มีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์/ทัลก์

นางสาววัจนาภรณ์ คำบุญเรือง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

METHANATION OF CO AND CO_2 ON NiO/TALC CATALYST

Miss Watchanaporn Khambunrueang

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2012
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	มีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์/ทัลก์
โดย	นางสาววัจนาภรณ์ คำบุญเรือง
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

………………………………………….. คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

…………………………………………… ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

………………………………………….. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา)

……………………………………………กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

………………………………………….. กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. สุชาดา บุตรนาค)

วัจนาภรณ์ คำบุญเรือง :มีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์/ทัลก์. (METHANATION CO AND CO_2 ON NiO/TALC CATALYST) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ประพันธ์ คูชลธารา, 103 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตมีเทนจากมีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังทำการศึกษาปัจจัยอื่นๆ เช่น ความดัน อัตราส่วนโดยโมลที่ทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นและการเลือกเกิดมีเทนของปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพแล้ว จากผลทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถเร่งการเกิดมีเทนในมีเทเนชันได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน และเพิ่มอัตราส่วนของโมลไฮโดรเจน โดยภาวะดำเนินการที่เหมาะสมของปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ ที่ภาวะอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อของคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน คือ 3 ต่อ 1 ร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น คือ 100 และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน คือ 51.3 และผลของปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ คือ 4 ต่อ 1 ร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น คือ 85 และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน คือ 70.5 ผลการทดลองที่ได้นี้สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศได้

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2555

5372525723 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEY WORDS : METHANATION/ NIO/TALC CATALAYST

WATCHANAPORN KHAMBUNRUEANG: METHANATION OF CO AND CO_2 ON NiO/TALC CATALYST. ADVISOR : ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 103 pp.

This research studied methane production of carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO_2) in a fixed-bed reactor at temperature of 400 – 600 ^{o}C. The other parameters, such as pressure and molar ratio of H_2/CO and H_2/CO_2 which affects to CO and CO_2 %conversion and selectivity of methanation, were also studied. Nickel Oxide supported Talcum (NiO/Talc) was used as a catalyst. The result showed that NiO/Talc was capable of enhancing %conversion and %selectivity of reactants to methane at higher temperature, pressure and molar ratio of H_2. The optimum conditions for CO methanation were temperature of 600 ^{o}C at atmospheric pressure with H_2/CO molar ratio about 3 : 1. That gave 100 %conversion and 51.3 %selectivity. The other one, CO_2 methanation, optimum conditions were temperature of 600 ^{o}C at atmospheric pressure with H_2/CO_2 molar ratio about 4 : 1. It gave 85 %conversion and 70.5 %selectivity. These results approved that NiO/Talc was able to give high selectivity toward methane for both of CO and CO_2 methanation at temperature of 600 ^{o}C and atmospheric pressure.

Department : Chemical Technology Student's Signature ....

Field of Study : Fuel Technology Advisor's Signature ....

Academic Year : 2012

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมารวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง และ ทุนอุดหนุนงานวิจัยในโครงการวิจัยร่วมของคณะวิทยาศาสตร์กับบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ดร.สุชาดา บุตรนาค กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้างซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย... ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.. จ
กิตติกรรมประกาศ.. ฉ
สารบัญ.. ช
สารบัญตาราง.. ฌ
สารบัญรูป... ญ
บทที่
1 บทนำ.. 1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.. 1
1.2 วัตถุประสงค์.. 3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.. 3
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.. 3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.. 4
2 วารสารปริทรรศน์.. 5
2.1 แก๊สธรรมชาติ.. 5
2.2 กระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติสังเคราะห์... 8
2.3 กระบวนการแกซิฟิเคชัน.. 9
2.4 กระบวนการมีเทเนชัน... 12
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.. 17
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการฝังเคลือบ(impregnation)........................... 25
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.. 27
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.. 31
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.. 31
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี... 35
3.3 วิธีการทดลอง... 36

บทที่ หน้า

4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.. 41
4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้.. 42
4.2 ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง................... 46
4.3 ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.................... 56
4.4 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา... 66
4.5 ผลของ Gas Hour Space Velocity.. 71
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.. 76
5.1 สรุปผลการทดลอง... 76
5.2 ข้อเสนอแนะ... 78
รายการอ้างอิง.. 79
ภาคผนวก.. 82
ภาคผนวก ก.. 83
ภาคผนวก ข.. 85
ภาคผนวก ค.. 87
ภาคผนวก ง.. 99
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์... 103

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	องค์ประกอบโดยทั่วไปของก๊าซธรรมชาติ..	5
2.2	การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์..	20
2.3	ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม..	22
3.1	ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ......................................	34
3.2	อัตราการไหลที่ใช้ในการทดลอง..	38
ค1	ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)......................	87
ค2	ความเข้มข้นของแก๊สตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันแต่ละชนิด.	88
ค3	ความเข้มข้นของแก๊สผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันแต่ละชนิด....	88
ค4	ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)....................................	93
ค5	ความเข้มข้นของแก๊สตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันแต่ละชนิด.	94
ค6	ความเข้มข้นของแก๊สผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันแต่ละชนิด....	94
ง1	ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 2/1ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน................................	99
ง2	ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน...............................	100
ง3	ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน.....................	101
ง4	ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน.....................	102

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 มูลค่าการใช้พลังงานขั้นสุดท้ายของประเทศไทย 2555.. 6
รูปที่ 2.2 ปริมาณการใช้พลังงานทดแทนของประเทศไทย 2555...................................... 7
รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติสังเคราะห์จากชีวมวล............................ 8
รูปที่ 2.4 แผนผังการนำก๊าซสสังเคราะห์ไปใช้งาน.. 9
รูปที่ 2.5 แสดงโซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซิฟิเคชัน....................... 10
รูปที่ 2.6 กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์เริ่มต้นจากแกซิฟิเคชัน.................................... 12
รูปที่ 2.7 แผนผังของเทคโนโลยี Temp.. 15
รูปที่ 2.8 แผนผังของกระบวนการ ICI ในสภาวะอุณหภูมิสูง... 16
รูปที่ 2.9 แสดงการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.. 17
รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง...................... 21
รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง.. 26
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองขั้นตอน…... 33
รูปที่ 3.2 แสดงแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองขั้นตอน…............................. 33
รูปที่ 3.3 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี... 34
รูปที่ 3.4 แสดงเครื่องอัดขึ้นรูปและชุดอุปกรณ์อัดขึ้นรูป.. 36
รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงโปรแกรมอุณหภูมิการรีดิวซ์.. 37
รูปที่ 3.6 แสดงการศึกษาตัวแปรต่างๆในมีเทเนชัน.. 38
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของแร่ทัลก์ก่อนการเผาด้วยเทคนิค XRD.................... 42
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของแร่ทัลก์ผ่านการเผาด้วยเทคนิค XRD.................... 43
รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลก์ก่อนทำปฏิกิริยา.. 44
รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลก์ด้วยเทคนิคTPR.............. 45
รูปที่ 4.5 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 3/1.. 46
รูปที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 8 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 3/1.. 47
รูปที่ 4.7 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 18 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 3/1.. 47

รูปที่ 4.8 ร้อยละการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 3/1 48
รูปที่ 4.9 ร้อยละการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 8 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 3/1 48
รูปที่ 4.10 ร้อยละการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 18 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 3/1 49
รูปที่ 4.11 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1 52
รูปที่ 4.12 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 8 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1 52
รูปที่ 4.13 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 18 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1 53
รูปที่ 4.14 ร้อยละการเกิดจากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1 53
รูปที่ 4.15 ร้อยละการเกิดจากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 8 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1 54
รูปที่ 4.16 ร้อยละการเกิดจากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 18 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1 54
รูปที่ 4.17 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 54
รูปที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 8 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 57
รูปที่ 4.19 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 18 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 57
รูปที่ 4.20 ร้อยละการเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันที่ ความดัน 1 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 58
รูปที่ 4.21 ร้อยละการเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันที่ ความดัน 8 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 58

รูปที่ 4.22 ร้อยละการเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันที่ ความดัน 18 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 59
รูปที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 62
รูปที่ 4.24 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 8 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 62
รูปที่ 4.25 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 18 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 63
รูปที่ 4.26 ร้อยละการเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 63
รูปที่ 4.27 ร้อยละการเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 8 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 64
รูปที่ 4.28 ร้อยละการเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 18 บาร์ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 64
รูปที่ 4.29 ผลของความเสถียรภาพต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ H_2/CO เท่ากัน 3/1 และ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 67
รูปที่ 4.30 ผลของความเสถียรภาพต่อร้อยละการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ H_2/CO เท่ากัน 3/1 และ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 68
รูปที่ 4.31 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ หลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA 69
รูปที่ 4.32 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ หลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA 70
รูปที่ 4.33 ผลของ GSHV ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 72

.รูปที่ 4.34 ผลของ GSHV ต่อร้อยละการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนออกไซด์มีเทเนชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส....... 73
รูปที่ 4.35 ผลของ GSHV ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส....... 74
รูปที่ 4.36 ผลของ GSHV ต่อร้อยละการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส....... 75

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

ในปัจจุบันเรื่องพลังงานเป็นปัญหาใหญ่ของโลก และนับวันจะมีผลกระทบรุนแรงต่อมวลมนุษยชาติมากขึ้นทุกที ทำให้หลายหน่วยงานให้ความสำคัญในการร่วมหาหนทางแก้ไข ทำการศึกษา ค้นคว้า สำรวจ ทดลอง ติดตามเทคโนโลยีอย่างจริงจังและต่อเนื่องมาโดยตลอด เพื่อเตรียมพร้อมสำหรับการนำพลังงานทดแทนและเทคโนโลยีใหม่ๆในด้านพลังงานทดแทนเข้ามาใช้ในประเทศไทย เพื่อให้เพียงพอต่อการอุปโภคบริโภคภายในประเทศ และสามารถใช้ได้อย่างยั่งยืน

ที่ผ่านมาประเทศไทยใช้เชื้อเพลิงต่างๆ เช่น น้ำมัน ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ ซึ่งเชื้อเพลิงต่างๆเหล่านี้มีปริมาณน้อยลงทุกวัน แล้วราคาเชื้อเพลิงดังกล่าวยังมีความผันผวนไปในแนวทางที่สูงขึ้นตามสถานการณ์ทางเศรษฐกิจและการเมืองของโลก ปัจจุบันประเทศไทยจึงเริ่มหันมาใช้พลังงานทดแทนซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกรูปแบบใหม่ เพื่อลดการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงและแก๊สธรรมชาติที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ นอกจากนี้ยังช่วยลดสาเหตุภาวะโลกร้อนจากการปล่อยแก๊สเรือนกระจกได้อีกทางหนึ่งด้วย

พลังงานทดแทน (alternative energy) หมายถึง พลังงานที่นำมาใช้แทนน้ำมันเชื้อเพลิงและแก๊สธรรมชาติ สามารถแบ่งตามแหล่งที่ได้มาออกเป็น 2 ประเภท คือ พลังงานทดแทนจากแห่งที่ใช้แล้วหมดไป เรียกว่า พลังงานสิ้นเปลือง (nonrenewable energy) ได้แก่ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ หินน้ำมันเป็นต้น และพลังงานทดแทนอีกประเภทหนึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วสามารถหมุนเวียนมาใช้ได้อีก เรียกว่า พลังงานหมุนเวียน (renewable energy) ได้แก่ แสงอาทิตย์ ลม น้ำ ชีวมวล และไฮโดรเจนเป็นต้น พลังงานประเภทที่ 2 เป็นพลังงานที่สะอาด ไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

แก๊สธรรมชาติ (natural gas) ถือเป็นแหล่งพลังงานจากฟอสซิล (fossil fuel) แหล่งหนึ่งที่มีการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทั้งในภาคอุตสาหกรรมและครัวเรือน อาทิเช่น ใช้ในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า หรือใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ เป็นต้น มีปริมาณการใช้แก๊สธรรมชาติเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องทุกปี จากสถิติการใช้พลังงานในประเทศไทยตั้งแต่ปี พ.ศ. 2551 ถึง 2554* พบว่า แหล่งพลังงานที่มีการใช้มากที่สุดคือ แก๊สธรรมชาติ โดยคิดเป็นสัดส่วนของแก๊สธรรมชาติที่

ผลิตได้เองในประเทศประมาณร้อยละ 79 และนำอีกประมาณร้อยละ 21ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งแนวโน้มของการใช้พลังงานจากแก๊สธรรมชาติยังคงเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ไม่สอดคล้องกับปริมาณแก๊สธรรมชาติสำรองที่กำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้นี้ เพื่อเป็นการป้องกันการเกิดสภาวะขาดแคลนแก๊สธรรมชาติ แนวทางในการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ (Synthetic natural gas, SNG) จากวัสดุชีวมวลถือเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่มีความน่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากชีวมวล เป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สามารถผลิตและใช้ได้อย่างต่อเนื่อง อีกทั้งยังเป็นแหล่งพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์จากชีวมวลนั้น เริ่มจากการการนำเอาชีวมวลมาผ่านกระบวนการแกซิฟิเคชัน เพื่อผลิตเป็นแก๊สสังเคราะห์ (synthetic gas) ขึ้นมาก่อน จากนั้นนำแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้เข้าสู่กระบวนการผลิตมีเทน (methanation) ซึ่งมีเทนถือเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ

มีเทเนชัน (Methanation) ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจีเนชัน (CO hydrogenation) และ คาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจเนชัน (CO_2 hydrogenation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นมีเทน โดยทั้ง 2 ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงนิยมใช้ภาวะดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ ความดันสูง และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย มีเทนที่ผลิตได้มีค่าความร้อนสูงสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง กระบวนการนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากแกซิฟิเคชันของชีวมวล ซึ่งมีคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน เป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อเพิ่มค่าความร้อนของแก๊สสังเคราะห์ได้

งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่มุ่งศึกษาการดำเนินงานที่ภาวะอุณหภูมิต่ำในช่วง 250-350 องศาเซลเซียส ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างช้า จึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงร่วมด้วย คือกลุ่มโลหะมีสกุล เช่น Rh และ Ru เพื่อให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์สลายตัวอย่างสมบูรณ์ แต่โลหะเหล่านี้มีราคาแพงและมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำเมื่อใช้งานเป็นระยะเวลานาน นอกจากนี้จึงมีการพัฒนาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพทางความร้อน และมีความจำเพาะต่อมีเทเนชัน เช่น นิกเกิล (Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากมีราคาถูกและหาได้ง่าย งานวิจัยที่ผ่านมายังไม่มีการศึกษาการดำเนินงานของมีเทเนชันภาวะที่อุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส การดำเนินงานที่ภาวะที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดมีเทนมากกว่าการทำที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า จึง

ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง อย่างไรก็ตามที่ผ่านมายังมีการศึกษามีเทเนชันที่อุณหภูมิสูงน้อยมาก

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาและพัฒนามีเทเนชันที่ภาวะอุณหภูมิสูง และใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่างๆ ได้แก่อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO_2) ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้น และการเลือกเกิดมีเทน ซึ่งผู้วิจัยคาดหวังว่าองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปผลิตมีเทนที่มีค่าความร้อนสูง

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษากระบวนการผลิตมีเทนจากคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะอุณหภูมิสูง
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อมีเทเนชัน ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนโดยโมลของ ไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น และความจำเพาะการเกิดมีเทนในมีเทเนชันที่ภาวะอุณหภูมิสูง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อมีเทเนชัน ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เหมาะสมในการผลิตมีเทนด้วยมีเทเนชันที่ภาวะอุณหภูมิสูง
2. วิเคราะห์การเปลี่ยนของสารตั้งต้นและการเลือกเกิดมีเทนของมีเทเนชันที่ภาวะอุณหภูมิสูง

1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. ทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยเฉพาะที่มีการตีพิมพ์เผยแพร่ล่าสุด โดยเฉพาะในช่วงปี 2007-2012
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/talc และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง นำไปขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้ตามต้องการ และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
3. จัดเตรียมเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงระดับห้องปฏิบัติการ
4. ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาด้วยเทคนิค TPR
5. วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค EDX
6. ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และปัจจัยดำเนินการต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการ โดยตัวแปรที่ใช้ศึกษามีดังต่อไปนี้.
    - อุณหภูมิของกระบวนการมีเทเนชัน 400 – 600 องศาเซลเซียส
    - ความดันของกระบวนการมีเทเนชัน 1 และ 8 และ 18 บาร์
    - อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) เท่ากับ 2/1 และ 3/1 และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO_2) เท่ากับ 3/1 และ 4/1
7. หาภาวะดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดของแต่ละกระบวนการโดยเปรียบเทียบจากอัตราส่วนโดยโมล H_2/CO และ H_2/CO_2 พิจารณาร่วมกับความสามารถในการเกิดมีเทน
8. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)
9. วิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทดลองโดย เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วย TGA และ เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)
9. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมของมีเทเนชันจากคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิตมีเทน

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 แก๊สธรรมชาติ

แก๊สธรรมชาติ (Natural Gas) เป็นพลังงานปิโตรเลียมชนิดหนึ่งเช่นเดียวกับน้ำมันดิบและถ่านหิน โดยเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ จากการสะสมและทับถมของซากพืชและซากสัตว์ตามชั้นหิน ดิน และใต้ท้องทะเลเป็นเวลาหลายร้อยล้านปี แล้วแปรสภาพอยู่ในรูปที่เรียกว่า "ฟอสซิล" และเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสภาพความร้อนและความกดดันของผิวโลกจึงกลายมาเป็นน้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน

2.1.1 ส่วนประกอบของแก๊สธรรมชาติ

แก๊สธรรมชาติ คือ ส่วนผสมของแก๊สไฮโดรคาร์บอน และสิ่งเจือปนต่างๆในสภาวะแก๊ส สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่พบ ในธรรมชาติได้แก่ มีเทน อีเทน โพรเพน บิวเทน เพนเทน เป็นต้น สิ่งเจือปนอื่นๆที่พบในแก๊สธรรมชาติ ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนไดซัลไฟด์ เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบโดยทั่วไปของแก๊สธรรมชาติ

ชื่อ	**สูตรเคมี**	**สัดส่วนในแก๊สธรรมชาติ**
Methane มีเทน	CH_4	70 - 90%
Ethane อีเทน	C_2H_6	0 - 20%
Popane โพรเพน	C_3H_8	
Butane บิวเบน	C_4H_{10}	
Carbon Dioxide คาร์บอนไดออกไซด์	CO_2	0 - 8%
Oxygen ออกซิเจน	O_2	0 - 0.2%
Nitrogen ไนโตรเจน	N_2	0 - 0.5%
Hydrogen Sulfide ไฮโดรเจนซัลไฟด์	H_2S	0 - 5%
แก๊สอื่นๆ	Ar,He,Ne,Xe	เล็กน้อย

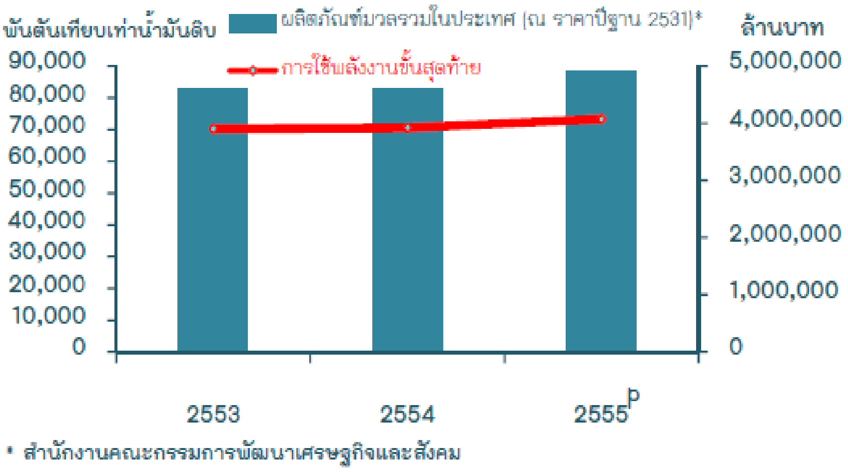
(ที่มา: ASEAN Energy Outlook 2030 :ออนไลน์)

2.1.2 **คุณสมบัติของแก๊สธรรมชาติ**

- เป็นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมชนิดหนึ่ง เกิดจากการทับถมของสิ่งมีชีวิตนับล้านปี
- เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ประกอบด้วยมีเทนเป็นหลัก
- ไม่มีสีและไม่มีกลิ่น ดังนั้น ในการขนส่งหรือในกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติจึงต้องมีการเติมสารที่มีกลิ่นลงไป เพื่อความปลอดภัยในการใช้งาน
- เบากว่าอากาศ มีค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) ประมาณ 0.6-0.8 เมื่อรั่วไหลจะลอยขึ้นสู่ที่สูงและฟุ้งกระจายไปในอากาศอย่างรวดเร็ว
- ติดไฟได้ โดยมีช่วงของการติดไฟที่ 5-15 % ของปริมาตรในอากาศและอุณหภูมิที่สามารถติดไฟได้เองคือ 537-540 องศาเซลเซียส
- เป็นเชื้อเพลิงสะอาด เผาไหม้สมบูรณ์กว่า จึงส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมประเภทอื่น

2.1.3 **ศักยภาพแก๊สธรรมชาติในประเทศไทย**

จากข้อมูลการใช้พลังงานปี 2555 ประเทศไทย มีการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นจากปีก่อนร้อยละ 3.9 โดยพบว่าน้ำมันสำเร็จรูปเป็นเชื้อเพลิงที่มีการใช้มากที่สุด



