

ผลของแคลเซียมออกไซด์ต่อการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา



นางสาว บุษกร เชียงเห็น

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF CALCIUM OXIDE ON CATALYTIC STEAM REFORMING OF TOLUENE



Miss Bussakorn Sianghen

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของแคลเซียมออกไซด์ต่อการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำเชิง  
เร่งปฏิกิริยา

โดย

นางสาว นุชกร เชียงเห็น

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

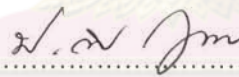
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท


  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิจิตตานนท์)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา นิยุชธีระนันท์)

  
..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไชยยันต์ ไชยยะ)

บุษกร เชียงเห็น : ผลของแคลเซียมออกไซด์ต่อการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา.  
(EFFECT OF CALCIUM OXIDE ON CATALYTIC STEAM REFORMING OF TOLUENE)  
อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ประพันธ์ คูชดารา, 88 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับและมี  
นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการเตรียมแบบเคลือบฝัง สำหรับเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการ  
การรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา โทลูอินถูกนำมาใช้เป็นสารประกอบจำลองของทาร์ใน  
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา (500 และ 950  
องศาเซลเซียส) การมีแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวดูดซับ ปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา  
(ร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก) และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (500 600 และ 700 องศาเซลเซียส)  
ต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ จากผลการทดลองพบว่าการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศา  
เซลเซียส มีประสิทธิภาพในการแตกตัวโทลูอินเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ดีกว่าการแคลไซน์ที่  
อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากมีปริมาณพื้นที่ที่ว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ยืนยันได้  
จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR เมื่อพิจารณาผลของการมีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัว  
ดูดซับ พบว่าการมีแคลเซียมออกไซด์ ช่วยให้ผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น เกิดจากการที่แคลเซียม  
ออกไซด์สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี ส่งผลให้ปฏิกิริยาการแตกตัวของโทลูอินเกิดได้ดีขึ้น นอก  
จากนี้ยังพบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาและการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำ  
ปฏิกิริยาจะช่วยให้ผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการแตกตัวของ  
โทลูอินเพิ่มมากขึ้นด้วย สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการดูดซับและเร่งปฏิกิริยา  
รีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ

## ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต..... บุษกร เชียงเห็น  
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
ปีการศึกษา.....2552.....



# # 5072336123: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : ADSORPTION-ENHANCED / REFORMING / NI-BASED CATALAYST

BUSSAKORN SIANGHEN : THESIS TITLE. EFFECT OF CALCIUM OXIDE ON  
CATALYTIC STEAM REFORMING OF TOLUENE. THESIS ADVISOR :  
ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 88 pp.

This research has studied the adsorption of carbon dioxide using the calcium oxide. Calcium oxide supported nickel catalyst prepared by impregnation method was used as a catalyst for sorption-enhanced steam reforming of tar. In this work, toluene was used as a model compound of tar. Experiments for steam reforming of toluene were carried out in a fixed bed reactor. The influences of calcination temperatures (500 and 950 oC) of catalyst on catalytic performance were investigated. The effects of Ni loading on the catalyst (3 5 and 7 wt%) and the reaction temperature (500 600 and 700 °C) on the gas product were also evaluated. The experiment showed that the catalyst calcined at 500 °C gave higher hydrogen yield than that calcined of 950 °C because of the higher active sites which could be confirmed by TPR results. For the effect of CaO, it was found to be able to promote the hydrogen production resulting from the adsorption capacity of CaO. This enhanced the toluene conversion reaction. Besides, the increases in the amount of nickel loading on catalyst and reaction temperature gave the increase in hydrogen yield, leading to the greater efficiency for toluene conversion reaction. Therefore, it can be concluded that CaO supported nickel catalyst performs as a good catalysts stimulating both adsorption and reforming, resulting in improvement of overall process.

Department : Chemical Technology

Field of Study : Chemical Technology

Academic Year : 2009

Student's Signatur : ..... Bussakorn Sianghen .....

Advisor's Signature : ..... Prapan Kuchonthara .....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชดารา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ เพื่อนำมาปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยเรื่อง “ผลของแคลเซียมออกไซด์ต่อการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา” สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ซึ่งผู้ทำวิจัยขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชีระนันท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ อาจารย์มาละดี ทัยคุปต์ ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสนับสนุนในการวิเคราะห์ XRF ห้องปฏิบัติการ XRF และคุณจิระประภา เนียมปาน นักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่วิเคราะห์เครื่อง XRD ห้องปฏิบัติการ XRD ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือและให้ความรู้เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ข้อมูล

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาเคมีเทคนิค และศูนย์พัฒนาเครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้าง ซ่อมแซม เครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

## สารบัญ

บทที่	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	4
2 วารสารปริทรรศน์.....	5
2.1 ชีวมวล.....	5
2.2 กระบวนการแกซีไฟเคชัน.....	7
2.3 ปฏิกริยาไรฟอร์มิง.....	12
2.4 การดูดซับ.....	18
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	21
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	35
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	35
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	38
3.3 การดำเนินงานวิจัย.....	38
3.4 วิธีการทดลอง.....	40
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	45

4.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
4.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
4.3 ผลของปริมาณโลหะ निकเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
4.4 ผลของอุณหภูมิในการทดลอง.....	65
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	68
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	68
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
รายการอ้างอิง.....	72
ภาคผนวก.....	76
ภาคผนวก ก.....	77
ภาคผนวก ข.....	80
ภาคผนวก ค.....	84
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	88


  
**ศูนย์วิทยทรัพยากร**  
**จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติของโพลูอิน.....	11
2.2 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ.....	19
2.3 คุณสมบัติของแคลเซียม.....	26
2.4 คุณสมบัติของนิกเกิล.....	27
3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	38
3.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
3.3 (ก) ภาวะการทดลองที่ใช้ในงานวิจัย กรณีที่มีตัวดูดซับ.....	39
3.3 (ข) ภาวะการทดลองที่ใช้ในงานวิจัย กรณีที่ไม่มีตัวดูดซับ.....	40
4.1 ผลได้ของไฮโดรเจน (หน่วยมิลลิโมลต่อกรัมโพลูอิน).....	64
4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
ข1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน.....	81
ข2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวอย่าง.....	82
ค1 ข้อมูลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ และโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส.....	84
ค2 ข้อมูลการทดลองของโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส.....	85
ค3 ข้อมูลการทดลองของโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส.....	86
ค4 ข้อมูลการทดลองของโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส.....	87

## สารบัญญภาพ

ญ

2.1	แผนภาพแสดงการหมุนเวียนพลังงานแบบเป็นวงจรของชีวมวล.....	6
2.2	กระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล.....	8
2.3	วิธีการกำจัดทาร์.....	9
2.4	สูตรโครงสร้างของโทลูอิน.....	10
2.5	แผนภาพแสดงวัฏจักร hydrated lime.....	14
2.6	สัดส่วนโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในกรณีที่มีและไม่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ.....	15
2.7	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....	21
2.8	บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของสปีชีส์ที่ว่างไว้.....	24
2.9	ขั้นตอนโลหะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับด้วยวิธีฝังตัวโดยใช้สารละลายเจือจางและเข้มข้นของเกลือโลหะ.....	30
3.1	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	36
3.2	แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	37
3.3	เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี.....	37
3.4	ผลการทดลองแบบเปลี่ยนอุณหภูมิระหว่าง 900 - 500 องศาเซลเซียส.....	42
3.5	ผลการทดลองแบบอุณหภูมิคงที่ที่ 600 องศาเซลเซียส.....	44
4.1	ผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	46
4.2	ผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	47
4.3	ผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	47
4.4	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต.....	48
4.5	ผลของโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	49
4.6	ผลการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	50

4.7	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต.....	51
4.8	รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต.....	52
4.9	ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์.....	53
4.10	รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างกัน.....	54
4.11	ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ .....	55
4.12	ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	56
4.13	ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส.....	57
4.14	ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	58
4.15	รูปแบบ XRD ของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต.....	59
4.16	รูปแบบ TPR ของปริมาณโลหะนิกเกิลที่ร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต.....	60
4.17	ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	61
4.18	รูปแบบ XRD ของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์.....	61
4.19	รูปแบบ TPR ของโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต.....	62
4.20	รูปแบบ TPR ของโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต.....	63
4.21	รูปแบบ TPR ของโลหะนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต.....	63
4.22	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล.....	66

4.23	ผลของอุณหภูมิต่อการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมคาร์บอเนต ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล.....	66
4.24	ผลของอุณหภูมิต่อการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมคาร์บอเนต ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล.....	67



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

แหล่งพลังงานที่สำคัญในปัจจุบัน ได้แก่ พลังงานจากถ่านหิน น้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติและชีวมวล โดยพลังงานดังกล่าวมีการนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ อนาคตคาดว่าจะมีการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นตามจำนวนประชากรและการพัฒนาของเศรษฐกิจ โดยเชื้อเพลิงที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นเชื้อเพลิงแข็ง เช่น ถ่านหินและชีวมวล กระบวนการหนึ่งในการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็ง คือ กระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification) ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากเชื้อเพลิงแข็ง โดยอาศัยหลักการสันดาปเพียงบางส่วน (Partial oxidation) แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบด้วย ไฮโดรเจน ( $H_2$ ) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) มีเทน ( $CH_4$ ) และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ โดยน้ำมันทาร์ (Tar) ที่เกิดขึ้นเป็นปัญหาหลักในกระบวนการแกซิฟิเคชัน โดยเฉพาะเมื่อใช้ชีวมวลเป็นสารป้อน ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการแตกตัวน้ำมันทาร์ให้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สจึงเป็นอีกแนวทางที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมของกระบวนการแกซิฟิเคชันได้

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้น การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้นั้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง ทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์มากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น ส่งผลให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ทำให้ค่าการเปลี่ยน (Conversion) เพิ่มขึ้น จึงได้มีการนำการดูดซับมาใช้ ซึ่งช่วยในเรื่องของการเปลี่ยนสมดุลและทำให้ค่าการเปลี่ยนเพิ่มขึ้น

จากผลการศึกษาที่ผ่านมาเกี่ยวกับการแตกตัวน้ำมันทาร์โดยใช้การรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ พบว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ ส่งผลให้น้ำมันทาร์แตกตัวได้ดีขึ้นและร้อยละการเปลี่ยนของไฮโดรเจนสูงขึ้น รวมถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ทางการค้าเพื่อช่วยในการแตกตัวน้ำมันทาร์ ดังนั้นโครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะศึกษา



แนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพปฏิกิริยารีฟอร์มทาร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและการดูดซับด้วยแคลเซียมออกไซด์โดยใช้โทลูอินเป็นสารประกอบจำลองของทาร์

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของแคลเซียมออกไซด์ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาภาวะดำเนินการที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยการดูดซับของการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำโดยใช้แคลเซียมออกไซด์

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาผลของการดูดซับโดยใช้แคลเซียมออกไซด์และผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีต่อการแตกตัวของน้ำมันทาร์และปริมาณแก๊สชนิดต่างๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ดังนี้ ส่วนที่ 1 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NiO/CaO}$  และ  $\text{NiO/CaCO}_3$ ) ส่วนที่ 2 แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา (500 และ 950 องศาเซลเซียส) ส่วนที่ 3 แสดงผลของปริมาณโลหะนิกเกิล (ร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก) ส่วนที่ 4 แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (500 600 และ 700 องศาเซลเซียส)

#### 1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. เตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรท ที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยการเผาแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO ด้วยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation method) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500 และ 950 องศาเซลเซียส เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์
5. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO มาเผาในเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยมีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สพา เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaCO<sub>3</sub>
6. ศึกษาผลของตัวดูดซับที่มีต่อแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
7. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ ณ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน
8. ศึกษาผลของภาวะดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ ที่มีต่อการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยา ด้วยการดูดซับ โดยทำการทดสอบในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
9. หลังการทำปฏิกิริยา นำแก๊สที่ได้มาวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph)
10. วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา
  - วิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)
  - วิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF)
  - วิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)
11. เก็บข้อมูลจากการทดลอง
12. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เป็นแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพของการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกระบวนการดูดซับ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการแตกตัวน้ำมันที่เพิ่มขึ้นในกระบวนการแกซีฟิเคชันของชีวมวลได้ต่อไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ สารอินทรีย์เหล่านี้ได้มาจากพืชและสัตว์ต่างๆ เช่น เศษไม้ ขยะ วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร การนำชีวมวลมาผลิตเป็นพลังงาน ทำโดยนำมาเผาไหม้เพื่อนำพลังงานความร้อนที่ได้ไปใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้าทดแทนพลังงานจากฟอสซิล (เช่น น้ำมัน) ซึ่งมีอย่างจำกัดและอาจหมดลงได้ ชีวมวลเหล่านี้มีแหล่งที่มาต่างๆ กัน อาทิ พืชผลทางการเกษตร (agricultural crops) เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (agricultural residues) ไม้และเศษไม้ (wood and wood residues) หรือของเหลือจากอุตสาหกรรมและชุมชน โดยชีวมวลที่เหมาะสมต่อการนำมาพัฒนาเป็นแหล่งพลังงานในอนาคต คือ วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและอุตสาหกรรมทางการเกษตร ได้แก่ แกลบ ชานอ้อย กะลาปาล์ม รวมถึงมูลสัตว์ต่างๆ ซึ่งเป็นทรัพยากรที่หาง่าย มีปริมาณมาก และราคาถูก

##### 2.1.1 องค์ประกอบของชีวมวล

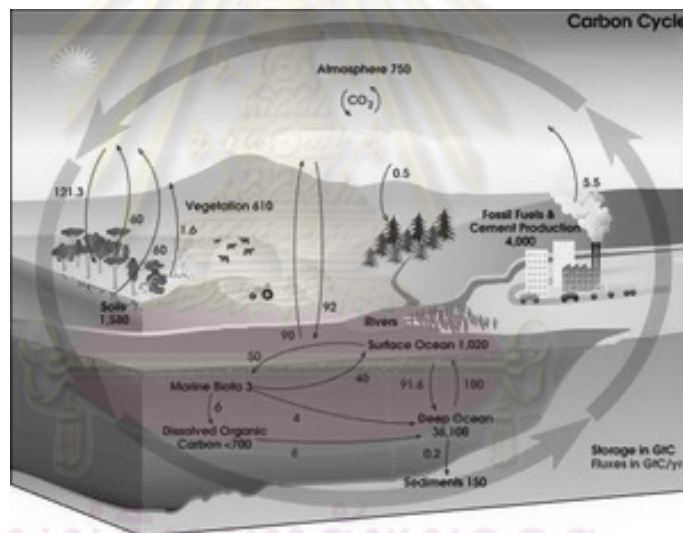
องค์ประกอบของชีวมวล แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ

1. ความชื้น (Moisture) หมายถึง ปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนมากจะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการนำชีวมวลมาเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50
2. ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance) แบ่งออกเป็น สารระเหย (Volatile matter) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) สารระเหยได้ คือส่วนที่ถูกเผาไหม้ง่าย สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าการระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงตัวเป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนที่เหลืออยู่
3. ส่วนเผาไหม้ไม่ได้ คือ เถ้า (Ash) ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีเถ้าประมาณร้อยละ 1-3 ยกเว้น แกลบและฟางข้าว มีสัดส่วนประมาณร้อยละ 10-20 โดยมักจะส่งผลต่อปัญหาในการเผาไหม้และการกำจัด

### 2.1.2 ข้อดีและข้อเสียของชีวมวล (วงศต วงศ์อภัย, 2547)

ชีวมวลเป็นพลังงานที่มาจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่ไม่มีวันหมดไป เนื่องจากชีวมวลเป็นพืชที่มีวงจรระยะสั้น ต่างจากน้ำมันหรือถ่านหินที่อาศัยการทับถมกันเป็นเวลาหลายล้านปี นอกจากนี้ชีวมวลสามารถผลิตได้ภายในประเทศ จึงสามารถลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศได้อีกด้วย

ข้อดีของการใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือไฟฟ้า คือ ไม่มีการเพิ่มปริมาณสุทธิของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก เนื่องจากพืชต้องหายใจเพื่อเอาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปใช้ในการเจริญเติบโต อีกทั้งชีวมวลยังมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลมาก นั่นหมายถึง การใช้ชีวมวลจะลดโอกาสในการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงการหมุนเวียนพลังงานแบบเป็นวงจรของชีวมวล

(ที่มา : [http://www.fas.org/irp/imint/docs/rst/Sect16/carbon\\_cycle\\_diagram.jpg](http://www.fas.org/irp/imint/docs/rst/Sect16/carbon_cycle_diagram.jpg))

แต่ชีวมวลก็มีข้อเสีย คือ ชีวมวลมีการเก็บรักษาและการขนส่งที่ยาก มีความเสี่ยงสูงในการจัดหาหรือรวบรวมให้มีปริมาณชีวมวลคงที่ตลอดปี อีกทั้งชีวมวลต้องการพื้นที่ในการเก็บรักษาขนาดใหญ่กว่าเชื้อเพลิงฟอสซิล ดังนั้น การพัฒนาระบบวิธีการจัดเก็บและการขนส่งจึงสำคัญและมีความจำเป็นมาก



## 2.2 กระบวนการแกซีฟิเคชัน

กระบวนการแกซีฟิเคชัน เป็นกระบวนการหนึ่งในการเปลี่ยนพลังงานที่มีอยู่ในชีวมวลให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงแก๊สโดยอาศัยหลักการสันดาปเพียงบางส่วน แก๊สที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า แก๊สผลิตภัณฑ์ (Producer gas) ส่วนใหญ่ประกอบด้วย ไฮโดรเจน ( $H_2$ ) มีเทน ( $CH_4$ ) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) และไฮโดรคาร์บอนเบา นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้แก่ น้ำมันทาร์ และ ชาร์ เป็นต้น

### 2.2.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน

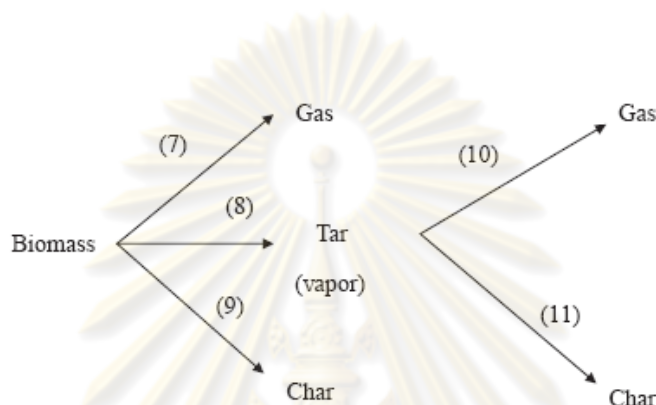
กระบวนการแกซีฟิเคชันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ ไพโรไลซิสและแกซีฟิเคชัน กระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล จะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยของน้ำและสารระเหย รวมทั้งแก๊สต่างๆ ที่เกิดขึ้น ขั้นตอนที่ 2 คือ กระบวนการแกซีฟิเคชัน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน แสดงดังรูปที่ 2.2 โดยแบ่งออกเป็น 3 ประเภท (ฉัตรชัย ธนศรีสุข, 2541) คือ

**ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง :** มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้ แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน (ถ่านไร้ควัน) เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลาง เนื่องจากไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

**ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว :** ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ ส่วนหนึ่งเกิดเป็นน้ำมันทาร์ โดยน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่  $C_5 - C_6$  ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ

พิจารณาจากสมบัติทางเคมีของน้ำมันทาร์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการสูงขึ้น ปริมาณน้ำมันทาร์ที่เกิดจากการเผาไหม้และองค์ประกอบของน้ำมันทาร์จะเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยปริมาณออกซิเจนและสัดส่วนของ H/C อะตอมจะลดลง

**ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส** : เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และ คาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้า



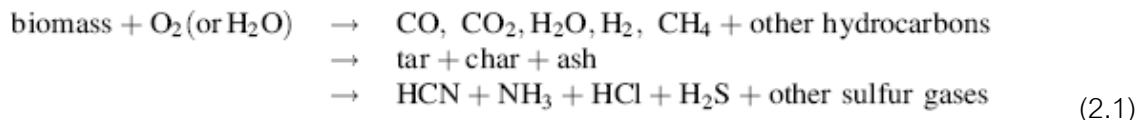
รูปที่ 2.2 กระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล (Hanaoka at al, 2005)

## 2.2.2 ทาร์

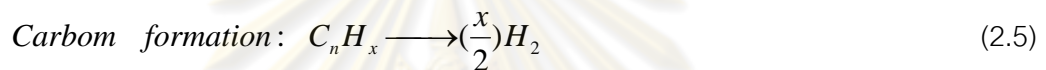
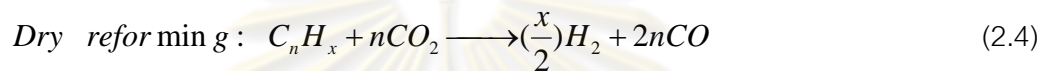
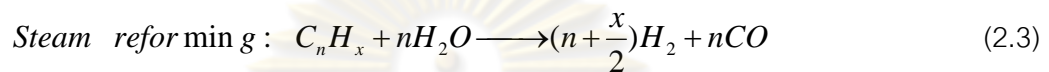
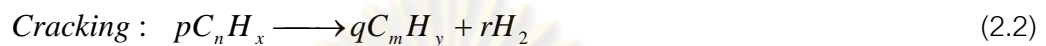
ทาร์ (Tar) หมายถึง ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ที่เกิดจากกระบวนการแกซิฟิเคชัน หรือเกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ลักษณะของทาร์เป็นของเหลวที่มีความหนืดสูงและมีฤทธิ์กัดกร่อน โดยทั่วไปมีสีน้ำตาลเข้มถึงดำประกอบด้วยสารประกอบอะโรมาติกส์จำนวนมาก

### 2.2.2.1 การกำจัดน้ำมันทาร์

ทาร์เป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ พบว่าทาร์เป็นปัญหาหนึ่งในกระบวนการผลิต เนื่องจากทาร์ที่เกิดขึ้นจะทำให้เครื่องจักรอุดตัน และเกิดความเสียหาย จึงต้องมีการกำจัด หรือทำให้มีปริมาณทาร์ลดน้อยที่สุด โดยสมการที่ 2.1 แสดงถึงกระบวนการในการเกิดทาร์ (Li, 2009)

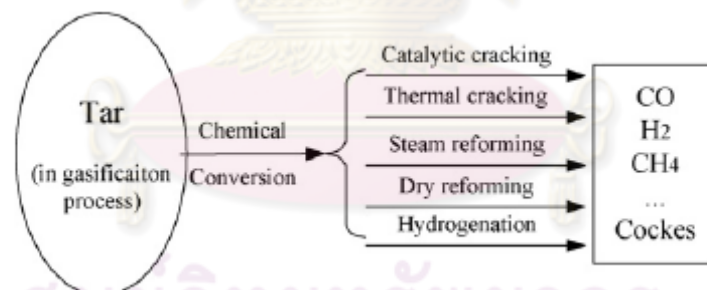


และปฏิกิริยาที่ใช้ในการแตกตัวทาร์มีหลายสมการ ดังนี้



โดย  $C_nH_x$  แทน ทาร์

$C_mH_y$  แทน สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลเล็กกว่าทาร์



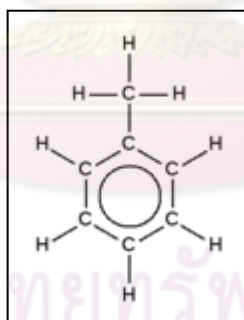
รูปที่ 2.3 วิธีการกำจัดทาร์

**Catalytic Cracking** : การกำจัดน้ำมันทาร์โดยวิธีนี้ มีประสิทธิภาพค่อนข้างมาก สามารถเปลี่ยนน้ำมันทาร์ได้มากกว่า 99% โดยใช้โดโลไมต์หรือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิประมาณ 800-900 องศาเซลเซียส

**Thermal Cracking** : น้ำมันทาร์ที่ได้จากชีวมวลจะสลายตัวด้วยความร้อนยากกว่า น้ำมันทาร์ที่ได้จากถ่านหิน ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะกำจัดน้ำมันทาร์ด้วยวิธี thermal treatment เพียงอย่างเดียว มีหลายวิธีในการกำจัดน้ำมันทาร์โดย thermal cracking เช่น การเพิ่ม resident time ในเครื่องปฏิกรณ์ และการสัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวที่ให้ความร้อน วิธีนี้ต้องใช้พลังงานในการให้ความร้อนกับพื้นผิว เป็นการลดประสิทธิภาพโดยรวมของระบบ ซึ่งทั้ง 2 วิธีนี้ได้ผลเพียงบางส่วนเท่านั้น

### 2.2.3 โทลูอิน

**โทลูอิน (Toluene)** หรือที่รู้จักกันในชื่อ เมทิลเบนซีน (Methyl-Benzene) หรือ ฟีนิลมีเทน (Phenyl methane) เป็นของเหลวที่ไม่ละลายน้ำ กลิ่นคล้ายสีทาบ้าน เป็นสารประกอบอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเป็นสารตั้งต้นและเป็นตัวทำละลาย เช่นเดียวกับตัวทำละลายอื่นๆ โทลูอินเป็นสารระเหยที่เมื่อสูดดมจะเกิดอาการเสทิตได้ โดยมีสูตรโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และคุณสมบัติของโทลูอินแสดงดังตารางที่ 2.1 ([www.chemtrack.org](http://www.chemtrack.org))



รูปที่ 2.4 สูตรโครงสร้างของโทลูอิน

(ที่มา: <http://www.answers.com/topic/aromatic-hydrocarbon>)

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของโทลูอีน

สูตรโมเลกุล	$C_7H_8$
สถานะ	ของเหลว
สี	ใส ไม่มีสี
น้ำหนักโมเลกุล	92.13 กรัมต่อโมล
จุดเดือด	$110.6^{\circ}C$
จุดหลอมเหลว/จุดเยือกแข็ง	$-126^{\circ}C$
ความถ่วงจำเพาะ	0.87

**การผลิตและการค้า :** โทลูอีนที่ใช้ในประเทศได้จากการนำเข้ามาจากต่างประเทศ

**กรรมวิธีการผลิต :** การผลิตโทลูอีนเป็นผลพลอยได้ของอุตสาหกรรมถ่านหิน และอุตสาหกรรมปิโตรเคมีคอล ในอุตสาหกรรมถ่านหินจะได้โทลูอีนจาก แก๊ส coal tar ส่วนในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีคอลจะได้โทลูอีนโดยการ dehydrogenation

**ประโยชน์ :**

- ใช้เป็นสารทำลายในอุตสาหกรรม ยา เคมี ยางและพลาสติก
- ใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นและสารตัวกลาง ในอุตสาหกรรมอินทรีย์เคมีและอุตสาหกรรมการสังเคราะห์เคมี
- ใช้ในอุตสาหกรรมหนังเทียม เส้นใย การเคลือบกระดาษ และหมึกพิมพ์
- ใช้เป็นองค์ประกอบในสูตรผสมน้ำมันเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์
- ใช้เป็นทินเนอร์ ในสีแล็กเกอร์ และน้ำมันชักเงา
- ใช้เป็นสารขจัดหรือล้างสี

**ความเป็นพิษ :**

- ความเป็นพิษเฉียบพลัน โทลูอีนเป็นสารที่ทำให้ผู้สูดหายใจเข้าไปเกิดอาการมึนงงและมีความเป็นพิษแบบฉับพลันรุนแรงกว่าเบนซีน
- ความเป็นพิษเรื้อรังไม่ก่อให้เกิดความมึนงงอย่างรุนแรงหรือการเปลี่ยนแปลงของเม็ดเลือด แต่จะก่อให้เกิดความไม่สัมพันธ์ของการเคลื่อนไหวและระบบประสาทสัมผัสไม่ดี ซึ่งมีผลทำให้เกิด



อุบัติเหตุได้ง่าย นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดความระคายเคืองต่อผิวหนัง ผิวหนังไม่มีไขมัน และผิวหนัง อักเสบ

- โทลูอิน เป็นสารที่เสี่ยงต่อการติดไฟ และการระเบิด

#### การวิเคราะห์ :

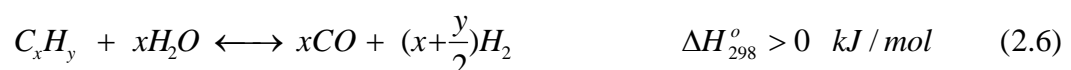
ในการเก็บตัวอย่างโทลูอินมาวิเคราะห์จะเก็บในรูปเคมี โดยใช้หลอดเก็บชนิดพิเศษ ซึ่งมี carbon disulfide เป็นสารดูดซับ และนำไปวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Gas Chromatography (ที่มา :[http://www.navy.mi.th/science/Information/Paper/InfoPaper\\_Toluen.html](http://www.navy.mi.th/science/Information/Paper/InfoPaper_Toluen.html))

## 2.3 ปฏิกริยารีฟอร์มมิง

### 2.3.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิง (Bond, 1987)

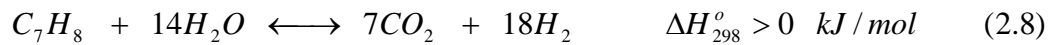
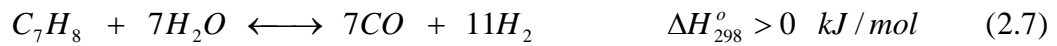
กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง แต่เสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในทางการค้าแล้ว โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำ (steam) เข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ ( $H_2O$ ) สารไฮโดรคาร์บอน ( $CH$ ) ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $CO$ ) เป็นการเปลี่ยนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าความร้อน (heating value) สูง เป็นแก๊สผสมที่มีค่าความร้อนต่ำ (หนังสือพิมพ์โพสต์ทูเดย์, คอลัมน์รัฐทันพลังงาน)

ปฏิกิริยาพื้นฐานของการผลิตแก๊สสังเคราะห์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ 2.6



ปฏิกิริยาการเปลี่ยนของโทลูอินด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.7 และ 2.8 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน โดยปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลทางขวามือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การที่จะเพิ่ม

ร้อยละการเปลี่ยนของโทลูอีนต้องทำให้กระบวนการมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส และใช้ไอน้ำมากเกินพอที่ความดันบรรยากาศ (อนันต์ เศรษฐพุทธิ, 2548)



นอกจากปฏิกิริยาข้างต้นแล้ว ยังมีปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยไอน้ำไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.9



จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาที่ 2.7 และ 2.8 จะเกิดขึ้นก่อนที่จะเข้าสู่สมดุล และสมการที่ 2.9 จะเกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเกือบเข้าสู่สมดุล (Sergio, 2008)

กระบวนการรีฟอร์มมิงที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน หากไม่มีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในระบบ จะต้องให้พลังงานความร้อนแก่ระบบเป็นจำนวนมาก และใช้ค่าใช้จ่ายสูง เช่น กระบวนการแยกไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติ ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียส จึงจะสามารถแยกไฮโดรเจนออกมาได้ แต่ถ้าในระบบมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นองค์ประกอบของโลหะหนัก จะสามารถลดอุณหภูมิภายในระบบลงเหลือเพียง 500-800 องศาเซลเซียส รวมถึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพคุณภาพ (Thermal efficiency) และมีการลงทุนที่ต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทสำคัญมากในกระบวนการดังกล่าว (Li, 2007)

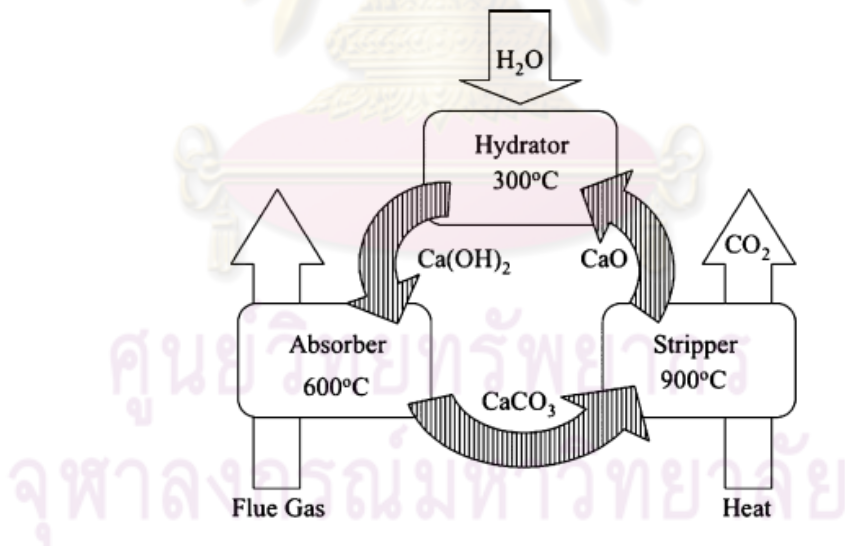
### 2.3.2 การดูดซับ-การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการรีฟอร์มมิง (Ding, 2000)

การปรับปรุงประสิทธิภาพกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยมีตัวดูดซับร่วมด้วย เรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาการดูดซับ-การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการรีฟอร์มมิง (sorption-enhanced reforming process: SERP) โดยอาศัยหลักการของเลอชาเตอริเย (Le Chatelier's principle) ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ดังสมการที่ 2.7 – 2.9 จากผลการดูดซับทำให้สามารถหลุดพ้นจากข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งช่วยในการ

เพิ่มค่าการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไปเป็นผลได้ไฮโดรเจน ในที่นี้เราสนใจใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (Johnsen, 2006) ดังสมการที่ 2.10

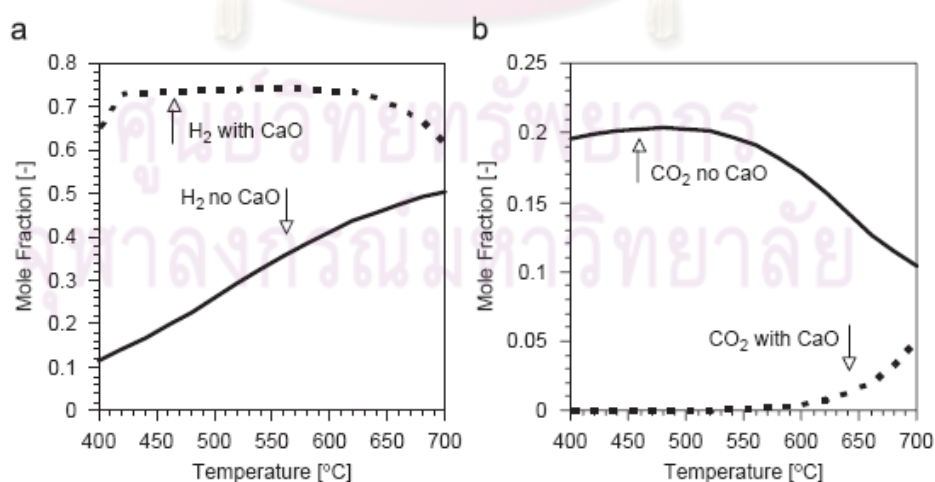


ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวดูดซับร่วมด้วย จะทำหน้าที่ 2 หน้าที่ด้วยกัน คือ ข้อหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (ทาร์) เกิดเป็นผลได้ไฮโดรเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจ คือ โลหะนิกเกิล และข้อสองทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดในปฏิกิริยา โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว สามารถลดข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์ ส่งผลในเรื่องของการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Satrio) หลังจากที่ตัวดูดซับได้ผ่านการใช้งานหรือดูดซับจนอิ่มตัวแล้ว สามารถนำตัวดูดซับดังกล่าวกลับมาใช้ใหม่โดยการเปลี่ยนสภาพสมดุล เช่น เปลี่ยนอุณหภูมิ หรือเปลี่ยนความดัน เพื่อไล่โมเลกุลของสารที่ติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็นผลทำให้ตัวดูดซับกลับสู่สภาพเดิม หรือที่เรียกว่าการ regeneration (Justinus, 2007) โดยการทำงานดังกล่าวแสดงดังในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงวัฏจักร hydrated lime

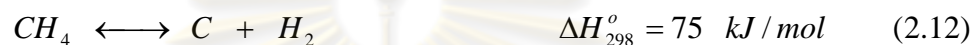
จากงานวิจัยของ Nicholas และ Andrew (2008) ที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ พบว่าการดูดซับจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ 450-750 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ โดยแคลเซียมออกไซด์เป็นสารที่มีราคาถูก ซึ่งองค์ประกอบดังกล่าวเป็นอนุพันธ์ของหินปูน (Limestone) โดโลไมต์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิในการแคลไซน์หินปูนและโดโลไมต์ประมาณ 750 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในการแคลไซน์แคลเซียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 400 องศาเซลเซียส ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ เป็นผลทำให้ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยพิจารณาจากสมการที่ 2.8 และ 2.9 พบว่าเมื่อเกิดการดูดซับจะทำให้การเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไปเป็นผลได้ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยในรูปที่ 2.6 แสดงถึงสัดส่วนโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในกรณีที่มีและไม่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ จะเห็นได้ว่ากรณีที่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับจะให้ปริมาณไฮโดรเจนมากขึ้น ในขณะที่ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ จากรูปจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 460 ถึง 600 องศาเซลเซียส ให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนสูงสุด (สัดส่วนโมลเท่ากับ 0.74 ในรูปที่ 2.6a) และให้ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำสุด (สัดส่วนโมลน้อยกว่า 0.005 ในรูปที่ 2.6b) และที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส แคลเซียมออกไซด์จะเกิดการเสื่อมสภาพโดยพิจารณาจากปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเราสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผา (regenerate) ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 องศาเซลเซียส ดังสมการ  $CaCO_3 \longleftrightarrow CaO + CO_2$



รูปที่ 2.6 แสดงถึงสัดส่วนโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์  
ในกรณีที่มีและไม่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับ

### 2.3.3 ปฏิริยาการเกิดคาร์บอน

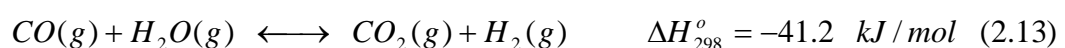
ภาวะที่ตัวเร่งปฏิริยามีคาร์บอนเกิดขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุของการอุดตันรูพรุนของตัวเร่งปฏิริยา และทำให้เกิดการเสื่อมสภาพเป็นผลให้การทำงานของตัวเร่งปฏิริยาลดลง โดยทั่วไปพบว่า ปฏิริยารีฟอร์มมิงที่ภาวะสมดุลจะมีคาร์บอนเกิดขึ้นจากคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน ดังสมการที่ 2.11 และ 2.12



ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดคาร์บอนประกอบไปด้วย ธรรมชาติของตัวเร่งปฏิริยา ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิริยาและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ ซึ่งเราสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนได้โดยการใช้อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนที่สูง แต่ทั้งนี้ต้องเพียงพอตามหลักสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ และเชื่อกันว่าเมื่อเติมโลหะอัลคาไลนที่ทำหน้าที่เป็นโปรโมเตอร์ (promoter) ลงไปบนตัวรองรับจะทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิริยาลดลงบางส่วน ซึ่งช่วยลดปฏิริยาการแตกตัว (cracking reaction) ทำให้สามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิริยาได้

### 2.3.4 ปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Satterfield, 1980)

ปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water Gas Shift Reaction) พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในกระบวนการการผลิตแอมโมเนีย เพื่อที่จะเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนและลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนีย และกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ซึ่งแสดงได้ดังสมการที่ 2.13



สมการดังกล่าว เป็นปฏิริยาคายความร้อน โดยกระบวนการนี้จะใช้ปริมาณไอน้ำมากเกินไป เพื่อให้ปฏิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุด (Maximum Conversion) จะ



เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกรบกวนจากการเปลี่ยนแปลงความดันในขณะดำเนินการตามหลักของเลอ ชาเตอลีแยร์ (Le Chatelier's Principal)

ในทางอุตสาหกรรมมีการแบ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา Water Gas Shift ออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

#### 2.3.4.1 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (High Temperature Water Gas Shift Reaction, H.T Shift)

จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง โดยสภาวะดำเนินการอยู่ที่อุณหภูมิ 350-475 องศาเซลเซียส และมีเปอร์เซ็นต์การแปรสภาพแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ประมาณ 90-95% ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ  $Fe_3O_4$  และมีการเติมโครเมียมเล็กน้อยเพื่อเป็นโปรโมเตอร์ ในการเกิดปฏิกิริยาจะมีการเติมน้ำมากเกินไปเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก และยังป้องกันการเกิดโค้ก (Coking)

#### 2.3.4.2 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (Low Temperature Water Gas Shift Reaction L.T Shift)

ในขั้นตอนนี้จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ทองแดงและซิงค์ออกไซด์ (Copper and Zinc Oxide) โดยทองแดงจะเป็นองค์ประกอบหลักในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนสังกะสีทำหน้าที่ป้องกันการเกิด poisoning ของโลหะทองแดงจากการดูดซับกำมะถันที่มากับแก๊สสังเคราะห์ โดยมีซิงค์ออกไซด์เป็นตัวรองรับ (Supporter) ให้กับโลหะทองแดง ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถเกิดการหลอมตัวกัน (Sintering) ได้ง่ายกว่าเหล็กเนื่องจากทองแดงมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า

## 2.4 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับด้วยอนุภาคของแข็ง (Adsorption) เป็นกระบวนการแยกสารออกจากของผสมในสถานะของไหลโดยสารที่สามารถยึดติดกับพื้นผิวของอนุภาคของแข็งได้ดี (Adsorbate) จะแยกออกจากของผสมในขณะที่ของผสมไหลผ่านอนุภาคของแข็ง (Adsorbent) โดยทั่วไปกระบวนการดูดซับประกอบไปด้วย ขั้นตอนของการดูดซับ (Adsorption) สลับกับขั้นตอนการคืนสภาพของอนุภาคของแข็ง (Regeneration of the Adsorbent) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดความคุ้มค่าในการใช้งานอนุภาคของแข็งที่มีราคาแพงในขั้นตอนของการดูดซับของผสมจะถูกส่งผ่านอย่างต่อเนื่องไปบนอนุภาคของแข็งที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ในลักษณะของเบตนิ่ง ปริมาณการดูดซับสารของอนุภาคของแข็งเป็นผลรวมจากการเกิดสมดุลของการเคลื่อนย้ายมวลสารจากของไหลมายังพื้นผิวของอนุภาคของแข็งที่ระยะใด ๆ ต่อเนื่องไปตลอดความสูงของเบต ขั้นตอนการคืนสภาพของอนุภาคของแข็งเป็นกระบวนการย้อนกลับของกระบวนการดูดซับที่เรียกว่า Desorption วิธีดำเนินการโดยทั่วไป คือ การผ่านไอน้ำไปบนเบตของอนุภาคของแข็งสวนทางกับการผ่านของไหลในขั้นตอนของการดูดซับ การเจือจางระบบของอนุภาคของแข็งด้วยไอน้ำทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวลสารของ adsorbate ออกจากพื้นผิวของอนุภาคของแข็ง โดยที่อุณหภูมิของระบบที่เพิ่มขึ้นจากการใช้ไอน้ำส่งผลให้เกิดการ desorption ของ adsorbate ที่มากขึ้น ([www.eg.mahidol.ac.th](http://www.eg.mahidol.ac.th))

การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) การดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีความแตกต่างกันอย่างมาก ทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นการดูดซับ ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับจะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ  
(วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

ลักษณะ	การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
เอนทัลปีของการดูดซับ ( $-\Delta H_{ads}$ )	40 - 800 กิโลจูลต่อโมล	8-20 กิโลจูลต่อโมล
พลังงานกระตุ้น ( $E_a$ )	มีค่าน้อย	มีค่าเป็นศูนย์
อุณหภูมิการดูดซับ	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น โดยปกติมีค่าต่ำ	ขึ้นกับจุดเดือดของสาร โดยปกติมีค่าต่ำ
จำนวนชั้นการดูดซับ	ไม่เกิน 1 ชั้น	เกิน 1 ชั้นได้

#### 2.4.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (electrostatic Attraction) แรงดึงดูดที่เกิดจากแรงของความเป็นขั้วถาวร (dipole moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงดึงดูดเนื่องจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนเกิดเป็นขั้ว จากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (non-polar atoms or molecules) เรียกแรงเหล่านี้ว่า แรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (induced dipolar attraction) แรงเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของโมเลกุลหรือเกิดพันธะใดๆ

การดูดซับทางกายภาพเป็นกระบวนการแบบผันกลับ คือ เมื่อประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับหมดสภาพไปแล้ว ต้องทำการฟื้นฟูสภาพใหม่ (Regeneration) เพื่อให้วัสดุดูดซับมีความสามารถในการดูดซับได้ดีเช่นเดิม ซึ่งมักใช้ความร้อนสูงในการฟื้นฟู ในขั้นตอนนี้จะเกิดการสูญเสียวัสดุดูดซับไปประมาณ 5% ของปริมาณวัสดุดูดซับ และหากแรงระหว่างตัวถูกละลายกับวัสดุดูดซับมีค่ามากกว่าตัวทำละลายกับวัสดุดูดซับ จะเกิดการดูดซับตัวถูกละลายให้แก่ผิวของวัสดุดูดซับ

### 2.4.2 การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยช่องว่างของอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวสัมผัสของตัวดูดซับจะดึงคู่อิเล็กตรอนของตัวถูกดูดซับทำให้ตัวถูกดูดซับเกาะติดบนตัวดูดซับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ของโมเลกุล (Rearrangement) โดยอิเล็กตรอน โดยกระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการแบบไม่ผันกลับ ซึ่งเมื่อประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับหมดสภาพไปแล้ว ไม่สามารถทำการฟื้นฟูสภาพใหม่ (Regeneration) ของวัสดุดูดซับเหมือนกับกระบวนการดูดซับทางกายภาพ

กระบวนการดูดซับ มีการดูดซับภายในวัสดุอยู่ 3 ลักษณะ คือ

1. การดูดซับระหว่างช่องว่างขนาดใหญ่ (Macro-transport Adsorption)
2. การดูดซับระหว่างช่องว่างขนาดเล็ก (Micro-transport Adsorption)
3. การดูดซับที่ผิวภายในของวัสดุดูดซับ (Sorptions)

เมื่อสารถูกดูดซับไม่สามารถดูดซับติดไว้ที่ผิวของวัสดุดูดซับได้ แสดงว่ากลไกของกระบวนการดูดซับไม่เกิดขึ้น นั่นคือสารดูดซับมีความอิมมิตัว การทำงานของกระบวนการดูดซับจะเข้าสู่สภาวะคงที่ จึงต้องมีการนำเอาสารดูดซับกลับไปฟื้นฟูสภาพใหม่อีกครั้ง (Desorption หรือ Activation หรือ Regeneration) เพื่อให้มีความสามารถในการดูดซับมวลสารได้อีก และก่อนที่จะนำมาใช้งานอีกครั้ง ต้องทำการล้างทำความสะอาดสารดูดซับที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วด้วยสารเคมี ซึ่งนิยมใช้น้ำสะอาด ในการทำความสะอาด ก่อนที่จะนำกลับไปใช้ในกระบวนการดูดซับอีกครั้ง

### 2.4.3 ประสิทธิภาพของกระบวนการดูดซับ

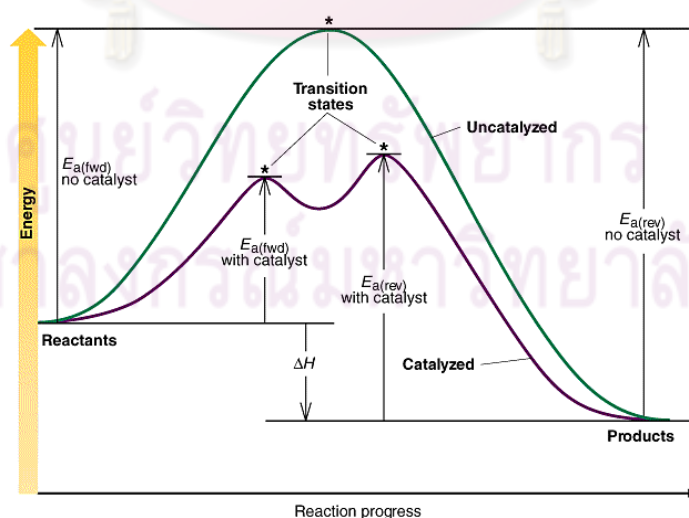
ประสิทธิภาพของกระบวนการดูดซับ ขึ้นกับ

1. ความปั่นป่วน
2. ขนาดและพื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับ
3. ความสามารถในการละลายน้ำของสารที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของวัสดุดูดซับ
4. ขนาดของสารที่ถูกดูดซับ

5. ค่าความเป็นกรดเป็นด่าง
6. คุณทฤษฎีของน้ำ มีผลต่อความเร็วของกระบวนการดูดซับ และความสามารถของวัสดุดูดซับในการดูดซับมลสารที่มีอยู่ในน้ำหรือก๊าซ
7. ชนิดของวัสดุดูดซับ

## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst) (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

คำว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คะตะ (cata) หมายถึง หัก(down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์มากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แต่ไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี  
(ที่มา : [http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec\\_m.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_m.html))



จากกราฟจะเห็นว่า พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ในภาวะปกติ แต่พลังงานของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง แต่ไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลง

### 2.5.1 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี จำแนกได้เป็น 3 ชนิด โดยพิจารณาจากเฟส (phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

**ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) :** เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นโดยทั่วไปจะอยู่ในสถานะของเหลว

**ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) :** เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปแก๊สหรือของเหลว ซึ่งนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม

**เอนไซม์ (Enzyme) :** เป็นสารประกอบโปรตีนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ปฏิกิริยาเลือกเฉพาะสูงและอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูง โดยทั่วไปเอนไซม์เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางชีวเคมีเป็นส่วนใหญ่

### 2.5.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด พอแบ่งออกได้ดังนี้

**2.5.2.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (Active Species) :** เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วย สปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ



**2.5.2.2 ตัวรองรับ (Support) :** มักเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าทีหลักของตัวรองรับ คือการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่สปีชีส์ที่ว่องไว นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยา (interaction) เกิดขึ้นระหว่างตัวรองรับและสปีชีส์ที่ว่องไวทำให้สปีชีส์ที่ว่องไวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ แต่ในบางกรณีตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย

**2.5.2.3 ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) :** เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยให้สปีชีส์ที่ว่องไวทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น ไปลดการหลอมรวมตัว (sintering) และ fouling ลง

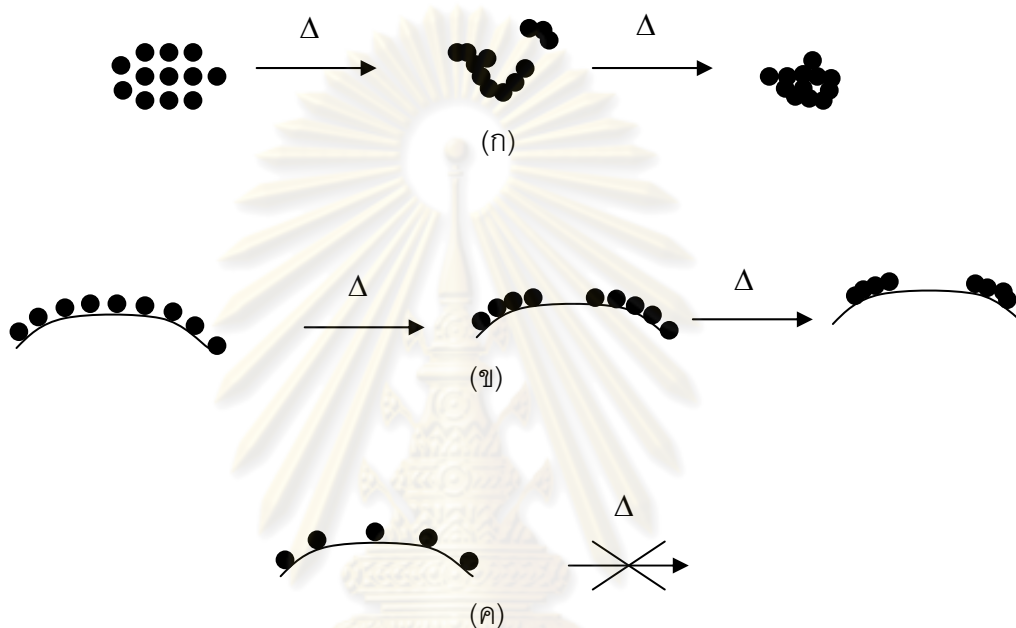
### 2.5.3 ตัวรองรับ (Catalyst Supports)

ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ถ้าสปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารราคาแพงต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีพื้นที่ผิวมากที่สุด วิธีหนึ่งที่ช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน ทางหนึ่งที่ยอมรับทำ คือ นำเอาสปีชีส์ที่ว่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ นอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวแล้วบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสปีชีส์ที่ว่องไวและลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่ว่องไวด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.8

การเลือกใช้ตัวรองรับ ขึ้นอยู่กับเกณฑ์หลายข้อ เช่น

1. เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็งแรง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่นถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ที่เกิดขึ้นในเบดได้
3. เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการ regenerate ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิสูง โดยตัวรองรับไม่ควรจะมีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง

4. ความเป็นรูปพูน ขนาดของรูปพูน และการแจกแจงขนาดของรูปพูน จะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ราคาไม่แพง



รูปที่ 2.8 บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของสปีชีส์ที่ว่องไว: (ก) ไม่มีตัวรองรับ สปีชีส์ที่ว่องไวหลอมรวมตัวกันได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน (ข) สปีชีส์ที่ว่องไวความเข้มข้นสูงบนพื้นผิวตัวรองรับ ทำให้มีโอกาสที่จะหลอมรวมตัวกันที่อุณหภูมิสูง (ค) สปีชีส์ที่ว่องไวความเข้มข้นต่ำบนพื้นผิวของตัวรองรับ โอกาสที่จะหลอมรวมตัวกันมีน้อย (ธราทร มงคลศรี, 2549)

#### 2.5.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal Supported Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) ไปพร้อมกับการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (chemical equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดี คือ

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
2. สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ได้อีกด้วย

สำหรับข้อดีอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับนั้นขึ้นกับสมบัติเฉพาะของระบบตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นธรรมชาติของโลหะและสารที่เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบมากในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

### 2.5.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

การศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะทำในภาวะที่รุนแรง เช่น ศึกษาที่อุณหภูมิสูง การกระทำเช่นนี้มักประสบปัญหา เช่น ความปลอดภัย หลังจากที่มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาและนำมาใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ พบว่าโลหะทรานซิชันหมู่ VIII B บนตารางธาตุ เช่น โรเดียม รูทีเนียม โคบอลต์ แพลทินัม และนิกเกิล ซึ่งได้รับความสนใจเนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่นิกเกิลจะมีปัญหาการเกิดคาร์บอน (เกิดการเสื่อมสภาพ) รวมถึงการหลอมรวมตัวของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยเติมโปรโมเตอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการเลือกใช้ตัวรองรับที่เหมาะสม นอกจากนี้เหตุผลทางเศรษฐศาสตร์จึงทำให้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุด

### 2.5.6 แคลเซียม

แคลเซียมเป็นธาตุโลหะหนักประเภทอะคาไลที่มีสีเทาอ่อน ในตารางธาตุที่มีสัญลักษณ์ Ca มักถูกใช้เป็นสารรีดิวซ์เอเจนต์ในการสกัดธาตุ ทอเรียมเซอร์โคเนียม และยูเรเนียม เนื่องจากแคลเซียมอยู่ในกลุ่ม 50 ธาตุที่มีมากที่สุดบนเปลือกโลก คุณสมบัติของแคลเซียมได้แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของแคลเซียม

เลขอะตอม (atomic number)	20
น้ำหนักอะตอม (atomic weight)	40.078
ความหนาแน่น (density)	1.55 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว (melting point)	842 องศาเซลเซียส
จุดเดือด (boiling point)	1484 องศาเซลเซียส
อิเล็กตรอนเนกเกติวิตี (electron negativity)	1
สถานะออกซิเดชัน (oxidation state)	2
การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน	$4s^2$

### ความคงตัวและการเกิดปฏิกิริยา (Stability and Reaction)

- สารที่เข้ากันไม่ได้ : กรด สารออกซิไดซ์อย่างแรง แอลกอฮอล์ สารนี้ไวต่อการสัมผัสกับอากาศ อย่านำน้ำรั่วเข้าสู่ภาชนะบรรจุเพราะจะทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรง
- สารที่อันตรายที่เกิดจากการเผาไหม้และการสลายตัว : ไม่มีข้อมูล

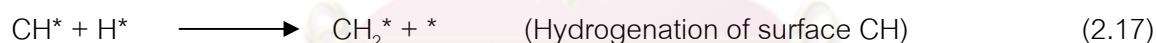
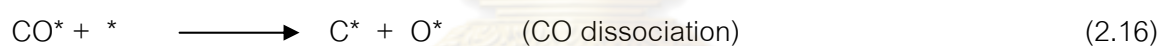
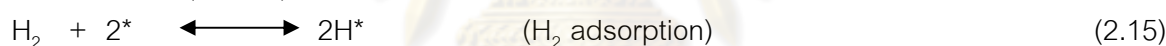
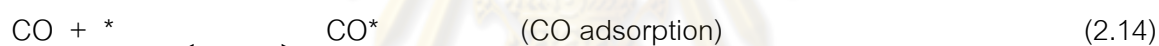
### 2.5.7 โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับโลหะโนเบล (nobel metal) เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) คุณสมบัติของนิกเกิลได้แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของนิกเกิล

เลขอะตอม (atomic number)	28
น้ำหนักอะตอม (atomic weight)	58.69
ความหนาแน่น (density)	8.910 กรัม/มิลลิเมตร
จุดหลอมเหลว (melting point)	1445 องศาเซลเซียส
จุดเดือด (boiling point)	2900 องศาเซลเซียส
อิเล็กตรอนเนกเกติวิตี (electron negativity)	1.8
สถานะออกซิเดชัน (oxidation state)	2.3
การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน	$3d^8 4s^2$

โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจนหรือกำจัดไฮโดรเจน เช่น การศึกษาการเตรียมแก๊สมีเทนจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (Rajiv and Robert, 1992)



(\* = vacant sites,  $\text{CO}^*$ ,  $\text{H}^*$  = intermediates)

### 2.5.7.1 ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของพื้นที่ผิวของนิกเกิล

2.5.7.1.1 ปริมาณของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวของนิกเกิลจะเพิ่มขึ้น แต่แนวโน้มการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลจะลดลง

2.5.7.1.2 การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วงไว้ในเชิงอุตสาหกรรม (activation) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรมสามารถทำให้มีความร่วงโรยเชิงปฏิกิริยาได้หลายวิธี โดย

การใช้สารรีดิวส์ (reducing agent) ต่างกัน เช่น ใช้ไฮโดรเจนหรือแอมโมเนียเพียงอย่างเดียว หรือเติมไนโตรเจนหรือไอน้ำลงไปด้วย ปฏิริยารีดักชัน แสดงดังสมการ 2.18



2.5.7.1.3 การรวมตัวของนิกเกิลเนื่องจากความร้อน (sintering) การรวมตัวของผลึกนิกเกิลเนื่องจากความร้อนทำให้พื้นที่ผิวของนิกเกิลลดลง เนื่องมาจากการกระจายตัวของนิกเกิลลดลง ทำให้ความไวเชิงเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วย

## 2.5.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Preparation of supported metal catalysts) (Bond, 1987)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ แบ่งขั้นตอนการเตรียมได้ 4 ขั้นตอน ดังต่อไปนี้ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

1. การเตรียมพื้นผิว (precursor) ของตัวรองรับ โดยส่วนใหญ่นิยมเตรียมให้อยู่ในรูปที่มีสารละลายเป็นตัวกลาง
2. การทำแห้ง (drying)
3. การแคลซิเนชัน (calcination) โดยการเผาเพื่อทำความสะอาด
4. การรีดักชัน (reduction)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (supported catalysts) ด้วยเทคนิคและชนิดของตัวรองรับที่แตกต่างกัน โดยมีโลหะวงวงไว้ตัวเดียวกันจะให้ความม่วงไวที่ต่างกัน ขั้นตอนการทำแห้งเป็นการไล่ตัวทำละลาย หรือของเหลวที่เหลือออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำแห้งที่อุณหภูมิ 50 ถึง 230 องศาเซลเซียส เมื่อตัวทำละลายถูกเปลี่ยนฟอรัมของโลหะที่เกาะบนตัวรองรับให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์โดยการให้ความร้อนในภาวะที่มีอากาศซึ่งให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 230 องศาเซลเซียส แล้วตามด้วยการรีดักชันโลหะออกไซด์เพื่อเปลี่ยนโลหะที่มีประจุให้เป็นโลหะที่เป็นกลาง โดยทำปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่เจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจน



### 2.5.8.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

**การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation) :** การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีนี้จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับสูง และโลหะที่ได้มีขนาดของอนุภาคที่ใหญ่

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้ คือ การควบคุมสภาวะในการเตรียม เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

**การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพอกพูน (Deposition-Precipitation) :** การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้ มีความคล้ายคลึงกับวิธีการเคลือบฝัง คือเป็นการแช่ตัวพองในสารละลายที่มีไอออนของสารเตรียมการอยู่ แต่วิธีนี้จะมีกาให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดตะกอนของสารเตรียมการด้วย

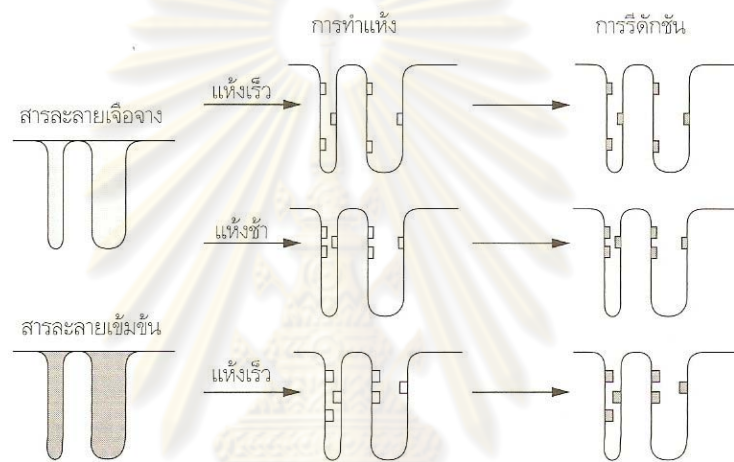
**การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) :** การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้เป็นที่นิยมมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากให้ร้อยละการกระจายตัวสูง ประหยัด และไม่ซับซ้อน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

1. การเคลือบแบบฝังเปียก (Wet impregnation) วิธีนี้เป็นการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ การที่จะรู้ปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม

2. การเคลือบแบบแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to incipient wetness) เป็นวิธีที่สะดวกเนื่องจากเป็นการเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

ในที่นี้ขอยกตัวอย่าง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง แสดงดังรูปที่ 2.9 (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547) ซึ่งเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะเคลือบโลหะไปบนตัวรองรับ โดยโลหะและไอออนในสารละลายต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่เป็นตัวรองรับ เช่น สารละลาย  $[PtCl_6]^{2-}$  กับการใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ การเตรียมเริ่มจากการเติมสารละลาย  $[PtCl_6]^{2-}$  แทนที่โพรงของซิลิกา จากนั้นระเหยเอาตัวทำละลายที่มากเกินไปออก ผึ่งขนาดเล็กของเกลือแพลทินัมจะเกาะติดกับผนังของซิลิกา หลังจากการทำปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ 470 เคลวิน จะเกิดเป็นอนุภาคของโลหะเกาะติดกับผนังโพรงของซิลิกาเท่านั้น



รูปที่ 2.9 แสดงขั้นตอนโลหะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับด้วยวิธีฝังตัว โดยใช้สารละลายเจือจางและเข้มข้นของเกลือโลหะ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคโลหะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ ถ้าใช้โลหะที่มีความเข้มข้นสูง แนวนอนจะทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ เมื่อพิจารณาจากพื้นที่ผิวของโพรงซึ่งเป็นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเป็นสัดส่วนกับปริมาตรของโพรง ซึ่งปริมาตรของแต่ละโพรงมักมีขนาดไม่เท่ากัน และขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวตัวรองรับ หากทำให้แห้งอย่างช้าๆเกลือของโลหะจะถูกเคลื่อนย้ายมาอยู่บริเวณปากโพรง เป็นผลทำให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าอยากให้การกระจายตัวเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ต้องระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนของการทำให้แห้ง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับ ขั้นตอนที่สำคัญที่สุดได้แก่ การทำปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งเป็นขั้นตอนการเปลี่ยนสารประกอบโลหะให้เป็นโลหะ และขั้นตอนก่อนหน้านี้เป็นการทำแคลซิเนชัน ที่ทำให้ตัวรองรับเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์และทำให้ง่ายต่อการทำรีดักชันออกไซด์ของโลหะ โดยโลหะในเบิลส่วนใหญ่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่าย

### 2.5.8.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม

สิ่งจำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งที่ดีนั้น มีคุณสมบัติดังนี้

- ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิและความดัน ณ ขณะทำการทดลอง
- ปฏิกิริยาข้างเคียงต้องไม่เกิดขึ้น หรือเกิดขึ้นน้อยที่สุด โดยไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การเกิดคาร์บอน
- ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยา สามารถใช้ได้เป็นเวลานาน

สาเหตุของการเสื่อมสภาพในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากปฏิกิริยา 2 แบบ คือ (1) ปฏิกิริยาผันกลับโดยสารเจือปนที่ติดมากับสารตั้งต้น ทำให้เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (2) ปฏิกิริยาการผันกลับของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (physical change) และการสีก้อนของพื้นที่ผิวอันเนื่องมาจากการเผาตามกระบวนการซินเทริง (sintering) แต่ปัญหาดังกล่าวอาจแก้ไขได้โดยวิธีง่ายๆ เช่น การทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยไม่ต้องเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากเครื่องปฏิกรณ์

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sergio และคณะ (2008) ศึกษาการแตกตัวของทาร์ด้วยการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ โดยใช้โทลูอินเป็นสารประกอบจำลองของทาร์ ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบดที่ภาวะดำเนินการ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ นิกเกิล/อะลูมิเนียม/แลนทานัม ที่มีอัตราส่วนระหว่างแลนทานัมต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 0, 0.044, 0.088 และ 0.13 และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/โคบอลต์/อะลูมิเนียม ที่มีอัตราส่วนระหว่างโคบอลต์ต่อนิกเกิลเท่ากับ 0, 0.025, 0.10 และ 0.25 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมิเนียม/แลนทานัม ที่มีอัตราส่วนระหว่างแลนทานัมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.088 และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/โคบอลต์/อะลูมิเนียม ที่มีอัตราส่วนระหว่างโคบอลต์ต่อนิกเกิลเท่ากับ 0.10 เนื่องจากสามารถผลิตไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงสุด นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน ที่มีต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยเปลี่ยนแปลงค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน ตั้งแต่ 5.5 ถึง 1.5 พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนลดลง ทำให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ในขณะที่ร้อยละผลได้ของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น จากการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของโทลูอินที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักรวบรวมตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของโทลูอินส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย

Ruiqin และคณะ (2006) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดทาร์โดยผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มด้วยไอน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีเคลือบผง มี 3 ชนิด คือ นิกเกิลบนโอลีวีนที่มีโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก นิกเกิล-ซีเรียมบนโอลีวีนที่มีโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักและซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยเลือกใช้เบนซีนและโทลูอินเป็นสารประกอบจำลองของทาร์ ทำการทดลองในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700 และ 830 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซีเรียมบนโอลีวีนที่มีโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักและมีซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มของน้ำมันทาร์มากที่สุด อีกทั้งยังมีความต้านทานต่อการเกิดโค้กมากที่สุดด้วย

Lin และคณะ (2005) ศึกษากระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการแกซีฟิเคชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยใช้การดูดซับด้วยแคลเซียมออกไซด์และโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ทำการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์ถึงกวนขนาดเล็ก อุณหภูมิ 973 เคลวิน ความดัน 25 เมกะพาสคัล พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยไฮโดรเจนเข้มข้นร้อยละ 70-80 โดยปริมาตร และมีเทนปริมาณเล็กน้อย ส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ดังกล่าวถูกดูดซับด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์เปลี่ยนเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต จากการทดลองพบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และแคลเซียมซิลิเกต ( $\text{CaOSiO}_2$ ) สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้สมบูรณ์ ส่วนแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ทินออกไซด์ (SnO) และไอรอนออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ไม่เหมาะสำหรับการดูดซับในกระบวนการแกซีฟิเคชันที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เหลืออยู่มาก และจากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน พบว่าแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมซิลิเกตมีแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแกซีฟิเคชัน

Srinakruang และคณะ (2005) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการแกซีฟิเคชันน้ำมันห่านด้วยไอน้ำ โดยนักวิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ นิกเกิลบนโดโลไมท์ ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอน นิกเกิลบนอะลูมินาและนิกเกิลบนซิลิกอน-อะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง โดยใช้โทลูอินเป็นสารประกอบจำลองของทาร์ จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนโดโลไมท์ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอน มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและมีเสถียรภาพสูงสำหรับการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนโดโลไมท์ยังสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอน แม้ในภาวะดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ โดยพบว่าปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและเสถียรภาพของนิกเกิลบนโดโลไมท์ คือ อุณหภูมิการเผา (Calcination temperature) โดยพบว่าการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทำให้นิกเกิลออกไซด์บนโดโลไมท์ สามารถเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับพื้นที่ผิวของโดโลไมท์ ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคของนิกเกิลที่ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยา

Ding และคณะ (1999) ศึกษาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำโดยการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular) โดยทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา 4 ชนิด คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนการป้อนของไอน้ำต่อมีเทน อุณหภูมิและขนาดของอนุภาค จากผลการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น ที่ภาวะดำเนินการความ



ต้นสูง และมีอัตราส่วนการป้อนของไอน้ำต่อมีเทนต่ำ นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาร้อยละการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และจากผลของขนาดอนุภาคตัวดูดซับ พบว่าตัวดูดซับที่มีอนุภาคขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากส่งผลให้มีร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนสูงขึ้น

Yamazaki และคณะ (1996) ศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลให้มีเสถียรภาพสูง เพื่อใช้ในการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำภายใต้ภาวะอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนต่ำ โดยนักวิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด ได้แก่  $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$  และ นิกเกิลบนอะลูมินา-แมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$  เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ซึ่งมีปริมาณนิกเกิลน้อย และผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง (>1073 เคลวิน) จากผลการศึกษาพบว่าในภาวะดำเนินการที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 1:1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$  ที่ผ่านการรีดิวซ์ มีความว่องไวและเสถียรภาพสูงกว่านิกเกิลบนอะลูมินา-แมกนีเซียมออกไซด์ โดยสามารถใช้งานได้นานกว่า 60 ชั่วโมง อุณหภูมิ 1123 เคลวิน ในขณะที่นิกเกิลบนอะลูมินา-แมกนีเซียมออกไซด์ สามารถใช้งานได้ประมาณ 20 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$  มีขนาดอนุภาคนิกเกิลที่เล็กและมีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถช่วยยับยั้งการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

งานวิจัยที่นำเสนอข้างต้น ได้กล่าวถึงการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับและการลดปริมาณทาร์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวล โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาร่วมใช้ในระบบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะส่งผลต่อการลดลงของทาร์ และถ้าในระบบมีการดูดซับร่วมด้วย จะส่งผลให้มีผลได้ไฮโดรเจน ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์โดยรวมและประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์เพิ่มขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ มุ่งเน้นที่จะศึกษาแนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพปฏิกิริยารีฟอร์มทาร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและการดูดซับด้วยแคลเซียมออกไซด์โดยใช้โทลูอีนเป็นสารประกอบจำลองของทาร์ ซึ่งจะแสดงค่าความสามารถเชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งและความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับด้วยผลได้ของไฮโดรเจนและองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด



## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

##### 3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ NiO/CaO

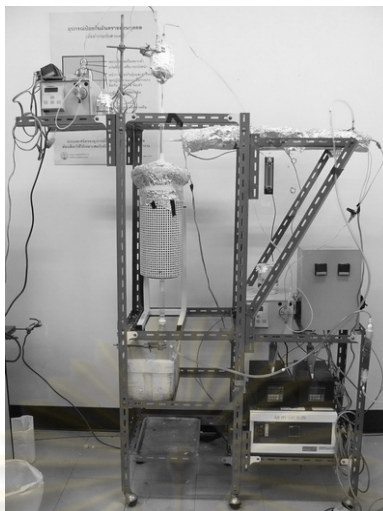
ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation) โดยมีวัสดุอุปกรณ์ ดังนี้

- 1) บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 50 และ 600 มิลลิลิตร
- 2) ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 3) ช้อนตักสาร
- 4) เครื่องกวน
- 5) ไบพัดกวน
- 6) เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
- 7) เตาอบ (oven)
- 8) อุปกรณ์ในการขึ้นรูป
- 9) ครุชีเบล (crucible)

##### 3.1.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในการทดลองประกอบไปด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

- 1) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) ทำจากแก้วควอทซ์ (quartz) ทนความร้อนสูง 56 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 18 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 20 มิลลิเมตร โดยบริเวณกึ่งกลางมีการสอดแก้วเพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

2) อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller) ของแก๊สไนโตรเจน โดยควบคุมอัตราการไหลรวมให้คงที่ที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที

3) HPLC pump ทำหน้าที่ดูดจ่ายน้ำและโทลูอีน โดยควบคุมอัตราการไหลให้คงที่ที่ 0.13 และ 0.03 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ

4) เทอร์โมคัพเฟิล (thermocouple) ชนิด K

5) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) สำหรับผลิตไอน้ำและไอโทลูอีน

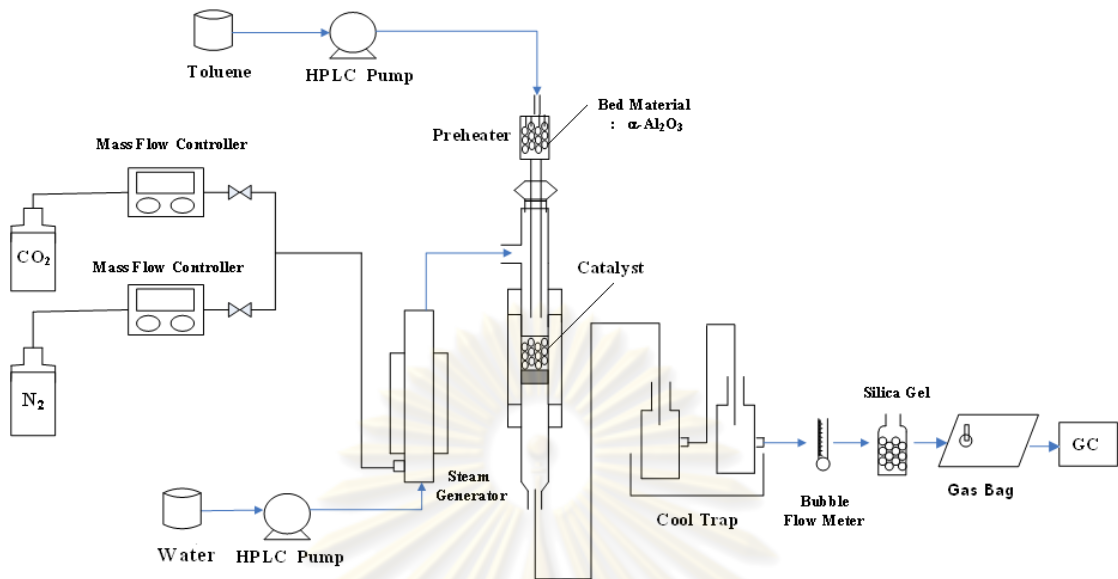
6) เครื่องให้ความร้อน (tube furnace) ในการเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ต้องการ (500 - 900 องศาเซลเซียส)

7) อุปกรณ์ดักจับทำจากแก้ว สูง 30 เซนติเมตร จำนวน 2 ชั้น

8) อุปกรณ์ดูดความชื้น ภายในบรรจุซิลิกาเจล

9) อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (bubble flow) ของแก๊สขาออก

9) ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



รูปที่ 3.2 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

### 3.1.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC- 2014 ดังรูปที่ 3.3 สำหรับใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเตาปฏิกรณ์ โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He)
ชนิดคอลัมน์	Unibeads C packed column
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	60 และ 180 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) จากบริษัท QReC
- 2) นิกเกิลไนเตรท ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) จาก บริษัท QReC
- 3) ซิลิกาเจล จากบริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
- 4) แก๊สไนโตรเจน 99.99% จากบริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 5) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 29 กิโลกรัม จากบริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

