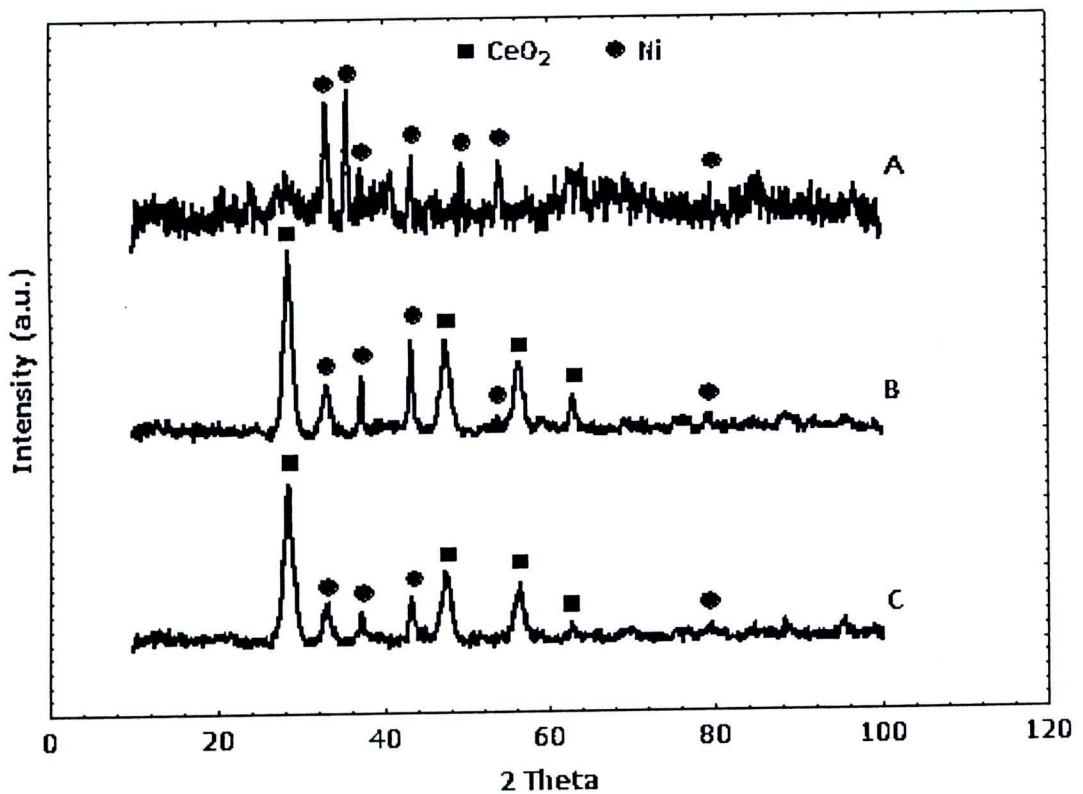


รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 จากทั้ง 3 วิธี: A วิธีที่ 1, B วิธีที่ 2, C วิธีที่ 3 และ D = CeO_2

จากรูปที่ 4.1 พบว่าทั้ง 3 วิธีการเตรียมมีเฟสของ CeO_2 เป็นเฟสหลัก ตำแหน่งที่มีฟลักซ์เกิดขึ้นนั้นตรงตาม Standard ทุกตำแหน่ง และเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟ Diffractogram ของ CeO_2 มีความแตกต่างตรงตำแหน่งฟลักซ์ NiO ซึ่งพบเฉพาะในกราฟ Diffractogram ของ Ni/CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้จาก

ทั้ง 3 วิธี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่ได้จากวิธีที่ 1 พบเฟส NiO ชัดเจนที่ตำแหน่ง 43.4° 62.9° Ni/CeO_2 ที่ได้จากวิธีที่ 2 พบเฟส NiO ชัดเจนที่ตำแหน่ง 37.4° 43.4° 62.9° และ 75.5° และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 วิธีที่ 3 พบเฟส NiO ชัดเจนที่ตำแหน่ง 37.4° 43.4° และ 62.9° การปรากฏของ NiO ในตัวเร่งปฏิกิริยารูปที่ 2 มีความเป็นผลึกได้ชัดเจนตามด้วยวิธีที่ 3 ส่วนวิธีที่ 1 ปรากฏฟลักไม่ชัดเจนดังแสดงตามรูปที่ 4.1 ซึ่งมีความเป็นไปได้การเตรียมวิธีที่ 3 ที่ Ni^{2+} ไอออนจะเข้าไปแทรกวมใน Ceria lattice ใน Ni/CeO_2 เป็นสารละลายของแข็ง [6]

เพื่อตรวจสอบ NiO ในตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มปริมาณนิกเกิลเป็น 50%wt. โดยการเตรียมตามวิธีที่ 2 และวิธีที่ 3 ได้ผลการวิเคราะห์ XRD ตามรูปที่ 4.2 ซึ่งพบว่าการเตรียม Ni/CeO_2 ตามวิธีที่ 2 ปรากฏความเป็นผลึกของ NiO ได้ชัดเจนกว่าวิธีที่ 3 ตามงานวิจัยของ S.Nassos และคณะ [8] อธิบายว่า



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50% Ni/CeO_2
(A) NiO (B) วิธีที่ 2, (C) วิธีที่ 3

การจุ่มตัวรองรับลงในสารละลายนิกเกิลนั้น Ni จะปิดรูพรุนของตัวรองรับทำให้พื้นผิวลดลง ซึ่งวิธีที่ 2 เป็นการจุ่มตัวรองรับลงใน CEA ที่มีอนุภาค Ni อยู่ ดังนั้นทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมวิธีที่ 2 ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ Ni/CeO_2 จากวิธีที่ 1 และวิธีที่ 3 และซีเรียมออกไซด์ที่ไม่มีการเติมโลหะว่องไว (Ni) เพราะอนุภาคนิกเกิลใน CEA มีอนุภาคนิกเกิลขนาดเล็ก

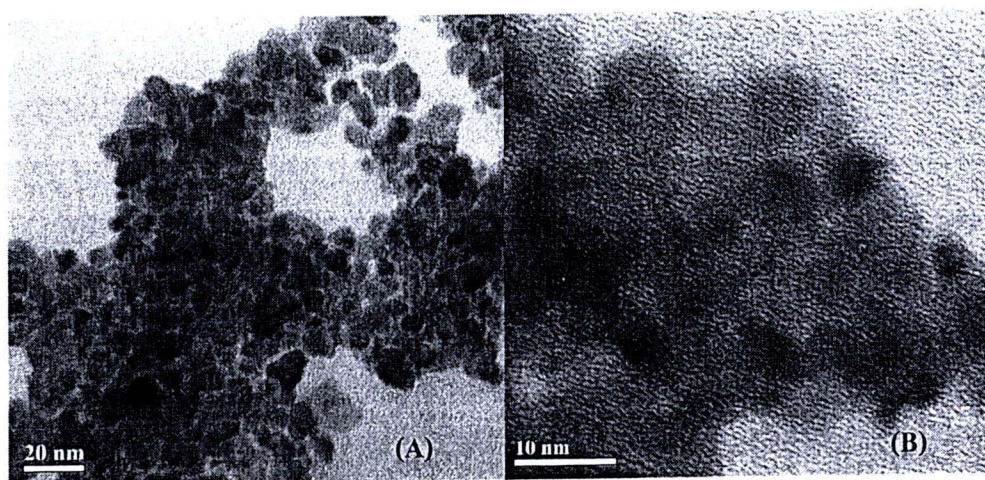
สำหรับการเตรียมตามวิธีที่ 1 เป็นการจุ่มแบบเปียก จากรูปที่ 4.1 NiO มีปริมาณและความเป็นผลึกต่ำ สำหรับการเตรียมตามวิธีที่ 3 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าวิธีที่ 2 ซึ่งเป็นผลดีต่อการกระจายตัวของ NiO บนตัวรองรับ [19] แต่เนื่องจากการตกตะกอนร่วมของโลหะว่องไวกับตัวรองรับพร้อมกัน ซึ่งอาจมี NiO เข้ารวมเป็นสารละลายของแข็งและถูกปกคลุมด้วย CeO_2 ทำให้คุณสมบัติความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงได้

4.1.2 Transmission electron microscope (TEM)

อนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธี CEAs และอนุภาค Ni/CeO_2 ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีที่ 1, วิธีที่ 2 และวิธีที่ 3 ทั้งนี้เพื่อเป็นการศึกษาวิธีการเติมโลหะว่องไวที่มีผลต่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้และเมื่อนำผลไปทำการวิเคราะห์อนุภาคโดยใช้เทคนิค TEM ให้ผลดังนี้

อนุภาค CeO_2

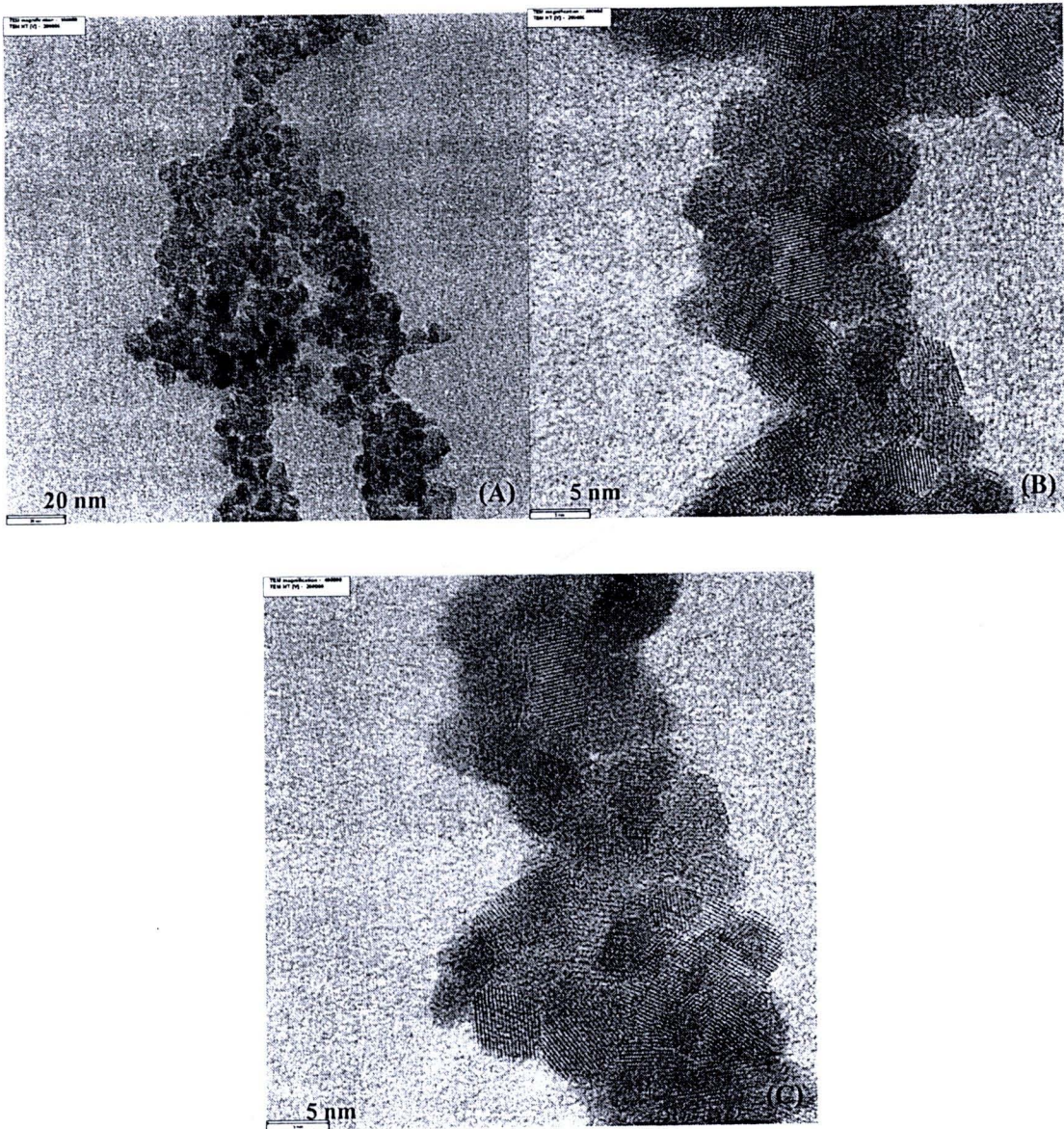
เมื่อนำอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ เป็นแหล่งซีเรียมให้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.3 จากผลที่ได้พบว่าอนุภาคของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 4.71 นาโนเมตร