รูปที่ 2.1 มูลค่าการใช้พลังงานขั้นสุดท้ายของประเทศไทย 2555

(ที่มา:กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน :ออนไลน์)

จากการที่มีการใช้พลังงานที่เพิ่มสูงขึ้น ทางรัฐบาลจึงมีนโยบายการใช้พลังงานทดแทน พลังงานทดแทนที่ได้ในประเทศประกอบด้วย พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ ชีวมวล แก๊สชีวภาพ ขยะและเชื้อเพลิงชีวภาพ(เอทานอลและไบโอดีเซล) โดยได้มีการปรับปรุงแผนพัฒนาและส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทน 15 ปี เป็นแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก 25% ใน 10 ปี (2555-2564) เพื่อผลักดันมีการใช้พลังงานทดแทนเพิ่มขึ้น ได้ส่งผลให้ใช้พลังงานทดแทนในรูปไฟฟ้า ความร้อน และเชื้อเพลิงชีวภาพ ในปี 2555 เพิ่มขึ้นจากปีก่อน ร้อยละ 14.3 คิดเป็นอัตราส่วนร้อยละ 9.9 ของการใช้พลังงานทั้งหมดพบว่าแก๊สธรรมชาติมีปริมาณการใช้ที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับพลังงานทดแทนชนิดอื่น เพราะแก๊สธรรมชาติใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

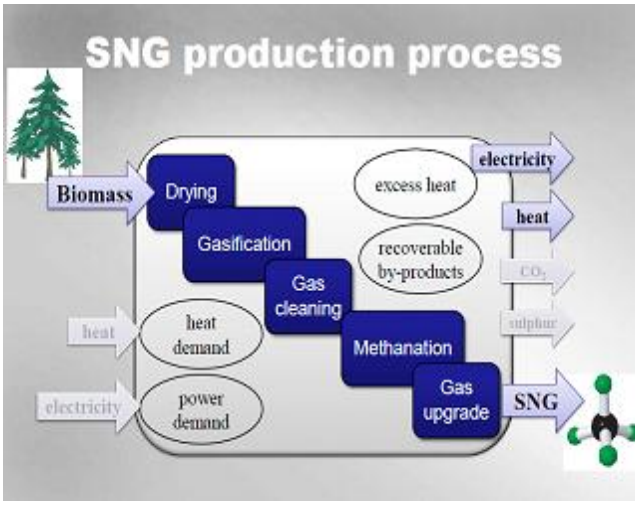
การใช้พลังงานทดแทน	ปริมาณ (พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ)			อัตราการเปลี่ยนแปลง (ร้อยละ)
	2553	2554	2555[P]	2555[P]
1. ไฟฟ้า (แสงอาทิตย์ ลม น้ำ ชีวมวล ขยะ และก๊าซชีวภาพ)	304	372	455	22.3
2. ความร้อน (แสงอาทิตย์ ชีวมวล ขยะ และก๊าซชีวภาพ)	4,443	5,129	5,718	11.5
3. เชื้อเพลิงชีวภาพ				
- เอทานอล	329	331	364	10.0
- ไบโอดีเซล	475	547	755	38.0
รวม	5,551	6,379	7,292	14.3
4. การใช้พลังงานขั้นสุดท้าย	70,248	70,562	73,316	3.9
5. สัดส่วนการใช้พลังงานทดแทน	7.9	9.0	9.9	-

รูปที่ 2.2 ปริมาณการใช้พลังงานทดแทนของประเทศไทย 2555

(ที่มา : กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน :ออนไลน์)

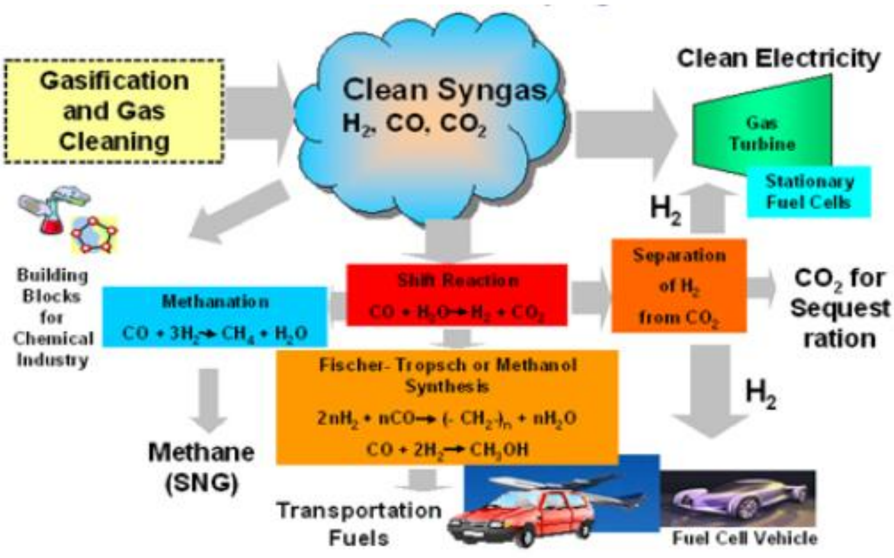
2.2 กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์

กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ (Synthetic natural gas ; SNG production) ผลิตจากเชื้อเพลิงแข็ง ได้แก่ ถ่านหิน หรือ ชีวมวล โดยมีขั้นตอนการผลิต แสดงดังรูปที่ 2.3 กระบวนการจะเริ่มจากการนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการทำแห้ง (drying) เพื่อลดความชื้นของชีวมวลและปรับสภาพให้ชีวมวลมีคุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่ดีขึ้น จากนั้นนำชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทำแห้งแล้ว มาผ่านกระบวนการแกซิฟิเคชัน เพื่อผลิตเป็นแก๊สสังเคราะห์ ที่มีองค์ประกอบของไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากนั้นนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาผ่านกระบวนการทำความสะอาดแก๊ส (gas cleaning) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการผลิตมีเทน (methanation) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นมีเทน ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ ก่อนนำไปใช้งานต้องนำไปผ่านกระบวนปรับปรุงคุณภาพของแก๊ส (gas upgrade) อีกครั้งหนึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ สามารถเป็นสารตั้งต้นนำไปใช้งานเพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงได้หลากหลายรูปแบบ เช่น กระบวนการฟิสเชอร์-ทรอปช (Fischer-Tropsch) กระบวนการมีเทเนชัน(Methanation) เป็นต้น ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์จากชีวมวล

(ที่มา : Stefan Heyne, “Optimising the efficiency of processes for the production of Bio-SNG” in Chalmers Energy Conference, 2011)



รูปที่ 2.4 แผนผังการนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้งาน

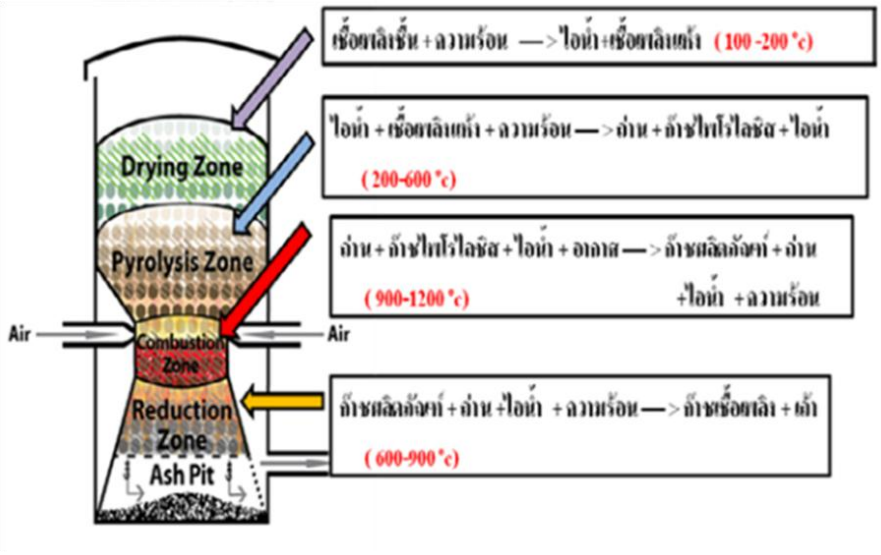
(ที่มา : The National Energy Technology Laboratory :ออนไลน์)

2.3 กระบวนการแกซิฟิเคชัน

แกซิฟิเคชันเป็นกระบวนการแปรรูปชีวมวลหรือสารอินทรีย์ ซึ่งมีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (Carbonaceous Materials) โดยอาศัยปฏิกิริยาการเผาไหม้ของชีวมวล ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ของกระบวนการแกซิฟิเคชันอยู่ในรูปของแก๊สสังเคราะห์ (Synthetic Gas หรือ Producer Gas) หรือแก๊สชีวมวล ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรเจน (H_2) แก๊สมีเทน (CH_4) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ซับซ้อน (Complex hydrocarbons) เช่น C_2H_2 C_2H_4 รวมกันประมาณร้อยละ 38 และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ร้อยละ 11 ส่วนที่เหลืออีกประมาณร้อยละ 51 เป็นแก๊สไนโตรเจน (N_2) แก๊สสังเคราะห์ หรือแก๊สชีวมวลมีค่าความร้อนแตกต่างกันตามชนิด และคุณสมบัติของวัตถุดิบตลอดจนประเภทปฏิกรณ์ที่ใช้ และความร้อนที่เกิดขึ้นนี้จะเร่งปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น ชาร์ (char) และทาร์ (tar) ซึ่งแสดงได้ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ (Li and Suzuki, 2008)

$$\text{biomass} + O_2 \text{ (or } H_2O) \rightarrow CO, H_2O, H_2, CH_4, CO_2 + \text{other hydrocarbons}$$

$$\rightarrow \text{tar} + \text{char} + \text{ash}$$



รูปที่ 2. 5 โซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซิฟิเคชัน

(ที่มา : ศูนย์วิศวกรรมคุณภาพ :ออนไลน์)

2.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน

ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันมี 3 ประเภทคือ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว และผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมีต่อไป

2.3.1.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน และแอนทราซีน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี ยกตัวอย่างเช่น เป็น เชื้อเพลิงสำหรับหม้อไอน้ำ, การเผาอิฐ, การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร, โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ รวมไปถึงการใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง

2.3.1.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากพวกวงแหวนแนพทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C_5 – C_6 ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด โดยแบ่งออกได้ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิ <200 ^{0}C ได้แก่ เบนซิน เบนโซลดิบ โทลูอีน เอทิลเบนซีน ไซลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 ^{0}C ได้แก่ ฟีนอล ไพริดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 ^{0}C ได้แก่ ไดเมททิล แนพทาลีน
- น้ำมันแอนทาซีน (anthracence) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 ^{0}C ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีแนพทีน
- พิทช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิ >350 ^{0}Cได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไขซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

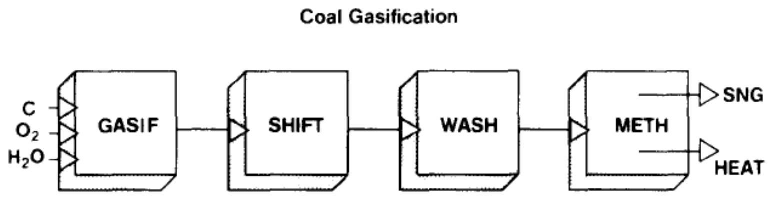
2.3.1.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอนินทรีย์ ได้แก่คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้าได้

2.4 กระบวนการมีเทเนชัน

กระบวนการมีเทเนชันถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ 2 ท่านคือ Sabatier and Senderens ในปีคริสศักราช 1790 บางครั้งจะเรียกกระบวนการมีเทเนชันว่า ปฏิกิริยา Sabatier เพื่อให้เกียรติแก่ผู้ค้นพบ มีเทเนชันเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในสารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยามีเทเนชันเป็นปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับไป และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำที่ภาวะอุณหภูมิต่ำประมาณ 300 -350 องศาเซลเซียส ที่ความดันสูง (S. A et al., 1972) ในสมัยนั้นได้ทำการศึกษามีเทเนชันเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์เพื่อใช้ทดแทนแก๊สธรรมชาติเนื่องจากเกิดภาวะสงครามทำให้ขาดแคลนพลังงาน

ในปัจจุบันมีเทเนชันได้กลับมาเป็นที่สนในอีกครั้ง สาเหตุจากราคาน้ำมันดิบที่มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ทำให้มนุษย์สนใจมาใช้แก๊สธรรมชาติเป็นพลังงานทางเลือก แต่เนื่องจากแก๊สธรรมชาติเป็นพลังงานที่สามารถใช้แล้วหมดไป จึงมีการศึกษาการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ (synthesis natural gas) จากแก๊สผสมที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification) ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนออกไซด์ คาร์บอนไดร์ออกไซด์ มีเทน และ ไนโตรเจน เป็นต้น



รูปที่ 2. 6 กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์เริ่มต้นจากแกซิฟิเคชัน(B. HOHLEIN, 1984)

** GASIF = gasification, SHIFT = CO shift process, WASH = acid gas removal, METH = methanation process**

มีเทเนชันมี 2 ปฏิกิริยาหลัก คือปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO methatation) และปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 methanation) ตามสมการที่ 2.1 และ 2.2

CO methanation ;

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H^{\theta} = -206.1 \text{ kJ/mol} \qquad (2.1)$$

CO_2 methanation ;

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H^{\theta} = -165.0 \text{ kJ/mol} \qquad (2.2)$$

ในขณะเดียวกันมีปฏิกิริยาย่อยเกิดขึ้น 5 ปฏิกิริยา

Boudouard reaction :

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2 \qquad \Delta H^{\theta} = -172.4 \text{ kJ/mol} \qquad (2.3)$$

Water-gas shift :

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^{\theta} = -41.2 \text{ kJ/mol} \qquad (2.4)$$

Methane cracking :

$$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C \qquad \Delta H^{\theta} = 74.8 \text{ kJ/mol} \qquad (2.5)$$

Carbon monoxide reduction :

$$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O \qquad \Delta H^{\theta} = -131.3 \text{ kJ/mol} \qquad (2.6)$$

Carbon dioxide reduction :

$$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O \qquad \Delta H^{\theta} = -90.1 \text{ kJ/mol} \qquad (2.7)$$

2.4.1 **ปัจจัยที่มีผลต่อมีเทเนชัน**

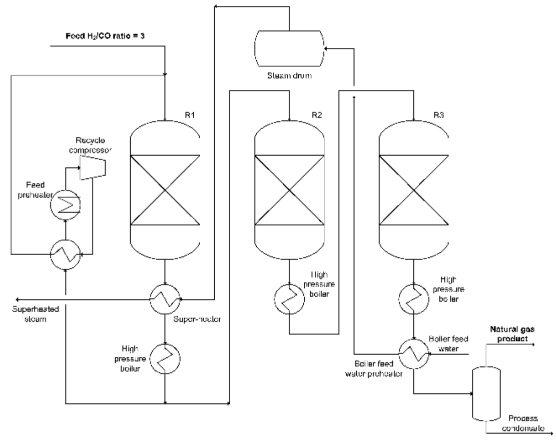
- อัตราส่วนของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา
- อุณหภูมิ และความดันในการดำเนินปฏิกิริยา
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้
- เวลาในการดำเนินปฏิกิริยา
- Gas hour space velocity (GHSV)

Gas hour space velocity คือ ปริมาตรแก๊สขาเข้าทั้งหมดที่สภาวะ 25 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ต่อปริมาตรของเตาปฏิกรณ์ หรือ ต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$GSHV = \nu_0 / V$$

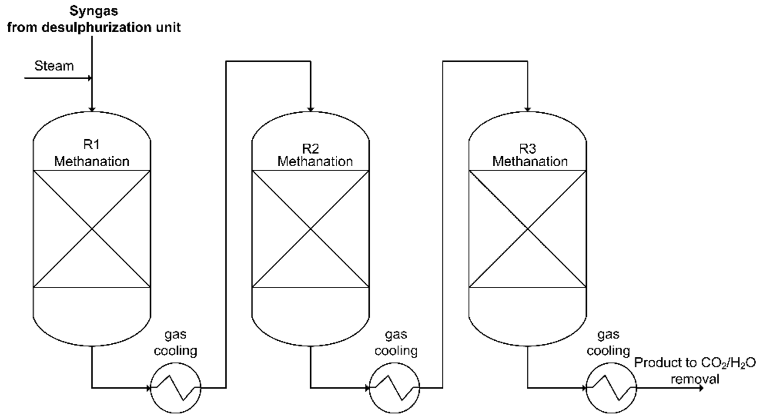
กระบวนการมีเทเทชัน แบ่งได้เป็น 2 ประเภท ตามลักษณะของเตาปฏิกรณ์ ได้แก่ กระบวนการมีเทเนชันแบบเบดนิ่ง (fixed-bed methanation) และ กระบวนการมีเทเนชันแบบฟลูอิดไดซ์เบด (fluidized bed methanation) โดยกระบวนการมีเทเนชันแบบเบดนิ่ง ริเริ่มโดยบริษัท Lurgi and El Paso Naturalgas Corporation ในปีค.ศ.1930 โดยได้พัฒนากระบวนการมีเทเนชันแบบจำลอง (Pilot plant) ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะประกอบด้วยเตาปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบอะไดบาติก 2 เตาปฏิกรณ์ และมีระบบรีไซเคิลแก๊สภายในกระบวนการร่วมด้วย ระบบดังกล่าวถูกติดตั้งไว้ 2 ที่ ในเมือง Sasoburg ประเทศแอฟริกาใต้ และอีกทีหนึ่งในประเทศออสเตรีย ต่อมากระบวนการมีเทเนชันได้ถูกพัฒนาโดยบริษัท Lurgi และ Sasol จนสามารถผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์จากถ่านหินได้เชิงการค้า (commercial plant) ติดตั้งที่เมือง North Dakota ประเทศสหรัฐอเมริกา ต่อมากระบวนการมีเทเนชันเชิงการค้าถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนได้ค้นพบเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพสูง นั่นคือ กระบวนการ Tremp^{TM} โดยบริษัท Haldor Topsoe ดังแสดงในรูป 2.7 เทคโนโลยีนี้ สามารถนำพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปจากการคายพลังงานของปฏิกิริยามีเทเนชัน กลับมาใช้ใหม่โดยการนำไปผลิตเป็นไอน้ำความดันสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ หนึ่งในแนวทางสำหรับกระบวนการนำความร้อนกลับมาใช้ใหม่ (heat recovery) นี้ ก็คือการนำความ

ร้อนจากปฏิกิริยากลับมาใช้ในภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูง ซึ่งเทคโนโลยี Tremp™ รองรับแนวทางนี้ และสามารถผลิตมีเทนได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าที่มีชื่อว่า MCR-2X ร่วมด้วย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถนำไปใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง 250 – 700 องศาเซลเซียส เทคโนโลยีนี้มีข้อดี คือ สามารถนำความร้อนจากปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในรูปของไอน้ำความดันสูง สามารถนำพลังงานกลับมารีไซเคิลได้อย่างมีประสิทธิภาพ และสามารถลดค่าใช้จ่ายของกระบวนการได้ ปัจจุบันเทคโนโลยี Tremp™ ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 2.7 แผนผังของเทคโนโลยี Tremp™ โดยบริษัท Topsoe , 2009

กระบวนการผลิตมีเทนแบบเบดนิ่งอีกกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจคือ กระบวนการ ICI ของบริษัท Imperial Chemical Industries ของประเทศอังกฤษ โดยได้พัฒนาระบบให้สามารถผลิตมีเทนได้ที่อุณหภูมิสูงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล มีปริมาณนิกเกิลสูงถึงร้อยละ 60 แผนผังของกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.8 กระบวนการนี้จะใช้เตาปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบอะไดแบติก 3 เตาปฏิกรณ์ต่อกันแบบอนุกรม พร้อมกับติดตั้งระบบหล่อเย็นของแก๊สไว้ภายในเพื่อควบคุมอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ที่ 2 ให้ต่ำกว่า 750 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังคงเป็นระดับทดลองที่ยังไม่มีการพัฒนาไปจนถึงระดับเชิงการค้า ในปัจจุบันมุมมองของการพัฒนากระบวนการมีเทเนชันแบบเบดนิ่ง คือ เน้นการพัฒนาเพื่อสามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิสูง เพื่อสามารถผลิตมีเทนได้ต่อเนื่องจากกระบวนการผลิตแก๊ส (gasification) และยังคงต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว และเสถียรภาพสูงต่อสภาวะดำเนินการได้ในช่วงอุณหภูมิสูงได้อีกด้วย



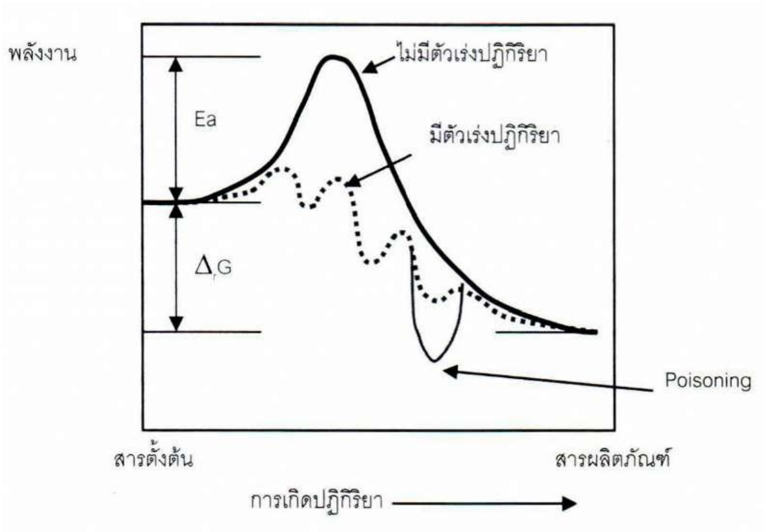
รูปที่ 2.8 แผนผังของกระบวนการ ICI ในสภาวะอุณหภูมิสูง โดยทีมงาน Kopyscinski et al., 2010