### 3.3 การดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาแนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพปฏิกิริยาฟอร์มาทาร์ด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและการดูดซับด้วยแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้โหลอื่นเป็นสารประกอบจำลองของทาร์ ซึ่งมีรายละเอียดในการทดลอง ดังนี้

1. หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของการดูดซับ และผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

Condition	Calcination Temperature (°C)
3% NiO/CaO	500
	950

ขั้นแรกเริ่มจากการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ เมื่อได้อุณหภูมิที่เหมาะสมแล้วก็นำมาใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาในทุกๆการทดลอง ดังนี้

ตารางที่ 3.3 (ก) ภาวะการทดลองที่ใช้ในงานวิจัย กรณีที่มีตัวดูดซับ

Condition	Catalyst	Temperature
Adsorption (กรณีที่มีตัวดูดซับ)	CaO	500 °C
		600 °C
		700 °C
	3% NiO/CaO	500 °C
		600 °C
		700 °C
	5% NiO/CaO	500 °C
		600 °C
		700 °C
	7% NiO/CaO	500 °C
		600 °C
		700 °C

ตารางที่ 3.3 (ข) ภาวะการทดลองที่ใช้ในงานวิจัย กรณีที่ไม่มีตัวดูดซับ

Condition	Catalyst	Temperature
No adsorption (กรณีที่ไม่มีตัวดูดซับ)	CaCO <sub>3</sub>	500 °C
		600 °C
		700 °C
	3% NiO/CaCO <sub>3</sub>	500 °C
		600 °C
		700 °C
	5% NiO/CaCO <sub>3</sub>	500 °C
		600 °C
		700 °C
	7% NiO/CaCO <sub>3</sub>	500 °C
		600 °C
		700 °C

### 3.4 วิธีิการทดลอง

#### 3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ NiO/CaO โดยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

##### 3.4.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO)

นำแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)<sub>2</sub>) เมาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่ม 15 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แคลเซียมไฮดรอกไซด์จะเปลี่ยนเฟสอยู่ในรูปของแคลเซียมออกไซด์ โดยการทดสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD



### 3.4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนแคลเซียมออกไซด์ (NiO/CaO)

1. เตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรท นำมาละลายน้ำให้มีปริมาตร 250 มิลลิลิตร โดยมีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก
2. นำแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมไว้ ผสมน้ำเล็กน้อย ตั้งบนแท่นให้ความร้อน อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วค่อยๆ เติมนิกเกิลไนเตรท พร้อมทั้งกวนจนแห้ง ด้วยอัตราความเร็ว 400 รอบต่อนาที
3. จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 500 และ 950 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราความเร็ว 5 และ 15 องศาเซลเซียส ต่อนาที ตามลำดับ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมข้างต้นไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดขึ้นรูป

### 3.4.2 การเปลี่ยนเฟสตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่มีตัวดูดซับเป็นไม่มีตัวดูดซับ (CaCO<sub>3</sub> และ NiO/CaCO<sub>3</sub>)

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์บนแคลเซียมออกไซด์ (NiO/CaO) ที่ผ่านการขึ้นรูปแล้ว มาเผาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยมีไนโตรเจนเป็นแก๊สพา เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
2. เปลี่ยนแก๊สพาจากไนโตรเจนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นลดอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ให้เท่าอุณหภูมิห้อง โดยป้อนคาร์บอนไดออกไซด์ตลอดเวลา เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนแคลเซียมคาร์บอเนต (NiO/CaCO<sub>3</sub>)

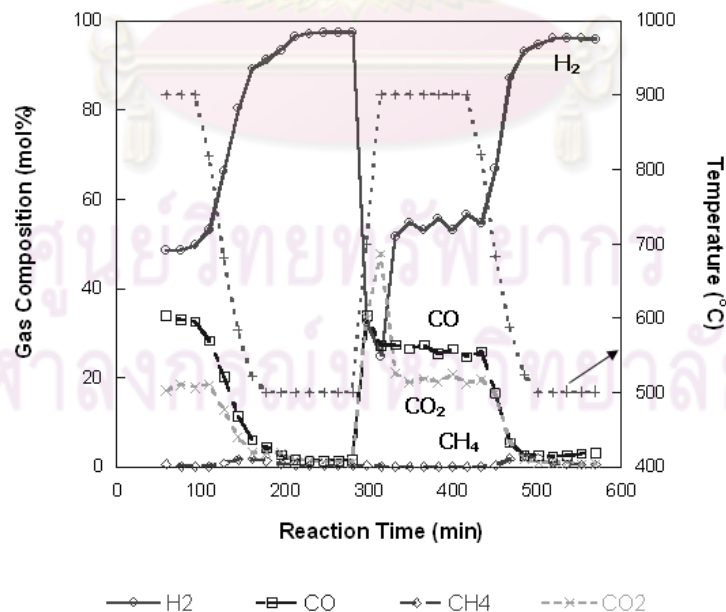
จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) วิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF) และ วิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)

### 3.4.3 กระบวนการทดลองและการเก็บข้อมูล

การศึกษาในครั้งนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 แบบ คือ การทดลองแบบเปลี่ยนอุณหภูมิ และการทดลองแบบอุณหภูมิคงที่ โดยมีขั้นตอนในการทดลองดังนี้

#### 3.4.3.1 การทดลองแบบเปลี่ยนอุณหภูมิ (Temperature Swing Adsorption)

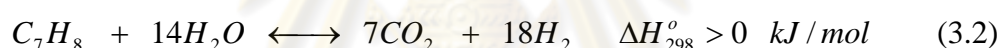
การทดลองแบบเปลี่ยนอุณหภูมิ (Temperature Swing Adsorption) ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวดูดซับเป็นตัวรองรับ (CaO และ NiO/CaO) โดยอุณหภูมิในการทดลองแบ่งออกเป็น 2 อุณหภูมิ คือ อุณหภูมิสำหรับการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (อุณหภูมิสูง) ทำที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นการไล่ความชื้นและแก๊สชนิดต่างๆบนตัวดูดซับ รวมถึงเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในสภาพที่พร้อมทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิลสำหรับการดูดซับ (อุณหภูมิต่ำ) ทำที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยแกน X แทนเวลาในการเกิดปฏิกิริยา หน่วยเป็นนาที แกน Y ทางด้านขวาแทนอุณหภูมิ หน่วยเป็นองศาเซลเซียส แกน Y ทางด้านซ้ายแทนองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ หน่วยเป็นร้อยละ โดยโมล ดังแสดงในรูปที่ 3.4



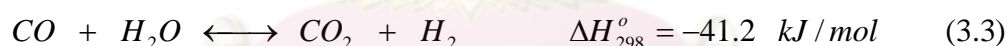
รูปที่ 3.4 การทดลองแบบเปลี่ยนอุณหภูมิระหว่าง 900 - 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ 3% NiO/CaO อุณหภูมิแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส

ในการทดลองเริ่มจากการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จนองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์คงที่ จากนั้นทำการลดอุณหภูมิเป็นผลทำให้แคลเซียมออกไซด์เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการดูดซับดังกล่าวเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ผลที่เกิดขึ้นคือผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น คาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ดังสมการที่ 3.1 - 3.4 โดยในการทดลองจะทำปฏิกิริยาจนกว่าองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์คงที่ จากนั้นทดลองซ้ำอีก 1 รอบ เพื่อเป็นการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในการทดลองเป็นการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีเสถียรภาพในการนำมาใช้ซ้ำและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวดูดซับที่ดี โดยพิจารณาจากในวัฏจักรที่ 1 และ 2 ในรูปที่ 3.4 ซึ่งพบว่าให้ค่าองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ไม่ต่างกัน (Satrio, 2007) โดยผลที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้มาจากการหาค่าเฉลี่ย ณ อุณหภูมิต่ำของทั้ง 2 วัฏจักร

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำ



ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์

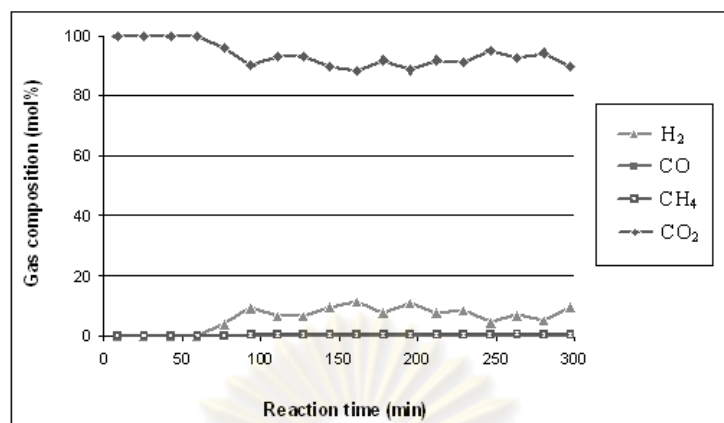


ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่น



### 3.4.3.2 การทดลองแบบอุณหภูมิต่ำ (Constant Temperature)

การทดลองแบบอุณหภูมิต่ำ (Constant Temperature) ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวดูดซับเป็นตัวรองรับ ( $CaCO_3$  และ  $NiO/CaCO_3$ ) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส แกน X แทนเวลาในการเกิดปฏิกิริยา หน่วยเป็นนาที แกน Y แทนองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ หน่วยเป็นร้อยละโดยโมล ในการทดลองจะเก็บข้อมูลจนกว่าองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์คงที่ จากนั้นนำค่าที่ได้มาหาค่าเฉลี่ยเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ผล ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 การทดลองแบบอุณหภูมิคงที่ที่ 600 องศาเซลเซียส  
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ 5% NiO/CaCO<sub>3</sub> อุณหภูมิแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ศึกษาแนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้โทลูอินเป็นสารประกอบจำลองของทาร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยไอน้ำ พร้อมทั้งศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา X-ray diffraction (XRD) วิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF) และวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา Temperature programmed reduction (TPR)

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ดังนี้ ส่วนที่ 1 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NiO/CaO}$  และ  $\text{NiO/CaCO}_3$ ) ส่วนที่ 2 แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา (500 และ 950 องศาเซลเซียส) ส่วนที่ 3 แสดงผลของปริมาณโลหะนิกเกิล (ร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก) และส่วนที่ 4 แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (500 600 และ 700 องศาเซลเซียส)

#### 4.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

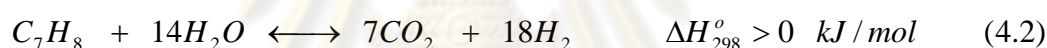
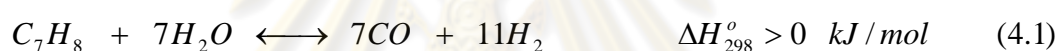
จากการศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการรีดอกซ์โทลูอินด้วยไอน้ำ โดยชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจศึกษา ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) โลหะนิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ ( $\text{NiO/CaO}$ ) และโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{NiO/CaCO}_3$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ได้แก่ โลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส



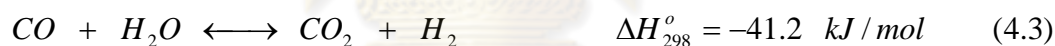
#### 4.1.1 ศึกษาการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีผลได้ของไฮโดรเจนมากกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต ในขณะที่ผลได้ของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าน้อยกว่า แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตนั่นเอง ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการดูดซับดังกล่าวสามารถช่วยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของโทลูอีน (Toluene Conversion) เพิ่มขึ้นได้ เนื่องจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ตามหลักของสมดุลเคมี สามารถทำให้ปฏิกิริยาในสมการที่ 4.2 และ 4.3 ดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรเจนมากขึ้นนั่นเอง สมการที่เกี่ยวข้องแสดงไว้ดังสมการที่ 4.1 ถึง 4.4

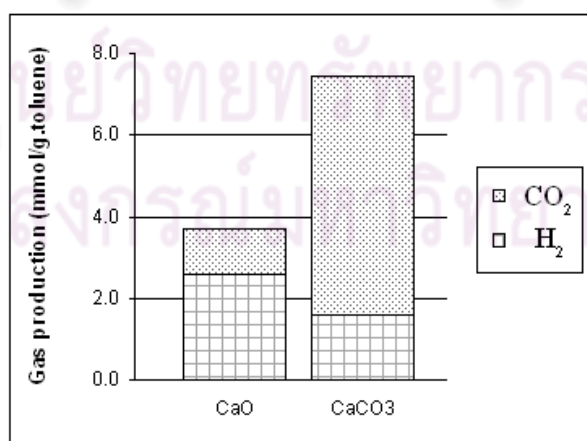
ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงโทลูอีนด้วยไอน้ำ



ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์

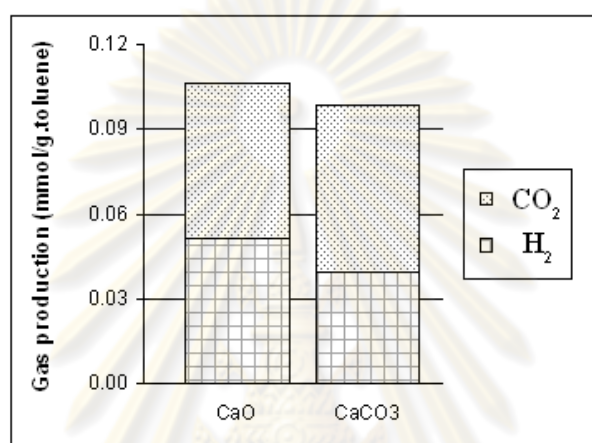


ปฏิกิริยาคาร์บอเนชัน

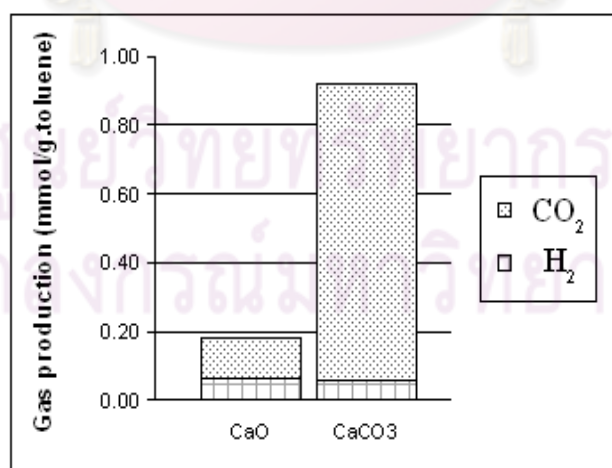


รูปที่ 4.1 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

แต่เมื่อพิจารณาผลของประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าว ผลของการดูดซับเกิดได้ไม่เด่นชัด เนื่องจากมีปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์อยู่น้อย เมื่อเกิดการดูดซับจึงทำให้ไม่เห็นถึงความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดูดซับ (CaO) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการดูดซับ (CaCO<sub>3</sub>)

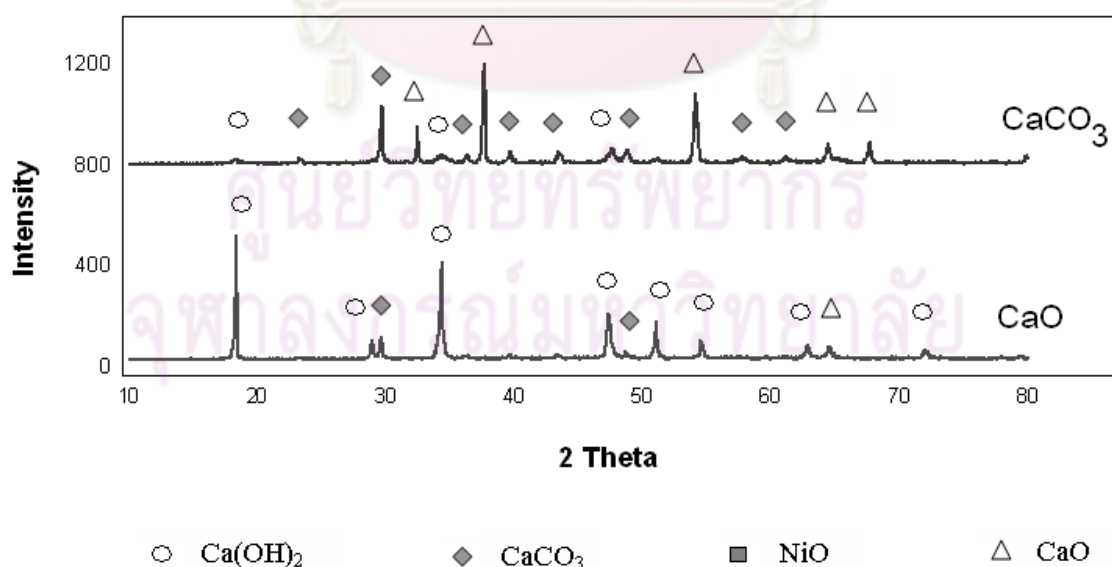
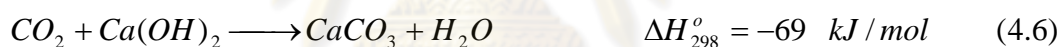


รูปที่ 4.2 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.3 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีองค์ประกอบของผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $18.3^\circ$ ,  $28.9^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.4^\circ$ ,  $52.5^\circ$ ,  $54.5^\circ$ ,  $62.8^\circ$  และ  $72.8^\circ$  ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตมีองค์ประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $36.3^\circ$ ,  $47.4^\circ$  และ  $52.5^\circ$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตมีความเข้มของพีคต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานองค์ประกอบแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) เป็นองค์ประกอบที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี (Lin et al., 2005) โดยปฏิกิริยาเริ่มจากแคลเซียมออกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นองค์ประกอบแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยาดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตและน้ำดังสมการที่ 4.5 และ 4.6 แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.1

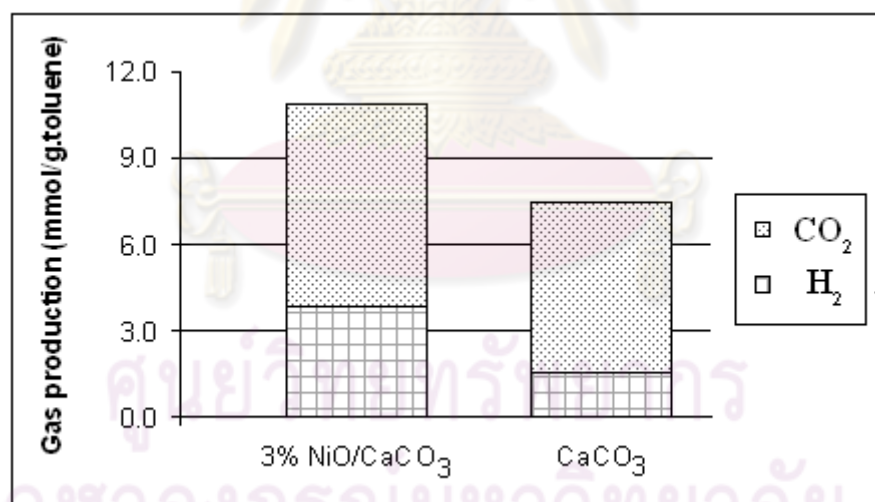


รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต

#### 4.1.2 ศึกษาผลเชิงเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับแคลเซียมคาร์บอเนต

การศึกษาผลเชิงเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ เปรียบเทียบระหว่างกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับแคลเซียมคาร์บอเนต แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่ากรณีที่มีการเติมโลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงขึ้นมากกว่ากรณีที่ไม่มีการเติมโลหะนิกเกิล เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ (สมการที่ 4.7) ได้ดี ส่งผลให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่แตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กลง และเกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ เช่น ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น (Swierczynski et al., 2008)