รูปที่ 4.3 TEM Photographs ลักษณะอนุภาค CeO_2 (A) กำลังขยาย 4×10^5 เท่า (B) 8×10^5 เท่า

ลักษณะอนุภาค Ni/CeO_2 ที่เตรียมตามวิธีที่ 1

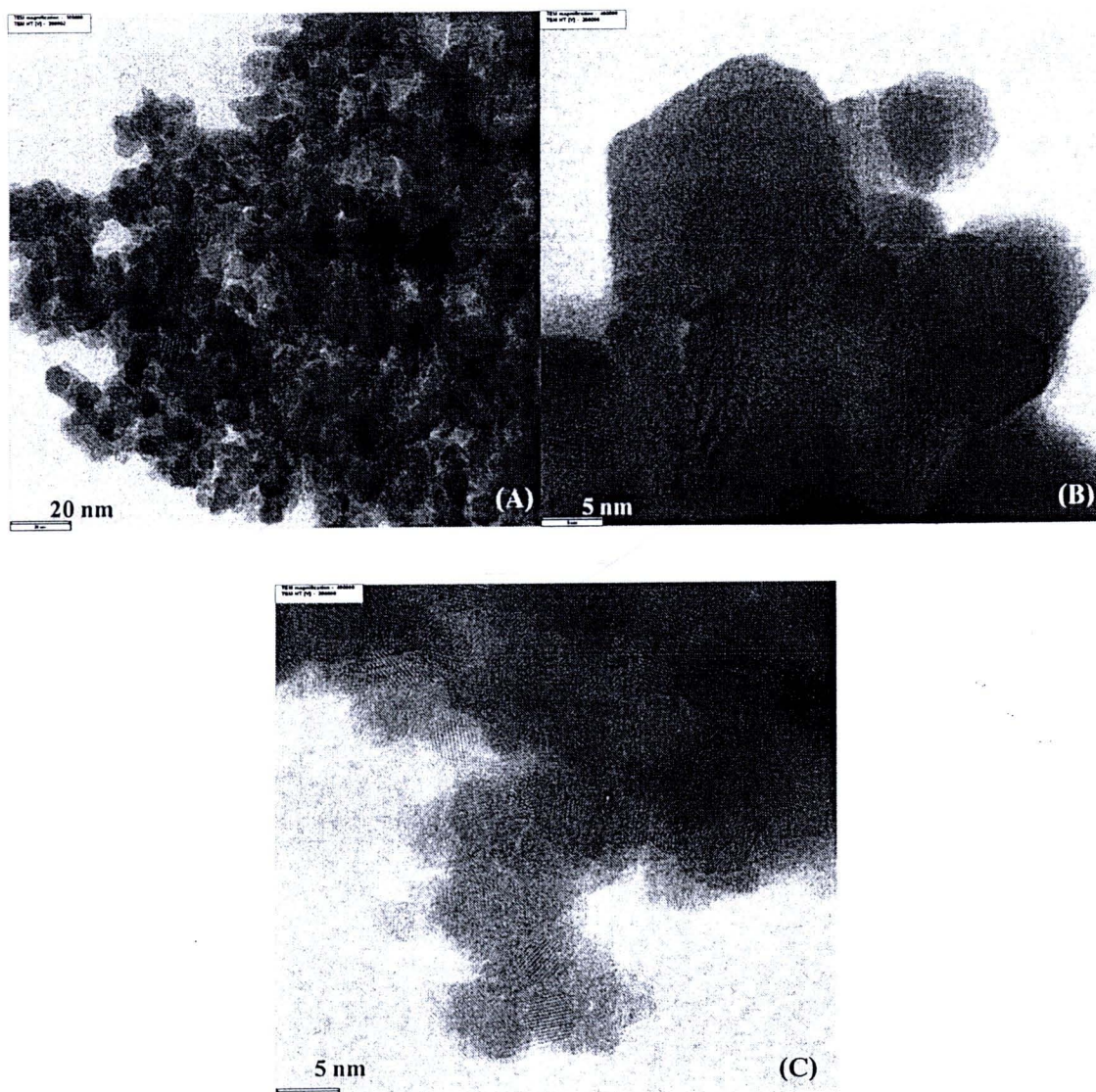
เมื่อนำอนุภาค Ni/CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ เป็นแหล่งซีเรียม $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นแหล่งนิกเกิล ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.4 จากผลที่ได้พบว่าอนุภาคของ Ni/CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 6.42 นาโนเมตร



รูปที่ 4.4 TEM Photographs ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ ที่สังเคราะห์โดยวิธีที่ 1 (A) กำลังขยาย 1×10^5 เท่า (B) กำลังขยาย 4×10^5 เท่า และ (C) กำลังขยาย 4×10^5 เท่า

ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ ที่เตรียมตามวิธีที่ 2

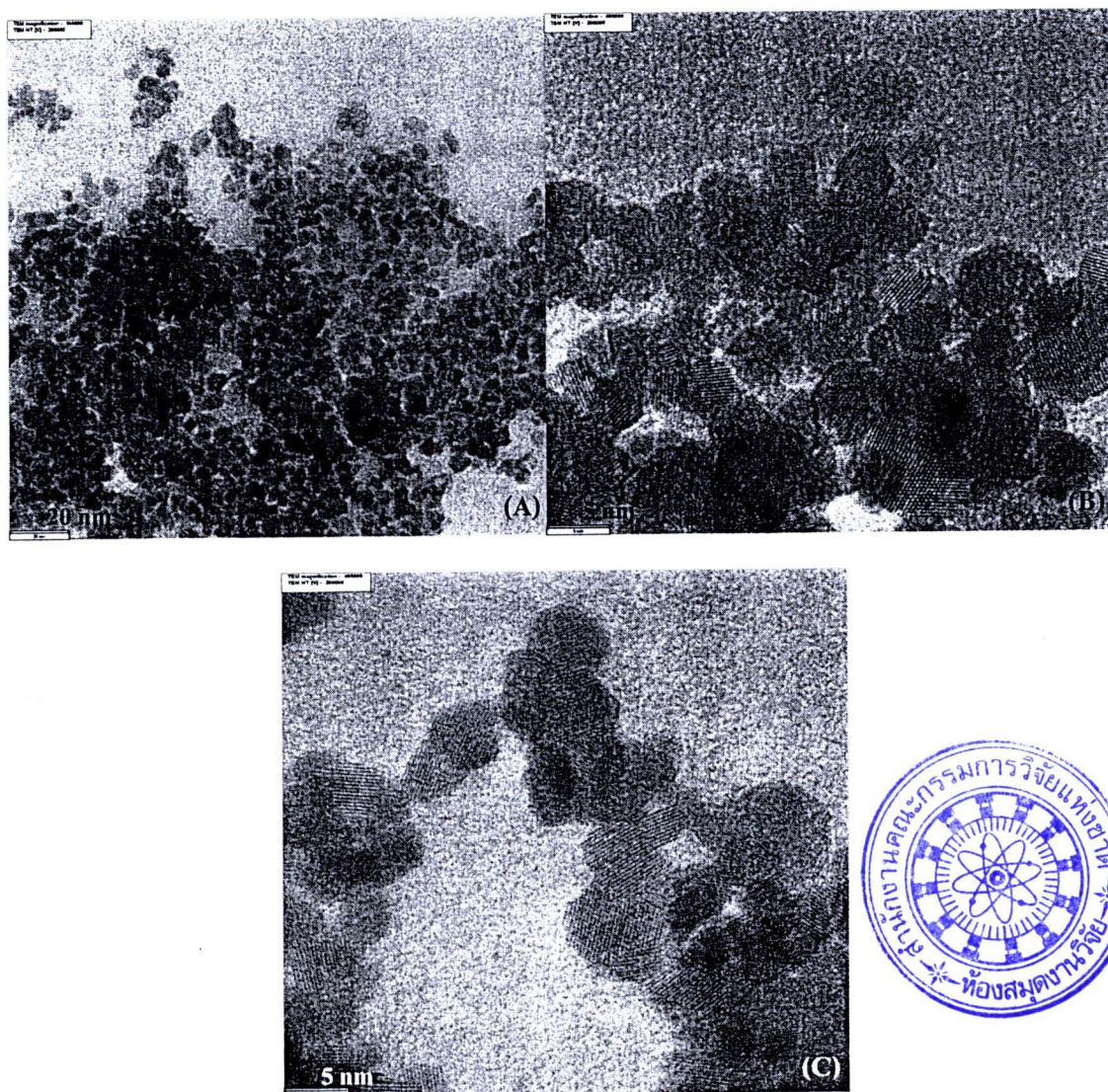
เมื่อนำอนุภาค Ni/CeO₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีที่ 2 ไปทำการวิเคราะห์อนุภาคโดยใช้เทคนิค TEM ทั้งนี้เพื่อเป็นการศึกษาวิธีการเติมโลหะว่องไว ที่มีผลต่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ เป็นแหล่งซีเรียม Ni(NO₃)₂·6H₂O เป็นแหล่งนิกเกิล ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.5 จากผลที่ได้พบว่าอนุภาคของ Ni/CeO₂ ที่สังเคราะห์ได้ โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 5.14 นาโนเมตร



รูปที่ 4.5 TEM Photographs ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ ที่สังเคราะห์โดยวิธีที่ 2 (A) กำลังขยาย 1×10^5 เท่า (B) กำลังขยาย 4×10^5 เท่า และ (C) กำลังขยาย 4×10^5 เท่า

ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ ที่เตรียมตามวิธีที่ 3

เมื่อนำอนุภาค Ni/CeO₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีที่ 3 ไปทำการวิเคราะห์อนุภาคโดยใช้เทคนิค TEM ทั้งนี้เพื่อเป็นการศึกษาวิธีการเดิมโลหะวงวา ที่มีผลต่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ เป็นแหล่งซีเรียม Ni(NO₃)₂·6H₂O เป็นแหล่งนิกเกิล ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.8 – 4.9 จากผลที่ได้พบว่าอนุภาคของ Ni/CeO₂ ที่สังเคราะห์ได้ โดยขนาดอนุภาคของซีเรียมออกไซด์เฉลี่ยเท่ากับ 5.11 นาโนเมตร



รูปที่ 4.6 TEM Photographs ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ ที่สังเคราะห์โดยวิธีที่ 3 (A) กำลังขยาย 1×10^5 เท่า (B) กำลังขยาย 4×10^5 เท่า และ (C) กำลังขยาย 4×10^5 เท่า

จากตารางที่ 4.1 ผลการคำนวณหาขนาดของผลึกจากกราฟ X-ray diffraction (XRD) และค่าที่ประมาณได้จากภาพถ่าย TEM เป็นไปในทิศทางเดียวกันคือ Ni/CeO₂ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ 3 ได้ขนาดของ CeO₂ เล็กที่สุดตามด้วยการสังเคราะห์โดยวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ตามลำดับ แต่เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของออกไซด์โลหะวงไวปรากฏการเตรียมตามวิธีที่ 2 ได้ขนาดเล็ที่สุดตามด้วยวิธีที่ 3 และวิธีที่ 1 ตามลำดับผลการทดลองดังกล่าวอธิบายได้ว่าการเตรียมตามวิธีที่ 2 นั้นหดยสารถลายนิกเกิลลงใน CEA ซึ่งทำให้การแยกอนุภาคของ Ni ก่อนที่จะไปจับตัวเกาะกับตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ ขณะที่วิธีที่ 3 ที่ได้ขนาดของผลึก NiO ใกล้เคียงกับวิธีที่ 2 ก็เพราะมีการหดยสารถลายนิกเกิลลงใน CEA เช่นกัน แต่หดยสารถลายซีเรียมก่อนแล้วตามด้วยสารถลายนิกเกิล