สำหรับกระบวนการมีเทเนชันแบบฟลูอิดไดซ์เบดนั้น ถูกริเริ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1952 โดย United States Department of Interior ประเทศสหรัฐอเมริกา ระบบประกอบด้วยเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 1 ตัว ต่อด้วยเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด 2 ตัว สามารถผลิตมีเทนได้ต่อเนื่องมากกว่า 1000 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามโครงการก็ถูกยับยั้งภายในปี 1956 ต่อมาโครงการ Bi-Gas โดยบริษัท Bituminous Coal Research Inc. ในปี ค.ศ. 1963 สำหรับผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์จากถ่านหิน ซึ่งสามารถผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ได้นานถึง 2200 ชั่วโมงในระดับปฏิบัติการ (pilot plant) และให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึงร้อยละ 70 – 95 ต่อมาในปี ค.ศ. 1975 และ 1986 ทีมงาม Thyssengas GmbH และ มหาวิทยาลัย Karlsruhe ประเทศเยอรมัน ได้พัฒนากระบวนการผลิตมีเทนจากเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด เรียกกระบวนการดังกล่าวว่ากระบวนการ Conflux และในปี ค.ศ. 1977 มีแบบจำลอง (pilot plant) คิดค้นขึ้น และระบบผลิตมีเทนเชิงการค้าแบบฟลูอิดไดซ์เบด (commercial plant) ก็ได้ริเริ่มขึ้นช่วงปลายของปี 1981 มีกำลังผลิตมีเทน 2000 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง

2.5 **ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี** (catalyts)

เนื่องจากภาวะดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ มีเทเนชันจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.1. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ สารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น หรือ ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในกาเกิดปฏิกิริยาด้วยรึไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้โมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเทียบเท่าพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็ว แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ดังรูป 2.9



รูปที่ 2.9 แผนภาพเปรียบเทียบพลังงานปฏิกริยาที่ไม่มีตัวเร่งและมีพลังงานก่อกัมมันต์สูง และปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันตต์ (จตุพร วิทยาคุณ, 2547)

จากกราฟจะเห็นว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา แต่พลังงานของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง ไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลง

ในการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาควรใช้เพียงเล็กน้อย เนื่องจากหากใช้มากเกินไป ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจกลายเป็นสารตั้งต้นสารหนึ่งที่เข้าทำปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ในปฏิกิริยาหนึ่งอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่าหนึ่งชนิด และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่ง อาจใช่เร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิดเช่นเดียวกัน

คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้เร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีค่าความว่องไว (Activity) ที่สูง มีความเสถียร (Stability) ที่ดี และมีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) ที่ต้องการมีค่าสูงตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยามีเทเนชัน มีความหลากหลายมาก แต่ที่พบมากที่สุดเป็นโลหะทรานซิชัน ได้แก่ โคบอลต์ เหล็ก เซอร์โครเนียม รูทีเนียม และนิกเกิล เป็นต้น

2.5.1.1 **ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา** (catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity) แสดงถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ โดยความว่องไวนี้ไม่เพียงขึ้นกับธรรมชาติของสารเคมีนั้นๆ แต่ยังขึ้นกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา(active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (modifiers) ตัวส่งเสริม (promoter) หรือตัวยับยั้ง(inhibitors) ซึ่งสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยตัวปรับแต่งเหล่านี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

2.5.1. 2 **สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา** (catalyst selectivity)

สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst selectivity) คือความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาในเส้นทางหนึ่ง (reaction pathway) มากกว่าเส้นทางอื่นๆ ทั้งหมด โดยจะเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการมากที่สุดและให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) น้อยที่สุดการที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจะเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งสำหรับคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.1.3 **ความเสถียร** (stability)

ความเสถียร (stability) หรือ อายุการใช้งาน (lifetime) คือเวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนที่มันจะเสื่อมสภาพ เนื่องมาจากการสูญเสียความว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยที่ไม่เสื่อมสภาพ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรคำนึงถึงความเสถียร เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถกลับมาใช้งานได้อีก

2.5.2. **การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา**

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำแนกได้เป็น 3 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟส (phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

2.5.2.1 **ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์** (homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว

2.5.2.2 **ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์** (heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มักจะอยู่ในสถานะของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นมักจะอยู่ในสถานะแก๊สหรือของเหลว ซึ่งตัวเร่งชนิดนี้นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากทนความร้อนและแรงกระทบได้ดีการเก็บรักษาและการนำไปใช้งานง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ เพราะไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย นอกจากกนี้ยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้มีค่าใช้จ่ายต่ำ

ตารางที่ 2.2 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์, 2547)

ประเภท	ปฏิกิริยา	ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะ	ไฮโดรจีเนชัน ดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) ไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) ออกซิเดชัน*	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
ออกไซด์และซัลไฟด์ ของสารกึ่งตัวนำ	ออกซิเดชัน ดีไฮโดรจีเนชัน ดีซัลเฟอไรเซชัน (desulphurization) ไฮโดรจีเนชัน*	NiO, ZnO, MnO_2, Cr_2O_3, Bi_2O_3,MoO_3
ออกไซด์ของสารฉนวนไฟฟ้า	ดีไฮเดรชัน (dehydration)	Al_2O_3, SiO_2, MgO
กรด**	แครกกิงอัลคิเลชัน	$Si0_2$-Al_2O_3, Zeolites

* ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้แต่ไม่ดีนัก

** กรดที่เป็นของเหลว ได้แก่ $HgPO_4$ และ H_2SO_4 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและไอโซเมอไรเซชัน

แสดงให้เห็นถึงประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ประเภทที่เป็นของแข็ง โดยแบ่งตามชนของของแข็งหรือตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามปฏิกิริยา เคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับระบบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวต้องเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (adsorption) เท่านั้น

สำหรับข้อสังเกตที่ได้จากตารางที่ 2.2 อาจสรุปการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นข้อๆ ดังนี้

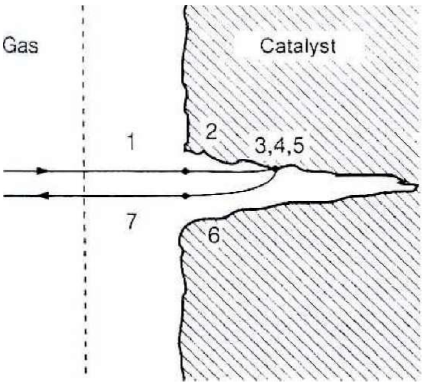
1. โลหะแทรนซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับอะตอมไฮโดรเจนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน สาเหตุเนื่องจากโลหะส่วนใหญ่ถูกออกซิไดซ์ได้ ยกเว้นโลหะโนเบิล (nobel) ซึ่งได้แก่โลหะพัลเลเดียม (Pd), แพลทินัม (Pt), และ เงิน (Ag) ซึ่งโลหะโนเบิลเหล่านี้ถูกออกซิไดซ์ได้ยาก ดังนั้นโลหะโนเบิลจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่ดี

2. ออกไซด์ของโลหะหลายชนิด ส่วนมากทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ยกเว้นสารประกอบคอปเปอรโครไมท์ ($CuCr_2O$) สาเหตุเนื่องจากโลหะในสารประกอบออกไซด์ของโลหะชนิดนี้สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและดีไฮโดรจีเนชันซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ด้วยไฮโดรเจน สำหรับสารประกอบซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ

3. ออกไซด์ที่เป็นอะลูมินา (alumina) ซิลิกา (silica) และแมกนีเซีย (magnesia) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยออกซิเจนได้แต่เกิดได้ไม่ดี สารประกอบเหล่านี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แย่มาก แต่จะเป็นสารประกอบดูดซับน้ำได้ดีมาก ดังนั้นสารประกอบออกไซด์เหล่านี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ดี

4. กรดแก่และสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) เป็นสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแตกตัว (cracking)

โดยนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี แบบเนื้อผสมนี้เนื่องจากความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นผิวต่อปริมาตรมาก โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบบนวัสดุ (support) ที่มีรูพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่ใช้ไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเสื่อมสภาพลง จะต้องมีกระบวนการปรับสู่สภาพเดิมอีกเป็นระยะ ๆ เรียกว่า activation สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง (high porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ และสามารถที่จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.10



Film diffusion layer

รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุมาเกี่ยวข้อง

(Jens Hagen, 2000)

1. การถ่ายเทมวลสารจากของไหลภายนอกไปยังผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mass transfer through external boundary layer)
2. การแพร่มวลสารเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion into pores)
3. การดูดซับสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorption)
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction)
5. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดหลุดจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of products)
6. ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน (Diffusion of products out of pores) การถ่ายเทมวลสารของผลิตภัณฑ์ออกสู่ของไหล (Mass transfer back to bulk fluid)

ดังนั้นประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) จึง สามารถจำแนกตามชนิดของเฟส ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) (วิทยา เรืองวิสุทธิ์, 2547)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	ตัวอย่างปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา
ของเหลว	แก๊ส	พอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของอัลคีน (alkene) โดยมีกรดฟอสฟอริก (phosphoric) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	ของเหลว	การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) โดยมีทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	แก๊ส	การสังเคราะห์แอมโมเนีย โดยมีเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	ของเหลวผสมกับแก๊ส	ไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ของสารประกอบไนโตร-เบนซีน (nitrobenzene) เพื่อทำให้เกิดสารประกอบอะนิลีน (aniline) โดยมี Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ ซึ่งส่วนมากมักเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง โดยที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือของเหลว หรือแก๊สรวมอยู่กับของเหลว

2.5.3. **องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา**

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

2.5.3.1 **สปีชิส์ที่ว่องไว** (Active Species)

ซึ่ง เป็นสารที่ทำหน้าที่ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัว เร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่ สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

2.5.3.2 **ตัวรองรับ**

ตัวรองรับ คือ ออกไซด์หรือคาร์บอนของโลหะที่มีปริมาณรูพรุน และพื้นที่ผิวสูง สำหรับหน้าที่หลักของตัวรองรับ คือ เพิ่มการกระจายให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้มีความแข็งแรงเชิงกลมากขึ้น โดยตัวรองรับต้องมีความเสถียรที่ดีภายใต้สภาวะที่ใช้ในการทดลอง และต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น อย่างไรก็ตามจะมีปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวรองรับเกิดขึ้นทั้งทางกายภาพและทางเคมี ดังนั้นตัวรองรับที่เลือกใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อความว่องไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะต้องพิจารณาพื้นที่ผิวของตัวรองรับและความเป็นกรดเบสของตัวรองรับที่จะมีผลโดยตรงต่อความว่องไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับที่มีการนำมาศึกษากันอย่างกว้างขวางเพื่อนำมาใช้ ได้แก่ อะลูมินา

2.5.3.2.1 **ตัวรองรับทัลค์**

ทัลค์หรือเรียกว่าทัลคัม (Mg_3 (Si_4O_{10}) (OH)) มีชื่อทางเคมีว่าไฮดรัสแมกนีเซียมซิลิ เกต (Hydrous magnesium silicate: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) รูปผลึกระบบโมโนคลินิกลักษณะของ ผลึกเป็นแผ่นหนารูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนและรูปหกเหลี่ยม เป็นสารประกอบของ แมกนีเซียมซิลิ เกตและน้ำ เป็นวัตถุดิบแมกนีเซียมตามธรรมชาติที่มีราคาถูก แมกนีเซียมบรสุทธิ์หรือแมกนีเซียม ลังเคราะห์จะมีราคาแพงกว่ามาก แผ่นแร่มีเนื้อสมานแน่น บางทีก็มีลักษณะแผ่เป็นรูปรัศมี แนว แตกเรียบสมบูรณ์ลักษณะที่เป็นแผ่น

บางๆ จะโค้งงอได้แต่กลับไม่ได้ความถ่วงจำเพาะ 2.7-2.8 วาวแบบมุกและมันฉาบ สีเขียวแอปเปิล เทา ขาว หรือสีน้ำเงิน สำหรับหินสบู่ (soapstone) จะมีสีเทาแก่หรือสีเขียวลื่นมือทัลก์มักจะเกิดเป็นแร่ทุติยภูมิ ซึ่งเกิดจากการผุสลายแปรสภาพของ แร่แมกนีเซียมซิลิเกต เช่น โอลิวีน ไพรอกซีนและแอมพิโบล ทัลค์อาจพบเกิดเป็นส่วนประกอบของ หินแปรพวกซีสต์เช่นทัลก์ซีสต์ในประเทศไทยมีการกำเนิดสัมพันธ์กับหินเซอร์เพนทิไนต์และแร่คลอไรต์ในบริเวณที่มีหินอัลตราเมพิเก ทัลก์หรือแมกนีเซียมซิลิเกตนิยม ใช้เป็นวัตถุดิบผสมในเนื้อดิน ซึ่งเผาในอุณหภูมิสูง แมกนีเซียมมีคุณสมบัติพิเศษ คือ มีอัตราขยายตัวต่ำเมื่อโดนเผาผ่าน ความร้อน ดังนั้นจึง สามารถสะเทินความร้อนได้ดี (thermal shock resistance) เหมาะสำหรับ ผสมเนื้อดินที่ทำผลิตภัณฑ์ประเภทหม้ออบและภาชนะถ้วยชามที่ใช้ในเตาอบ แต่ทัลก์มีข้อเสีย คือ มีอุณหภูมิในการเผาจำกัด หรอ มีช่วงอุณหภูมิในการเผาแคบ ถ้าเผาเกินอุณหภูมิผลิตภัณฑ์ จะยุบตัวเสียรูปทรงได้ง่าย และการที่เนื้อดินมีอัตราการขยายตัวต่ำมาก ทำให้หาเคลือบมาเข้ากัน ได้ยาก เนื้อดินที่ผสมทัลค์ที่เผาในอุณหภูมิต่ำ 1100 องศาเซลเซียส มีการขยายตัวต่ำแต่มีความ พรุนตัวสูง เมื่อใช้งานไปนานๆ เคลือบจะเกิดรอยแตกร้าวได้ (delay crazing) โดยปกติในเนื้อดินที่ เผาในอุณหภูมิต่ำ จะใช้ทัลก์คู่กับหินปูนเล็กน้อย เพื่อเพิ่มความแข็งแกร่งให้กับเนื้อดิน ลดการแตก รานของน้ำเคลือบ และการดูดซึมน้ำของเนื้อดิน ถ้าเผาต่ำกว่าอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส (จุมพล คืนตัก และธงชัย พึ่งรัศมี, 2530)

องค์ประกอบทางเคมี

SiO_2 ร้อยละ 63.5

MgO ร้อยละ 31.7

H_2O ร้อยละ 4.8

ข้อดี

- ไม่เกิดปฏิกิริยากับกรด ถ้าทำให้ชุ่มด้วยโคบอลตไนเตรด (cobalt nitrate) จึงเหมาะสมใช้ในกระบวนการมีเทเนชัน

2.5.3.3 โลหะนิกเกิล

โลหะนิกเกิล เป็นธาตุที่อยู่กลุ่มโลหะทรานซิชัน เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) เท่ากับ 28 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) เท่ากับ 58.69 โลหะนิกเกิลถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) หรือ กำจัดไฮโดรเจน (dehydrogenation) อย่างแพร่หลาย ในกระบวนการผลิตมีเทน เพราะนิกเกิลมีคุณสมบัติมีความเป็นเบส และสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดำเนินไปข้างหน้า (methanation) และปฏิกิริยาย้อนกลับ (steam reforming) ได้และยังมีราคาถูกและสามารถหาได้ง่าย จึงเหมาะสมที่นำมาใช้ในมีเทเนชันได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา (Ni/Al_2O_3) ต่อกลไกการเกิดมีเทนจากคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้ (Rajiv and Robert, 1992)

CO + *	$\longleftrightarrow$	CO*	(CO adsorption)
H_2 + 2*	$\longleftrightarrow$	2H*	(H_2 adsorption)
CO* + *	$\longleftrightarrow$	C*+O*	(CO dissociation)
CH* + H*	$\longleftrightarrow$	CH_2* + *	(Hydrogenation of surface CH)

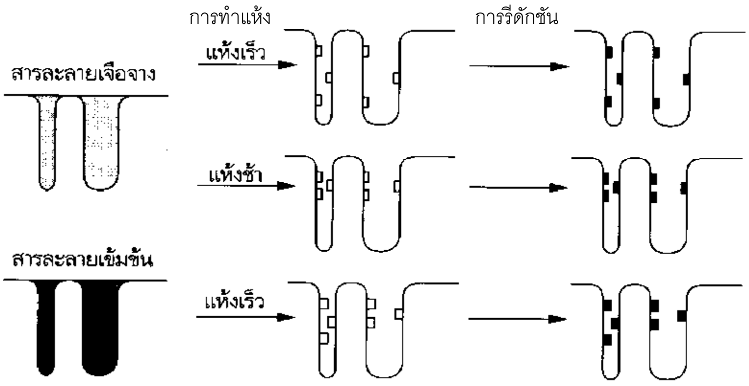
(* = vacant sites, CO*, H* = intermediate)

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการฝังเคลือบ (impregnation)

การเคลือโลหะโดยวิธีการฝังตัว (impregnation) เป็นวิธีที่มีความนิยมมากเพราะวิธีนี้จะเพิ่มพื้นที่ผิวของบริเวณที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (active phase) เป็นการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับโดยแบ่งเป็นขั้นตอนสำคัญได้ 4 ขั้นตอนคือ

1. ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว(precursor)ของตัวรองรับ โดยการทำให้สะอาดด้วยสารละลายน้ำ ตัวอย่างตัวรองได้แก่สารประกอบ Al_2O_3 และ SiO_2
2. ขั้นตอนการทำแห้ง (drying)
3. ขั้นตอนการทำแคลซิเนชัน (calcination) เป็นการทำความสะอาดโดยการเผาด้วยความร้อน
4. ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) เพื่อนเปลี่ยนโลหะที่มีประจุให้เป็นโลหะที่เป็นกลางโดยทำปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่เจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจน

ตัวอย่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีฝังตัวด้วยโลหะแพลทนัมดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการฝังโลหะไปบนตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นโพรง โดยโลหะและไอออนในสารละลายต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ใช้เป็นตัวรองรับ ตัวอย่างการเตรียมตัวเร่งโดยวิธีฝังตัวด้วยโลหะแพลทินัมบนผิวของซิลิกาที่ใช้เป็นตัวรองรับ



รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีฝังตัวด้วยโลหะบนตัวรองรับ (วิทยา เรืองพรสุทธิ์, 2547)

สาเหตุของการเสื่อมสภาพในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากปฏิกิริยา 2 แบบ คือ

1. ปฏิกิริยาผันกลับโดยสารเจือปนที่ปนอยู่กับสารตั้งต้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ปฏิกิริยาการผันกลับของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (physical change) และการสึกกร่อนของพื้นที่ผิวอันเนื่องจากการเผาตามกระบวนการหลอมรวม (sintering) อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาผันกลับดังกล่าวอาจได้รับการแก้ไขได้โดยวิธีง่ายๆ เช่น การทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยไม่ต้องเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากเครื่องปฏิกรณ์

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ma และคณะ (2011) ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมนา (Ni/Al_2O_3) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ในตัวกลาง (medium) ที่เป็นน้ำ เปรียบเทียบกับตัวกลางที่เป็นเอทิลีนไกลคอล(Ethylene glycol) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (calcination temperature) ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในแต่ละสภาวะจะถูกนำไปทดสอบในกระบวนมีเทเนชัน ที่สภาวะดำเนินการต่างๆ จากการทำปฏิกิริยามีเทเนชัน ที่สภาวะ อุณหภูมิ 573 เคลวิน ณ ความดันบรรยากาศ และ H_2/CO เท่ากับ 3 ต่อ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/A_2O_3 ที่เตรียมในตัวกลางเอทิลีนไกลคอล และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน มีความเหมาะสมในการทำปฏิกิริยามากที่สุด โดยให้ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงที่สุด และ ให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด เท่ากับร้อยละ 98.2 ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน มีขนาดรูพรุน และมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

Yu และคณะ (2011) ได้ศึกษากระบวนการผลิตมีเทนจากปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาคาร์ไบด์ (Ni/SiC) ที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคแบบเคลือบฝัง (impregnation) จากการศึกษาผลของปริมาณโลหะนิกเกิล และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิล ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะให้ร้อยละการเลือกเกิดมีเทน และร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นมากที่สุด นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiC กับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไทเทเนียมออกไซด์ (Ni/TiO_2) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiC มีเสถียรภาพทางความร้อน และมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า เนื่องจากความสามารถในการนำความร้อนที่สูงของตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์

Misirlioglu และคณะ (2007) ศึกษาการเตรียมถ่านชาร์จากถ่านหินลิกไนต์ โดยศึกษาผลของอุณภูมิในการเผา คือ 700 และ 900 องศาเซลเซียส จากนั้นนำถ่านชาร์ที่เตรียมได้มาใช้ในกระบวนการไฮโดรแกซิฟิเคชันเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นของมีเทนสูง พบว่าอุณหภูมิในการเผาชาร์และชนิดของถ่านหินไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดมีเทนในกระบวนการแกซิฟิเคชัน โดยปฏิกิริยาไฮโดรแกซิฟิเคชันแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนกับหมู่ออกซิเจนบนถ่านชาร์ของถ่านหิน ขั้นตอนนี้จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็ว ส่วนในขั้นตอนที่สอง เป็นช่วงของการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนให้แก่สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