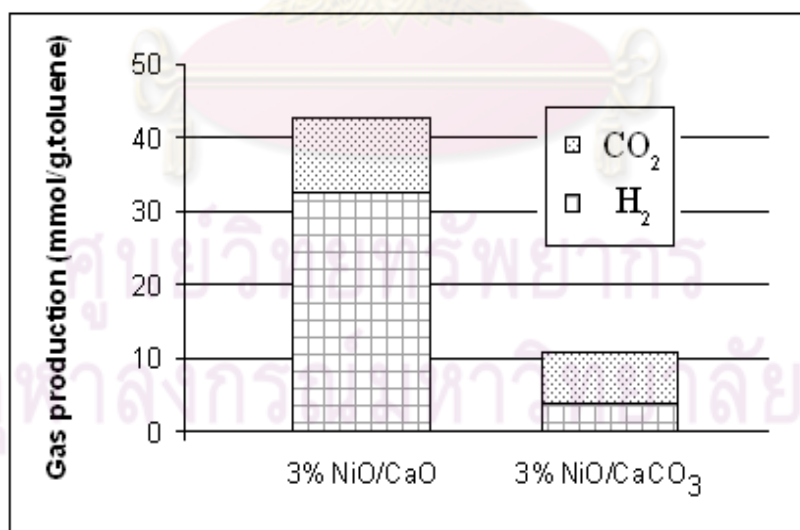
Tar cracking:



รูปที่ 4.5 ผลของโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

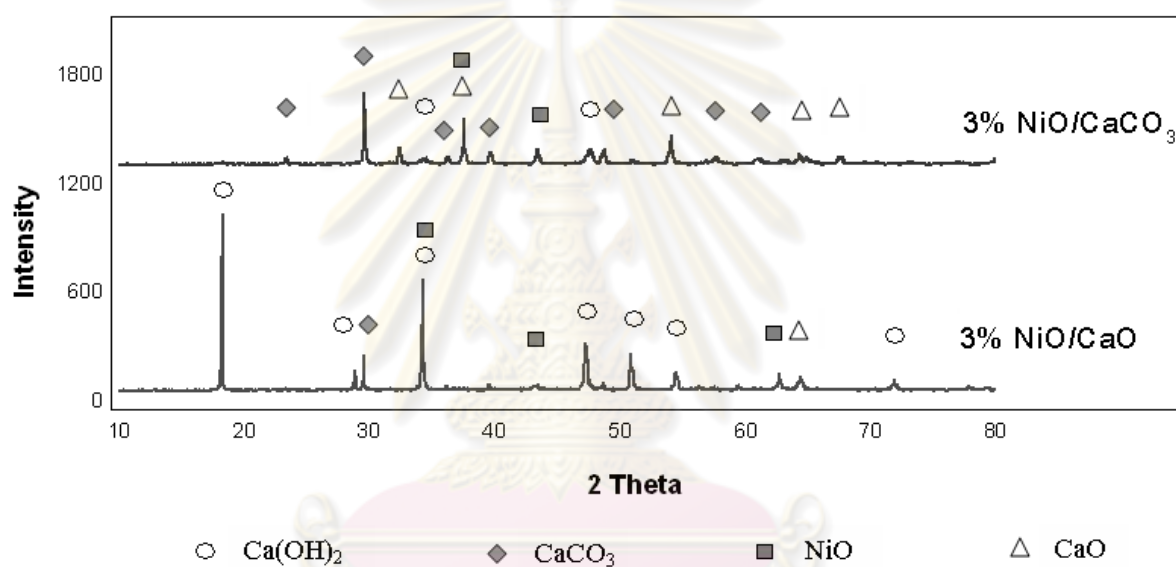
#### 4.1.3 ศึกษาผลเชิงเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลควบคู่กับผลของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

การศึกษาผลเชิงเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลควบคู่กับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ให้ผลได้ของไฮโดรเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต แสดงให้เห็นถึงความสามารถเชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ ที่สามารถเกิดควบคู่กับปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยคาร์บอนไดออกไซด์ดังกล่าวได้มาจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ตามหลักของเลอชาเตอริเย ซึ่งส่งผลให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนมากขึ้น ดังสมการที่ 4.3 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต ปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะไม่เกิดขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าน้อยกว่า จากองค์ความรู้ดังกล่าว งานวิจัยนี้สนใจศึกษาความสามารถเชิงเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ เพื่อเพิ่มปริมาณผลได้ของไฮโดรเจนให้มากขึ้น ทั้งนี้รายละเอียดในการศึกษาตัวแปรอื่น จะอธิบายไว้ในส่วนถัดไป



รูปที่ 4.6 ผลการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์มีองค์ประกอบของผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $18.24^\circ$ ,  $28.8^\circ$ ,  $34.26^\circ$ ,  $47.28^\circ$ ,  $50.94^\circ$ ,  $54.52^\circ$  และ  $71.96^\circ$  ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนตมีองค์ประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $34.26^\circ$  และ  $47.28^\circ$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์มีความเข้มของพีคสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี

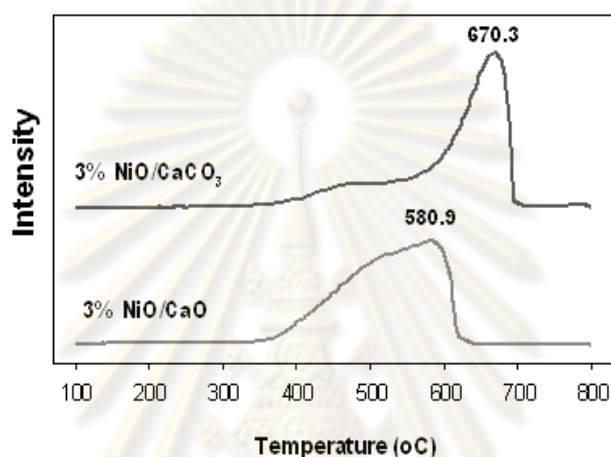


รูปที่ 4.7 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต

การวิเคราะห์หาความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction (TPR) แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่า องค์ประกอบนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ (NiO/CaO) เริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส และรีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 580.9 องศาเซลเซียส ในขณะที่องค์ประกอบนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต (NiO/CaCO<sub>3</sub>) เริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 520 องศาเซลเซียส และรีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 670.3 องศาเซลเซียส แสดงว่าองค์ประกอบของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaCO<sub>3</sub>



นอกจากนี้เมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟซึ่งแสดงถึง ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดักชันแล้วนั้น จะพบว่า กรณีสของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO มีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaCO<sub>3</sub> อย่างเห็นได้ชัด จากผลการทดลองดังกล่าว เป็นการยืนยันได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดอร์มิงโทลูอินด้วยไอน้ำได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต

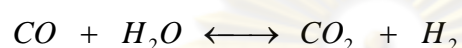
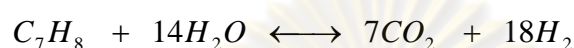


รูปที่ 4.8 รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต

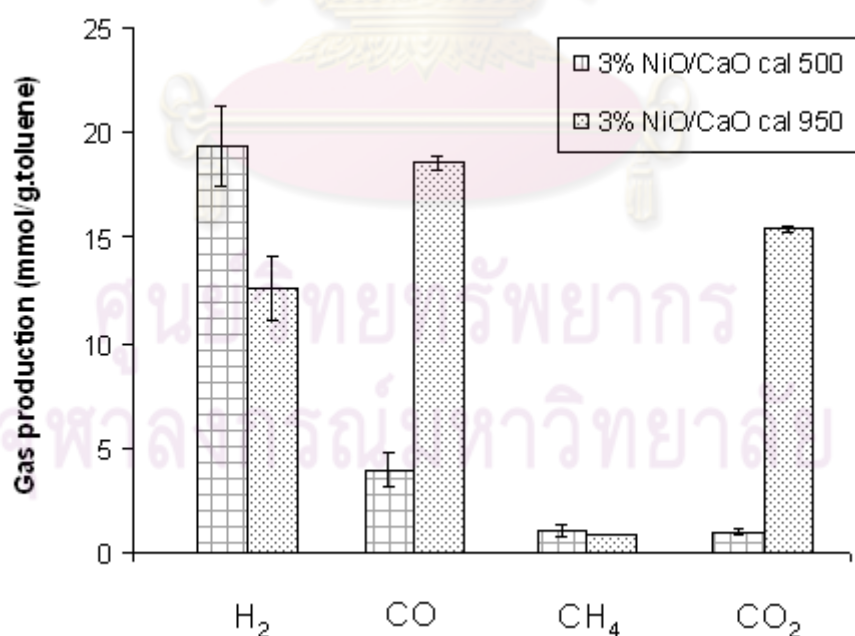
#### 4.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีดอร์มิงโทลูอินด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนแคลเซียมออกไซด์ (3% NiO/CaO) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและอุณหภูมิต่ำที่ 500 และ 950 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูง ในขณะที่ผลได้ของคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อย่างเห็นได้ชัด และเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.9

จะเห็นได้ว่ามีผลได้ของมีเทนเกิดขึ้น เนื่องจากการทำปฏิกิริยาดังกล่าวปฏิกิริยาเกิดได้ไม่สมบูรณ์ เป็นผลทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ แยกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก (Srinakruang, 2005) เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้นตามสมการ

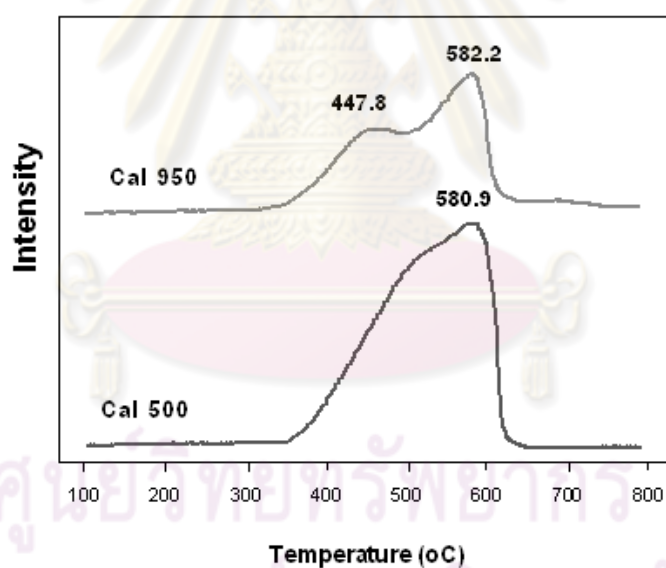


แสดงให้เห็นว่า การแคลไซต์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO มีความสามารถเชิงเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาจากลักษณะทางกายภาพพบว่าการแคลไซต์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวดูดซับและการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลบนตัวดูดซับลดลง โดยยืนยันได้จากผลของการทดสอบด้วยเทคนิค TPR ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซต์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ (เปรียบเทียบอุณหภูมิในการแคลไซต์ที่ 500 เทียบกับ 950 องศาเซลเซียส)

จากการวิเคราะห์หาความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction (TPR) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 950 องศาเซลเซียส เริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน คือ 350 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาว่าเริ่มเกิดได้ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาจากพื้นที่ใต้กราฟ ซึ่งแสดงถึงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดักชัน หรือปริมาณของพื้นที่ที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active sites) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะมีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส รวมถึงการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (degrade) แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO ลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สำหรับใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป



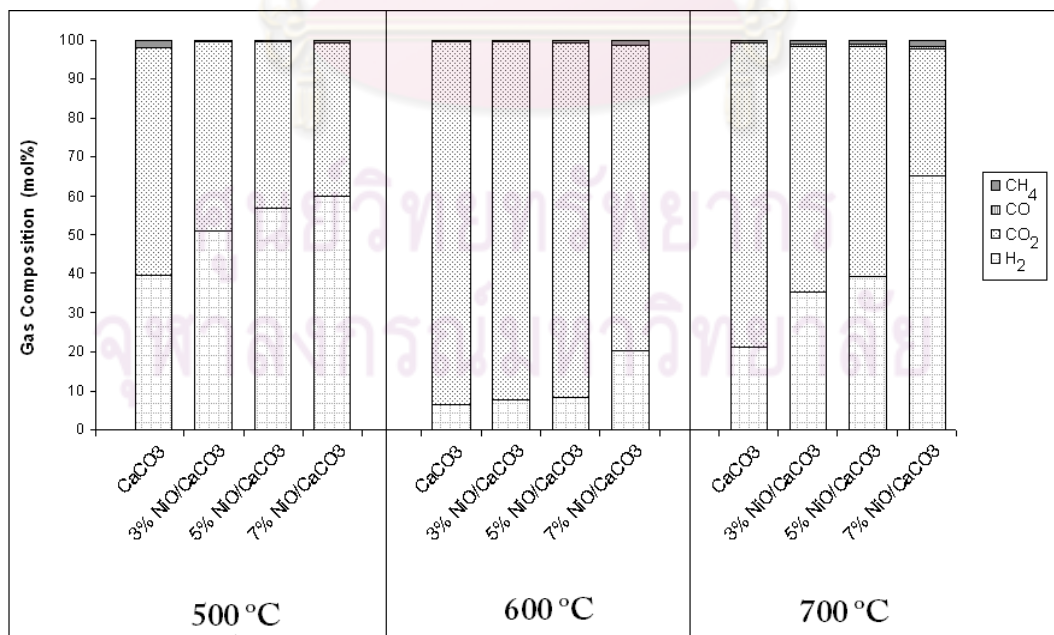
รูปที่ 4.10 รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างกัน

#### 4.3 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมออกไซด์ ภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3

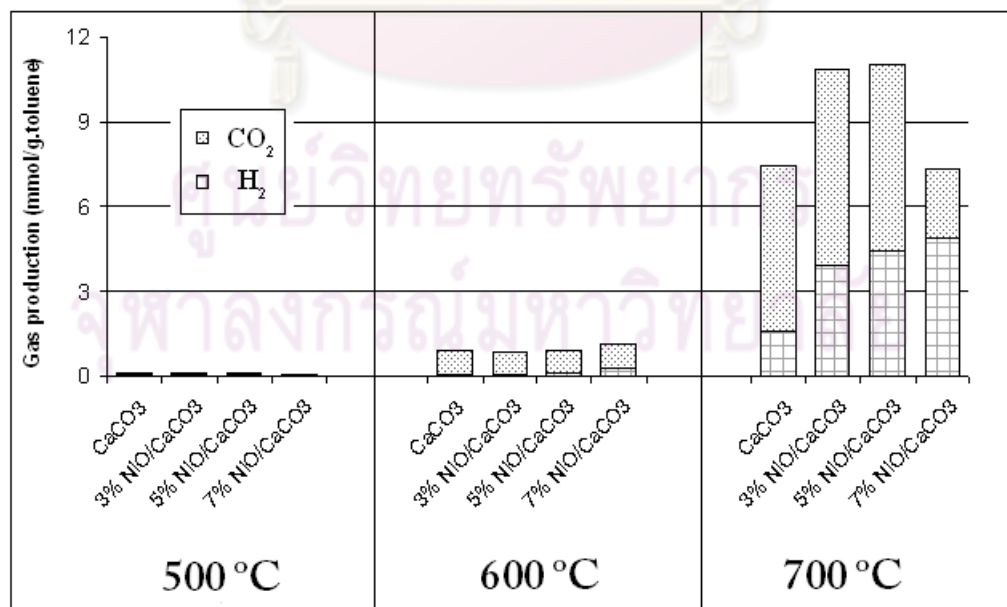
##### 4.3.1 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต

การศึกษาผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยแกน X แทนปริมาณของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต แกน Y แทนองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ มีหน่วยเป็นร้อยละโดยโมล จากการทดลอง พบว่า เมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจาก ร้อยละ 3 เป็น ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มมากขึ้นในทุกๆอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง แสดงว่าการมีปริมาณโลหะนิกเกิลในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น แต่ทั้งนี้เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิในการทดลองที่ 600 องศาเซลเซียส พบว่า มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในปริมาณมากเมื่อเทียบกับองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน โดยผลดังกล่าวจะอธิบายต่อไปในภายหลัง



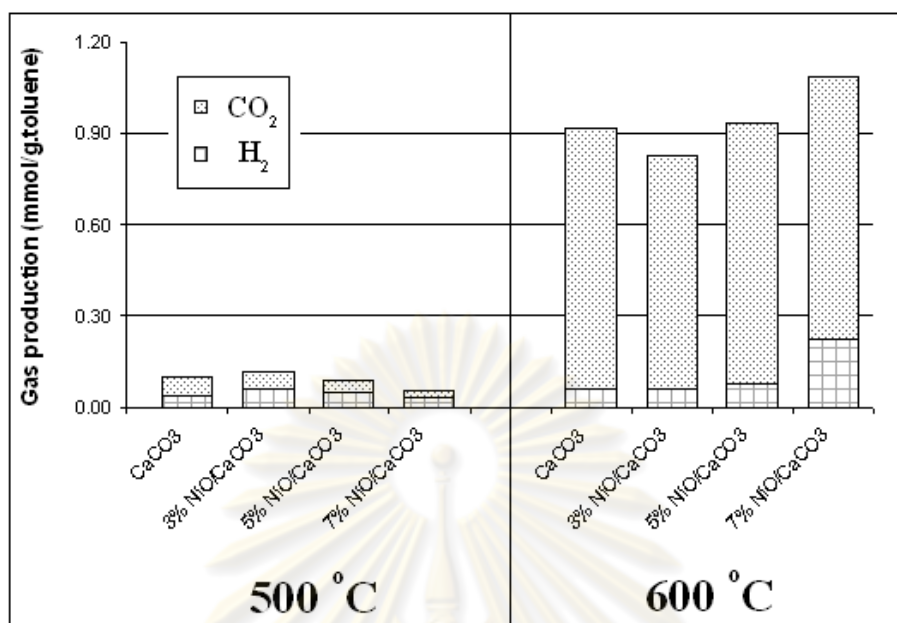
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

พิจารณาผลของปริมาณโลหะนิกเกิลต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 โดยแกน X แทนปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต แกน Y แทนผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ หน่วยเป็นมิลลิโมลต่อกรัมโทลูอีน จากการทดลอง พบว่า เมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 3 เป็น ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น เนื่องจากปริมาณโลหะนิกเกิลที่เพิ่มขึ้น จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์มีในปริมาณน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จึงแยกพิจารณาแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าผลได้ของไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลองทั้ง 2 อุณหภูมิมีค่าไม่ต่างกันและมีอยู่ในปริมาณน้อย แสดงว่าโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี ณ อุณหภูมิดังกล่าว เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์สูง อาจเนื่องมาจากหลายสาเหตุ ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตเปลี่ยนสภาพเป็นแคลเซียมออกไซด์และปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ  $CaCO_3 \longleftrightarrow CaO + CO_2$  และเมื่อพิจารณาจากพลังงานรวมที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพบว่า เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ทำให้มีการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาดังสมการ  $CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$  และสมการ  $C_7H_8 + 14H_2O \longleftrightarrow 7CO_2 + 18H_2$



รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิต่างๆ



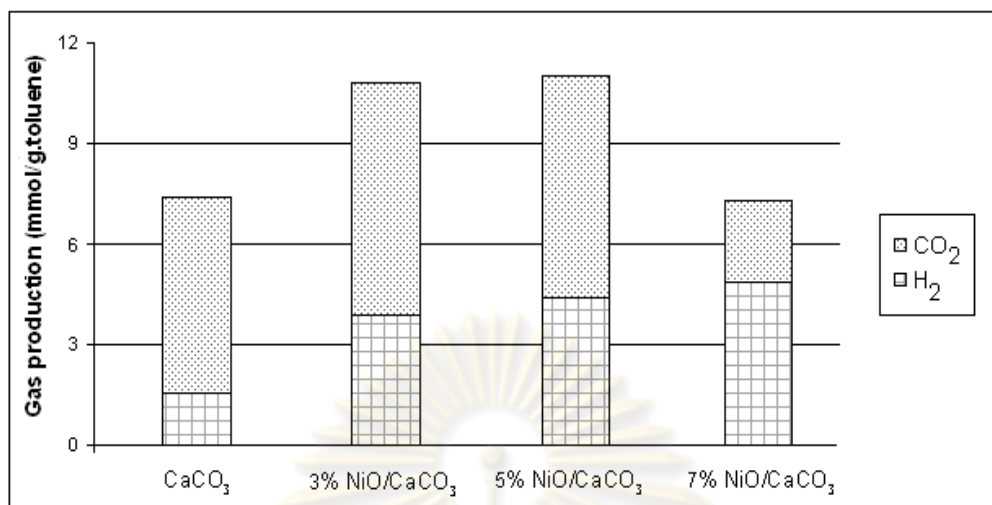


รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส

พิจารณาผลของปริมาณโลหะนิกเกิลต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิในการทดลอง 700 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 3 เป็นร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจะมากขึ้น เนื่องจากการมีโลหะนิกเกิลในปริมาณมาก จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น และมีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (ปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิง) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง โดยสามารถยืนยันได้จากผลของ TPR และ XRD ดังที่จะแสดงต่อไป

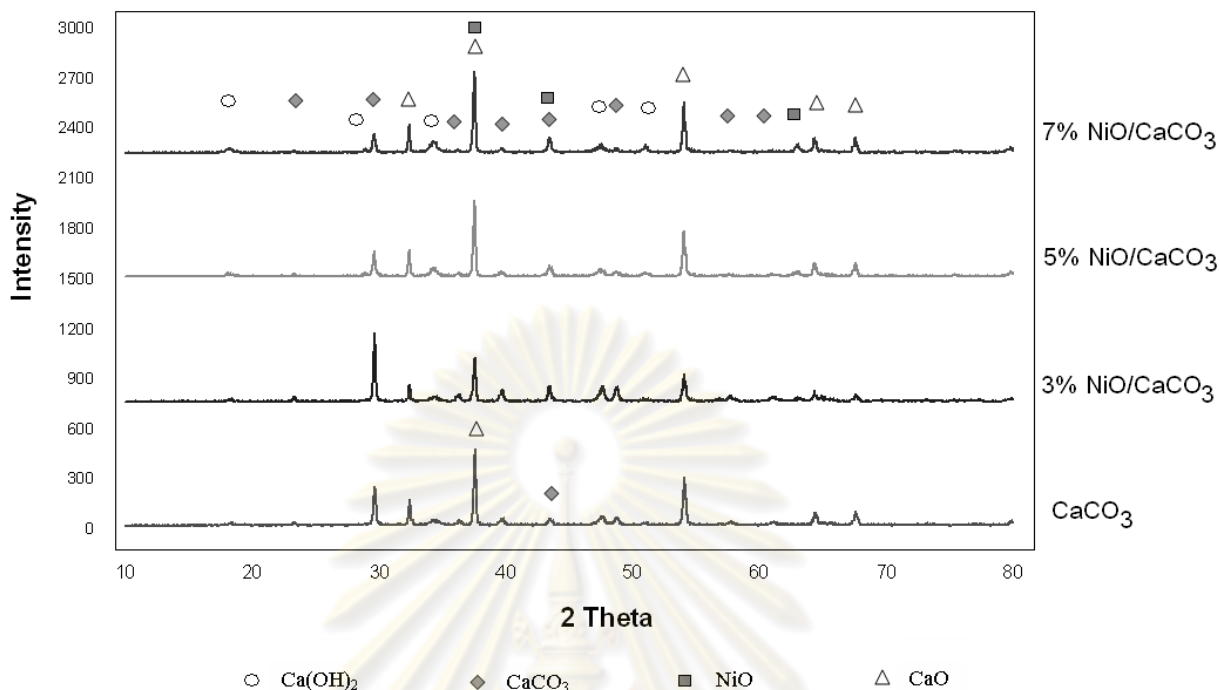
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





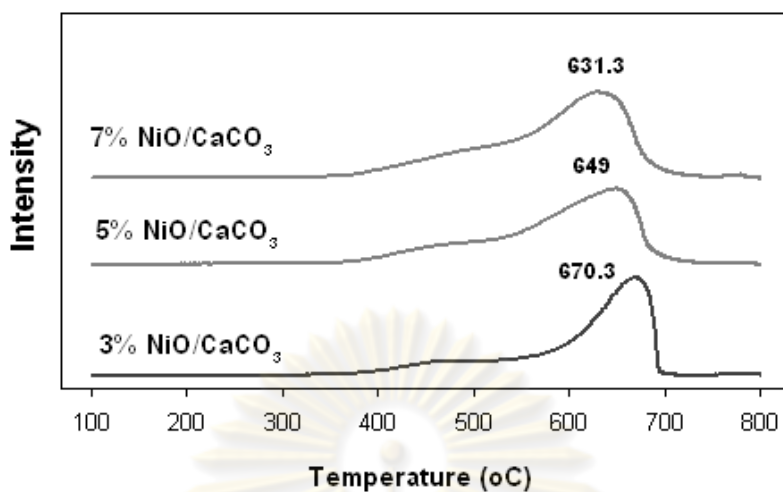
รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.14 พิจารณาที่ปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่ามีผลได้ของคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับที่ปริมาณโลหะนิกเกิลอื่นๆ จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าที่ภาวะดังกล่าวมีองค์ประกอบของแคลเซียมออกไซด์ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $34.7^\circ$ ,  $37.6^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $64.32^\circ$  และ  $67.56^\circ$  โดยมีความเข้มของพีคสูงกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ซึ่งองค์ประกอบดังกล่าวมีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยปฏิกิริยาจะเริ่มจากแคลเซียมออกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะทำการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตและน้ำ ดังสมการที่ 4.5 และ 4.6 เห็นได้ว่าการที่มีโลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้องค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตลดต่ำลง พิจารณาได้จากที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $29.6^\circ$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง อาจเนื่องมาจากโลหะนิกเกิลไปบดบังพื้นที่ผิวขององค์ประกอบดังกล่าว



รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต

จากการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction (TPR) ดังแสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าองค์ประกอบนิกเกิล (NiO) บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต (NiO/CaCO<sub>3</sub>) ที่ร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก เริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 520 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาว่าเริ่มเกิดได้ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน และจะเห็นว่าเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้น พีคการรีดักชันจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง โดยรีดิวซ์สูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 670.3, 649 และ 631.3 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการรีดิวซ์ (reducibility) ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดได้ดีที่ปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า

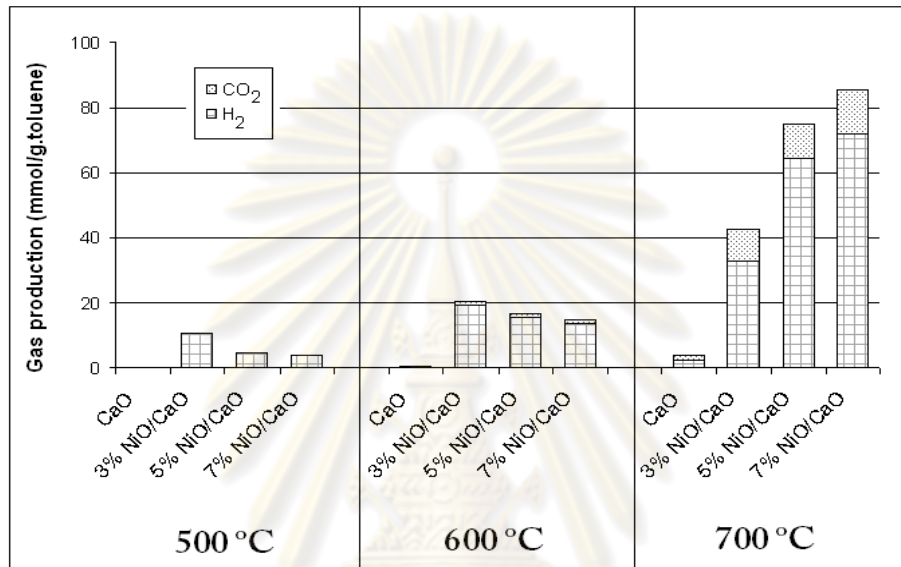


รูปที่ 4.16 รูปแบบ TPR ของปริมาณโลหะนิกเกิลที่ร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต

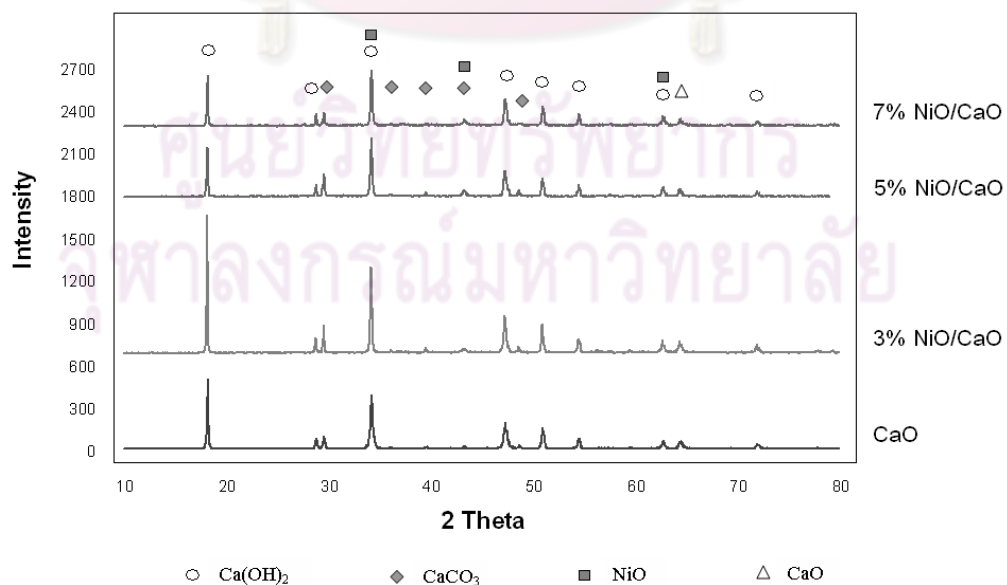
#### 4.3.2 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

พิจารณาผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ซึ่งภาวะดังกล่าวเป็นการทำงานร่วมกันระหว่างผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล และผลของตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.17 โดยแกน X แทนปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ แกน Y แทนผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ หน่วยเป็นมิลลิโมลต่อกรัมโทลูอิน จากการพิจารณาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้น ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจะลดลง เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นอาจไปบดบังพื้นที่ผิวของตัวดูดซับทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานร่วมกันระหว่างตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลลดลง โดยเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าผลได้ของไฮโดรเจนมีปริมาณมากกว่าผลได้ของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีความสามารถในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง โดยยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.18 เห็นได้ว่าเมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $18.24^\circ$ ,  $34.26^\circ$  และ  $47.28^\circ$  พบว่าเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้น ความเข้มขององค์ประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์มีค่าลดลง ซึ่งองค์ประกอบดังกล่าวมีความไวในการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ

คาร์บอนไดออกไซด์ แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ให้ผลตรงกันข้าม คือ เมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้น ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากที่ภาวะดังกล่าว อุณหภูมิส่งผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าผลของการดูดซับ และเมื่อพิจารณาจากพลังงานรวมของระบบ พบว่าเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน ซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง โดยส่งผลต่อการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไปเป็นผลได้ของไฮโดรเจนมากขึ้น

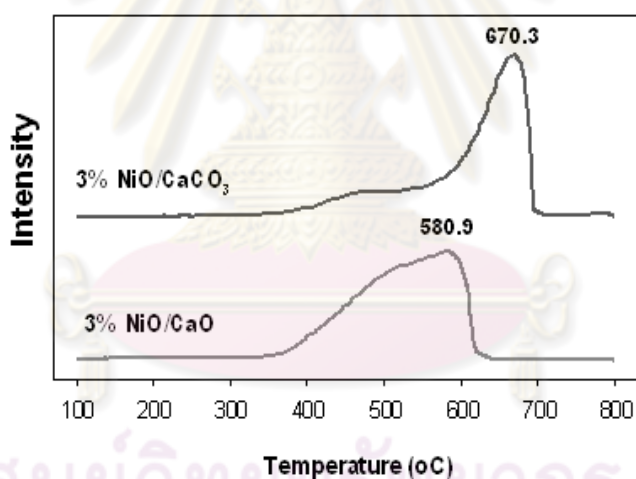


รูปที่ 4.17 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

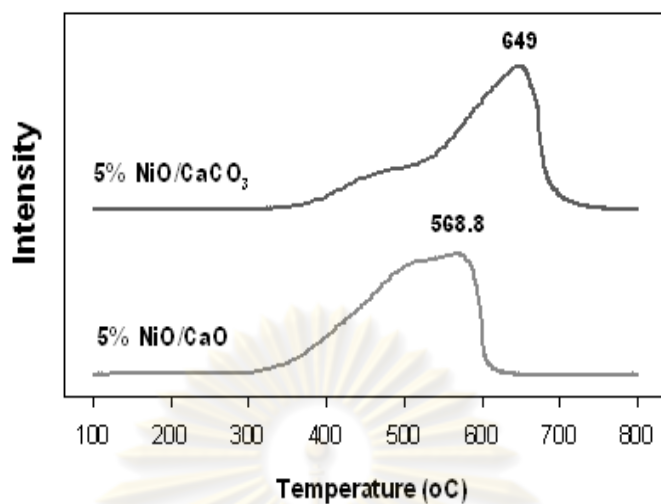


รูปที่ 4.18 รูปแบบ XRD ของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

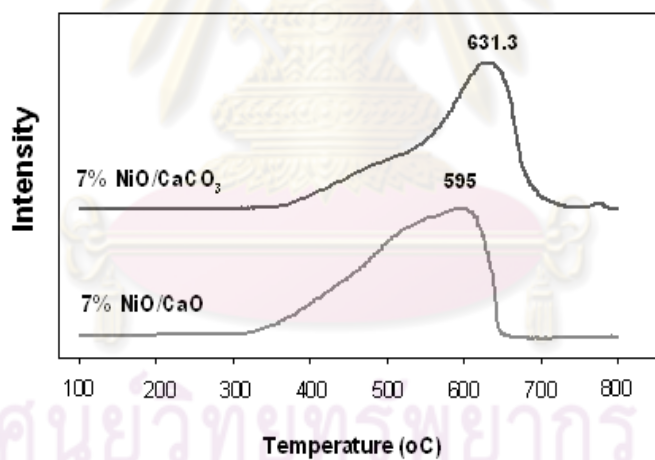
จากการวิเคราะห์หาความสามารถในการรีดักชันของโลหะ निकเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction (TPR) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकเกิดบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ (NiO/CaO) ให้พีคการรีดักชันขององค์ประกอบ निकเกิด (NiO) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकเกิดบนตัวรองรับแคลเซียมคาร์บอเนต (NiO/CaCO<sub>3</sub>) ในทุกๆปริมาณของโลหะ निकเกิด โดยองค์ประกอบ निकเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (NiO/CaO) ที่ปริมาณโลหะ निकเกิด 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการรีดิวซ์อยู่ที่ประมาณ 580.9, 568.8 และ 595 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकเกิดบนแคลเซียมคาร์บอเนต (NiO/CaCO<sub>3</sub>) ที่ปริมาณโลหะ निकเกิด 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการรีดิวซ์อยู่ที่ประมาณ 670.3, 649 และ 631.3 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ถึง 4.21 นั้นหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO มีความสามารถในการรีดิวซ์ (reducibility) และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaCO<sub>3</sub>



รูปที่ 4.19 รูปแบบ TPR ของโลหะ निक ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 4.20 รูปแบบ TPR ของโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนตัวตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 4.21 รูปแบบ TPR ของโลหะนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต

จากการพิจารณาผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน ในหน่วยมิลลิโมลต่อกรัมโทลูอีน ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าในทุกๆช่วงอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ให้ผลได้ของไฮโดรเจนที่สูงกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต ทั้งในกรณีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล และในการวิเคราะห์หาปริมาณ



โลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray fluorescence (XRF) พบว่าปริมาณโลหะนิกเกิลที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง XRF มีค่ามากกว่าปริมาณโลหะนิกเกิลที่ได้จากการคำนวณ อาจเนื่องมาจากความไม่แน่นอนของเครื่องมือ และความผิดพลาดในการคำนวณน้ำหนักโมเลกุล

ตารางที่ 4.1 ผลได้ของไฮโดรเจน ในหน่วยมิลลิโมลต่อกรัมโทลูอีน

Operating phase	H <sub>2</sub> Yield (mmol/g.toluene)					
	500 °C		600 °C		700 °C	
	CaO (adsorption)	CaCO <sub>3</sub> (no adsorption)	CaO (adsorption)	CaCO <sub>3</sub> (no adsorption)	CaO (adsorption)	CaCO <sub>3</sub> (no adsorption)
CaO	0.05	0.04	0.07	0.06	2.59	1.59
3% NiO/support	10.87	0.06	19.34	0.06	32.55	3.87
5% NiO/support	4.48	0.05	15.55	0.08	64.32	4.40
7% NiO/support	3.71	0.03	13.62	0.23	71.89	4.90

ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

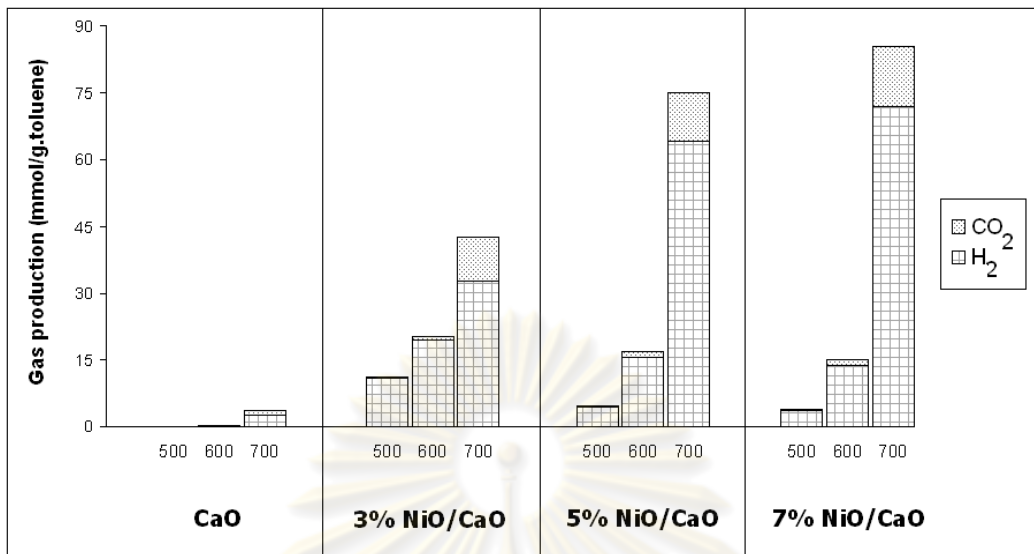
ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณโลหะนิกเกิล (Nickel metal)		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย
3% NiO/CaO	3.968	3.935	3.952
5% NiO/CaO	5.974	6.061	6.018
7% NiO/CaO	7.792	7.666	7.729
3% NiO/CaCO <sub>3</sub>			4.280
5% NiO/CaCO <sub>3</sub>			5.907
7% NiO/CaCO <sub>3</sub>			8.374