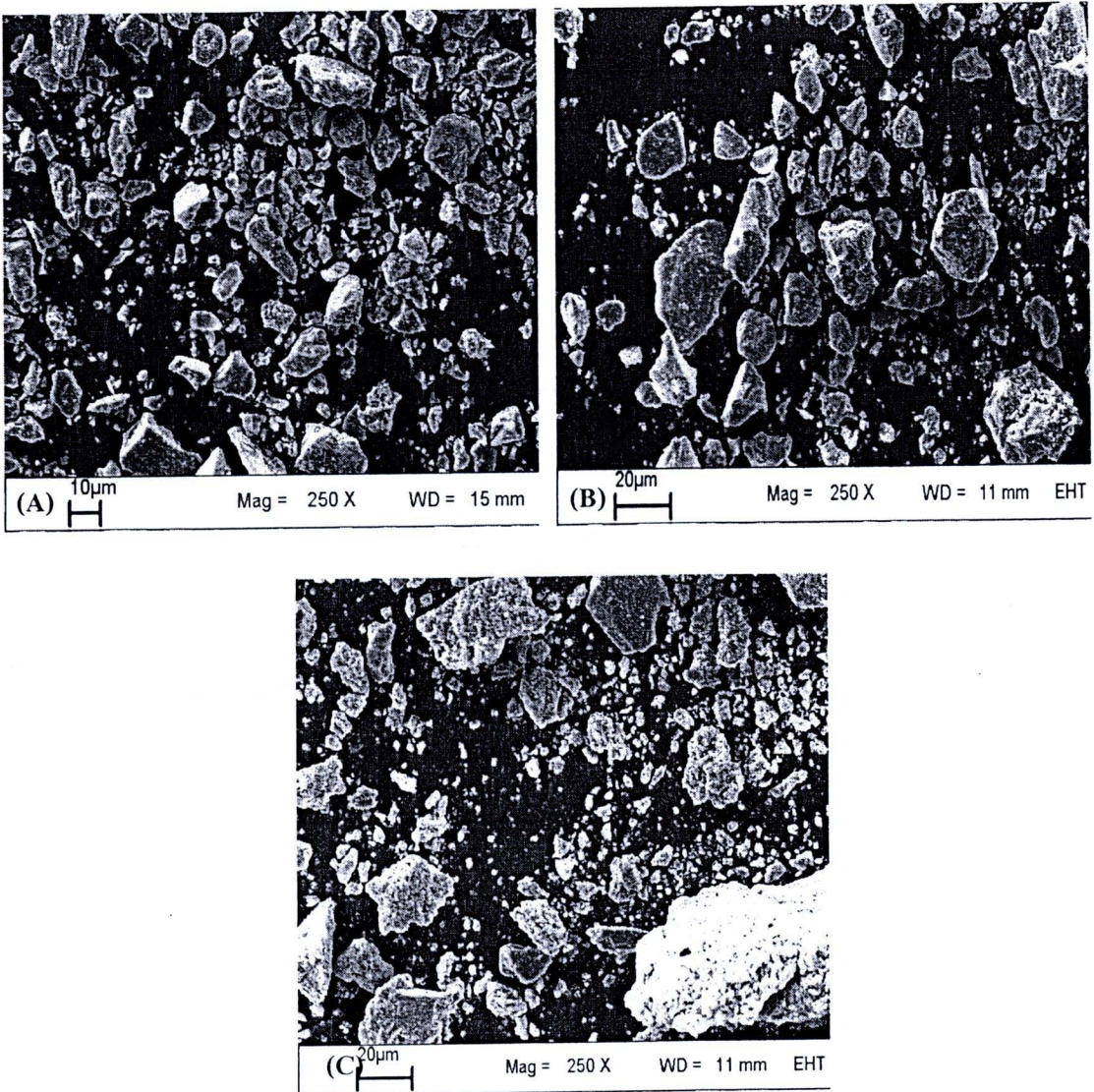
เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย BET ก็เพื่อวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิว, Pore Volume และ Pore Size ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง 3 วิธี ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีพื้นที่ผิวสูง และปัญหาหนึ่งของซีเรียมออกไซด์คือมีพื้นที่ผิวดำเมื่อเทียบกับสารตัวอื่นๆ ยิ่งมีการเติมโลหะว่องไวลงไปจะทำให้พื้นที่ผิวลดลงไปอีก ซึ่งในการวิเคราะห์ BET ครั้งนี้ได้วิเคราะห์ Ni/CeO₂ ที่ ได้จากการเตรียมของทั้ง 3 วิธีเปรียบเทียบกัน และเปรียบเทียบกับ CeO₂ ที่ไม่มีการเติมโลหะว่องไว ซึ่งผลการวิเคราะห์พบว่าวิธีที่ 1 ได้พื้นที่ผิวสูงสุดตามด้วยวิธีที่ 3 และวิธีที่ 2 ตามลำดับ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา [8] การจุ่มตัวรองรับลงในสารละลายนิกเกิลนั้น Ni จะปฏิกิริยาของตัวรองรับทำให้พื้นที่ผิวลดลง ซึ่งวิธีที่ 1 เป็นลักษณะการจุ่มแบบเปียก ในขณะที่วิธีที่ 2 เป็นการจุ่มตัวรองรับลงใน CEA ที่มีอนุภาค Ni อยู่ ดังนั้นทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาตามการเตรียมวิธีที่ 2 ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ยังไม่มีการเติมโลหะว่องไว (Ni)

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี

Catalyst	% Ni	S _{BET} (m ² /g)	Vpore (cc/g)	Dpore (°A)	Particle Size (nm)	Crystal Size (nm)
CeO ₂	-	131.2	0.117	35.6	4.71	7.24
Ni/CeO ₂ วิธีที่ 1	10.0	118.6	0.1183	39.89	6.42	6.88
Ni/CeO ₂ วิธีที่ 2	9.1	89.64	0.1175	52.42	9.3	11.25
Ni/CeO ₂ วิธีที่ 3	9.9	117.40	0.1950	66.42	5.11	6.21

4.1.3 Scanning Electron Microscopy (SEM/EDXS)

เนื่องจากในการทดลองนี้ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ แล้วนำไปทดสอบในกระบวนการ Steam Reforming ซึ่งการกระจายของนิกเกิลบนตัวรองรับจะมีผลต่อประสิทธิภาพในกระบวนการ Steam Reforming ยิ่งมีการกระจายตัวบนตัวรองรับดี [13] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะมีประสิทธิภาพในการใช้งานดีไปด้วย ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ จากทั้ง 3 วิธี แสดงดังรูปที่ 4.7 – 4.9



รูปที่ 4.7 SEM Photographs ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ ที่สังเคราะห์โดยทั้ง 3 วิธี ที่กำลังขยาย 250 เท่า
(A) วิธีที่ 1, (B) วิธีที่ 2, (C) วิธีที่ 3

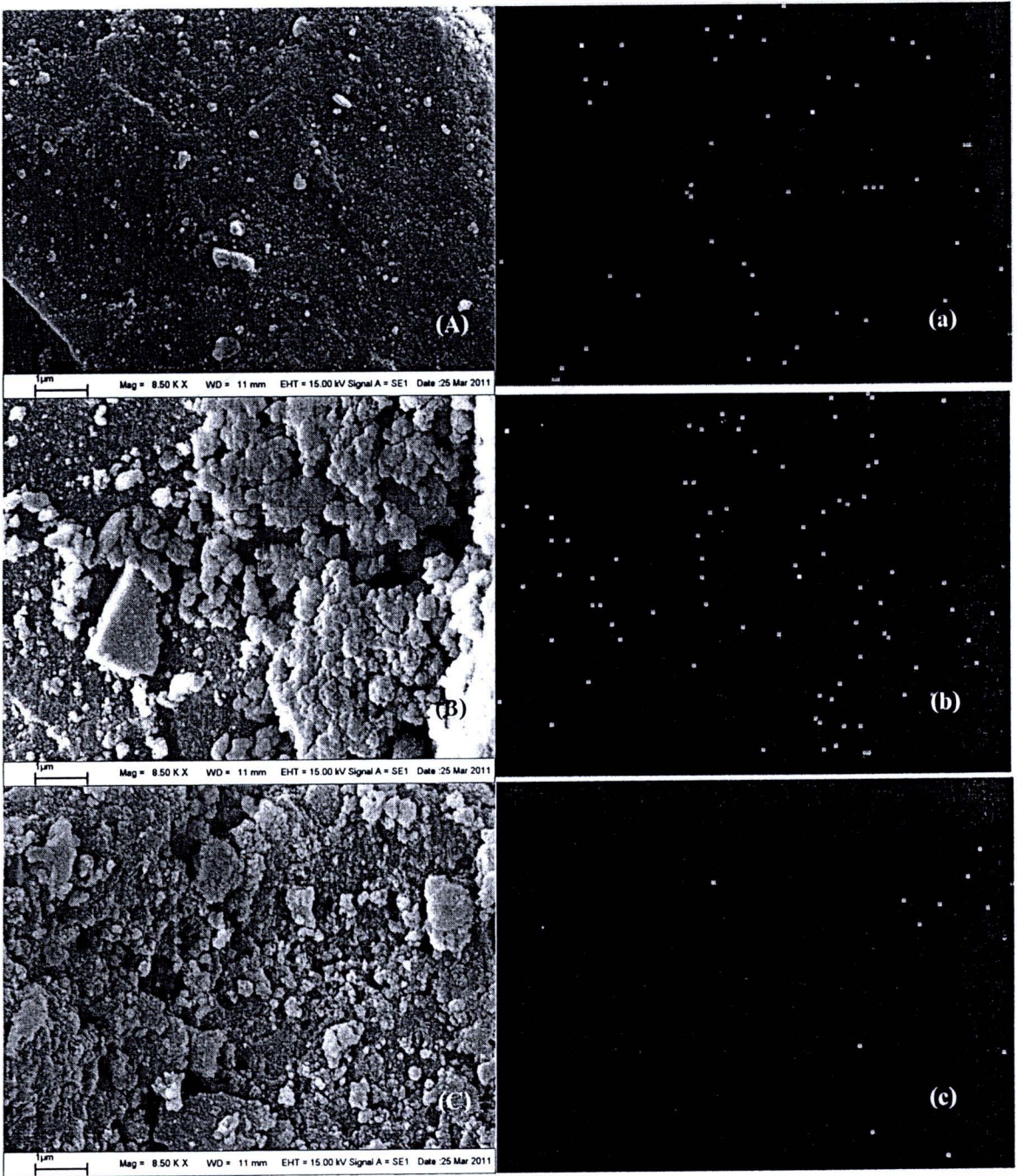
เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.7 เป็นภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่ได้จากทั้ง 3 วิธี พบว่าลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่ได้จากวิธีที่ 3 มีความเป็นพรุนมากที่สุด ซึ่งวิธีที่ 3 เป็นการตกตะกอนร่วมระหว่างตัวรองรับและโลหะว่องไวใน CEA สอดคล้องกับผลของพื้นที่ผิวที่วิธีที่ 3 มีพื้นที่ผิวสูง

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.8-4.9 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM และภาพการกระจายตัวของอนุภาคนิกเกิลบนผิวตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่ได้จากทั้ง 3 วิธี ภาพจาก SEM/EDXS เป็นภาพส่องกราดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าวิธีที่ 2 ปรากฏอนุภาคของนิกเกิลกระจายตัวบนพื้นผิวของ