เกิดเป็นโครงสร้างของคาร์บอนที่มีความหนาแน่นสูงขึ้น ได้แก่ สารประกอบพวกอะโรมาติก ในขั้นตอนนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้ากว่าขั้นตอนแรกมาก ซึ่งอัตราการเกิดของมีเทน จะขึ้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกมากกว่า จากการทดลองพบว่า ถ่านชาร์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่ำ จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกสูงกว่าถ่านชาร์ที่เผาที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้มีอัตราการเกิดมีเทนสูงกว่าและจะมีอัตราการเกิดมีเทนที่สูงขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยาที่ภาวะความดันและอุณหภูมิสูง

Fujita และคณะ (1997) ศึกษาความแตกต่างของปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน (CO methanation) และคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน (CO_2 methanation) ต่อร้อยละการเลือกเกิดมีเทน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ได้แก่ NiO, Ni/Al_2O_3, Ni/SiO_2 และ Ru/SiO_2 พบว่า ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน จะเกิดขั้นตอนการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์โมเลกุลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่ไฮโดรเจนจะเข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งการดูดซับลักษณะดังกล่าวจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ของคาร์บอนโมเลกุล เกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนนั้นลดลง ในขณะที่ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน การดูดซับของโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์มีโอกาสเกิดขึ้นได้บ้าง แต่ไม่ถึงกับทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง จึงอาจจะกล่าวได้ว่า ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันน่าจะมีร้อยละการเลือกเกิด มีเทนมากกว่าในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน อย่างไรก็ตาม ร้อยละการเลือกเกิดมีเทน (CH_4 selectivity) จะขึ้นอยู่กับ ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับ และปริมาณพื้นผิวของคาร์บอนที่มีความว่องไวสูง (active site of carbon) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา

Tada และคณะ (2012) ศึกษาผลของความว่องไวและร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน (CO_2methanation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น จะกำหนดให้มีปริมาณนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และใช้ตัวรองรับที่ต่างกัน ได้แก่ CeO_2, Al_2O_3, TiO_2 และ MgO จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 มีร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นมากที่สุด และมีร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค CO_2-TPD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 มีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้มาก จึงส่งผลให้สามารถเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันได้มากด้วย

Silva และ คณะ (2012) ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเซอร์โครเนียมไดออกไซด์ (Ni/ZrO_2) ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO_2 มีประสิทธิภาพดีสำหรับการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ และความสามารถในการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของไฮโดรเจน (H-spillover) ได้ดี อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO_2 จะลดลงเมื่อนำไปใช้กับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน

Muhamad และคณะ (2006) ทำการศึกษามีเทเนชันของคาร์บอนมอนออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับ 3 ตัว คือ ลาเทเนียมออกไซด์ (La2O3) โรเดียม (Rh) และ รูทีเนียม (Ru) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นจะมีเข้าใกล้ 100 และขณะเดียวกัน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าใกล้กัน

Yongfa และคณะ (2012) ศึกษาการเลือกเกิดมีเทนของปฏิกิริยาคาร์บอนมอนออกไซด์มีเทเนชัน ในภาวะที่ไฮโดรเจนที่มากเกินพอ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียมบนตัวรองรับอะลูมินา โดยใช้ปริมาณร้อยละรูทีเนียม 0.5 ถึง 5 โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังเคลือบ (impregnation) โดยทำการแคลไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียล จากการทลองพบว่าปริมาณรูทีเนียมที่ใส่ลงที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนออกไซด์ 97.2 และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทน 83.3 จึงสรุปได้ว่าปริมาณของรูทีเนียมส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนออกไซด์มีเทเนชัน

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับกระบวนการมีเทเนชัน พบว่าปัจจัยดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยระหว่างโมลไฮโดรเจนกับโมลคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) อัตราส่วนโดยระหว่างโมลไฮโดรเจนกับโมลคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO_2) และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น และ ร้อยละการเลือกเกิดมีเทน (CH_4 selectivity) งานวิจัยส่วนใหญ่ศึกษาการทำปฏิกิริยามีเทเนชัน ณ สภาวะอุณหภูมิต่ำและความดันสูงเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าตามหลักของอุณหพลศาสตร์ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการดำเนินการ ณ ภาวะความดันสูงเป็นการสูญเสียค่าใช้จ่ายในการดำเนินการ แนวทางในการดำเนินการที่สภาวะความดันต่ำ จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ จากงานวิจัยที่ผ่านมาที่ได้มี

การผลิตมีเทนที่สภาวะความดันต่ำ การผลิตมีเทนที่ภาวะความดันต่ำ จะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 100 ก็ต่อเมื่อดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ (200 ถึง 340 องศาเซลเซียส) อย่างไรก็ตามแนวคิดในการผลิตมีเทนที่อุณหภูมิ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ยังคงมีความน่าสนใจเนื่องจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนผลิตแก๊สนั้นมีอุณหภูมิสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยามีเทเนชันที่อุณหภูมิ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ โดยคาดว่าการดำเนินการที่อุณหภูมิ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส จะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นในวัฏภาคแก๊ส ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นสูงขึ้น นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความว่องไวสูงและราคาถูก เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ก็น่าจะเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น ไปพร้อมๆกับการเพิ่มค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนได้

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10% NiO/talc

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง (impregnation) มีวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

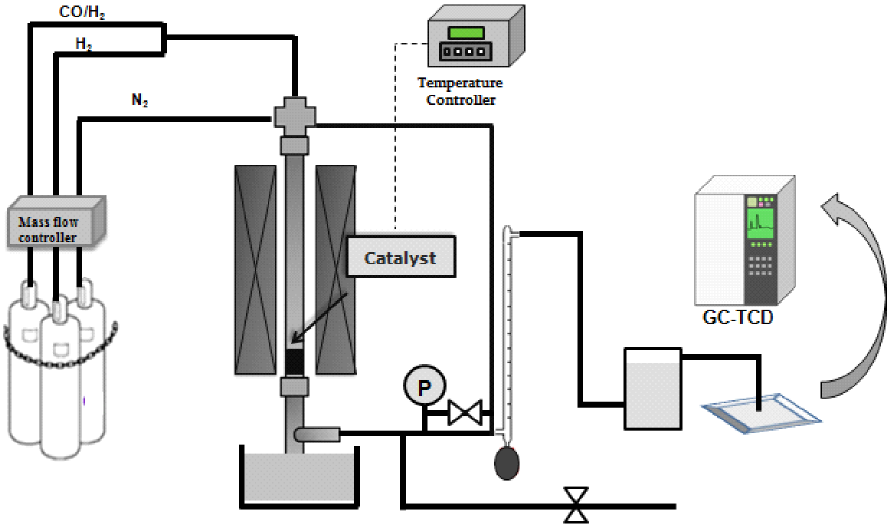
1. บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 600 มิลลิลิตร
2. แท่งคน
3. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
4. เตาอบ (oven)
5. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
6. มอเตอร์สำหรับหมุนใบกวน (mortar)
7. ช้อนตักสาร
8. หลอดหยด (dropper)
9. ถ้วยกระเบื้อง (crucible)
10. เครื่องอัดเม็ด

3.1.2 **เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง** (Fixed-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ทำจากเหล็กทนความร้อนสูง (stainless) 56.0 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 12.5 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 14.5 มิลลิเมตร โดยที่บริเวณกึ่งกลางมีการคอดแก้วเพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา
2. อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller) ของแก๊สคาร์บอน-มอนอกไซด์ ไฮโดรเจนและไนโตรเจน โดยควบคุมอัตราการไหลรวมให้คงที่เท่ากับ 118 มิลลิลิตรต่อนาที
3. เทอร์โมคัพเพิล (thermocouple) ชนิด K
4. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
5. เตาเผา (tube furnace)
6. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล
7. อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (bubble flow) ของแก๊สขาออก
8. อุปกรณ์ควบคุมความดันของแก๊สในเตาปฏิกรณ์
9. ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร

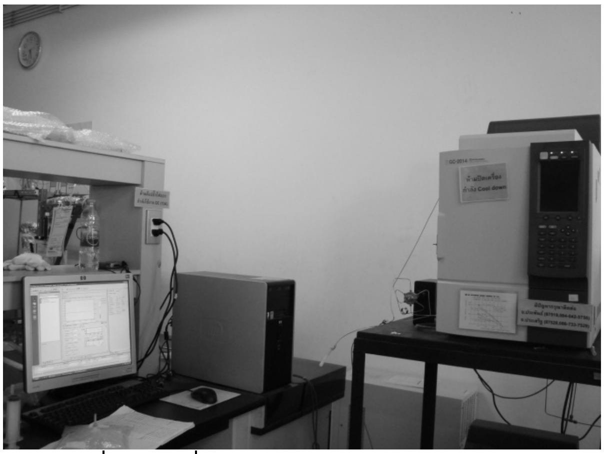
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง



รูปที่ 3.2 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

3.1.3 **เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ** (Gas Chromatograph)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC- 2014 ดังรูปที่ 3.3 สำหรับใช้ในการวิเคราห์องค์ประกอบและปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเตาปฏิกรณ์ โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สอาร์กอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	Unibeads C packed column
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	60, 120 และ 140 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. ไฮดรัสแมกนีเซียมซิลิเกต ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) จากบริษัท Street Response Laboratories

2. นิกเกิลไนเตรต ($Ni(NO_3)_2$) จาก บริษัท Fluka

3. ซิลิกาเจล จากบริษัท วิทยาศรม จำกัด

4. ไนโตรเจน บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

5. แก๊สผสมคาร์บอนมอนอกไซด์ กับ ไฮโดรเจน สัดส่วน 48.6 % กับ 48.6 % จาก บริษัทแพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

6. แก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์ กับ ไนโตรเจน สัดส่วน 50% กับ 50 % จากบริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

7. ไฮโดรเจน บริสุทธิ์ 99.99 % จากบริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวรองรับไฮดรัสแมกนิเซียมซิลิเกต (Talc)

1. นำไฮดรัสแมกนีเซียมซิลิเกตหรือแร่ทัลค์ธรรมชาตินำไปเผาในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

2. นำตัวรองรับมามาบดให้ละเอียดและขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.4 หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

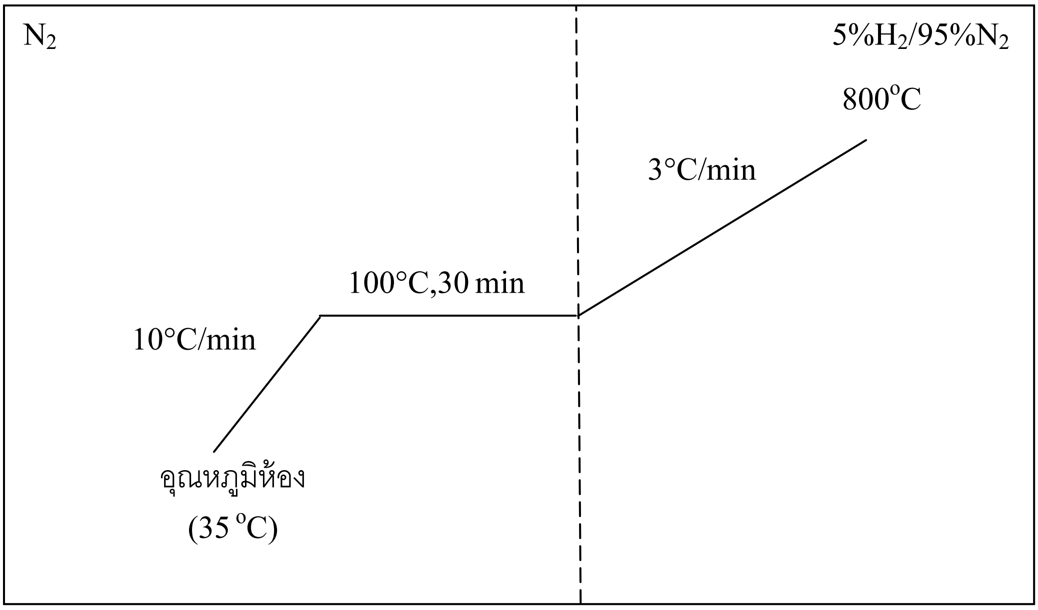
รูปที่ 3.4 เครื่องอัดขึ้นรูปและชุดอุปกรณ์อัดขึ้นรูป

3. นำตัวรองรับที่ได้ไปเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้ตัวรองรับที่ใช้ในการทดลองแล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิด

- การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractrometer , XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการตรวจสอบใช้เครื่องมือรุ่น Bruker AXS model D8 Advance
- วิเคราะห์การเกิดรีดักชันตามอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction,TPR) เป็นเทคนิคที่หาใช้หาพฤติกรรมการรีดิวซ์ (reduction) และความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมในการตรวจสอบ ช่วงอุณหภูมิการ

ทดสอบแบ่งเป็นสองช่วง ช่วงที่หนึ่งจาก 35 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการคงที่ไว้เป็นเวลา 30 นาที พร้อมทั้งเปิดแก๊สไนโตรเจนเพื่อกำจัดความชื้นและสิ่งปนเปื้อน ช่วงที่สองจาก 100 ถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียส/นาที แก๊สที่ใช้ในการรีดิวซ์คือแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 5 ในแก๊สไนโตรเจน มีอัตราการไหล 30 มิลลิลิตร/นาที ซึ่งแสดงดังภาพที่ 3.5

$$\text{ค่าร้อยละการรีดิวซ์ (\%)} = \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนที่ใช้ (จากการวัด)}}{\text{โมลของไฮโดรเจนที่ใช้ (จากการคำนวณ)}} \times 100$$

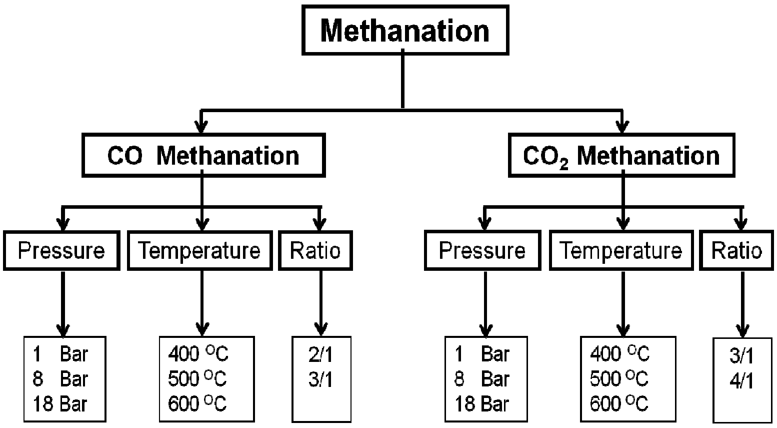


รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงโปรแกรมอุณหภูมิการรีดิวซ์

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับไฮดรัสแมกนิเซียมซิลิเกต โดยเทคนิคเคลือบฝัง (impregnation method)

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรทเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตาม ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ เท่ากับ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก
2. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับไฮดรัสแมกนีเซียม ซิลิเกตให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมกับกวนตลอดเวลาด้วยอัตราเร็วรอบเท่ากับ 300 รอบต่อนาที จนกระทั่งสารละลายแห้ง
3. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาบดให้ละเอียดอีกครั้งและขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ (10%wt NiO/talc)

3.3.3 ภาวะและตัวแปรในกระบวนการมีเทเนชัน



รูปที่ 3.6 แสดงการศึกษาตัวแปรต่างๆในมีเทเนชัน

3.3.4 ขั้นตอนในกระบวนการมีเทเนชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม
2. ใส่ quart wool ไว้ตรงบริเวณส่วนตรงกลางท่อปฏิกรณ์
3. ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะมีความสูงรวมเท่ากับ 2 เซนติเมตร
4. ประกอบท่อปฏิกิริยา แล้วนำไปใส่ลงในเตาเผา ตามลักษณะที่ได้ออกแบบไว้ดังรูปที่ 3.1
5. เปิดไนโตรเจน ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ เข้าสู่ระบบ ด้วยอัตราการไหลดังตาราง 3.2

ตารางที่ 3.2 อัตราการไหลที่ใช้ในการทดลอง

Condition (mL/min)	CO methanation		CO_2 methanation	
	2/1	3/1	3/1	4/1
N_2	60	60	60	60
H_2	41	45.5	47	50
CO	17	12.5	-	-
CO_2	-	-	11	8

6. เมื่อได้อัตราส่วนของแก๊สตามที่ต้องการ ทำการเปิดสวิทซ์ของเตาเผา ปรับอุณหภูมิให้ได้ตามที่ต้องการ ซึ่งในการทดลองนี้จะศึกษาอุณหภูมิในช่วง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส
7. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงสภาวะที่กำหนดแล้ว เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 120 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊สขนาด 2 ลิตร แล้วนำแก๊สที่ได้ไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)
8. เมื่อทำการทดลองครบ 120 นาที ทำการปิดเตาให้ความร้อน และปิดแก๊สไนโตรเจน ไฮโดรเจน และ ไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์
9. เมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียส แล้วทำการเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดลอง เพื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆต่อไป

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ศึกษาการผลิตมีเทนผ่านปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 บนตัวรองรับทัลก์ (Talc) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซียลเซส(10 wt% NiO/talc) เพื่อศึกษาผลขอตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน (CH_4 selectivity) นอกจากนี้ยังวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (XRD) ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (TPR) และเทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) รวมทั้งทำการทดสอบเสถียรภาพ (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลก์

โดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ก่อนใช้ด้วยเทคนิค XRD 10 wt% NiO/talc ก่อนทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR ส่วนที่ 2 คือผลตัวแปรต่างๆต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนที่ 3 คือผลตัวแปรต่างๆต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในส่วนที่ 2 และ 3 ประกอบด้วย 4 ส่วนย่อย ดังนี้

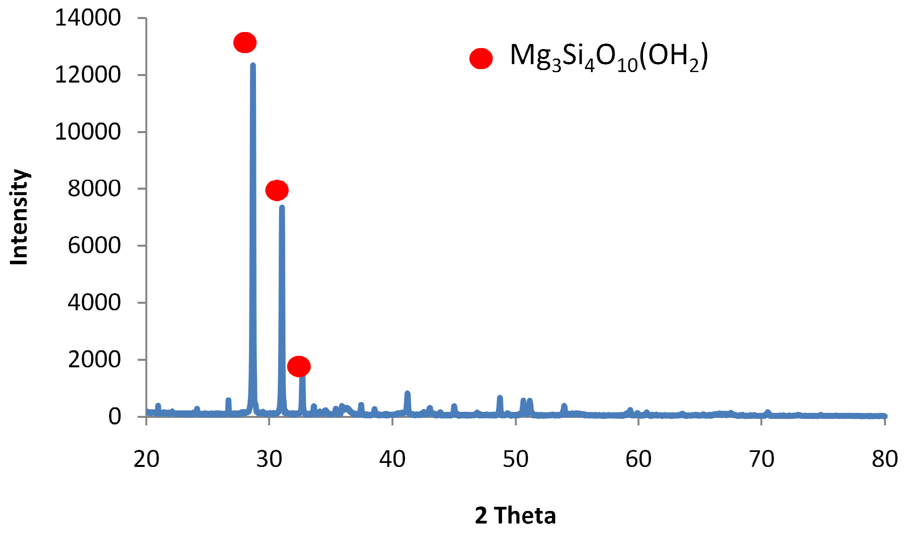
- ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ผลของอุณหภูมิ
- ผลของความดัน
- ผลของอัตราส่วน

ส่วนที่ 4 คือผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนที่ 5 เป็นผลของค่า Gas Hour Space Velocity (GHSV)

4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้

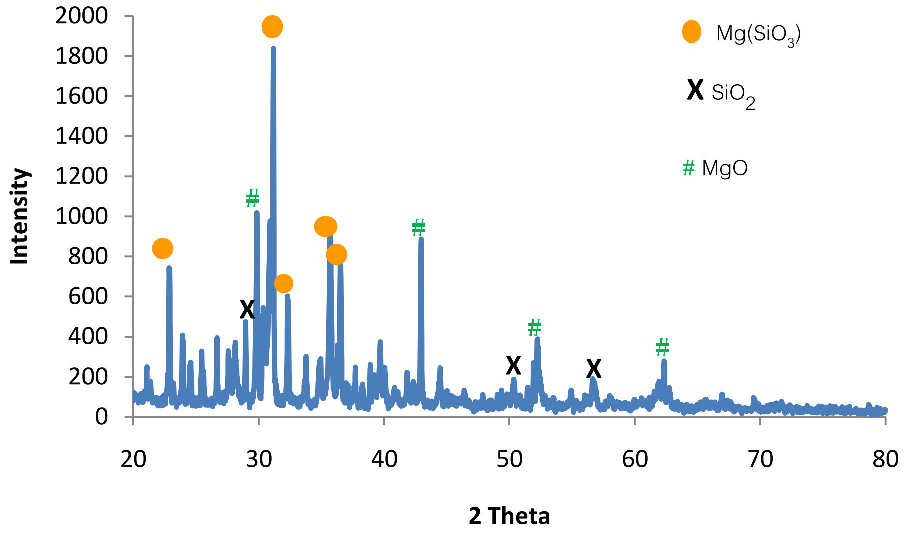
4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

การวิเคราะห์โครงสร้างของแร่ทัลก์ก่อนการเผาด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าแร่ทัลก์ก่อนการเผามีองค์ประกอบของไฮดรัสแมกนีเซียมซิลิเกต ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) โดยพบพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.8° 31.5° และ 32.8°



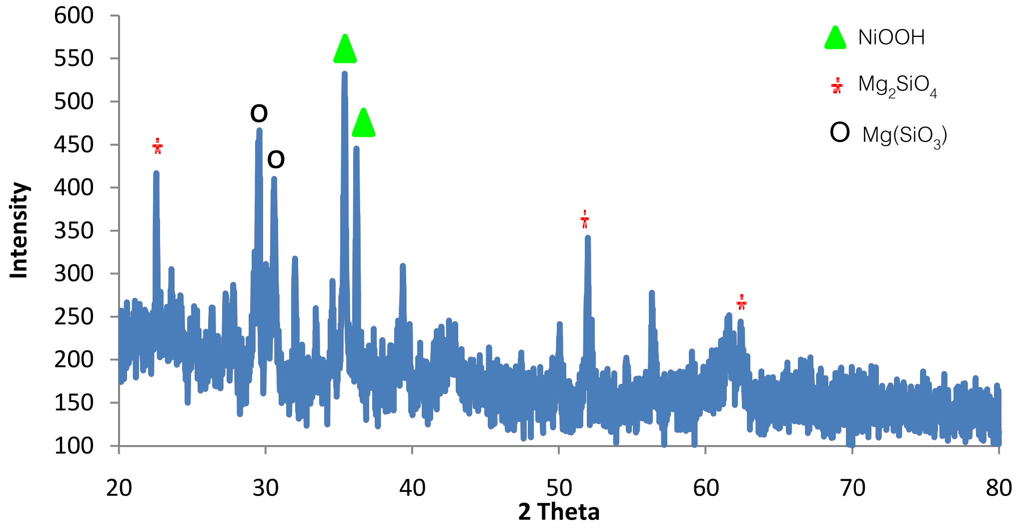
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของแร่ทัลก์ก่อนการเผา ด้วยเทคนิค XRD

การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทัลก์ผ่านการเผาที่ 1200 องศาเซลเซียสก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทัลก์ที่ผ่านการเผาแล้วไม่ปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่แสดงองค์ประกอบของไฮดรัสแมกนีเซียมซิลิเกต ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) แต่ปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของแมกนีเซียมซิลิเกต ($Mg(Si0_3)$) โดยพีคเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23°, 31.2°, 32.5° 36.8°, 37.9° ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) โดยพีคเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.5^0, 50.8^0, 56.5^0 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โดยพีคเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.8°, 43.9°, 53.2°, 62.7°



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทัลก์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค XRD

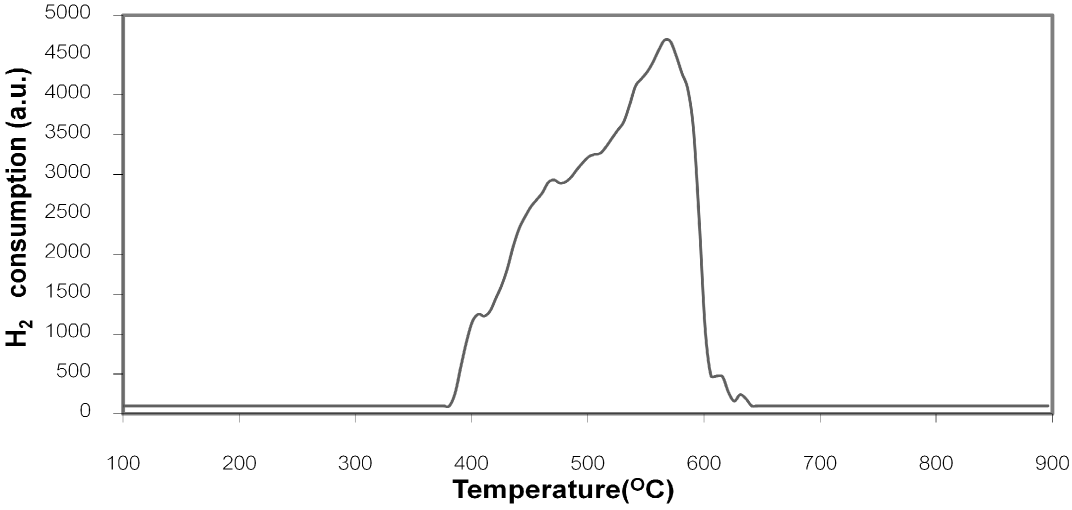
การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ก่อนทำปฏิกิริยาด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ปรากฏพีคเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (NiOOH) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.39° และ 36.20° สันนิษฐานว่าอาจเกิดจากตัวเร่ง ปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และมีปริมาณของนิกเกิลอยู่เป็นจำนวนมาก ยังไม่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างนิกเกิลให้ไปอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (NiO) ได้อย่างสมบูรณ์ (สุคนธรัตน์ พัวเจริญ, 2552) นอกจากนี้ยังปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของแมกนีเซียมซิลิเกต ($Mg(Si0_3)$) โดยพบพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.50 °, 30.59 ° อีกด้วย



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ก่อนทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

4.1.2 **การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค** TPR

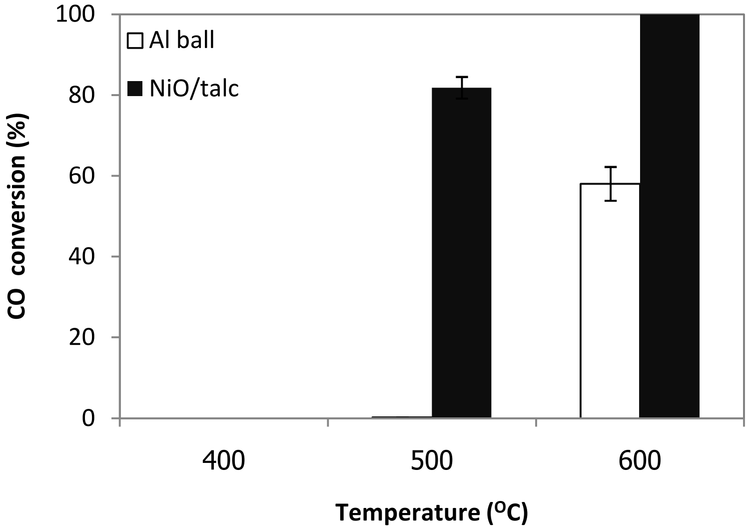
เมื่อวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc จะปรากฏพีคการรีดักชันแสดงถึงการรีดักชันของโลหะนิกเกิลออกไซด์อิสระ (free NiO) จากรูปอุณหภูมิที่เริ่มรีดักชันคือ 389 องศาเซลเซียส สูงสุดที่ 571 องศาเซลเซียส และสิ้นสุดที่ 611 องศาเซลเซียส จากผลของการทำเทคนิก TPR แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc สามารถนำไปใช้ได้ที่ภาวะการทดลองที่อุณหภูมิช่วง 400 – 600 องศาเซลเซียสได้



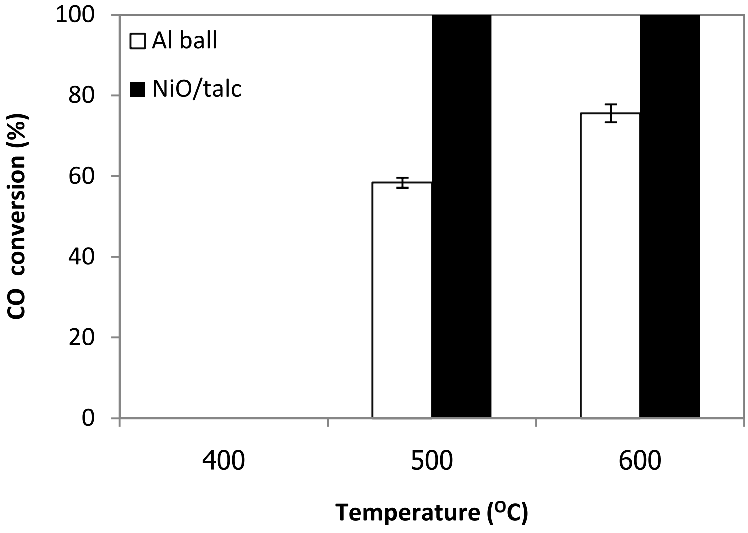
รูปที่ 4.4 รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc

4.2 ปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

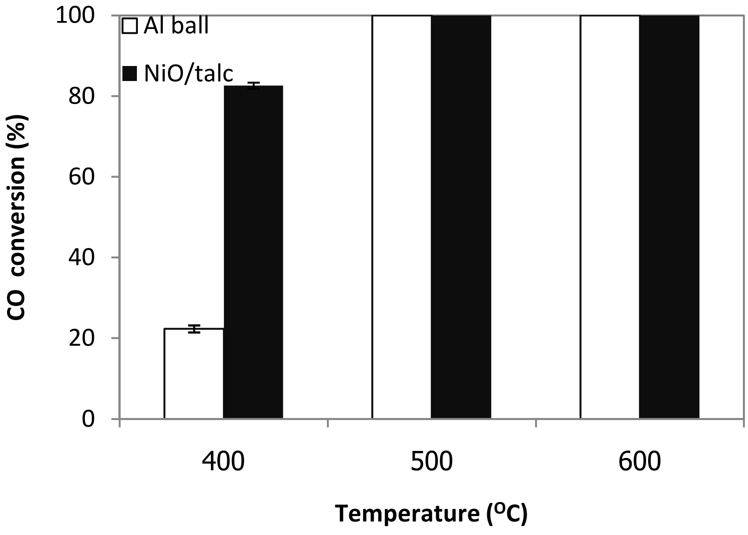
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากับ 118 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 3/1 โดยที่อัตราการไหลของไฮโดรเจรเท่ากับ 45 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 12.5 มิลลิลิตรต่อนาที โดยดำเนินการที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส และความดัน 1 8 และ 18 บาร์ โดยผลของอุณหภูมิที่ความดันต่างๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.5 ถึง 4.7 และผลของอุณหภูมิที่ความดันต่างๆ ต่อร้อยละการเลือกเกิดมีเทนแสดงดังรูปที่ 4.8 ถึง 4.10



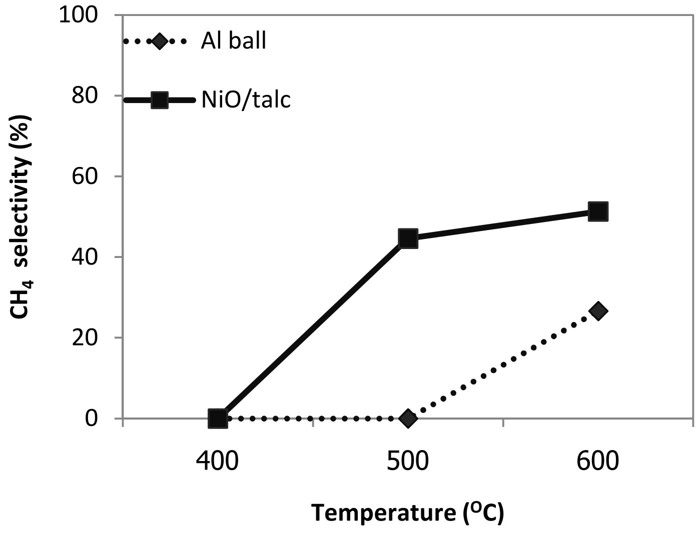
รูปที่ 4.5 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



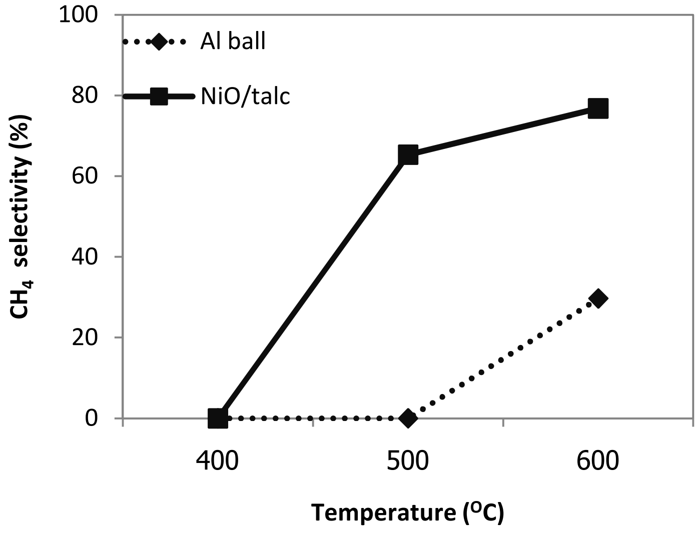
รูปที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 8 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



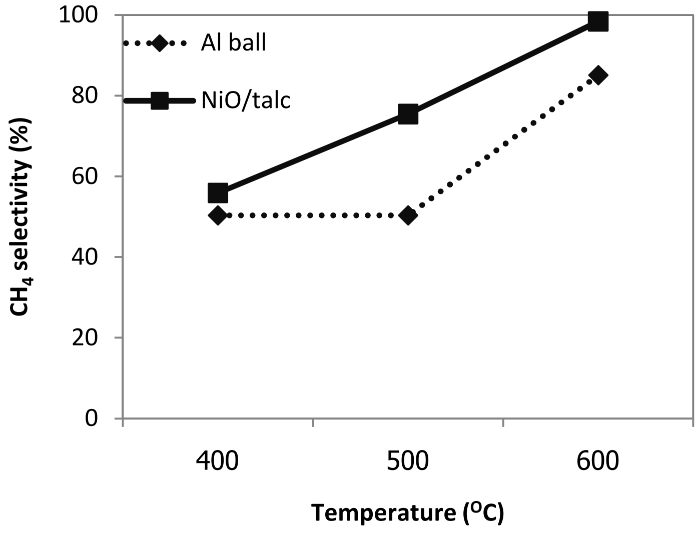
รูปที่ 4.7 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 18 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.8 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 1 บาร์ และ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.9 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 8 บาร์ และ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.10 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 18 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

4.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลระหว่างการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ ไม่เกิดปฏิกิริยามีเทเนชันทั้งกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาที่ความดัน 18 บาร์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับอุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าที่ความดัน 1 และ 8 บาร์ ส่วนที่ความดัน 18 บาร์ พบว่าปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์แม้จะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน

เมื่อพิจารณาผลของร้อยละการเลือกเกิดมีเทน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งทุกกรณีแสดงให้เห็นว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจำเพาะให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทน ขณะเดียวกันมีคาร์บอนไดออกไซด์ และ น้ำเป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์

4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนตามสมดุลทางเคมี ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส และความดัน 1 8 และ 18 บาร์ แสดงดังรูปที่ 4.5 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าเท่ากับศูนย์ แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 และ 600 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 8 และ 18 บาร์ พบว่าปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ที่ 600 องศาเซลเซียส หมายความว่า คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้ามาถูกเปลี่ยนให้เป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc มีอุณหภูมิรีดักชันที่สูง และเมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่ความดัน 1 8 และ 18 บาร์ แสดงดังรูปที่ 4.8 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่ามากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงสุดที่ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 18 บาร์ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลอย่างมากต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ตามหลักทางอุณหพลศาสตร์

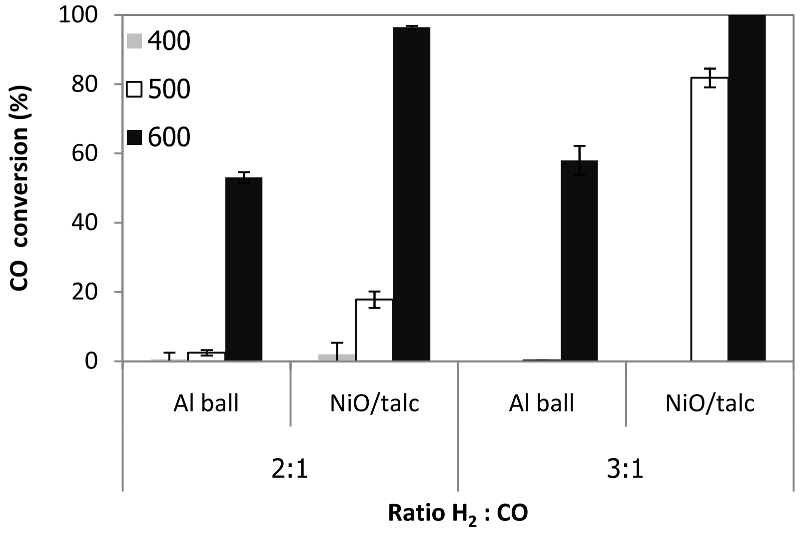
4.2.3 ผลของความดันต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

เมื่อพิจารณาผลของความดันที่ 1 8 และ 18 บาร์ ที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความดันค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดทั้งในกรณีการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc และยังพบว่าที่ ความดัน 8 และ 18 บาร์ คาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

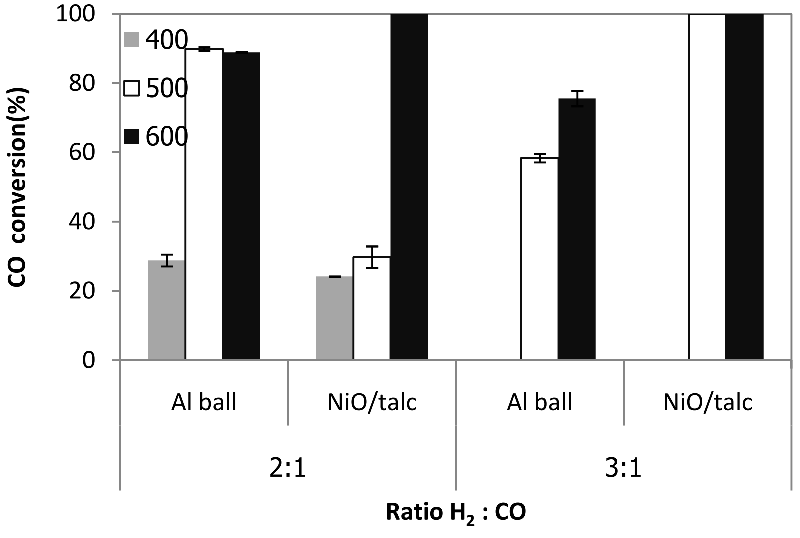
10wt%NiO/talc ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ทำให้ปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถทำได้ที่ความดัน 1 บาร์ 600 องศาเซลเซียส ดังที่สังเกตได้จากรูป 4.5 นอกจากนี้ผลของร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ยังมีแนวโน้มเดียวกับค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ คือเมื่อความดันเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทน เพิ่มขึ้นตามไปด้วย แสดงให้เห็นว่าความดันส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เพราะเมื่อทำการเพิ่มความดันปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันจะดำเนินไปข้างหน้าได้ดี

4.2.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) ต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

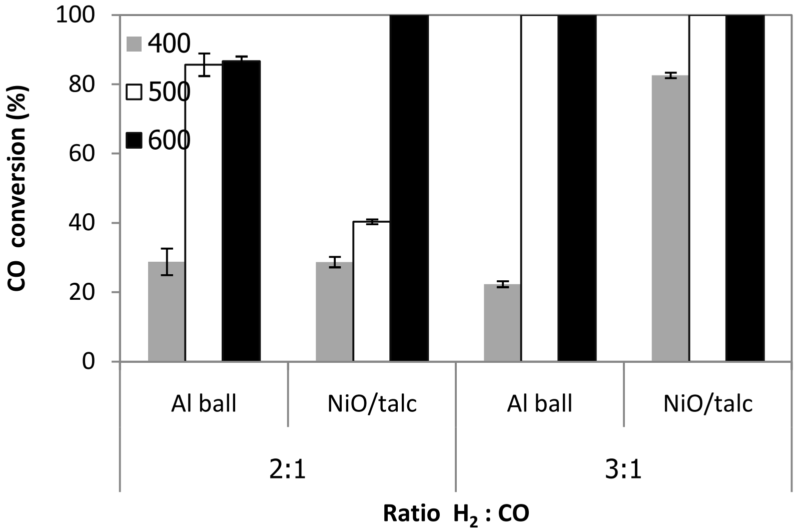
ที่ผ่านมายังไม่มีงานวิจัยที่ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์(H_2/CO) ในการทำปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วนโดยโมลตามสมการเคมี คือ 3/1 และศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นได้จริงจากงานวิจัยที่ผ่านมา คืออัตราส่วน 2/1 ที่ความดัน 1 8 และ 18 บาร์ ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.11 ถึง 4.16



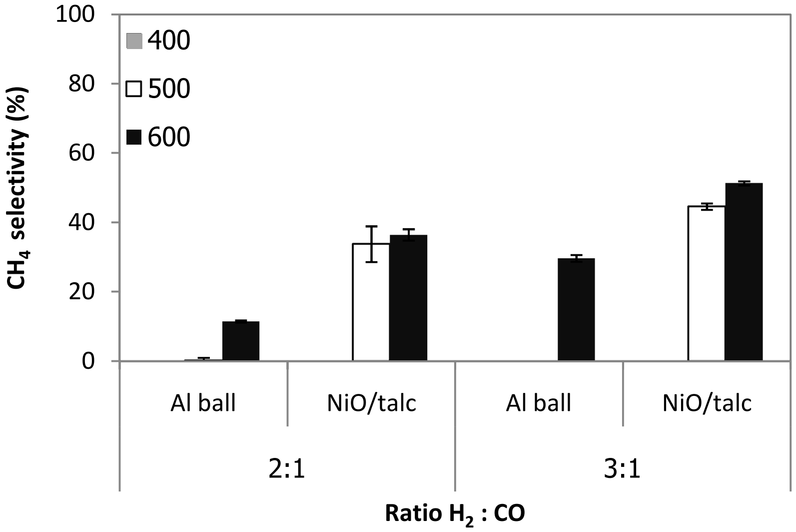
รูปที่ 4.11 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1