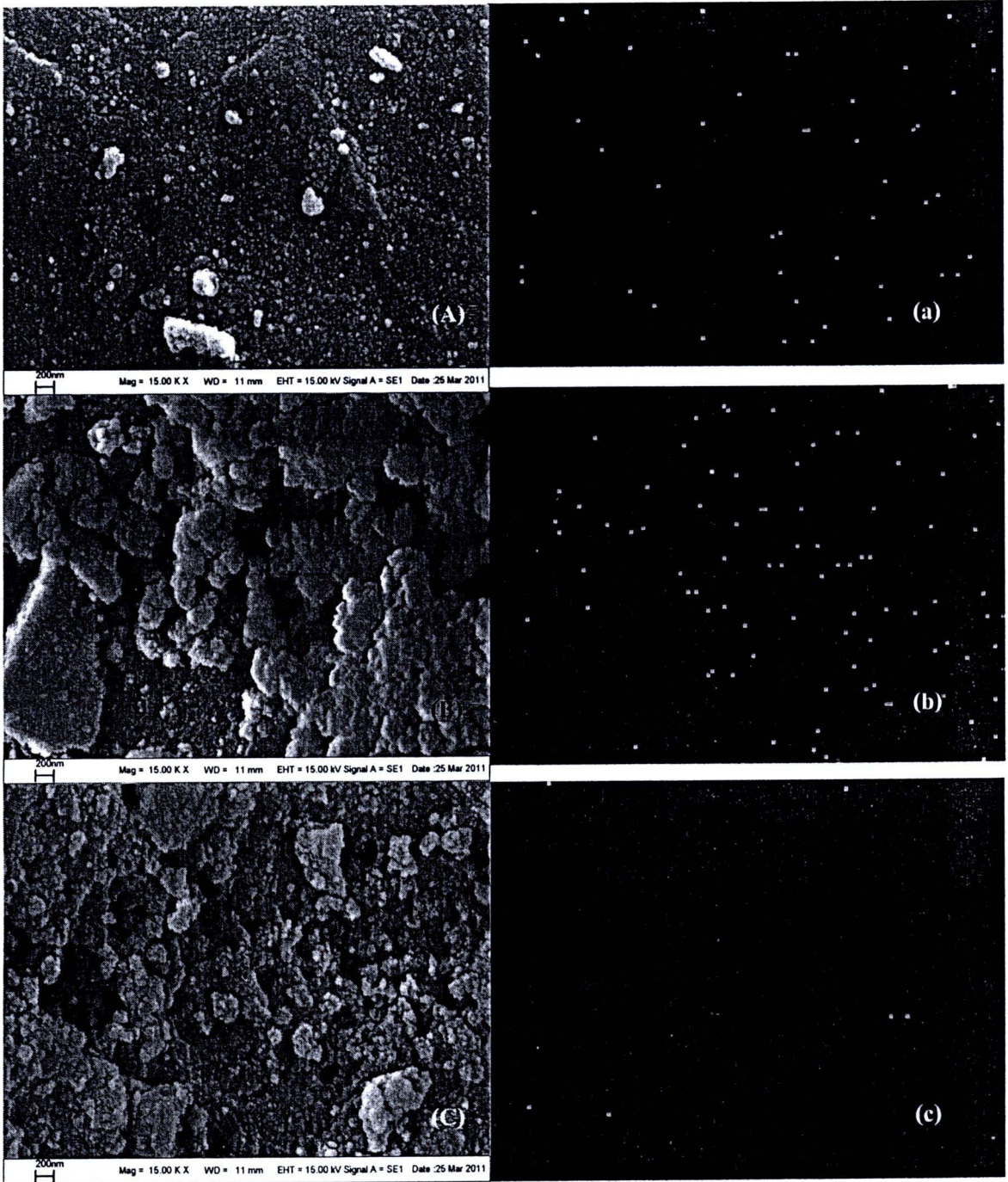
CeO₂ ดีที่สุดอย่างชัดเจนตามด้วยวิธีที่ 1 และวิธีที่ 3 ตามลำดับ ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่ Ni/CeO₂ ที่ได้จากวิธีที่ 3 มีลักษณะพื้นผิวมีความพรุน และพื้นที่ผิวสูงกว่าวิธีที่ 2 แต่ด้วยการแยกและตกตะกอนร่วมใน CEA อาจทำให้อนุภาคนิกเกิลถูกปกคลุมด้วยผลึกของ CeO₂ ทำให้ภาพจาก SEM/EDXS ของอนุภาคนิกเกิลตรวจพบได้น้อยที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับผลตามตารางที่ 4.2 ปรากฏว่าปริมาณธาตุองค์ประกอบที่พื้นผิวตามภาพ SEM/EDXS ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ วิธีที่ 2 มีปริมาณนิกเกิลปรากฏที่ผิวสูงที่สุดตามด้วยวิธีที่ 1 และวิธีที่ 3 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ค่าเฉลี่ยของปริมาณธาตุองค์ประกอบ (% โดยน้ำหนัก) จากภาพถ่าย SEM/EDXS ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 วิธี

ชนิดของธาตุ	ปริมาณธาตุ(%) วิธีที่ 1	ปริมาณธาตุ(%) วิธีที่ 2	ปริมาณธาตุ(%) วิธีที่ 3
Ce	90.2	83.37	96.71
Ni	9.8	15.13	3.29



รูปที่ 4.8 SEM/EDXS Photographs (กำลังขยาย 8.5×10^3) (A) ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ วิธีที่ 1, (a) การกระจายของอนุภาค Ni วิธีที่ 1, (B) ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ วิธีที่ 2, (b) การกระจายของอนุภาค Ni วิธีที่ 2, (C) ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ วิธีที่ 3, (c) การกระจายของอนุภาค Ni วิธีที่ 3



รูปที่ 4.9 SEM/EDXS Photographs (กำลังขยาย 15×10^3) (A) ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ วิธีที่ 1, (a) การกระจายของอนุภาค Ni วิธีที่ 1, (B) ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ วิธีที่ 2, (b) การกระจายของอนุภาค Ni วิธีที่ 2, (C) ลักษณะอนุภาค Ni/CeO₂ วิธีที่ 3, (c) การกระจายของอนุภาค Ni วิธีที่ 3

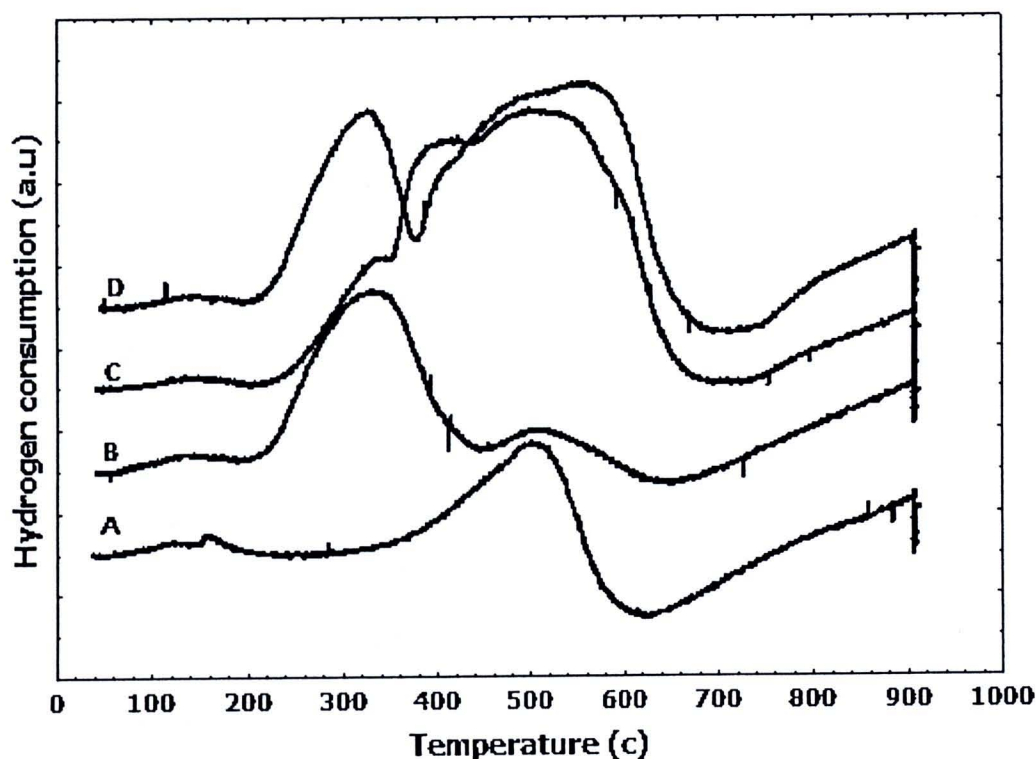


4.1.4 Temperature Programmed Reduction (TPR)

สำหรับประสิทธิภาพในการเกิด Redox property ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำการตรวจสอบได้โดยเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR) อาศัยหลักการดูดซับก๊าซ H_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัมทำการผ่านแก๊ส N_2 และ H_2 อัตราการไหล $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ โดยให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัตราการให้ความร้อนคงที่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ หยุดที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 240 min ผลที่ได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.10

จากรูปที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR) ที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่ได้จากทั้ง 3 วิธี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมตามวิธีที่ 1 มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 4 ตำแหน่ง คือที่อุณหภูมิ 144°C , 329°C , 503°C และ 907°C และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมตามวิธีที่ 2 มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 3 ตำแหน่งคือที่อุณหภูมิ 132°C , 407°C , และ 906°C ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมตามวิธีที่ 3 มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 4 ตำแหน่งคือที่อุณหภูมิ 141°C , 325°C , 543°C และ 906°C ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำเป็นการรีดักชันที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดการรีดักชันเปลี่ยนจาก NiO เป็น Ni ส่วนที่อุณหภูมิตรงกลางเป็นการแสดงถึงการทำอันตรกิริยาระหว่างโลหะวงไวกับตัวรองรับ และที่อุณหภูมิเป็นการรีดักในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยาจากทั้ง 3 วิธีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมตามวิธีที่ 2 มีอุณหภูมิการรีดักชันต่ำที่สุดแสดงว่า NiO เกิดการรีดิวส์ง่ายที่สุด อันเนื่องมาจากการเติมโลหะตามวิธีที่ 2 นั้นโลหะนิกเกิลเกิดการกระจายที่ผิวของตัวรองรับได้ดี และมีปริมาณโลหะวงไวบนพื้นผิวตัวรองรับมากเมื่อเทียบกับวิธีที่ 1 และวิธีที่ 3

เมื่อพิจารณาปริมาณค่า Hydrogen consumption จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมตามวิธีที่ 2 มีค่า Hydrogen consumption มากที่สุดรองลงมาก็วิธีที่ 3, วิธีที่ 1 และ CeO_2 ตามลำดับ ทั้งนี้จากกล่าวได้ว่า Ni/CeO_2 ที่เตรียมได้ตามวิธีที่ 2 นั้นมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา Redox property มากที่สุดเนื่องด้วยปริมาณ H_2 ที่ถูกใช้ไปจะเป็นตัวบ่งบอกถึงปริมาณ O_2 ที่อยู่ภายในตัวเร่งปฏิกิริยา หากปริมาณ H_2 ที่ใช้ไปมาก ปริมาณ O_2 ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยิ่งมากนั้นหมายถึงการเกิด Redox property จะยิ่งสูงตามไปด้วย [15] ซึ่งเป็นผลดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำไปทดสอบในกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน



รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากวิธีการเตรียมต่างกัน (A) CeO_2 , (B) Ni/CeO_2 วิธีที่ 1, (C) Ni/CeO_2 วิธีที่ 2, (D) Ni/CeO_2 วิธีที่ 3

4.1.5 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบในกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีการเติมโลหะว่องไวที่ได้รับจากการสังเคราะห์ทั้ง 3 วิธี เปรียบเทียบดำเนินการด้วยกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน ซึ่งสร้างระบบที่ใช้ในการทดลองโดยส่วนประกอบหลักคือเครื่องปฏิกรณ์ (Catalytic reactor) นอกจากนี้ยังนำระบบ Evaporator เข้ามาใช้เพื่อให้สามารถควบคุมอัตราการป้อนของมีเทนและน้ำเข้าสู่ระบบได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยอัตราส่วนมีเทนต่อน้ำ กำหนดที่ 1.0 ต่อ 3.0 โดยระบบจะถูกต่อกับเข้ากับเครื่อง Gas Chromatography/Mass Spectrometer (GC-MS) เพื่อให้สามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งว่าสามารถผลิตก๊าซชนิดใดออกมาได้ และปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือ และวัดค่า Carbon Formation ได้ผลการทดสอบดังนี้

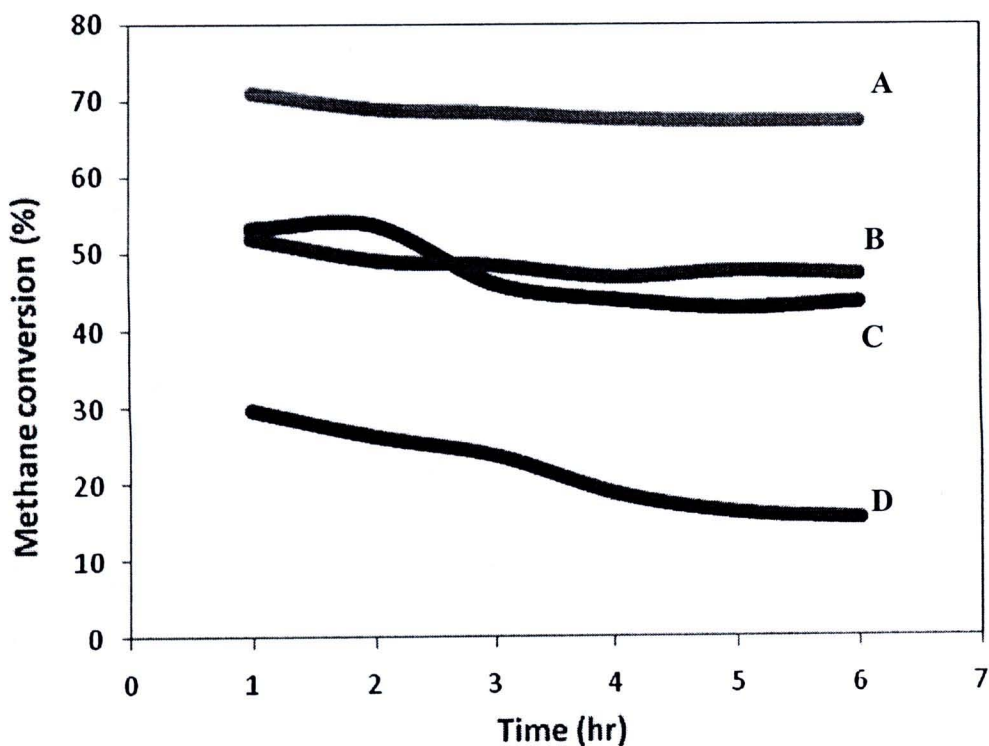
ตารางที่ 4.3 ค่า Methane Conversion และ Carbon formation จากการทดสอบ Steam reforming ด้วยมีเทน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง 3 วิธี