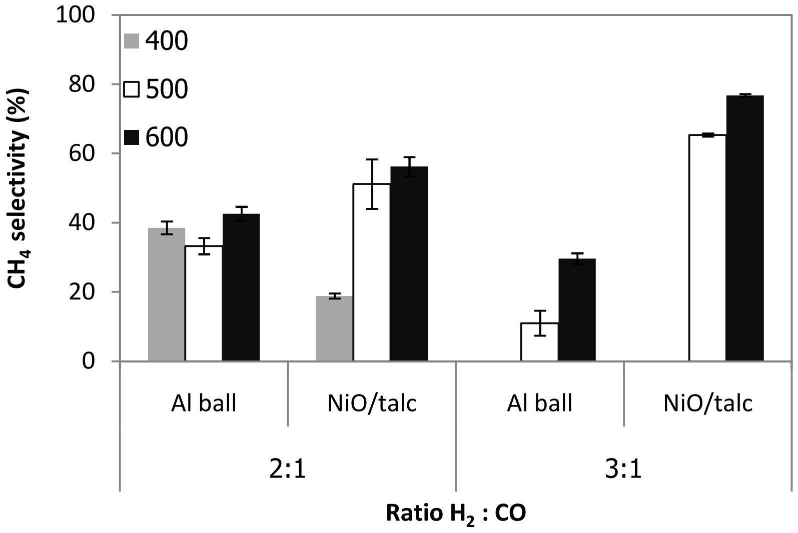
รูปที่ 4.12 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1



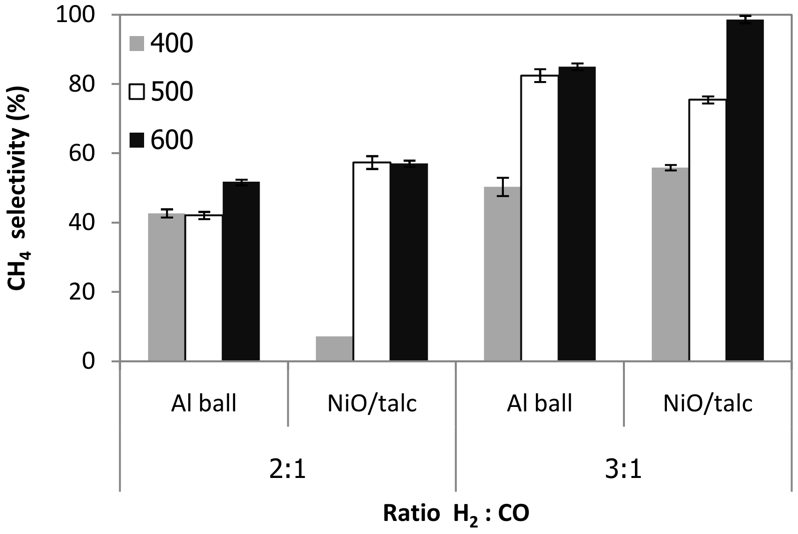
รูปที่ 4.13 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 18 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1



รูปที่ 4.14 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1



รูปที่ 4.15 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1



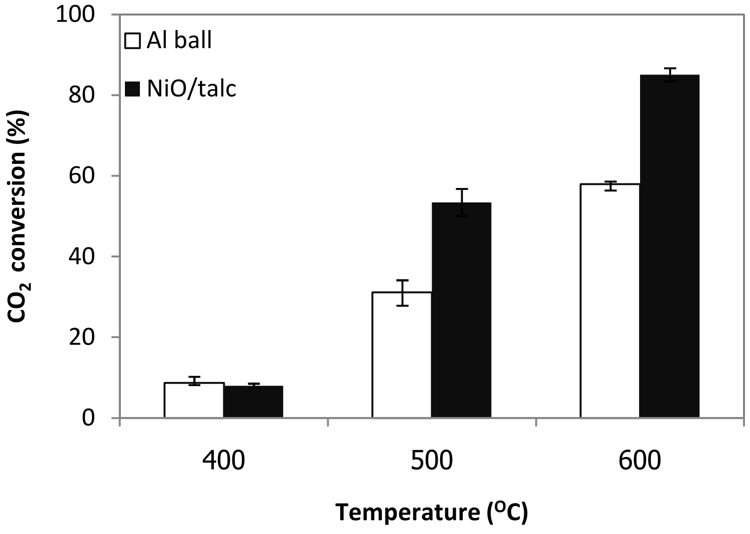
รูปที่ 4.16 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ ความดัน 18 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และ 3/1

จากรูปที่ 4.11 ซึ่งแสดงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดัน 1 บาร์ พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อยมาก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 องศาเซลเซียส จะพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของอัตราส่วน 3/1 มีค่ามากกว่า 2/1 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 600 องศาเซลเซียส พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน 2/1 และ 3/1 มีใกล้เคียงกัน เพราะที่อุณหภูมิสูงผลของอุณหภูมิมีอิทธิพลมากกว่าผลของอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาร่วมกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลการทดลองที่ความดัน 8 และ 18 บาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ พบว่าที่ความดันสูงจะไม่เห็นความแตกต่างของอัตราส่วนและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

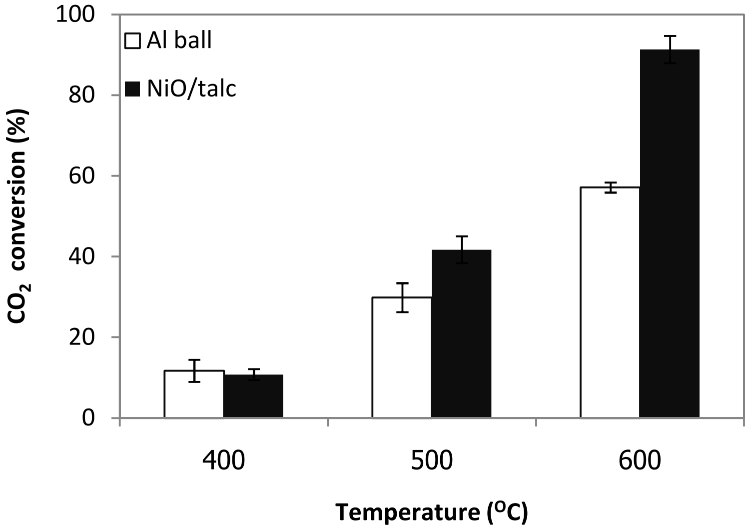
เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2/1 และ 3/1 กรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ที่อุณหภูมิ 400 500 องศาเซลเซียส พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนของอัตราส่วน 3/1 มีค่ามากกว่า 2/1 และมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 18 บาร์ ที่อัตราส่วน 3/1 แต่ที่ภาวะความดันสูงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่าย จึงเลือกภาวะดำเนินการในงานวิจัยที่ความดัน 1 บาร์ สำหรับกระบวนการมีเทเนชันการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงในการเลือกเกิดมีเทน ทำให้ไม่จำเป็นต้องทำที่ความดันสูง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงสามารให้ค่าร้อยละการสลายตัวของสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่ใกล้เคียงกับกรณีที่ดำเนินการที่ความดันสูงเช่นเดียวกัน

4.3 ปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

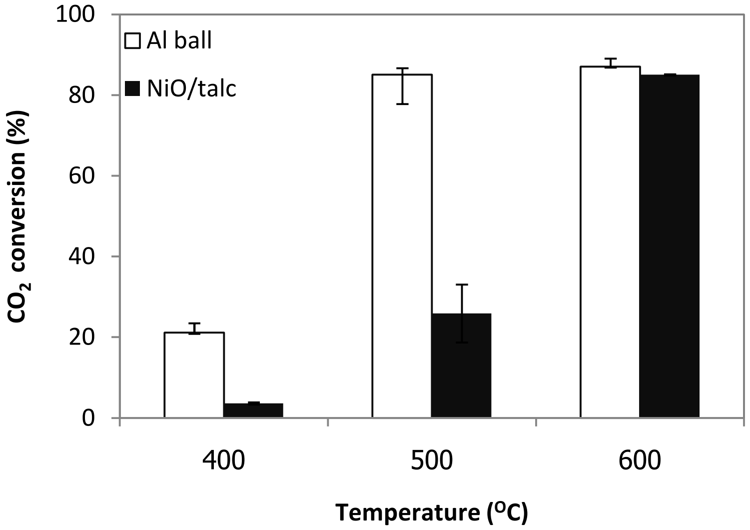
นอกจากงานวิจัยจะทำการศึกษาปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์แล้วยังได้ทำการศึกษาปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ไปใช้ได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยา ที่อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากันคือ 118 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 4/1 ที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 8 มิลลิลิตรต่อนาที โดยดำเนินการที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 8 และ 18 บาร์ โดยผลของตัวแปรต่างๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงที่รูป 4.17 ถึง 4.19 และผลของตัวแปรต่างๆ ต่อร้อยละการเลือกเกิดมีเทนดังรูปที่ 4.20 ถึง 4.22



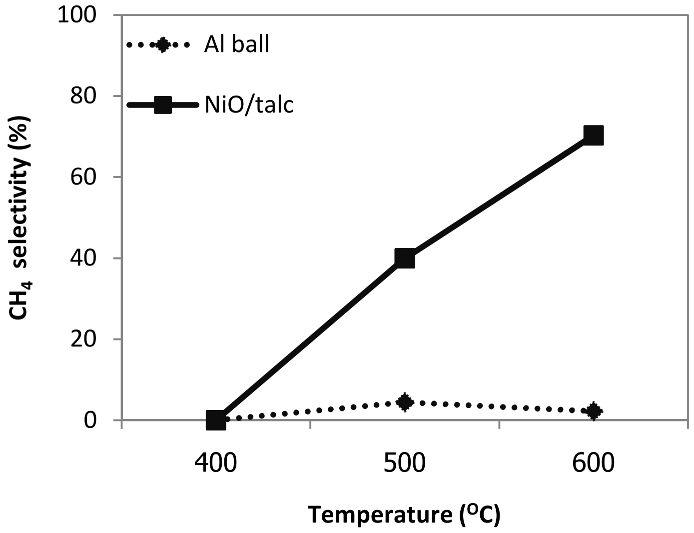
รูปที่ 4.17 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



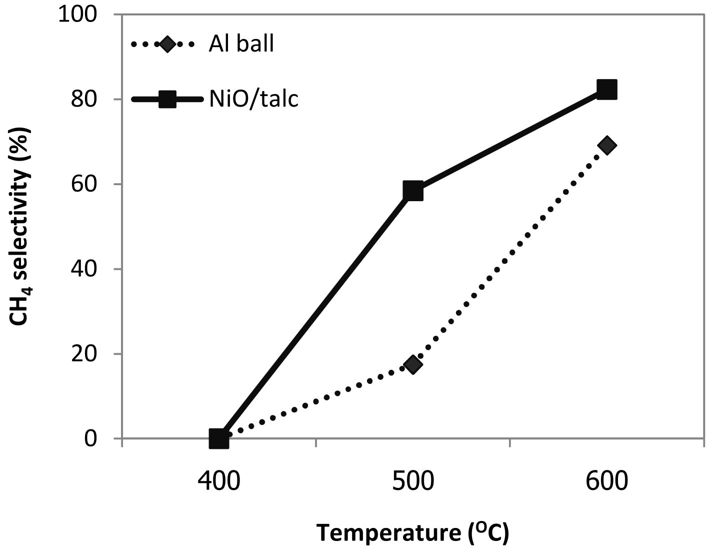
รูปที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



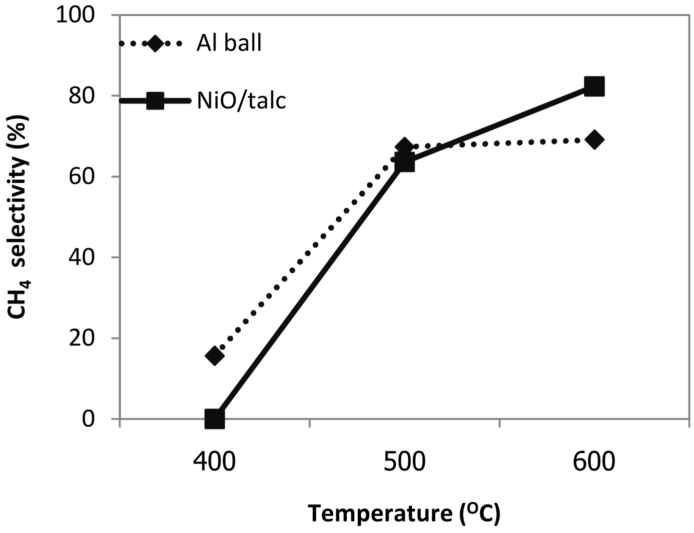
รูปที่ 4.19 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 18 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.20 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.21 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.22 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 18 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

ได้ทำการศึกษาผลของกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc เพื่อทำการเปรียบเทียบอิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ในปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์และ 8 บาร์ เกิดปฏิกิริยามีเทเนชันทั้งกรณีการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน แต่ที่ความดัน 18 บาร์ กรณีการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่ากรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สาเหตุเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ส่วนที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่ความดัน 18 บาร์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน

ของคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะกระบวนการมีเทเนชันเมื่อดำเนินที่ภาวะความดันสูงปฏิกิริยาจะดำเนินไปข้างหน้าได้ดี ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดเป็นมีเทนสูงถึงแม้ในกรณีการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ที่ความดัน 18 บาร์ ดังแสดงในรูป 4.22 พบว่ากรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc มีค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมากกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจำเพาะให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนได้ดีกว่าปฏิกิริยาวอร์เตอร์แก๊สชิฟ (water-gas shift) และปฏิกิริยาบราวดาร์ด (Boudouard)

4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

พิจารณาผลของอุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมล H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 และความดัน 1 8 และ 18 บาร์ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.17 4.18 และ 4.19 ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามผลการทดลองทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จะมีค่ามากที่สุดไม่ถึง 100 สาเหตุเป็นเพราะแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบดังสมการการสลายตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ จึงส่งผลต่อการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้พบว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน เมื่อพิจารณากลไกการเกิดปฏิกิริยาตามสมการข้างล่างนี้ จะเห็นว่าการเกิดปฏิกิริยามีเทเนชันจำเป็นต้องใช้พลังงานที่มาก เป็นการกระตุ้นการทำลายพันธะคู่ 2 พันธะของคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเกิดปฏิกิริยา

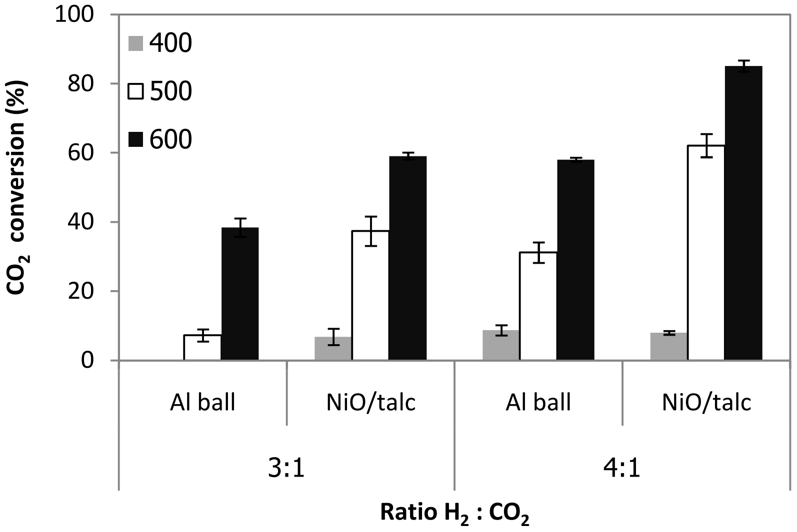
$$
\begin{aligned}
&2CO_2 \rightarrow 2CO* + 2O* \\
&2CO* \rightarrow 2C* + 2O* \\
&2CO* \rightarrow C + CO_2 \\
&C* + 2H_2 \rightarrow CH_4
\end{aligned}
$$

4.3.3. ผลของความดันต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

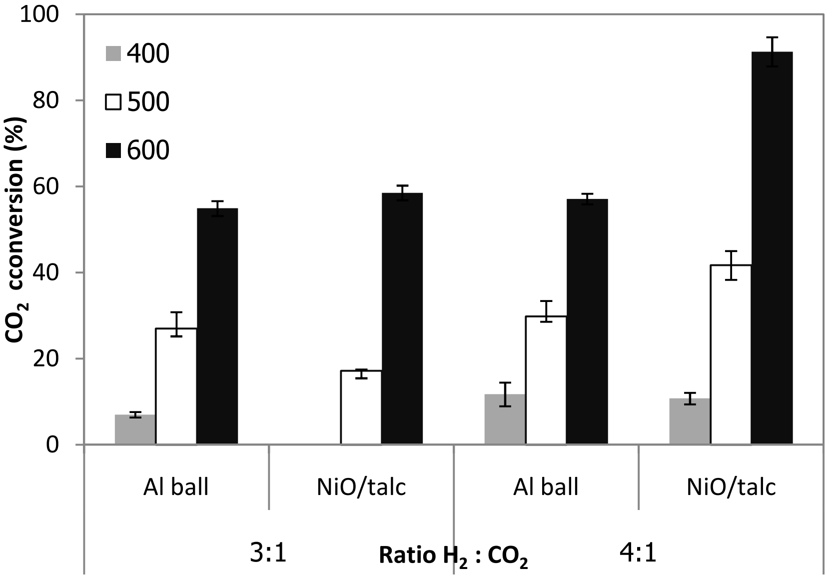
จากรูปที่ 4.17 ถึง 4.19 พบว่าที่ 400 องศาเซลเซียส กรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการเพิ่มความดันไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ แต่การเพิ่มความดันที่ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น และจากรูปที่ 4.20 ถึง 4.22 พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่าเท่ากับศูนย์ในทุกๆ ความดัน ทั้งในกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่จะเริ่มสังเกตเห็นผลของความดันที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นว่าการเพิ่มความดันทำให้ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทน 70.5 และที่ความดัน 18 บาร์ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทน 82.3 จึงสรุปได้ว่าการเพิ่มความดันส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มความดันปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกิริยาไปเป็นมีเทนได้มากกว่าที่ความดันบรรยากาศ

4.3.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO_2) ต่อปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

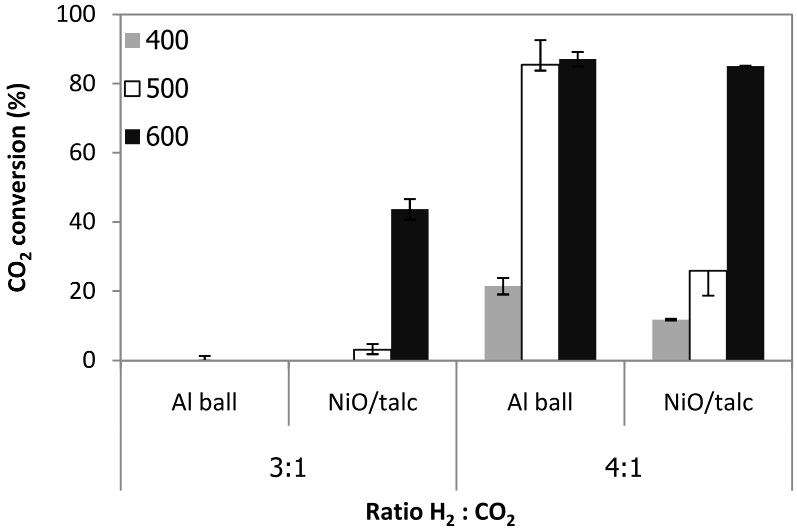
งานวิจัยทำการศึกษาผลของอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์(H_2/CO_2) โดยเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วนโดยโมลตามสมการเคมี คือ 4/1 และศึกษาอัตราไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ที่ความดัน 1 8 และ 18 บาร์ อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.23 ถึง 4.28



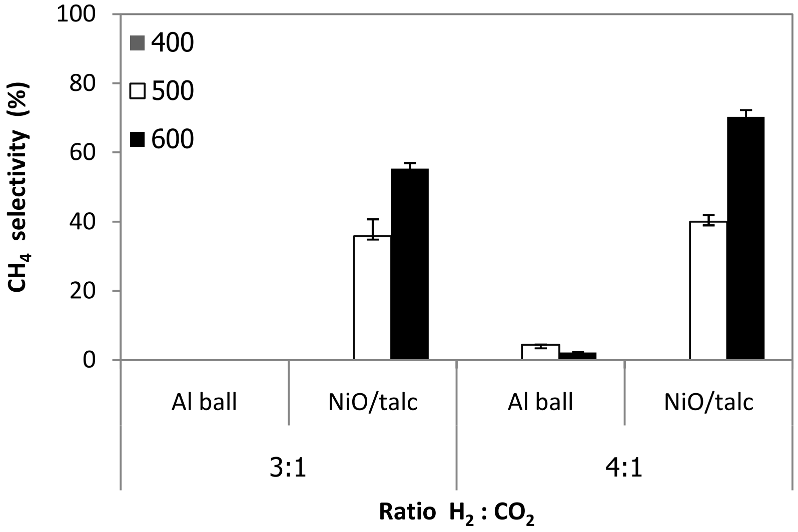
รูปที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



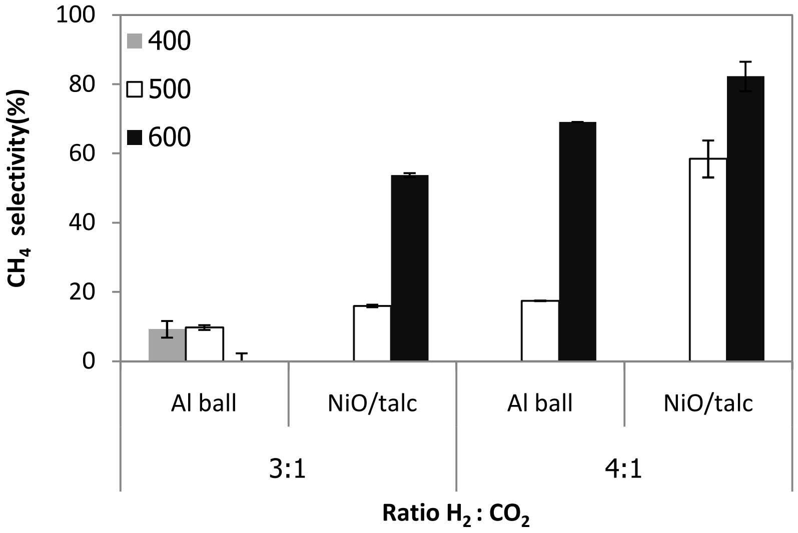
รูปที่ 4.24 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



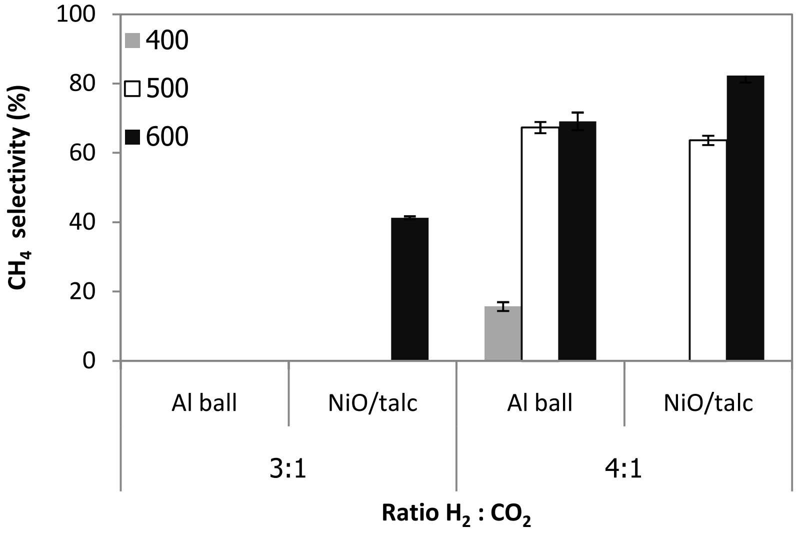
รูปที่ 4.25 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 18 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.26 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 1 บาร์, อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.27 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.28 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชัน ที่ความดัน 18 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1

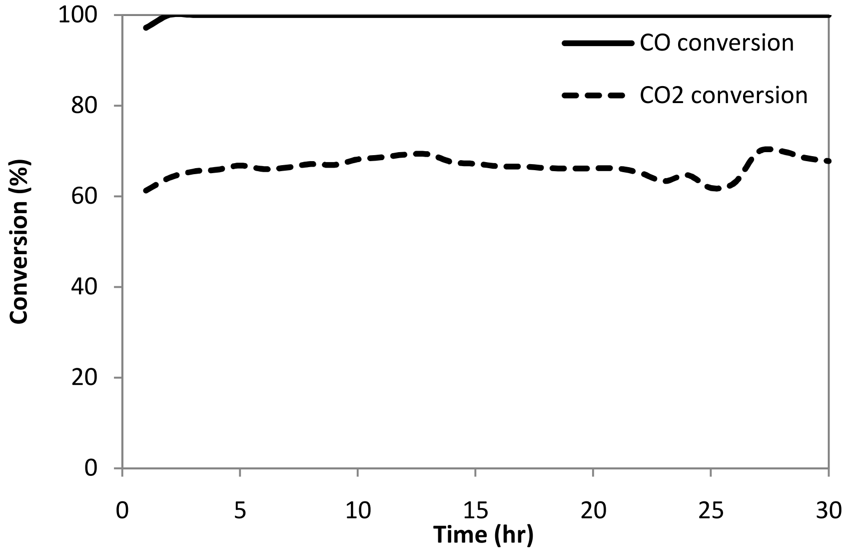
จากรูปที่ 4.23 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมล H_2/CO_2 ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 85.05 รูปที่ 4.24 แสดงให้เห็นว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากัน ยกเว้นกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 600 องศาเซลเซียส จะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด และแสดงให้เห็นว่าที่ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วน 4/1 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 85 โดยมีค่าเท่ากับกรณีทำการทดลองที่ 1 บาร์

รูป 4.26 ถึง 4.28 แสดงให้เห็นว่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเท่ากันทั้งกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโมลของไฮโดรเจนจาก 3/1 เป็น 4/1 ที่ทุกความดัน และมีค่ามากที่สุดที่ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 18 บาร์ แต่การใช้ความดันสูงทำให้มีค่าใช้จ่ายสูงและสิ้นเปลืองพลังงานจึงสนใจที่ความดัน 1 บาร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc เพราะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใกล้เคียงกับที่ความดัน 18 บาร์ ซึ่งจากผลการทดลองมีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไปตามสมดุลเคมี คือต้องมีปริมาณไฮโดรเจนเพียงพอที่เข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์

4.4 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

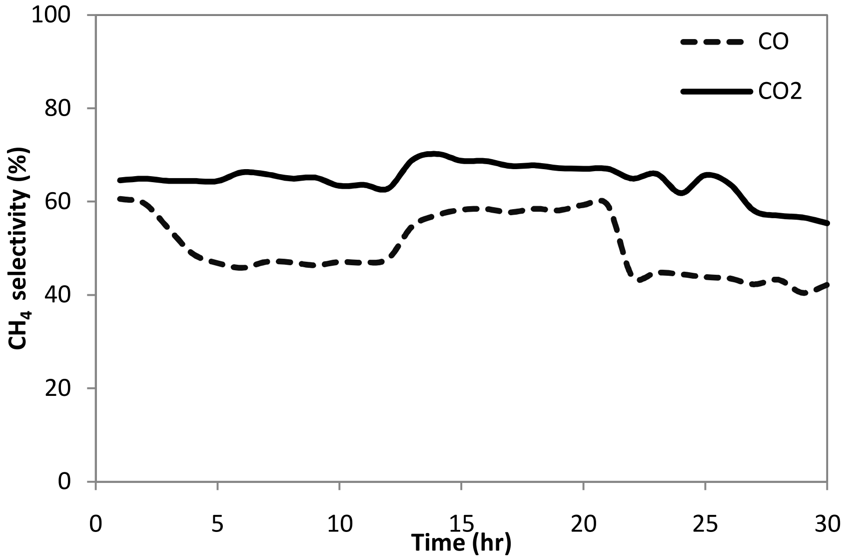
งานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ทั้งปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน จึงนำตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc มาทดสอบการเสื่อมสภาพ(deactivation) โดยทำการศึกษาที่อัตราส่วนโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ มีค่าเท่ากับ 3/1 และ อัตราส่วนโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ มีค่าเท่ากับ 4/1 ที่ความดัน 1 บาร์อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.29 พบว่าปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์

ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 66.34 และมีแนวโน้มคงที่ตลอดระยะเวลา 30 ทั้งนี้คาดว่าน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ 2.2 มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสามารถดูดซับน้ำไว้ภายในรูพรุน (นรรฎธวรรณ ถกลเกียรติกุล, 2555) ซึ่งไม่สามารถเกิดปฏิกิริยา คือในกรณีที่สารป้อนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ตรงกันข้ามกับกรณีที่สารป้อนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift) ดังสมการ 2.4 ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซดต่ำการกว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 4.29 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% NiO/talc

รูปที่ 4.30 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยเฉลี่ยประมาณ 40 และค่าร้อยละการเลือกแเกิดมีเทนจากกระบวนการมีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยเฉลี่ยประมาณ 63 และมีแนวโน้มคงที่ตลอด 20 ชั่วโมง หลังจากนั้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโลหะนิกเกิลมีเสื่อมสภาพได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง โดยการหลอมรวมกันของโลหะทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เป็นสาเหตุให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดมีเทนลดลง จากการทดสอบพบว่าเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% NiO/talc มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจำเพาะให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนได้ดีภายใน 20 ชั่วโมงแรกทั้งปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

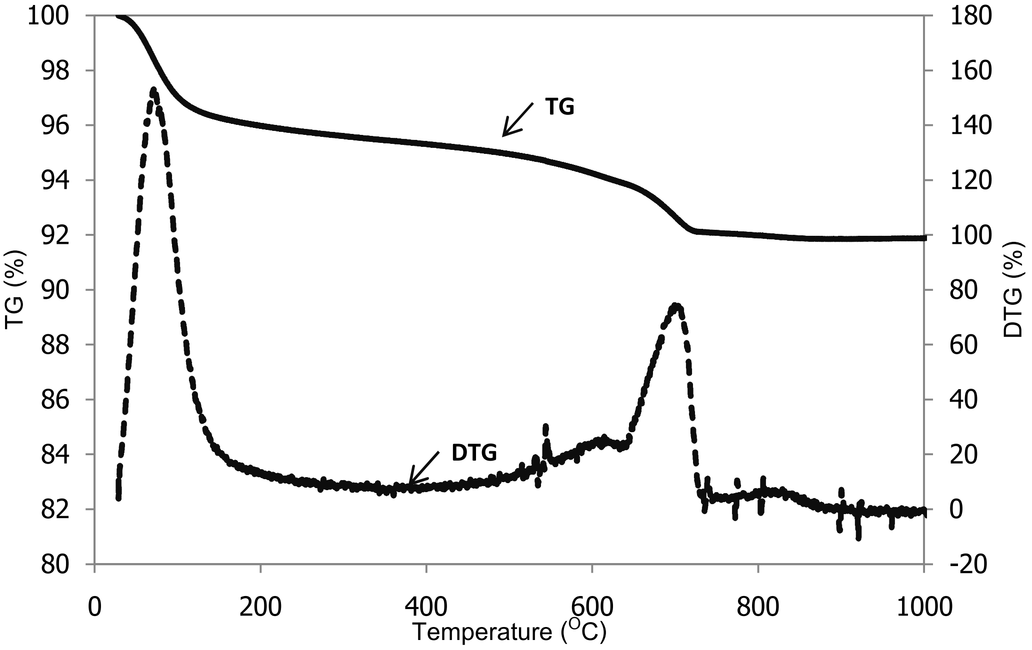


รูปที่ 4.30 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน ที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์, H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc

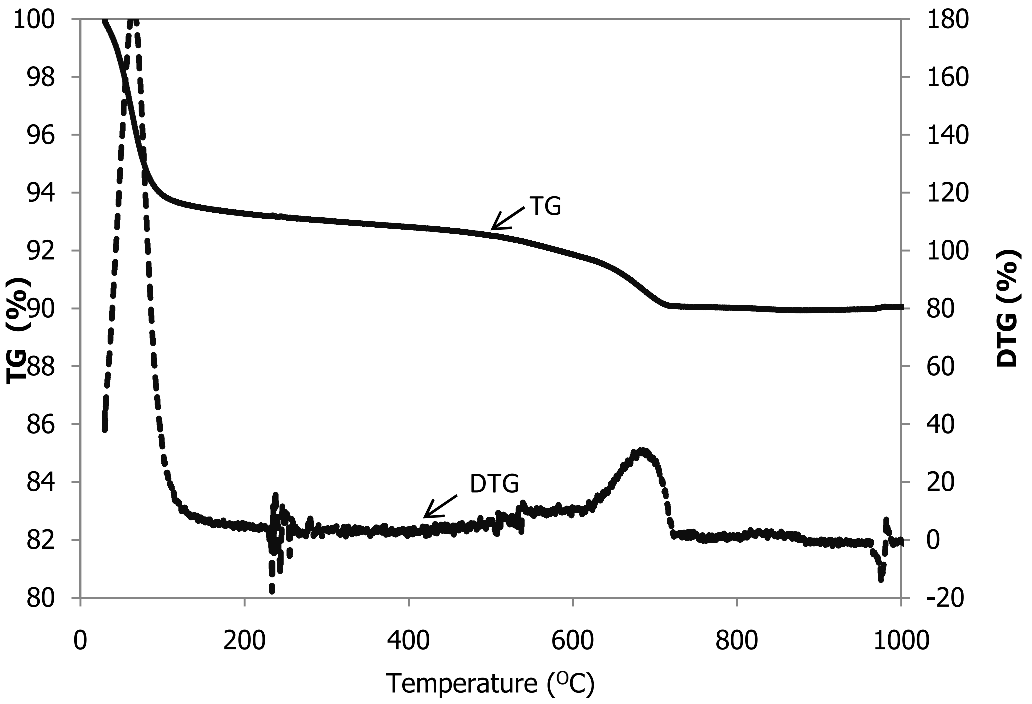
4.4.1 เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) **หลังจากผ่านการทดสอบเสถียรภาพ**

ในปฏิกิริยามีเทเนชันจำเป็นต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากที่ใช้ในมีเทเนชันคือนิกเกิล แต่นิกเกิลมีปัญหาคือ การเสื่อมสภาพ (deactivation) อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูง อันเนื่องมาจาก การเกิดการฝังตัวของโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (coke deposition) หรือการหลอมรวมตัวกันของอนุภาคโลหะ (sintering) เนื่องจากเมื่อทำการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วพบว่า มีค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชันลดลง จึงทำการศึกษาหาปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้วของกระบวนการคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันและกระบวนการคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน โดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ที่อุณหภูมิ 40 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ผลการทดลองในรูปที่ 4.31 แสดงการสลายตัว

ของโค้กที่อยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA และรูปที่ 4.32 แสดงการสลายตัวของโค้กที่อยู่บนผิวของของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน



รูปที่ 4.31 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บาร์ หลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA



รูปที่ 4.32 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% NiO/talc ผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 อุณหภูมิ 600 ศึกษาองศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ หลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA

รูปที่ 4.31 และ 4.32 แสดงให้เห็นว่า เกิดการสลายตัว 2 ช่วง ช่วงแรกเป็นการสลายตัวของน้ำที่อยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ตั้งแต่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ถึง อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำ ซึ่งโมเลกุลของน้ำจะอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของคาร์บอน (coke) ตั้งแต่อุณหภูมิ 620 องศาเซลเซียส ถึง อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และเกิดการสลายตัวมากที่สุดที่ประมาณ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.31 และ 4.32 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ที่ผ่านการใช้งานทั้งสองปฏิกิริยาคือมีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิเดียวกันคือที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และจากการคำนวณ พบว่าร้อยละโค๊กที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ มีค่าปริมาณโค้กที่ใกล้เคียงกัน ประมาณร้อยละ 1 ซึ่งมีค่าน้อยมาก สาเหตุมาจากการที่น้ำที่เกิดขึ้นในมีเทเนชันเกาะอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ปฏิกิริยาจึงไม่ดำเนินไปข้างหน้าทำให้มีปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นน้อยมาก

4.5 **ผลของ** Gas Hour Space Velocity (GHSV)

ในงานวิจัยได้ทำการศึกษาผลของ GHSV โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัมเวลาในการทำปฏิกิริยาในแต่ละการทดลอง 120 นาที ปริมาตรแก๊สรวมทั้งหมดเท่ากับ 118 มิลลิลิตรต่อนาที มีค่า GHSV เท่ากับ 1416 hr^{-1}

<u>การคำนวณGHSV</u>

$$GHSV = \text{Total volumetric gas flow rate / Bed of catalyst}$$

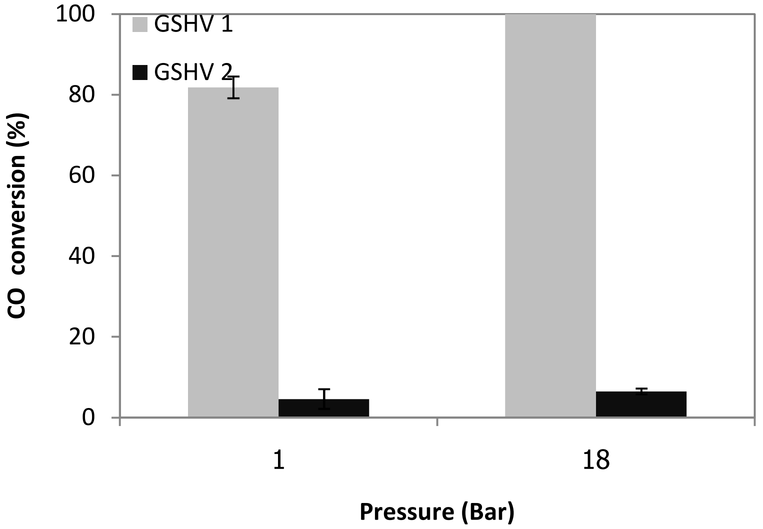
$$= (118\ ml/min)/(5\ ml)$$

$$= 1416\ hr^{-1}$$

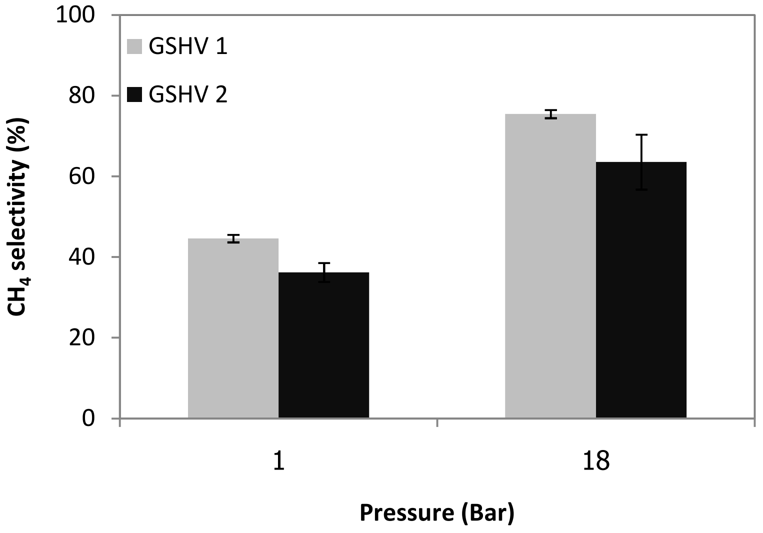
โดยทำเปรียบเทียบอีกสภาวะ คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ปริมาตรแก๊สรวมทั้งหมดเท่ากับ 236 มิลลิลิตรต่อวินาที เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากัน มีค่า GHSV เท่ากับ 7080 hr^{-1} เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนและการเลือกเกิดมีเทนที่ได้ แสดงในรูปที่ 4.33 และ 4.34 ตามลำดับ

จากการทดลองพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงจาก 81.81 เหลือเพียง 4.61 ที่ความดัน 1 บาร์ และลดลงจาก 100 เหลือเพียง 6.05 ที่ความดัน 18 บาร์ โดยมีสัดส่วนสัดส่วนลดลง เมื่อมี GHSV ที่เพิ่มมากขึ้น พบว่าการเพิ่มความดันและการเพิ่ม GHSV ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ไม่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ สาเหตุมาจากการเพิ่ม GHSV เป็นการลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ซึ่งมีความว่องไวที่อุณหภูมิ 571 องศาเซลเซียส ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ ดังนั้นถ้าต้องการให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีค่ามากควรทำการทดลองที่ GHSV ที่ 1416 hr^{-1} ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนลดลงจะลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อทำการเปรียบเทียบกับ GHSV เดิม

- GHSV 1 คือ 1416 hr^{-1}
- GHSV 2 คือ 7080 hr^{-1}



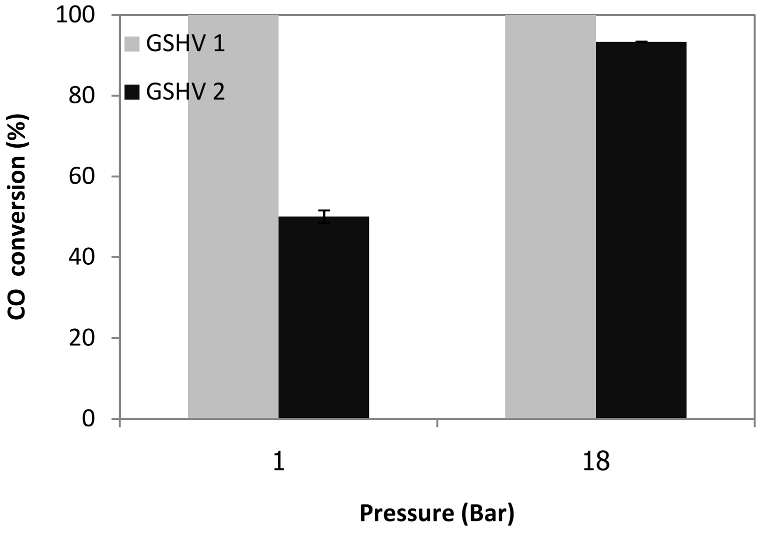
รูปที่ 4.33 ผลของ GHSV ของร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