Catalyst	Methane Conversion (%)						Carbon formation (mmol/g)
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	
Ni/CeO ₂ วิธีที่ 1	58.4	53.9	46.2	44.1	43	43.8	2.79
Ni/CeO ₂ วิธีที่ 2	71	68.9	68.4	67.5	67.3	67.2	1.92
Ni/CeO ₂ วิธีที่ 3	51.9	49.2	48.6	47.1	47.9	47.5	1.48
CeO ₂	29.8	26.4	23.9	18.9	16.4	15.6	0.519

จากผลทดสอบในกระบวนการ Steam reforming มีเทนด้วยน้ำตามตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.11 ปรากฏว่า Ni/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีที่ 2 มีค่า Methane Conversion สูงที่สุดตามด้วยวิธีที่ 3, วิธีที่ 1 และ CeO₂ ตามลำดับ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา [8] S. Nassos และคณะได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล Support บนตัวรองรับ CeLaO₂ โดยมีการเติมโลหะวงไว Ni ลงบนตัวรองรับในวิธีการที่แตกต่างกัน คือจุ่มตัวรองรับลงในสารละลายนิกเกิลกับการให้สารละลายนิกเกิลตกตะกอนร่วมในไมโครอิมัลชัน พร้อมกับตัวรองรับ ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองครั้งนี้ตามวิธีการที่ 2 กับวิธีที่ 3 ซึ่งเปรียบเทียบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอาทิเช่น พื้นที่ผิว ขนาดอนุภาค การเตรียมโดยโลหะวงไวตกตะกอนร่วมกับตัวรองรับ (วิธีที่3) มีคุณลักษณะทางกายภาพดีกว่าการจุ่มตัวรองรับลงในสารละลาย CEA ที่มีอนุภาค Ni อยู่แต่เมื่อเปรียบเทียบค่า Methane Conversion ปรากฏว่าวิธีที่ 2 ให้ค่า Methane Conversion ดีกว่า ซึ่ง [8] S. Nassos และคณะอธิบายไว้ว่าการตกตะกอนร่วมของโลหะวงไวกับตัวรองรับในไมโครอิมัลชัน จะได้พื้นที่ผิวสูง ขนาดอนุภาคเล็กก็จริงแต่การกระจายตัวของโลหะวงไวก่อนตัวรองรับนั้นกระจายตัวได้ไม่ดีเท่าการจุ่มลงในสารละลายที่มีโลหะวงไว เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงนั้นพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของโลหะวงไวก่อนตัวรองรับมีผลอย่างสูงต่อการทำปฏิกิริยา [23] สำหรับค่า Carbon formation ที่ได้ปรากฏว่าเมื่อเปรียบเทียบทั้ง 3 วิธี พบว่าวิธีที่ 3 มีค่า Carbon formation ต่ำสุดตามด้วยวิธีที่ 2 และวิธีที่ 1 ตามลำดับซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ ธนพล ปาลิกานนท์และคณะ[15], YongLi [6]

นอกจากนี้ผลที่ได้จาก Temperature Programmed Reduction (TPR) ซึ่งแสดงคุณสมบัติ Redox property ของตัวเร่งปฏิกิริยาในการปลดปล่อยออกซิเจนก็สอดคล้องกับค่า Methane Conversion จากกระบวนการ Steam reforming มีเทนด้วยน้ำ สำหรับค่า Carbon formation จะสัมพันธ์

กับขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคือยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิวสูงก็ยิ่งมีประสิทธิภาพในการทนต่อการเกิด Carbon formation ตามไปด้วย



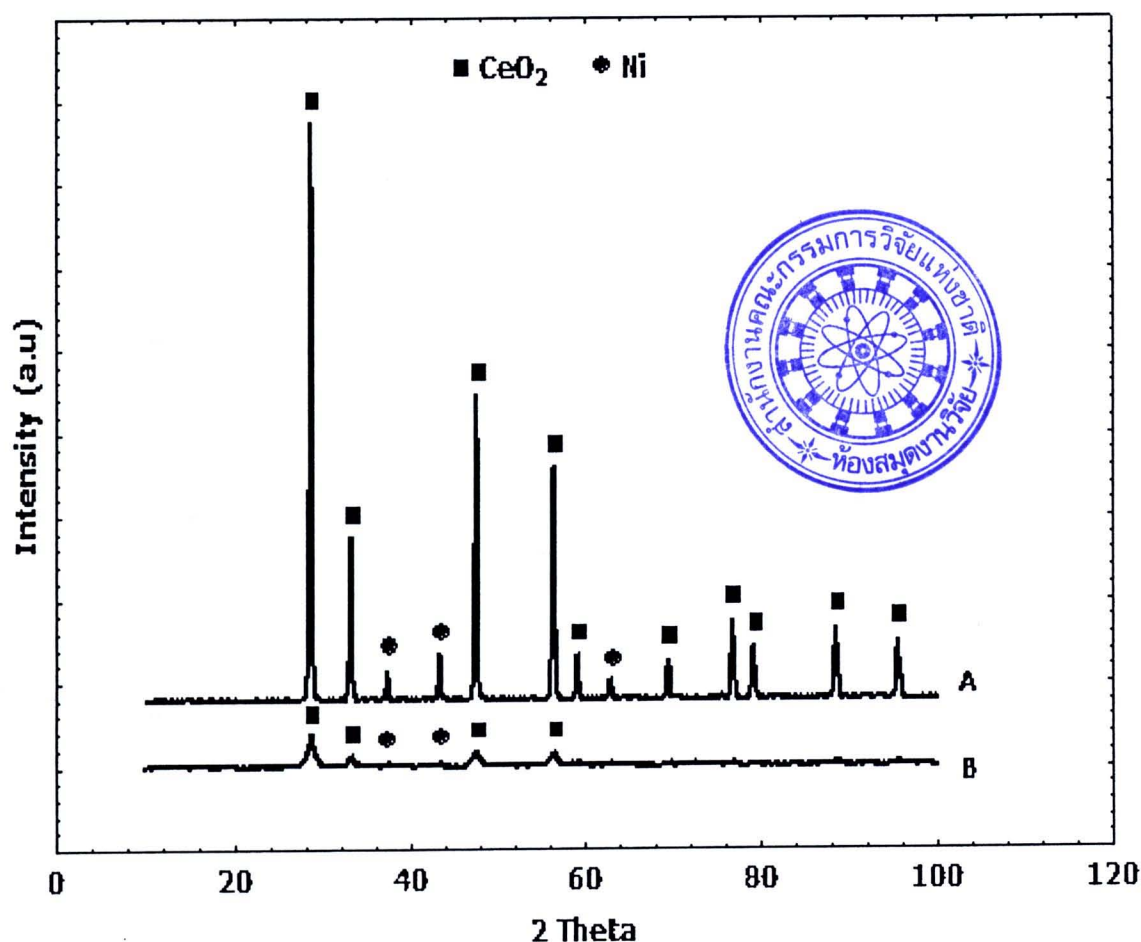
รูปที่ 4.11 ค่า Methane Conversion จากการทดสอบ Steam reforming มีเทนด้วยน้ำ เป็นเวลา 6 hr ที่อุณหภูมิ 900°C ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ CeO₂ (A) Method 2, (B) Method 3, (C) Method 1, (D) CeO₂

4.2 อิทธิพลอุณหภูมิของการแคลไซด์

เมื่อได้วิธีในการสังเคราะห์ซีเรียออกไซด์ที่มีการเติมโลหะว่องไวที่เหมาะสมตามข้อ 3.3.1 จากแคลไซด์ที่ 500°C เปลี่ยนเป็นแคลไซด์ที่ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยการเติมนิกเกิลเป็น 5% โดยน้ำหนักในการทดสอบในกระบวนการ Steam reforming ทดสอบที่อุณหภูมิ 900°C ซึ่งได้ผลคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และเปรียบเทียบกับ Ni/Al₂O₃ ซึ่งเตรียมตามวิธีที่ 2 (5 wt.%Ni) โดยใช้ตัวรองรับ Al₂O₃ ที่มีการใช้งานทั่วไปในเชิงพาณิชย์

4.2.1 X-ray diffraction (XRD)

สำหรับการวิเคราะห์กราฟ XRD สามารถทำได้โดยเปรียบเทียบกราฟ XRD ที่ได้กับกราฟรูปแบบมาตรฐาน โดยในแกนตั้งแสดงถึงความเข้มของฟลักซ์ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณผลึกที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา และแกนนอนแสดงค่ามุม 2-Theta ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิการแคลไซด์ต่างกัน (A) 900°C, (B) 500°C

จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ผลจาก X-ray diffraction ปรากฏว่าตำแหน่งที่มีพีคเกิดขึ้นนั้นตรงตาม Standard ทุกตำแหน่งและมีโครงสร้างผลึกแบบ Face center cubic แต่การแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900°C ปรากฏพีคมีความชัดเจนกว่าการแคลไซด์ที่ 500°C ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่าผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีโอกาสที่จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการหลอมรวมตัว เมื่อเปรียบเทียบกับ การแคลไซด์ที่ 500°C ซึ่งถ้าผลึกมีขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวก็จะต่ำลง สอดคล้องผลจาก BET ตามตารางที่ 4.4

เมื่อพิจารณาตามตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดงคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Ni/Al₂O₃ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการแคลไซด์จาก 500°C เป็น 900°C พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจะลดลง ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดการหลอมรวมตัวของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งถือเป็นข้อด้อยอย่างหนึ่งของซีเรียมออกไซด์ คือเกิดการหลอมตัวง่ายเมื่อแคลไซด์ที่อุณหภูมิสูง เมื่อเปรียบเทียบกับ Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมตามวิธีการเดียวกันโดยตัวรองรับอลูมินาที่มีใช้ในอุตสาหกรรม

พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของ Ni/CeO₂ น้อยกว่าเช่นกัน แต่ข้อดีของตัวรองรับซีเรียออกไซด์ มีคุณสมบัติ Redox property ดีและต้านทานการเกิด Carbon formation ดีกว่า Ni/Al₂O₃ [16] ซึ่งเป็นประโยชน์ในการนำไปใช้งานในกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน

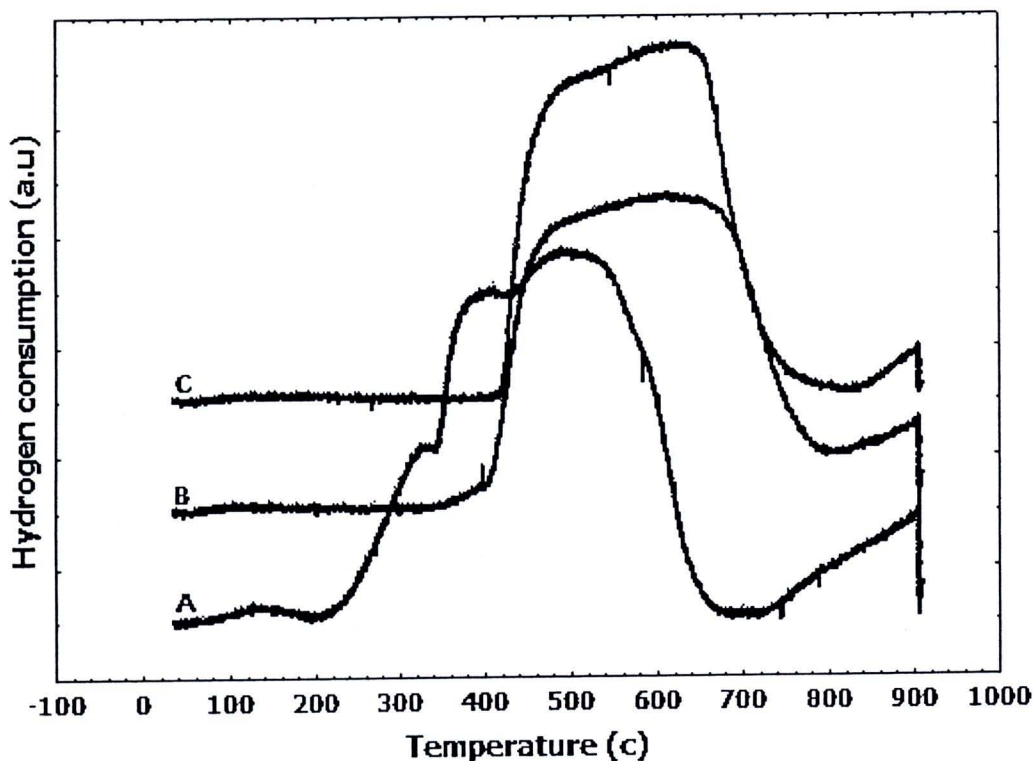
ตารางที่ 4.4 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 900°C