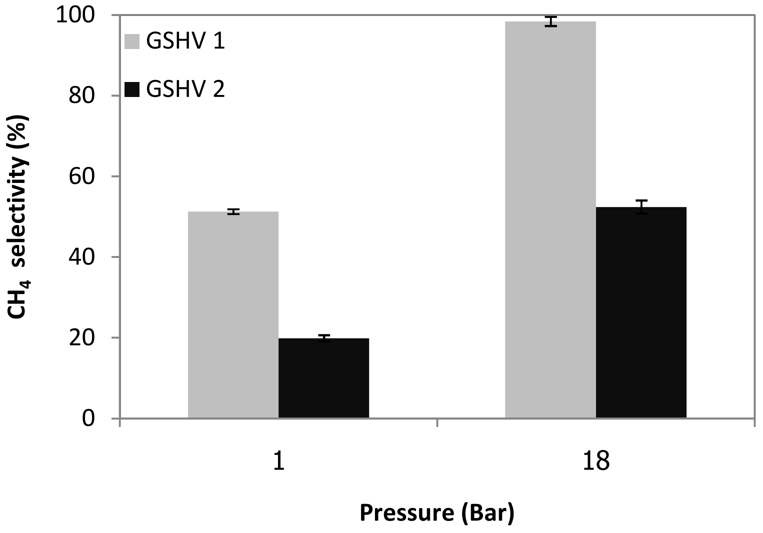
รูปที่ 4.34 ผลของ GHSV ของร้อยละการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการทดลองศึกษาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสที่ภาวะการดำเนินการเดียวกัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.35 และ 4.36 สำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละการเลือกเกิดมีเทนตามลำดับ พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงจาก 100 เหลือเพียง 50.06 ที่ความดัน 1 บาร์ และ มีค่าลดลงจาก 100 เหลือเพียง 93.3 ที่ความดัน 18 บาร์ นอกจากนี้ ที่ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การเพิ่มค่า GHSV ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงประมาณร้อยละ 50 ของ GHSV เดิม เป็นเพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% NiO/talc มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่ามากกว่าที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ส่วนที่ความดัน 18 บาร์ ค่า GHSV มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยสาเหตุเกิดจากผลของความดัน คือเมื่อดำเนินการที่ภาวะความดันสูง ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะขึ้นกับผลของความดันมากกว่าอิทธิพลของค่า GHSV

รูปที่ 4.36 แสดงให้เห็นว่าเมื่อ GHSV เพิ่มขึ้นร้อยละการเลือกเกิดมีเทนลดลงจาก 51.3 เป็น 19.9 แสดงว่า GHSV ส่งผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ดังนั้นหากต้องการค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมาก ควรทำการทดลองที่ค่า GHSV ต่ำ เพราะเป็นการเพิ่มเวลาในทำปฏิกิริยาในกระบวนการ ส่วนที่ความดัน 18 บาร์นั้น การเพิ่มค่า GHSV ส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนลดลง หนึ่งเท่า เพราะการเพิ่ม GHSV คือเพิ่มอัตราเร็วของแก๊สรวมสองเท่า จึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ลดลงเป็นสองเท่าของค่า GHSV เดิม



รูปที่ 4.35 ผลของ GHSV ของร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.36 ผลของ GHSV ของร้อยละการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/talc ผ่านการทดลองที่ภาวะ H_2/CO เท่ากับ 3/1อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

เนื่องจากงานวิจัยได้สนใจทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ เพื่อลดพลังงานในการดำเนินการ ดังนั้นจึงทดสอบผลของ GHSV ที่ความดันบรรยากาศเพียงอย่างเดียว จากผลการทดลองจึงสรุปได้ว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ไปในเครื่องปฏิกิกรณ์ และปริมาณแก๊สรวมทั้งหมดส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดอย่างชัดเจน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์/ทัลก์ (10 wt% NiO/talc)ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 มีเทเนชัน

5.1.1.1 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% NiO/talc ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งมีเทเนชันของปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันและคาร์บอนไดออกไซด์

5.1.1.2 การเพิ่มความดัน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น

5.1.1.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อปริมาณมีเทนที่เกิดขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น

5.1.1.4 ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วน 3/1 มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน มากกว่าที่อัตราส่วน 2/1

5.1.1.5 ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันอัตราส่วนโมลโดยของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 4/1 มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน มากกว่าที่อัตราส่วน 3/1

5.1.1.6 เมื่อเพิ่ม GSHV โดยการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเพิ่มปริมาตรแก๊สรวมเพิ่มสองเท่า พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชันมีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าค่า GSHV ส่งผลต่อมีเทเนชัน

ภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมในปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ คือ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 18 บาร์ แต่เนื่องจากการทำงานที่ความดันสูงทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย จึงเลือกทำการที่ความดันบรรยายกาศ เพราะมีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ สามารถเกิดปฏิกิริยามีเทเนชันได้สมบูรณ์ และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเท่ากับ 51 และปฏิกิริยามีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 85 และมีค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเท่ากับ 70

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา เช่น 3 ชั่วโมง เป็นต้น

2. ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแต่ละการทดลอง เช่น 1 2 และ 3 กรัม เป็นต้น

3. ศึกษาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลที่ใช้ในตัวรองรับทัลค์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

4. ศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยโลหะออกไซด์ชนิดอื่น เช่น โคบอล เป็นต้น

5. ศึกษามีเทเนชันของการผสมคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเปรียบเทียบปริมาณมีเทนที่เกิดขึ้นในกระบวนการที่ไม่ได้ทำการผสมคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

6. ปรับปรุงกระบวนการโดยนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อเปรียบเทียบกับมีเทนที่เกิดขึ้นได้

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กัญจนา บุณยเกียรติ. เทคโนโลยีแก๊สธรรมชาติ. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

ธราธร มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง.กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.

นรรฎธวรรณ ถกลเกียรติกุล. การเตรียมโคบอลย์บนเส้นใยซิลิกาอะลูมินา โดยอิเล็กโตสปินนิงสำหรับการสังเคราะห์ฟิชเชอร์ทรอป. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555.

วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. คะตะไลซิสแบบเฮทเทอโรจีเนียส. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย, 2534.

วิทยา เรืองพรวิสุทธ์วิโรจน์. ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.

สุธารัตน์ พัวเจริญ. การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของโทลูอีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนทัลค์. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.

ภาษาอังกฤษ

Daniela C., da S, Sonia L., Luiz E.P., Lucia G. A., The Ni/ZrO_2 catalyst and the methanation of CO and CO_2. International Journal of Hydrogen Energy, 37,11 (2012): 8923 - 8928.

Erek J., Edward L. and Calvin H. Catalyst degradation in high temperature methanation. Fuel Processing Technology. 5 (1981): 91-101.

Fujita, S.I. and N. Takezawa, Difference in the selectivity of CO and CO_2 methanation reactions. Chemical Engineering Journal, 68,1 (1997): 63-68.

Guido M. and Jacob A. Preparation of supported metal catalysts. Photocatalytic Synthesis Group, IMPACT Institute, University of Twente, The Netherlands.

Hohlein B., Niessen H., Range J., Methane from synthesis gas and operation of high-temperature methanation. Nuclear Engineering and Design, 78 (1984): 241- 250.

Jan K., Tilman J.S. and Serge M. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. Fuel, 89 (2010): 1763–1783.

Jens S., Soren D., Joachim J. and Jens R., Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H2/CO Ratios. Journal of Physical Chemistry, 109 (2005): 2432-2438.

Jiajian G., Yingli W., Yuan P., Dacheng H., Guangwen X., Fangna G., and Fabing S. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. RSC Advances. 2 (2012): 2358–2368.

Maria S.and A.B., Synthetic Natural gas (SNG) from coal and biomass: a survey of existing process technologies, open issues and perspectives.

M.C. R., Cazorla-Amor6s D., Linares-Solano A. and Salinas-Martinez de Lecea C., CO_2 hydrogenation under pressure on catalysts Pt-Ca/C. Applied Catalysis A: General 134 (996): 159-167.

Misirlioglu, Z., Muammer C., and Ali S., Hydrogasification of chars under high pressures. Energy Conversion and Management, 48,1 (2007): 52 - 58.

Mohamed A., Zakaria Z. and Zulkari Z. Catalytic hydronation of carbon dioxide by Platinum doped Nickel Oxide catalyst. World Applied Science. 4 (2010): 490-495.

Muhamad B., Choudhury S., Mazen A. and Tomoyuki I. Preferential methanation of CO in a syngas involving CO at lower temperature range. Applied Catalysis A: General. 314 (2006): 47–53.

Shengli M., Yisheng T. and Yizhuo H., Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al_2O_3 catalysts. Journal of Natural Gas Chemistry, 20,4 (2011): 435 – 440.

Tada, S., Shimizu T., Kameyama H., Takahide Haneda T., andKikuchi R., Ni/CeO_2 catalysts with high CO_2 methanation activity and high CH_4 selectivity at low temperatures. International Journal of Hydrogen Energy, 37,7 (2012): 5527 - 5531.

Takeishi K., Yamashita Y. , and Aika K. Comparison of carbon dioxide and carbon monoxide with respects to hydrogenation on Raney ruthenium catalysts under 1.1 and 2.1 MPa. Applied Catalysis A: General. 168 (1998): 345-351.

Yue Y., Guo-Qiang J., Ying-Yong W. and Xiang-Yun G, Synthetic natural gas from CO hydrogenation over silicon carbide supported nickel catalysts. Fuel Processing Technology, 92,12 (2011): 2293 - 2298.

Zhang Y., Guojie Z., Liping .W., Ying X. and Yaling S. Selective methanation of carbon monoxide over Ru-based catalysts in H_2-rich gases. Journal of Industrial and Engineering Chemistr. 2012.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ในงานวิจัยนี้ใช้เครองแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้า ไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรยกว่า Stationary phase และ มีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครองวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

โดยแก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

1. แก๊สพา (Carrier gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (Flow controller)
3. ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Injector port)
4. คอลัมน์ (Column)
5. ดีเทคเตอร์ (Detector)
6. เครองบันทึก (Recorder)

ส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1.แก๊สพา(carrier gas)เป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีด สารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามี ส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปรมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่ แก๊สพาโดยทั่วไปที่ใช้ในเครื่องควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวล โมเลกุลต่ำและมีการแพร่น้อย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สอาร์กอน

2. ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรอไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครองที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพ ไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตาม ความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (High sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- ให้ผลการวิเคราะห์เชิงปรมาณมีช่วงความเข้มข้นที่กว้างพอที่จะวัดได้อย่างถูกต้อง
- มีเสถียรภาพ (Stability) และความเที่ยง (Reproducibility)

ดีเทคเตอร์ที่นิยมที่ใช้มี 2 ชนิดคือ ทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) และเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์(FID) โดยในงานวิจัยนี้ใช้ดีเทคเตอร์แบบ TCD

ดีเทคเตอร์แบบ TCP

วิเคราะห์สารที่ออกมากับแก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่งขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณ

1. **ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน**

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{C_{CO,in} - C_{CO,out}}{C_{CO,in}} \times 100$$

2. **ร้อยละการเกิดมีเทนจากคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน**

$$\% S_{CH4} = \frac{C_{CH4} \times 100}{C_{CO,in} - C_{CO,out}}$$

<u>ตัวอย่างเช่น</u> ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt% NiO/talc ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์, H_2/CO เท่ากับ 3/1 อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากับ 118 มิลลิลิตร ต่อนาที

วิธีทำ

ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยามีค่า 0.620

1) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ประกอบด้วย

- คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่า 1.0186
- มีเทนมีค่า 0.2818

CO conversion (%) = (0.620 – 1.0186)/ (0.620) * 100 = 97.006 %

$\% S_{CH4}$ = (0.2818*100) / (0.620 – 1.0186) = 46.71 %

3. ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการมีเทเนชัน

$$CO_2 \text{ conversion } (\%) = \frac{C_{CO2,in} - C_{CO2,out}}{C_{CO2,in}} \times 100$$

4. ร้อยละการเกิดมีเทนจากคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน

$$\% S_{CH4} = \frac{C_{CH4} \times 100}{C_{CO2,in} - C_{CO2,out}}$$

ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt% NiO/talc ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์, H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากับ 118 มิลลิลิตร ต่อนาที

วิธีทำ

ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยามีค่า 0.5487

2) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ประกอบด้วย

- คาร์บอนไดออกไซด์มีค่า 0.1034
- มีเทนมีค่า 0.0183

CO conversion (%) = (0.5487 – 0.1034)/ (0.5487) * 100 = 81.16 %

$\% S_{CH4}$ = (0.0183*100) / (0.5487 – 0.1034) = 4.03 %

ภาคผนวก ค

การหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

1. **ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนออกไซด์มีเทเนชัน**

   ภาวะดำเนินการ H_2/CO เท่ากับ 3/1 ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

   - อัตราการไหลแก๊สรวม 118 มิลลิลิตรต่อนาที
     - ➢ แก๊สไฮโดรเจน 45.5 มิลลิลิตรต่อนาที
     - ➢ แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ 12.5 มิลลิลิตรต่อนาที
     - ➢ แก๊สไนโตรเจน 60 มิลลิลิตรต่อนาที

   - เวลาที่เก็บแก๊สทุก 15 นาที บรรจุในถุงเก็บแก๊ส เป็นเวลา 120 นาที
   - ปริมาตรแก๊สในถุงเก็บแก๊ส 1 ถุง เท่ากับ 1770 มิลลิลิตร

<u>ตาราง ค1</u> **ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน** (Standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N_2
H_2	34023.4	1.00
CO	1890.4	1.00
CH_4	6746	1.00
CO_2	1916.1	1.00

ตาราง ค2 ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1443436.1	48.11	56.77	2.3216
CO	32122.6	12.85	15.16	0.6200
CH_4	0	0	0	0
CO_2	0	0	0	0

ตาราง ค3 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

1) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1090045	30.44	71.04	1.0786
CO	1315.6	0.53	1.23	1.0186
CH_4	78253.5	7.95	18.56	0.2818
CO_2	5317	2.13	4.96	0.0753

2) ถุงที่ 2 (30 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	891040	20.49	56.19	0.7342
CO	1109.6	0.44	1.22	0.0159
CH_4	80040.5	8.17	22.4	0.2928
CO_2	4936	1.97	5.41	0.0707

3) ถุงที่ 3 (45 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	844846.8	18.18	52.99	0.6459
CO	0	0	0	0
CH_4	83429.3	8.59	25.03	0.3051
CO_2	4370.8	1.75	5.10	0.0621

4) ถุงที่ 4 (60 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊ส ในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	843116.8	18.10	52.55	0.6443
CO	0	0	0	0
CH_4	85480.2	8.84	25.68	0.3149
CO_2	4188.9	1.68	4.87	0.0597

5) ถุงที่ 5 (75 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊ส ในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	859077.3	18.89	54.53	0.6552
CO	0	0	0	0
CH_4	87608.8	9.11	26.29	0.3159
CO_2	4122.2	1.65	4.76	0.0572

6) ถุงที่ 6 (90 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	833557.7	17.62	52.36	0.6090
CO	0	0	0	0
CH_4	88481.5	9.22	27.40	0.3187
CO_2	4030	1.61	4.79	0.0557

7) ถุงที่ 7 (105 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	815195.3	16.70	50.20	0.5891
CO	0	0	0	0
CH_4	88003.5	9.16	27.53	0.3231
CO_2	3865	1.55	4.65	0.0545

8) ถุงที่ 8 (120 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	815740.2	16.73	50.31	0.5891
CO	0	0	0	0
CH_4	88115.4	9.17	27.59	0.3231
CO_2	3831	1.53	4.61	0.0546

2. **ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน**

ภาวะดำเนินการ H_2/CO_2 **เท่ากับ** 4/1 **ความดัน** 1 **บาร์ อุณหภูมิ** 600 **องศาเซลเซียส**

- อัตราการไหลแก๊สรวม 118 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สไฮโดรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 8 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สไนโตรเจน 60 มิลลิลิตรต่อนาที

- เวลาที่เก็บแก๊สทุก 15 นาที บรรจุในถุงเก็บแก๊ส เป็นเวลา 120 นาที
- ปริมาตรแก๊สในถุงเก็บแก๊ส 1 ถุง เท่ากับ 1770 มิลลิลิตร

<u>ตาราง ค4</u> **ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน** (Standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N_2
H_2	38460.7	1.00
CO	1886.3	1.00
CH_4	6826.1	1.00
CO_2	4597.6	1.00

<u>ตาราง ค5</u> ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1675378.3	59.71	70.46	2.8812
CO	0	0	0	0
CH_4	0	0	0	0
CO_2	28427.2	11.37	13.41	0.5487

<u>ตาราง ค6</u> ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

1) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1018603.1	26.87	69.87	0.0876
CO	0	0	0	0
CH_4	7397.1	0.61	1.58	0.0183
CO_2	8597	3.44	8.94	0.0133

2) ถุงที่ 2 (30 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1003959.9	26.14	60.25	0.0816
CO	0	0	0	0
CH_4	8306.3	0.69	8.24	0.1019
CO_2	8314.8	3.33	8.24	0.1020

3) ถุงที่ 3 (45 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	968496.2	24.36	56.33	0.7472
CO	0	0	0	0
CH_4	90041	9.42	21.77	0.2888
CO_2	7951.7	3.18	7.35	0.0975

4) ถุงที่ 4 (60 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	976876.2	24.78	56.96	0.7601
CO	0	0	0	0
CH_4	90187	9.44	21.68	0.2894
CO_2	7834	3.13	7.20	0.0961

5) ถุงที่ 5 (75 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	908775.9	21.38	52.21	0.6179
CO	0	0	0	0
CH_4	103618	11.18	27.29	0.3231
CO_2	7804.3	3.12	7.62	0.0902

6) ถุงที่ 6 (90 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	968602.2	24.37	54.01	0.7474
CO	0	0	0	0
CH_4	114114.1	12.59	27.90	0.3861
CO_2	7261.6	2.90	6.44	0.0891

7) ถุงที่ 7 (105 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	985929.1	25.24	56.42	0.7489
CO	0	0	0	0
CH_4	115435.2	12.77	28.55	0.3789
CO_2	6364.7	2.55	5.69	0.0756

8) ถุงที่ 8 (120 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	956746.8	23.78	53.70	0.7150
CO	0	0	0	0
CH_4	117700.3	13.08	29.55	0.3934
CO_2	6078.6	2.43	5.49	0.0731

ภาคผนวก ง

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1 ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ2/1ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน (Bar)	อุณหภูมิ (^{o}C)	CO conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
10% wt NiO/talc	1	400	0.29	0.00
		500	17.80	33.76
		600	96.60	36.42
Al ball		400	3.30	0.00
		500	1.49	0.82
		600	53.69	11.47
10% wt NiO/talc	8	400	18.87	19.02
		500	29.54	51.17
		600	100.00	56.23
Al ball		400	28.85	38.54
		500	89.95	33.28
		600	88.88	42.60
10% wt NiO/talc	18	400	28.74	28.74
		500	39.87	57.35
		600	100.00	57.11
Al ball		400	30.41	42.68
		500	85.63	42.06
		600	86.66	51.77

<u>ตาราง ง2</u> ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3/1ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ความดัน** (Bar)	**อุณหภูมิ** (^{O}C)	CO conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
10% wt NiO/talc	1	400	0.00	0.00
		500	81.83	44.59
		600	100.00	51.31
Al ball		400	0.00	0.00
		500	0.22	0.00
		600	55.08	26.59
10% wt NiO/talc	8	400	4.64	0.00
		500	100.00	65.33
		600	100.00	76.78
Al ball		400	0.00	0.00
		500	58.27	11.00
		600	75.58	29.66
10% wt NiO/talc	18	400	82.40	55.87
		500	100.00	75.43
		600	100.00	98.54
Al ball		400	21.97	50.33
		500	100.00	82.41
		600	100.00	85.02

ตาราง ง3 ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ความดัน** (Bar)	**อุณหภูมิ** (^{O}C)	CO conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
10% wt NiO/talc	1	400	6.80	0.00
		500	38.62	35.86
		600	59.06	55.36
Al ball		400	0.00	0.00
		500	7.24	0.00
		600	38.38	0.00
10% wt NiO/talc	8	400	2.00	0.00
		500	28.17	16.00
		600	58.56	53.75
Al ball		400	9.61	9.26
		500	23.94	9.80
		600	0.00	0.00
10% wt NiO/talc	18	400	0.00	0.00
		500	3.10	0.00
		600	43.68	41.30
Al ball		400	0.00	0.00
		500	0.00	0.00
		600	0.00	0.00

ตาราง ง4 ข้อมูลการทดลองผลของความดัน และอุณหภูมิ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt NiO/talc และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ความดัน** (Bar)	**อุณหภูมิ** (^{O}C)	CO conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
10% wt NiO/talc	1	400	7.99	0.00
		500	62.11	39.97
		600	85.06	70.47
Al ball		400	7.99	0.00
		500	28.86	4.43
		600	56.35	2.23
10% wt NiO/talc	8	400	10.78	0.00
		500	41.70	58.43
		600	90.65	73.76
Al ball		400	9.73	0.00
		500	75.48	17.48
		600	81.39	25.79
10% wt NiO/talc	18	400	11.81	0.00
		500	25.94	63.61
		600	85.06	82.28
Al ball		400	21.47	15.67
		500	85.42	67.31
		600	87.13	69.11

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววัจนาภรณ์ คำบุญเรือง เกิดเมื่อวันที่ 19 เมษายน พ.ศ.2527 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์) คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2553 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ปีการศึกษา 2555 และได้เข้าร่วมประชุมวิชาการนานาชาติ The 22nd Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry International Conference 2012 (TiChE) ในวันที่ 25 -26 ตุลาคม 2555 ณ. โรงแรมเดอะกรีนเนอรี่รีสอร์ท เขาใหญ่ จ. นครราชสีมา