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	V pore (cm ³ /g)	D pore (°A)	Crystal Size (nm)
Ni/CeO ₂ (500°C)	89.64	0.1175	52.42	10.911
Ni/ CeO ₂ (900°C)	23.71	0.0566	95.51	25.87
Ni/Al ₂ O ₃ (900°C)	73.59	0.2002	108.80	-

4.2.2 Temperature Programmed Reduction (TPR)

จากรูปที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิ (TPR) ที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500°C, 900°C และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ (900°C) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ (500°C) มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 3 ตำแหน่งคือที่อุณหภูมิ 132°C, 407°C และ 906°C ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ (900°C) มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือที่อุณหภูมิ 611°C และ 906°C ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ (900°C) มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือที่อุณหภูมิ 623°C และ 906°C โดยที่อุณหภูมิต่ำเป็นการรีดักชันที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิสูงเป็นการรีดักชันในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง Ni/CeO₂ (500°C) กับ Ni/CeO₂ (900°C) พบว่าพีคของการรีดักชันมีความแตกต่างกันทั้งตำแหน่งและอุณหภูมิของการรีดักชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ (500°C) ที่อุณหภูมิ 132°C เป็นการรีดักชันจาก NiO ไปเป็น Ni ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ Ni/CeO₂ (900°C) ปรากฏพีคของการรีดักชันเพียงสองพีคคือที่อุณหภูมิ 611°C และ 906°C ซึ่งพีคแรกที่อุณหภูมิ 611°C เป็นการรีดักชันที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและที่อุณหภูมิสูงเป็นการรีดักในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการแสดงถึงการทำอันตรกิริยาระหว่างโลหะ निकเกิดกับตัวรองรับ ซึ่งแสดงว่าเมื่อมีการแคลไซต์ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้โลหะว่องไวเกิดการหลอมรวมกับตัวรองรับกลายเป็นสารละลายของแข็ง (Solid Solution) มีความแข็งแรงสูงในการทำอันตรกิริยาระหว่างโลหะว่องไวกับตัวรองรับ และทำให้เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการวัดการดูดซับตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างกัน A=Ni/CeO₂ (500°C), B=Ni/CeO₂ (900°C) และ C=Ni/Al₂O₃ (900°C)

เมื่อพิจารณาการเกิด Redox property จากค่า Hydrogen consumption ปรากฏว่าที่แคลไซด์ 900°C มีค่าสูงกว่า ซึ่งในการทดสอบในกระบวนการ Methane steam reforming จะทดสอบที่อุณหภูมิ 900°C นั้น ซึ่ง Ni/CeO₂ (500°C) มีโอกาสสูงที่จะเกิดการ Sintering ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง สำหรับ Ni/CeO₂ (900°C) กับ Ni/Al₂O₃ (900°C) ประสิทธิภาพในการเกิด Redox property Ni/CeO₂ มีคุณสมบัติในการเกิด Redox property ได้ดีกว่า Ni/Al₂O₃ ถึงแม้ Ni/CeO₂ มีพื้นที่ผิวต่ำกว่า ดังแสดงในรูปที่ 4.12, 4.13 ซึ่งการมีคุณสมบัติในการเกิด Redox property ที่ดีจะเป็นผลดีในการนำไปใช้งานกระบวนการ Methane steam reforming [15]

4.2.3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบในกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทน

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ซึ่งเตรียมตามวิธีที่ 2 แต่แคลไซด์ ที่อุณหภูมิ 500°C และ 900°C เนื่องจากในการทดสอบประสิทธิภาพนั้นทดสอบที่อุณหภูมิ 900°C เมื่อพิจารณาค่าตามตารางที่ 4.4 ปรากฏว่าการที่ค่า CH₄ Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ แคลไซด์

ที่อุณหภูมิ 500°C ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900°C เพราะ Ni/CeO₂ (500°C) เมื่อนำไปทดสอบในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่อุณหภูมิ 900°C ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลวมรวมพื้นที่ผิวก็จะลดลง ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถ้าตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูง [9][11] ก็จะส่งผลดีต่อการกระจายตัวของโลหะว่องไว ซึ่งจะทำให้โลหะว่องไวมีการกระจายตัวดีตามไปด้วย ซึ่งจะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วย

เมื่อพิจารณา Ni/CeO₂ (900°C) กับ Ni/Al₂O₃ (900°C) ค่ามีเทน Conversion ของ Ni/CeO₂ สูงกว่า ถึงแม้พื้นที่ผิวของ Ni/CeO₂ (900°C) ต่ำกว่า แต่ค่า Carbon formation กลับสูงกว่าซึ่งเป็นข้อดีของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ ซึ่งเป็นผลจากคุณสมบัติทางด้าน Redox property ตามรูปที่ 4.13 และปัญหาการก่อตัวของคาร์บอนที่สูงใน Ni/Al₂O₃ เป็นข้อด้อยอย่างหนึ่งของตัวรองรับ Al₂O₃ [16]

ตารางที่ 4.5 ค่า Methane Conversion และ Carbon formation จากการทดสอบ Methane Steam reforming

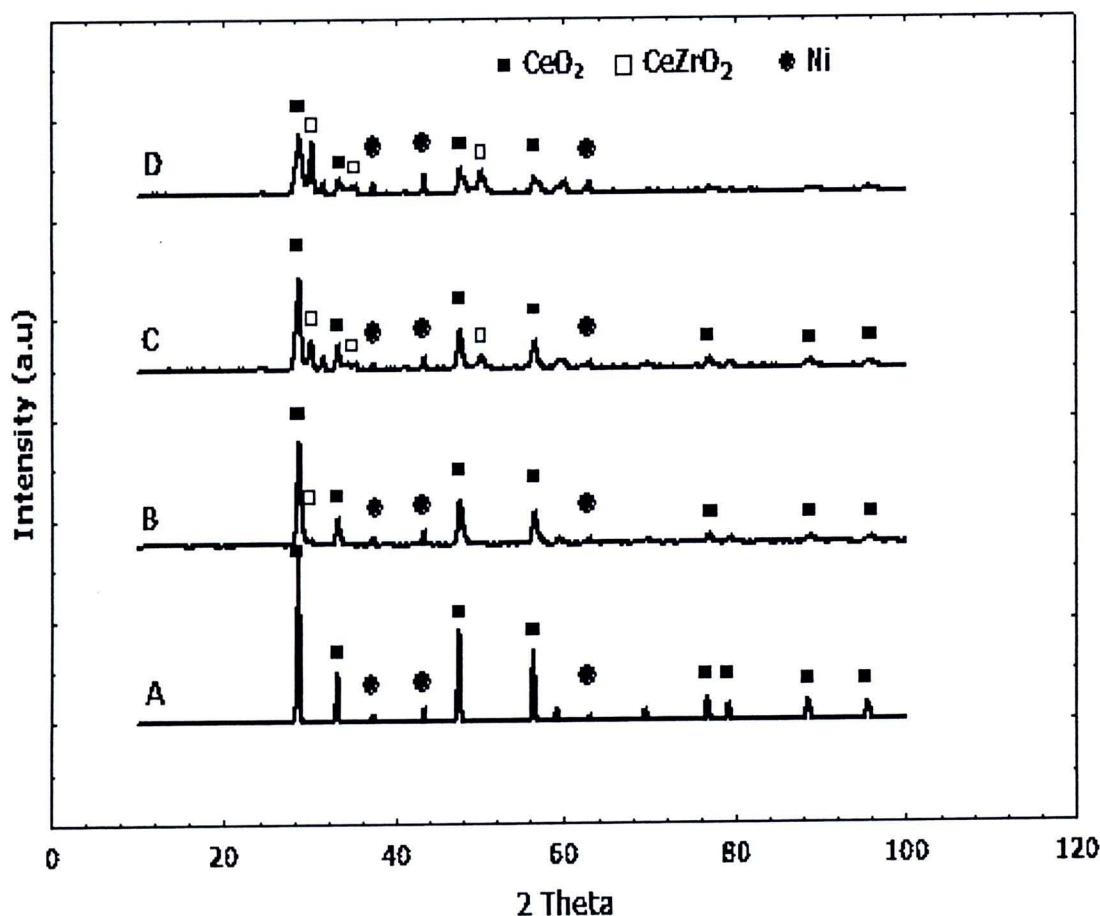
Catalyst	% H ₂	H ₂ /CO	CH ₄ Conversion	Carbon formation
Ni/CeO ₂ (500°C)	-	-	67.2	1.92
Ni/ CeO ₂ (900°C)	77.4	4.14	71.3	0.14
Ni/Al ₂ O ₃ (900°C)	85.6	3.62	49.6	0.8

4.3 อิทธิพลของตัวรองรับออกไซด์ร่วม

เนื่องจากปัญหาหนึ่งของซีเรียมออกไซด์ในการใช้เป็นตัวรองรับคือเกิดการ Sintering ได้ง่ายที่อุณหภูมิสูงถึงแม้จะมีคุณสมบัติที่ดีใน Redox property ก็ตามแต่ในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงก็จะเป็นปัญหาเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมตัวได้ง่าย ทำให้พื้นที่ผิวลดลงและส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดไปด้วย ซึ่งการเติมเซอร์โคเนียจะช่วยให้เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวรองรับ [10] [15] [16] ทำการทดลองโดยสังเคราะห์ Ce-ZrO₂ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมใน CEA ตามวิธีที่ 3 (ตามหัวข้อที่ 3.3.1) แล้วเติมโลหะนิกเกิล (5%wt.) ตามการเตรียมวิธีที่ 2 ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้

4.3.1 X-ray diffraction (XRD)

เมื่อนำอนุภาค Ni/Ce-ZrO_2 ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) จะได้กราฟ Diffractogram ของสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถบอกถึงเฟสของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เฟสของ Ce-ZrO_2 และเฟสของนิกเกิล (Ni) บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในการทดลองผลของตัวรองรับออกไซด์ร่วม แบ่งการสังเคราะห์ Ce-ZrO_2 เป็น 3 อัตราส่วนโมลาร์ คือ 3/1, 1/1, 1/3 ซึ่งผลการทดลองในรูปแบบที่ 4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[3/1]$, $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[1/1]$, $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[1/3]$ ด้วยเทคนิค XRD เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียเป็นออกไซด์ร่วมปรากฏให้เห็นเฟสของ CeO_2 และ NiO อย่างชัดเจน [21] และปรากฏเฟสของสารละลายของแข็ง ZrCeO_2 มีความชัดเจนตามสัดส่วนของเซอร์โคเนีย ซึ่งสัดส่วน 1/3 เฟสของ ZrCeO_2 มีความชัดเจนมากที่สุดตามด้วย สัดส่วน 1/1 และ 3/1 ตามลำดับ โดยโครงสร้างผลึกของ ZrCeO_2 เป็นแบบ Tetragonal



รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยรองรับออกไซด์ร่วม (Ce-ZrO_2) (A) Ni/CeO_2 , (B) $\text{Ni/Ce-Zr}[3/1]$, (C) $\text{Ni/Ce-Zr}[1/1]$, (D) $\text{Ni/Ce-Zr}[1/3]$

อย่างไรก็ตามเมื่อเติมเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับร่วม ความสูงของพีคตามที่ได้ปรากฏจากผล XRD ตามรูปที่ 4.14 จะลดลงไม่เหลื่อมคมเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และการปรากฏพีคของ ZrO₂ ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนีย มีข้อเสนอว่าเกิดจากการที่ ZrO₂ เข้าไปรวมกับ CeO₂ เป็นสารละลายของแข็ง [10] ซึ่งปรากฏชัดเจนที่สุดที่อัตราส่วน 1/3 ขณะเดียวกันพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนียจากผลของ XRD มุม 2-Theta ของพีคจะเลื่อนสูงขึ้นเนื่องจากเกิดการแทนที่ของ Ce⁴⁺ ด้วย Zr⁴⁺ ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กกว่า [23]

เมื่อพิจารณาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาตามตารางที่ 4.3 และตามรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อมีการเติมเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับออกไซด์ร่วม จะได้เป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ที่มีความแข็งแรงมากขึ้น เกิดการหลอมรวมได้ยากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เคลือบที่อุณหภูมิ 900°C ยิ่งสัดส่วนของเซอร์โคเนียมาก ก็จะต้องเพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.6 คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนีย

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cc/g)	D _{pore} (°A)	Crystal Size (CeO ₂ , nm)	Crystal Size (CeZrO ₂ , nm)
Ni/CeO ₂	23.71	0.0566	95.51	25.87	-
Ni/Ce-Zr[1/3]	135.90	0.1628	47.91	11.59	19.23
Ni/Ce-Zr[1/1]	67.05	0.2237	133.5	14.15	15.98
Ni/Ce-Zr[3/1]	81.83	0.2251	110.0	16.58	15.85
Ni/Al ₂ O ₃	73.59	0.2002	108.80	-	-

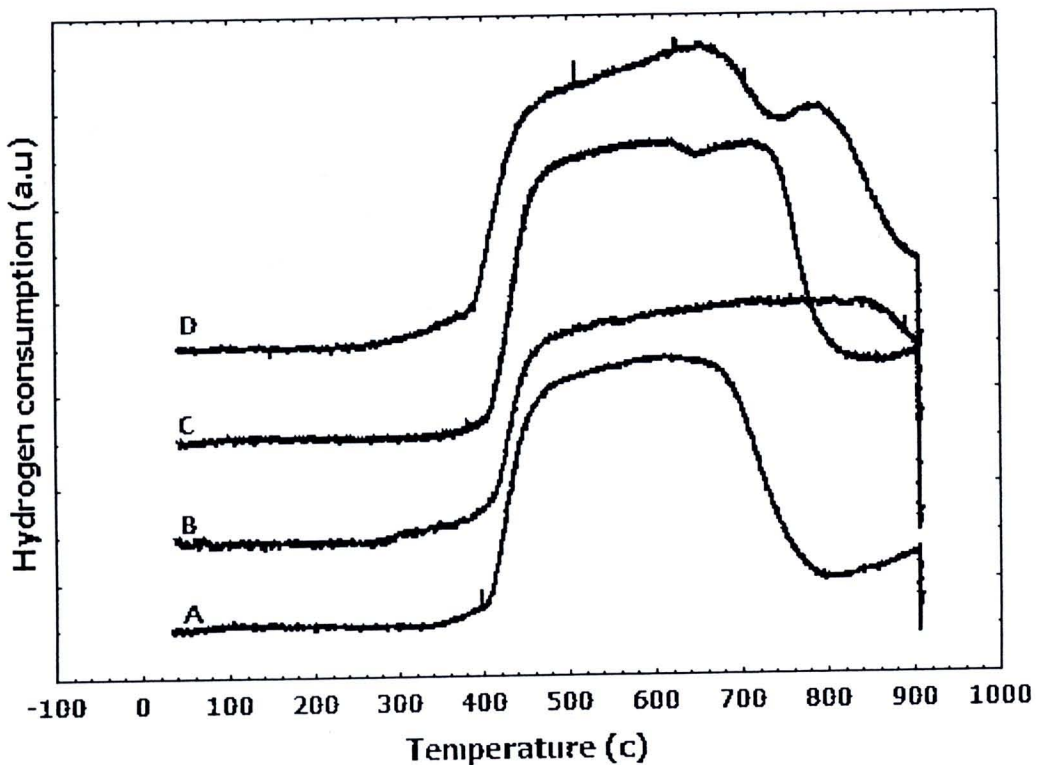
4.3.2 Temperature Programmed Reduction (TPR)

สำหรับประสิทธิภาพในการเกิด Redox property ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำการตรวจสอบได้โดยการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction; TPR) โดยอาศัยหลักการดูดซับก๊าซ H₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาผลที่ได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.15

จากรูปที่ 4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิ ที่โปรแกรม (TPR) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-ZrO₂ อัตราส่วน Ce-Zr คือ 1/1, 1/3, 3/1 เปรียบเทียบกับ Ni/CeO₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือที่อุณหภูมิ 611°C, 906°C ที่

อุณหภูมิต่ำเป็นการรีดักชันที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและที่อุณหภูมิสูงเป็นการรีดักชันในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อ Ni^{2+} แทรกเข้าไปในผลึกแทนที่ Ce^{4+} ทำให้โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดบิดเบี้ยวได้ ทำให้เกิดการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้สูง ซึ่งอาจทำให้ง่ายในการรีดิวส์ที่อุณหภูมิต่ำ [6]

$\text{Ni/Ce-ZrO}_2[1/1]$ มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 1 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 759°C , $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[1/3]$ มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 3 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 620°C , 701°C และ 906°C $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[3/1]$ มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 653°C และ 780°C



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับออกไซด์ร่วม A= Ni/CeO_2 , B= $\text{Ni/Ce-Zr}[1/1]$, C= $\text{Ni/Ce-Zr}[1/3]$, D= $\text{Ni/Ce-Zr}[3/1]$

เมื่อพิจารณาการรีดักชันของ Ni/Ce-ZrO_2 ทั้ง 3 สัดส่วนเปรียบเทียบกับ Ni/CeO_2 พบว่าอุณหภูมิของการรีดักชันที่พีคแรก สูงกว่าการรีดักชันของ Ni/CeO_2 ซึ่งเป็นผลจาก Zr^{4+} แทรกเข้าไปผลึกของ Ce ทำให้ตัวรองรับมีความแข็งแรงมากขึ้นและแรงจากการทำอันตรกิริยาระหว่างโลหะว่องไวกับตัวรองรับสูงขึ้น ทำให้รีดักชันยากขึ้น และเหตุผลทางด้านโครงสร้างของผลึก เมื่อเติมเซอร์โคเนียทำให้โครงสร้างของผลึกมีส่วนที่เป็นแบบ Tetragonal phase ซึ่งเกิดการรีดิวส์ยากกว่า [23] แต่เมื่อพิจารณาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-ZrO_2 ทั้ง 3 สัดส่วนพบว่า $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[1/3]$ พบว่ามีพีค

ขนาดเล็กที่อุณหภูมิ 620°C ส่วนพิกที่ 2 อุณหภูมิ 701°C เป็นการรีดักชันของโลหะว่องไวบนผิวตัวรองรับ จากรูป 4.15 พิกแรกกับพิกที่สองมีความเหลื่อมใกล้เคียงกัน แสดงว่าโลหะว่องไวและตัวรองรับถูกรีดักชันพร้อมๆ กัน ส่วนพิกที่อุณหภูมิ 906°C แสดงว่าโลหะนิกเกิลสามารถแทรกเข้าไปในสารละลายของแข็ง Ce-ZrO_2 ทำให้การรีดักชันยากขึ้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[1/1]$ มีพิกจากการรีดักชันเพียงพิกเดียวแสดงว่า Ni-Ce-Zr เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) มีความแข็งแรงสูงทำให้อุณหภูมิของการรีดักชันสูง [19] สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[3/1]$ การรีดักชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิ 653°C และอุณหภูมิ 780°C เป็นรีดักชันในเนื้อตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงว่าการทำอันตรกิริยาระหว่างโลหะว่องไวกับตัวรองรับไม่สูง

เมื่อพิจารณาปริมาณค่า Hydrogen consumption จากตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce-Zr}[3/1]$ มีค่า Hydrogen consumption มากที่สุดรองลงมาก็คือ $\text{Ni/Ce-Zr}[1/1]$, $\text{Ni/Ce-Zr}[1/3]$ และ Ni/CeO_2 ตามลำดับ ทั้งนี้อาจกล่าวได้ว่า $\text{Ni/Ce-Zr}[3/1]$ นั้นมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา Redox property มากที่สุดเนื่องด้วยปริมาณ H_2 ที่ถูกใช้ไปจะเป็นตัวบ่งบอกถึงปริมาณ O_2 ที่อยู่ภายในตัวเร่งปฏิกิริยา หากปริมาณ H_2 ที่ใช้ไปมาก ปริมาณ O_2 ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยิ่งมากนั้นหมายถึงการเกิด Redox property จะยิ่งสูงตามไปด้วย [15] ซึ่งเป็นผลดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำไปทดสอบในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง เพราะด้วยคุณสมบัติที่ดีของซีเรียมนในด้าน Redox property จึงเป็นผลดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce-Zr}[3/1]$ ที่มีสัดส่วนที่สูงและเซอร์โคเนียช่วยเพิ่มความแข็งแรงป้องกันการเกิดการหลอมตัว เมื่อเปรียบเทียบกับ Ni/CeO_2 การเติมเซอร์โคเนียเป็นผลดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในด้านคุณลักษณะทางกายภาพ และคุณสมบัติในการนำไปใช้งาน

4.3.3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบในกระบวนการ Steam reforming

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับออกไซด์ร่วมซึ่งเตรียมตามวิธีที่ 3 แล้วเติมโลหะว่องไวเกิดตามวิธีที่ 2 เมื่อพิจารณาค่าตามตารางที่ 4.7 เป็นผลจากกระบวนการ Steam reforming ด้วยมีเทนปรากฏว่าค่า CH_4 Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce-Zr}[3/1]$ สูงสุดตามด้วย Ni/CeO_2 , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce-Zr}[1/3]$, และ $\text{Ni/Ce-Zr}[1/1]$ ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ TPR ยกเว้น $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งอาจจะมียังปัจจัยทางด้านอื่น อาทิเช่น พื้นที่ผิว แต่เมื่อพิจารณาค่า Carbon formation ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียเป็นออกไซด์ร่วมเปรียบเทียบกับ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ปรากฏว่ามีค่า Carbon formation ต่ำกว่า ซึ่งถือว่าเป็นข้อดีของตัวรองรับ Ce-ZrO_2 ในการป้องกันการก่อตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา [10] และยังเพิ่มการกระจายตัวความว่องไวให้กับโลหะนิกเกิลอีกด้วย

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับออกไซด์รวมทั้ง 3 อัตราส่วนปรากฏว่า Ni/Ce-Zr[3/1] มีค่ามีเทนคอนเวอร์ชัน, Carbon formation และ % H₂ ดีที่สุดตามผลของ Temperature Programmed Reduction ถึงแม้ Ni/Ce-Zr[3/1] จะมีพื้นที่ผิวดำเมื่อเปรียบเทียบกับ Ni/Ce-Zr[1/3] แต่ด้วยอัตราส่วนของซีเรียมที่มากกว่าทำให้มีคุณสมบัติ Redox property ดีกว่า แต่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถ้าตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูง [9][11] ก็จะส่งผลดีต่อการกระจายตัวของโลหะว่องไว ซึ่งจะทำให้โลหะว่องไวมีการกระจายตัวดีตามไปด้วย ซึ่งจะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

ตารางที่ 4.7 ค่า Methane Conversion และ Carbon formation จากการทดสอบ Methane Steam reforming ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนีย

Catalyst	% H ₂	H ₂ /CO	CH ₄ Conversion	Carbon formation
Ni/CeO ₂	77.4	4.14	71.3	0.14
Ni/Ce-Zr[1/3]	81.3	3.75	44.7	0.21
Ni/Ce-Zr[1/1]	77.5	3.83	42.9	0.19
Ni/Ce-Zr[3/1]	87.4	3.14	81.5	0.08
Ni/Al ₂ O ₃	85.6	3.62	49.6	0.8

4.4 อิทธิพลของการเคลือบด้วยไฮดรอกไซด์ภายใต้สถานะไนโตรเจน

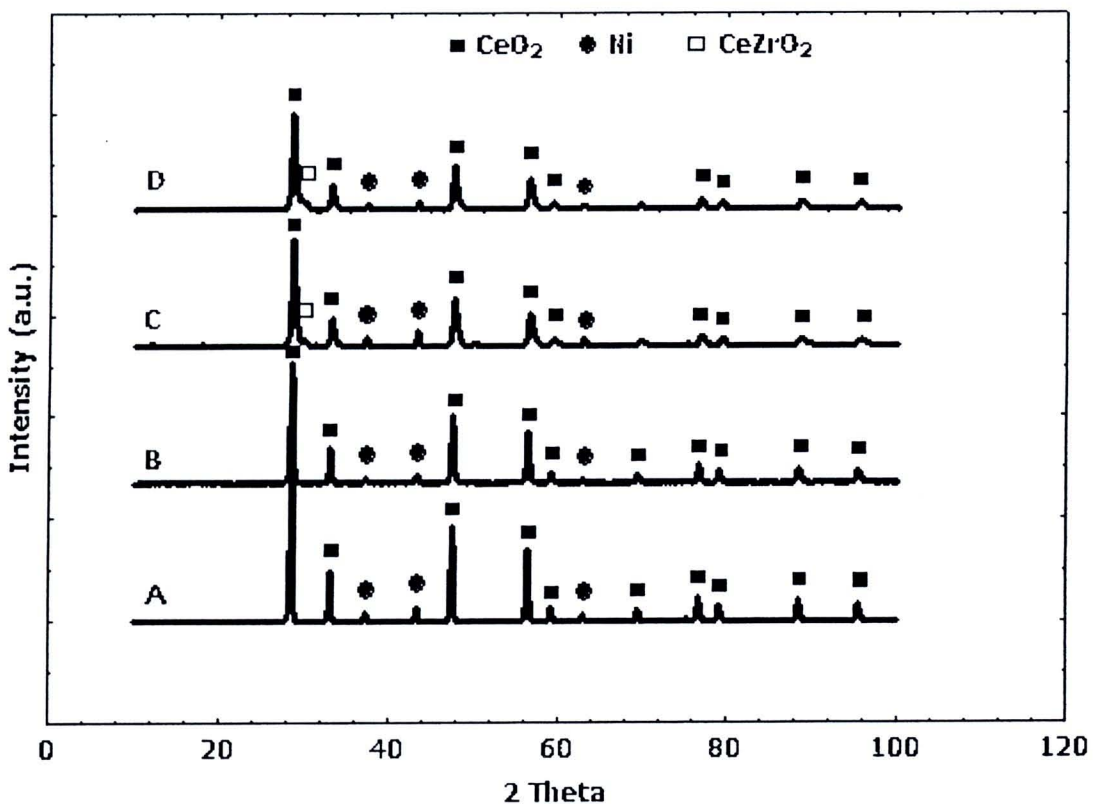
เมื่อได้ผลของการทดลองตามหัวข้อที่ 3.3.3 ซึ่งอัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวรองรับ Ce-ZrO₂ คือที่อัตราส่วน 3/1 นำไปทดลองขั้นต่อไปโดยเคลือบด้วยไฮดรอกไซด์ภายใต้สถานะไนโตรเจน [22] เพื่อต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี มีพื้นที่ผิวสูง เหมาะสมสำหรับการใช้งาน ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

4.4.1 X-ray diffraction (XRD)

เมื่อนำอนุภาค Ni/CeO₂, Ni/Ce-ZrO₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) จะได้กราฟ Diffractogram ของสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถบอกถึงเฟสของซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) เฟสของ Ce-ZrO₂ และเฟสของนิกเกิล (Ni) บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ในการทดลองผลของการแคลไซด์ภายใต้สภาวะในโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 และ Ni/Ce-Zr[3/1] แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900°C ซึ่งผลการทดลองแสดงตามรูปที่ 4.17 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 และ Ni/Ce-Zr[3/1] แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900°C ภายใต้บรรยากาศปกติ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่แคลไซด์ภายใต้ในโตรเจนมีเฟส CeO_2 เป็นหลักและปรากฏเฟสของ NiO ในผลึกโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Face centre cubic ซึ่งไม่แตกต่างจากการแคลไซด์ภายใต้บรรยากาศปกติ ในขณะที่ Ni/Ce-Zr[3/1] ที่แคลไซด์ภายใต้บรรยากาศในโตรเจน ปรากฏเฟสของ CeO_2 โครงสร้างผลึกเป็นแบบ Face centre cubic และเฟสของ CeZrO_2 เป็นแบบ Tetragonal ไม่แตกต่างจากการแคลไซด์ภายใต้บรรยากาศปกติเช่นกัน

เมื่อพิจารณาคุณลักษณะทางกายภาพตามตารางที่ 4.4 ปรากฏว่า Ni/CeO_2 ที่แคลไซด์ภายใต้ในโตรเจนมีพื้นที่ผิวลดลง ขณะที่ $\text{Ni/Ce-ZrO}_2[3/1](\text{N}_2)$ พื้นที่ผิวลดลงเช่นกัน อาจเกิดจากการแคลไซด์ภายใต้ในโตรเจนนั้น สารอินทรีย์จากการเตรียมตามวิธีคอลลอยคอลลิมัลชันแอฟรอน (CEA) เพาใหม่ไม่หมด อุดรพูนและหลอมรวมกับตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซด์ภายใต้สภาวะในโตรเจน A= Ni/CeO_2 , B= $\text{Ni/CeO}_2(\text{N}_2)$, C= Ni/Ce-Zr [3/1] D= $\text{Ni/Ce-Zr [3/1](N}_2)$

ตารางที่ 4.8 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยไนโตรเจน

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	Vpore (cc/g)	Dpore (°A)	Crystal Size (CeO ₂ , nm)	Crystal Size (CeZrO ₂ nm)
Ni/CeO ₂	23.71	0.0566	95.51	25.87	-
Ni/Ce-Zr[3/1]	81.83	0.2251	110.0	16.58	15.85
Ni/CeO ₂ (N ₂)	6.07	0.0355	233.7	22.95	-
Ni/Ce-Zr[3/1](N ₂)	31.5	0.1097	139.20	16.79	17.19
Ni/Al ₂ O ₃	73.59	0.2002	108.80	-	-

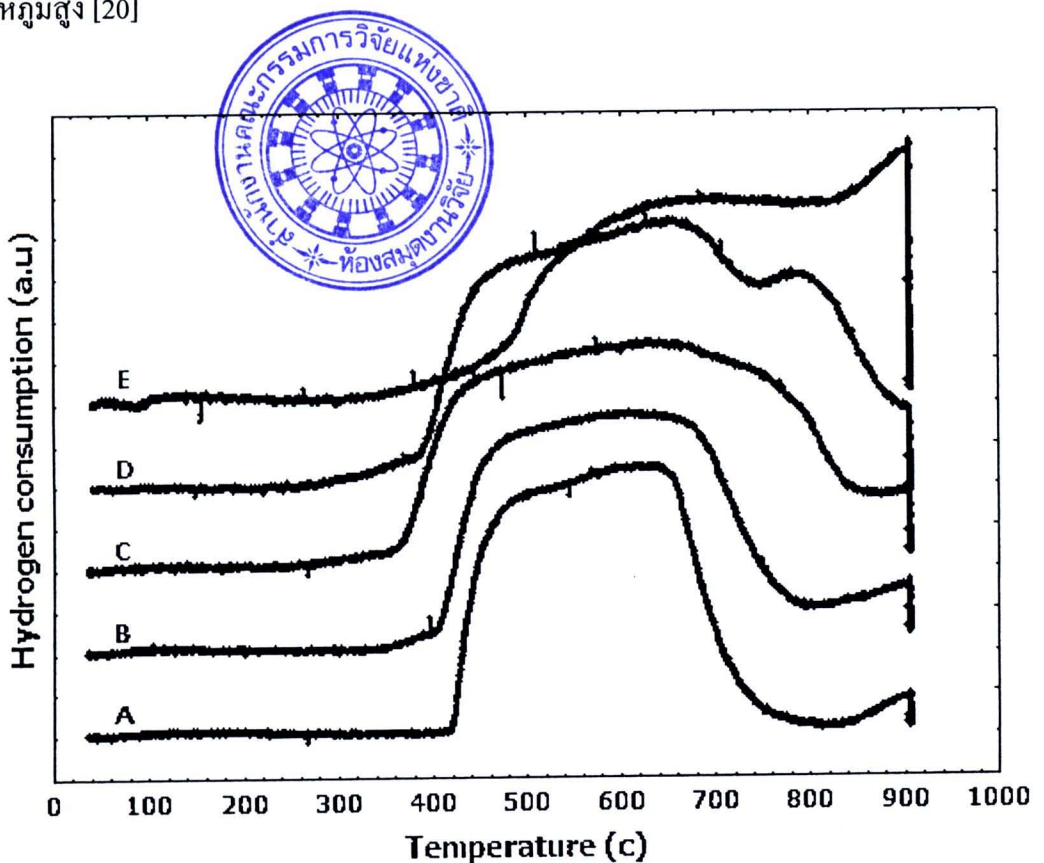
4.3.2 Temperature Programmed Reduction (TPR)

สำหรับประสิทธิภาพในการเกิด Redox property ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำการตรวจสอบได้โดยการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction; TPR) โดยอาศัยหลักการดูดซับก๊าซ H₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาผลที่ได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.17

จากรูปที่ 4.17 แสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (TPR) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยไนโตรเจนเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยบรรยากาศปกติ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂(N₂) มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 634°C, 909°C และ Ni/Ce-Zr[3/1](N₂) มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 680°C, 908°C ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยบรรยากาศปกติ Ni/CeO₂ มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 611°C, 906°C Ni/Ce-Zr[3/1] มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 653°C, 780°C และ Ni/Al₂O₃ มีพีคที่เกิดจากการรีดักชัน 2 ตำแหน่งคือ ที่อุณหภูมิ 623°C, 906°C โดยพีคที่อุณหภูมิแรกเป็นการรีดักชันที่ผิวตัวรองรับ แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างโลหะว่องไวกับตัวรองรับ ส่วนพีคที่สองเป็นการรีดักชันในเนื้อตัวเร่งปฏิกิริยา

จากพีคของการรีดักชันพบว่าเมื่อเคลือบด้วยไนโตรเจนในโตรเจน พีคการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Ni/Ce-Zr[3/1] อุณหภูมิเลื่อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับที่เคลือบด้วยบรรยากาศปกติ ซึ่งแสดงว่าเกิดรีดักชันยากขึ้น การทำอันตรกิริยาระหว่างโลหะว่องไวกับตัวรองรับแข็งแรงขึ้น โลหะว่องไวกับตัวรองรับใกล้ชิดมากขึ้นเมื่อเคลือบด้วยบรรยากาศไนโตรเจน

เมื่อพิจารณาปริมาณค่า Hydrogen consumption ปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-Zr[3/1](N₂) มีค่า Hydrogen consumption มากที่สุดรองลงมาคือ Ni/Ce-Zr[3/1], Ni/CeO₂, Ni/CeO₂(N₂) และ Ni/Al₂O₃ ตามลำดับ ทั้งนี้อาจกล่าวได้ว่า Ni/Ce-Zr[3/1](N₂) นั้นมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา Redox property มากที่สุดเนื่องด้วยปริมาณ H₂ ที่ถูกใช้ไปจะเป็นตัวบ่งบอกถึงปริมาณ O₂ ที่อยู่ภายในตัวเร่งปฏิกิริยา หากปริมาณ H₂ ที่ใช้ไปมาก ปริมาณ O₂ ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยิ่งมากนั้นหมายถึงการเกิด Redox property จะยิ่งสูงตามไปด้วย [15] ซึ่งเป็นผลดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำไปทดสอบในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง แต่ผลตามตารางที่ 4.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบได้ไนโตรเจนมีพื้นที่ผิวลดลง อาจทำให้ประสิทธิภาพลดลงได้เพราะพื้นที่ผิวเป็นคุณลักษณะที่สำคัญในการทดสอบการใช้งานที่อุณหภูมิสูง [20]



รูปที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบได้ไนโตรเจน A=Ni/Al₂O₃, B=Ni/CeO₂, C=Ni/CeO₂(N₂), D=Ni/Ce-Zr[3/1], E=Ni/Ce-Zr[3/1](N₂)

4.4.3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดสอบในกระบวนการ Steam reforming

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบได้สภาวะไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Ni/Ce-Zr[3/1] เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂, Ni/Ce-Zr[3/1] และ

Ni/Al₂O₃ ที่เคลือบได้บรรยากาศปกติ เมื่อพิจารณาตามตารางที่ 4.9 พบว่าการเคลือบได้
ในโตรเจนค่า CH₄ Conversion มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบได้
บรรยากาศปกติ อาจไม่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature
Programmed Reduction; TPR) อาจเป็นผลของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงเมื่อเคลือบได้
ในโตรเจน ซึ่งประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวดังเร่งปฏิกิริยาและ
การกระจายตัวของโลหะว่องไวอย่างมีนัยสำคัญ [20] [23]

ตารางที่ 4.9 ค่า Methane Conversion และ Carbon formation จากการทดสอบ Methane Steam
reforming ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบได้บรรยากาศในโตรเจน

Catalyst	% H ₂	H ₂ /CO	CH ₄ Conversion	Carbon formation
Ni/CeO ₂	77.4	4.14	71.3	0.14
Ni/Ce-Zr[3/1]	87.4	3.14	81.5	0.08
Ni/CeO ₂ (N ₂)	71.4	3.77	34.0	0.12
Ni/Ce-Zr[3/1](N ₂)	88.1	3.08	54.9	0.10
Ni/Al ₂ O ₃	85.6	3.62	49.6	0.80