#### 4.4 ผลของอุณหภูมิในการทดลอง

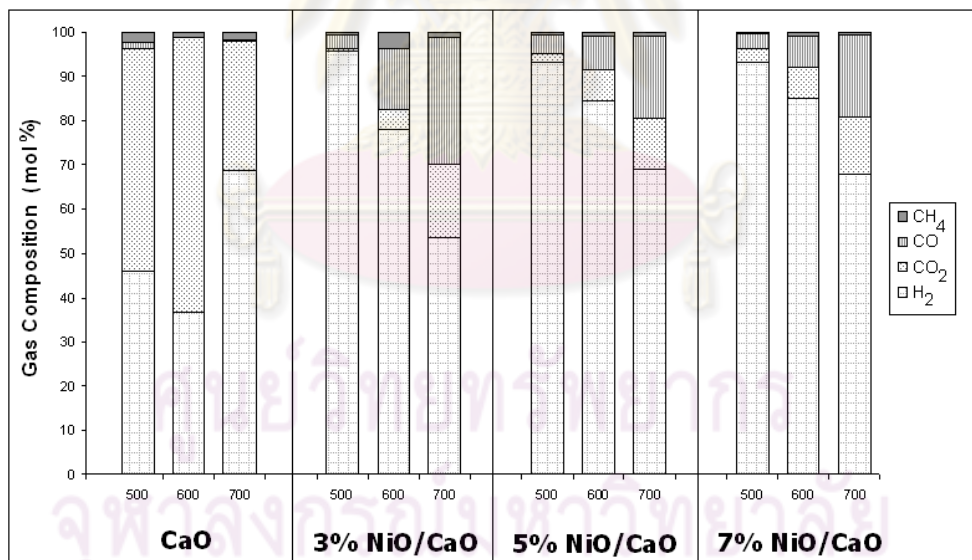
การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ คือ ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล และศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3

รูปที่ 4.22 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล (CaO และ NiO/CaO) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลได้ของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น (Nicholas and Andrew, 2008) ทั้งในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงสามารถเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้ดี แต่เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่ากรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น องค์ประกอบโดยรวมของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ใช้ในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่กรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น องค์ประกอบโดยรวมของแก๊สไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากที่ภาวะดังกล่าวเป็นการทำงานคู่กันระหว่างผลของการดูดซับและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาจากสมการการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ  $C_7H_8 + 14H_2O \longleftrightarrow 7CO_2 + 18H_2$  พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อเกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ จะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของโทลูอีน (Toluene Conversion) เพิ่มขึ้น เป็นผลทำให้องค์ประกอบของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

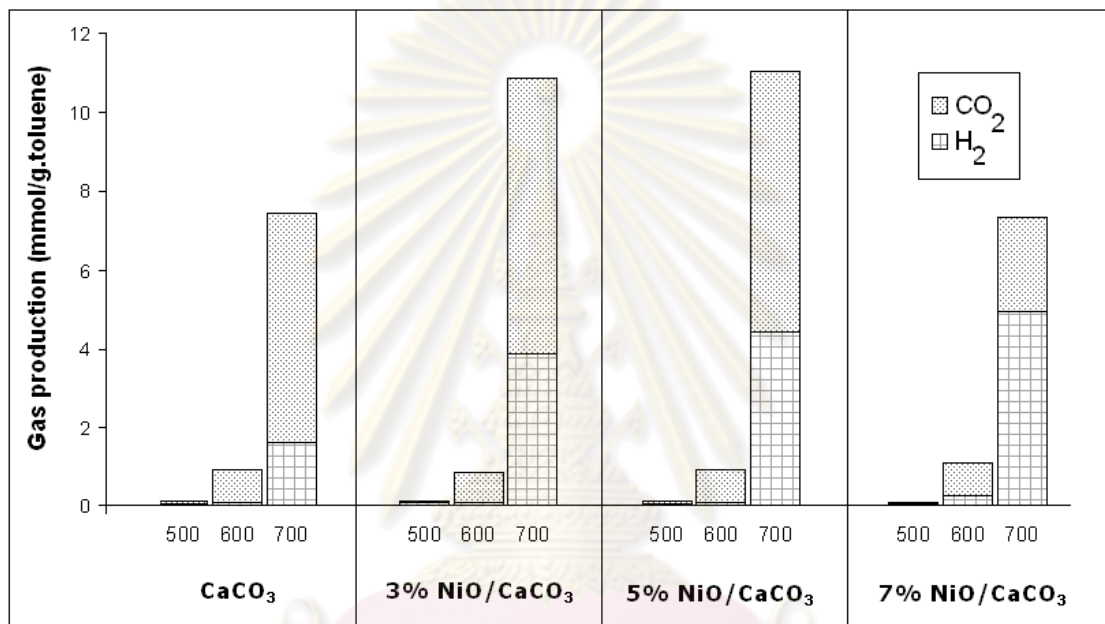


รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล



รูปที่ 4.23 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล

และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล ( $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{NiO/CaCO}_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.24 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ผลได้ของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น ทั้งในกรณีที่มีและไม่มีการเติมโลหะนิกเกิล ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียม ออกไซด์แต่ผลได้ของไฮโดรเจนมีปริมาณน้อยกว่า



รูปที่ 4.24 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะนิกเกิล

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาแนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิ่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล และการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้โทลูอีนเป็นสารประกอบจำลองของ ทาร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

##### 5.1.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วน คือ

5.1.1.1 ผลของการดูดซับ : ทำการเปรียบเทียบผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าแคลเซียม คาร์บอเนต ซึ่งการดูดซับส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของโทลูอีน (Toluene Conversion) เพิ่มขึ้น เป็นผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรเจนมากขึ้นด้วย

5.1.1.2 ผลเชิงเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิล : ทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่ง ปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนตพบว่า กรณีที่มีการเติมโลหะนิกเกิล ให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงขึ้นมากกว่ากรณีที่ไม่มีการเติมโลหะ นิกเกิล เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ เกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ เช่น ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ได้มากขึ้น

5.1.1.3 ผลเชิงเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลควบคู่กับผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์: ทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ (NiO/CaO) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมคาร์บอเนต (NiO/CaCO<sub>3</sub>) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO ให้ผลได้ของไฮโดรเจนมาก และผลได้ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaCO<sub>3</sub> ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสามารถเชิงเร่งปฏิกิริยาในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดควบคู่กับปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO

#### 5.1.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง 500 และ 950 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิสูงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง และจากการวิเคราะห์ TPR โดยพิจารณาจากพื้นที่ใต้กราฟ หรือปริมาณของพื้นที่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active sites) พบว่าการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะมีพื้นที่ใต้กราฟต่ำ เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลลดลง

#### 5.1.3 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ลักษณะ ดังนี้

##### 5.1.3.1 ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนต

ผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจาก ร้อยละ 3 เป็น ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีความสามารถในการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ จากการพิจารณาที่อุณหภูมิ 500 และ



600 องศาเซลเซียส พบว่าผลได้ของไฮโดรเจนมีปริมาณน้อย แสดงว่าที่อุณหภูมิดังกล่าว เกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี เมื่อเทียบกับการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

#### 5.1.3.2 ผลของปริมาณโลหะ निकเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบออกไซด์

ผลของปริมาณโลหะ निकเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบออกไซด์ต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ พิจารณาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อปริมาณโลหะ निकเกิดเพิ่มขึ้น ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นอาจไปบดบังพื้นที่ผิวของตัวดูดซับทำให้ประสิทธิภาพในการทำงานร่วมกันระหว่างตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิดลดลง แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ให้ผลตรงกันข้าม คือ เมื่อปริมาณโลหะ निकเกิดเพิ่มขึ้น ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากที่ภาวะดังกล่าว อุณหภูมิส่งผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าผลของการดูดซับ

#### 5.1.4 ผลของอุณหภูมิในการทดลอง

ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบออกไซด์ ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะ निकเกิด ( $\text{CaO}$  และ  $\text{NiO/CaO}$ ) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลได้ของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น ทั้งในกรณีที่มีและไม่มีโลหะ निकเกิด เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง สามารถเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้ดี แต่เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่ากรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}$  เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น องค์ประกอบโดยรวมของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่กรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiO/CaO}$  พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น องค์ประกอบโดยรวมของแก๊สไฮโดรเจนลดลง เนื่องมาจากที่ภาวะดังกล่าวเป็นการทำงานคู่กันระหว่างผลของการดูดซับและผลของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่อุณหภูมิต่ำ จะเกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้คาร์บอนเกิดการเปลี่ยนของโทลูอินเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบคาร์บอนเนต ในกรณีที่มีและไม่มีโลหะ निकเกิด ( $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{NiO/CaCO}_3$ ) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลได้ของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบออกไซด์แต่ผลได้ของไฮโดรเจนมีปริมาณน้อยกว่า

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา เช่น อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนไนโตรเจน (S/C) และชนิดของฟรีเคอร์เซอร์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น
2. ศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวดูดซับให้มีความคงทนและมีประสิทธิภาพดีขึ้นในการเกิดปฏิกิริยา เช่น นำอะลูมินามาเป็นส่วนประกอบบนตัวรองรับเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับและความคงทน
3. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่างๆ เช่น ฟลูอิด์เบด ฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียน เป็นต้น



ศูนย์วิทยพัทยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

- ฉัตรชัย ธนศรีสุข. การกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญา  
มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.
- ธราธร มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 5249.
- นวดล เหล่าศิริพจน์. คอลัมน์รู้ทันพลังงาน: การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน. หนังสือพิมพ์โพสต์ทูเดย์  
(3 ธ.ค.2550): B6
- วงกต วงศ์อภัย. ชีวมวล: อีกทางเลือกหนึ่งของพลังงานไทย. มติชนสุดสัปดาห์ (7 พ.ค. 2547):31
- วสิน กาญจนภุ. การทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์จากแก๊สสังเคราะห์โดยวอเตอร์แก๊สชิฟต์และตัวดูดซับทาง  
เคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์  
มหาวิทยาลัย, 2545.
- วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่ง เคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพมหานคร: สมาคมส่งเสริม  
เทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547
- สุภชิตา เกริกไกววัล. แก๊สสังเคราะห์จากแก๊สพีเคชั่นด้วยไอน้ำของทะเลลายปาล์มน้ำมัน. วิทยานิพนธ์  
ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- อนันต์ เศรษฐสุพฤทธิ์. การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/  
อะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาษาอังกฤษ

- Bond, G.C. Heterogeneous Catalysis : Principles and Applications. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- Christina, S.M. and Angeliki, A.L. Development of new CaO based sorbent materials for CO<sub>2</sub> removal at high temperature. Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008): 119-127.
- Ding, Y. And Alpay, E. Adsorption-enhanced steam-methane reforming. Chemical Engineering Science 55 (2000): 3929-3940.
- Hanaokaa, T.; Yoshidaa, T.; Fujimotoa, S.; Kameib, K.; Haradab, M.; Suzukic, Y.; Hatanoc, H.; Yokoyamaa, S.; and Minowaa, T. Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO<sub>2</sub> sorbent. Biomass and Bioenergy 28 (2005): 63–68.
- Justinus, A.S.; Brent, H.S. and Thomas, D.W. A combined Catalyst and Sorbent for Enhancing Hydrogen Production from Coal or Biomass. Energy&Fuels 21 (2007): 322-326.
- Johnsen, K.; Ryub, H.J.; Graceb, J.R.; and Limb, C.J. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite asCO<sub>2</sub>-acceptor. Chemical Engineering Science 61 (2006): 1195 – 1202.
- Li, C. and Suzuki, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews 3 (2009): 594-604.
- Li, Z.S. and Cai, N.S. Modeling of Multiple Cycles for Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Sorbent Regeneration in Fixed Bed Reactor. Energy & Fuels 21 (2007): 2909-2918.
- Lin, S.; Harada, M.; Suzuki, Y. and Hatano, H. CO<sub>2</sub> separation during hydrocarbon gasification. Energy 30 (2005): 2186-2193.
- Mahishi, M.R. and Goswami, D.Y. An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO<sub>2</sub> sorbent. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007): 2803-2808.

- Nicholas, H.F. and Andraw, T.H. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. Chemical Engineering Science 63 (2008): 287-316.
- Rajiv, Y. and Robert, G.R. Step-Response Kinetics of Methanation over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992): 502-508.
- Satrio, J.A.; Shanks, B.H. and Wheelock, T.D. Application of Combined Catalyst/Sorbent on Hydrogen Generation from Biomass Gasification. Department of Chemical Engineering & Center for Sustainable Environmental Technologies. Iowa State University, Ames, IA 50011.
- Satterfield, Charles N. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York: McGraw-Hill, 1980.
- Sergio, B.; Patricia, G.; Alcalde, J.G.A. and Bilbao, R. Toluene steam reforming using coprecipitation Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt. Chemical Engineering Journal 137 (2008): 587-597.
- Srinakruang, J.; Sato, K.; Vitidsant, T, and Fujimoto, K. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam. Catalysis Communications 6 (2005): 437-440.
- Swierczynski, D.; Courson, C. and Kiennemann, A. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification. Chemical Engineering and Processing 47 (2008): 508-513.
- Tang, S.; Lin, J. and Tan, K.L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO<sub>2</sub>. Catalysis Letters 51 (1998): 169-175.

เว็บไซต์

โทลูอีน. [Online]. Available from: <http://www.chemtrack.org>. 2009. January 14.

โทลูอีน. [Online]. Available from:

[http://www.navy.mi.th/science/Information/Paper/InfoPaper\\_Toluen.html](http://www.navy.mi.th/science/Information/Paper/InfoPaper_Toluen.html). 2009.

January 14.

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน [Online]. Available from:

<http://www.answers.com/topic/aromatic-hydrocarbon>. 2008. October 9.

ตัวเร่งปฏิกิริยา. [Online]. Available from:

[http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec\\_m.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_m.html). 2008. October 9.

วัฏจักรคาร์บอนไดออกไซด์. [Online]. Available from:

[http://www.fas.org/irp/imint/docs/rst/Sect16/carbon\\_cycle\\_diagram.jpg](http://www.fas.org/irp/imint/docs/rst/Sect16/carbon_cycle_diagram.jpg).

2007. October 18.

กระบวนการดูดซับ. [Online]. Available from:

<http://www.eg.mahidol.ac.th/dept/egche/PDF/che2/ChE307-1%20Adsorption.pdf>

2008. May 8.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### วิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC - 2014 ในการวิเคราะห์ Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (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. เครื่องบันทึก (Recorder)

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

#### 1. แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจาย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

## 2. คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสารด้วยเทคนิคทาง GC เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วน ๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์มาก

## 3. ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

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

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

### ดีเทคเตอร์แบบ TCD

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

ร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็น  
โครมาโทแกรม



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณ

#### 1. หาอัตราการป้อนไอน้ำ

ในการทดลอง เราใช้อัตราส่วนระหว่างไอน้ำ ต่อ คาร์บอน เท่ากับ 3 : 1

เมื่อคิดเป็นอัตราส่วนของไอน้ำ ต่อ โทลูอีน ( $C_7H_8$ ) เท่ากับ  $3 : \frac{1}{7}$

โดย อัตราการไหลของโทลูอีนถูกตั้งไว้คงที่ เท่ากับ 0.03 ml/min

$$\text{M.W. ของไอน้ำ} = 3 * 18 = 54$$

$$\text{M.W. ของโทลูอีน} = \frac{1}{7} * 92 = 13.14$$

$$\frac{\text{M.W.}_{\text{steam}}}{\text{M.W.}_{\text{toluene}}} = \frac{\text{Flow}_{\text{steam}}}{\text{Flow}_{\text{toluene}}}$$

$$\frac{54}{13.14} = \frac{x}{0.03}$$

$$x = 0.123 \text{ ml/min}$$

เพราะฉะนั้น อัตราการไหลของไอน้ำอย่างน้อยเท่ากับ 0.123 ml/min #

#### 2. การเตรียมสารละลายนิกเกิลจากนิกเกิลไนเตรท

ตัวอย่าง : เตรียมสารละลายนิกเกิลความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์

มวลโมลกุลของนิกเกิลไนเตรท ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) คือ 290.81 กรัม

มวลโมลกุลของโลหะนิกเกิล คือ 58.97 กรัม

ดังนั้น ถ้าต้องการโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ต้องชั่งนิกเกิลไนเตรทหนัก

โลหะนิกเกิล 58.97 กรัม ได้มาจากนิกเกิลไนเตรท 290.81 กรัม

โลหะนิกเกิล 3 กรัม ได้มาจากนิกเกิลไนเตรท  $\frac{290.81 * 3}{58.97} = 14.79$  กรัม

เพราะฉะนั้น ต้องชั่งนิกเกิลไนเตรทหนัก 14.79 กรัม จากนั้นนำมาละลายน้ำ แล้วเทลงบนตัวรองรับหนัก 100 กรัม #

หมายเหตุ การเตรียมสารในทุกๆการทดลอง จะเตรียมบนตัวรองรับหนัก 50 กรัม

### 3. การคำนวณ

ขั้นตอนที่ 1 นำแก๊สมาตรฐาน (Standard Gas) ที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน มาฉีดวิเคราะห์ในเครื่อง GC จากนั้นนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาคำนวณ

STD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	%
H2	150.3	147.8	149.1	1
CO	7608.2	7558	7583.1	1
CH4	7177.9	7150.7	7164.3	1
CO2	9874.5	9802.9	9838.7	1

ขั้นตอนที่ 2 นำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา มาฉีดวิเคราะห์ในเครื่อง GC จากนั้นนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้ มาเทียบกับแก๊สมาตรฐานที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน (ในที่นี้ขอยกตัวอย่างการคำนวณเฉพาะแก๊สไฮโดรเจน)



Sample Gas	area
H2	5274.45
CO	81899.25
CH4	3205.4
CO2	67802.7

ขั้นตอนที่ 3 คำนวณหาร้อยละองค์ประกอบโดยรวม

$$\begin{aligned} \text{แก๊สมาตรฐานไฮโดรเจนมีพื้นที่ใต้กราฟ } 149.1 \text{ คิดเป็น } & 1 \text{ \%} \\ \text{แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนมีพื้นที่ใต้กราฟ } 5274.45 \text{ คิดเป็น } & \frac{5274.45 * 1}{149.1} \\ & = 35.37 \text{ \%} \end{aligned}$$

ขั้นตอนที่ 4 คำนวณหาความเข้มข้นแก๊สในหน่วย mmol/min

คำนวณหาความเข้มข้นของแก๊สตามสูตร  $PV = nRT$

$$\begin{aligned} n &= \frac{PV}{RT} \\ &= 1 \text{ atm} \left| \frac{87.1 \text{ ml}}{\text{min}} \right| \frac{\text{mol.K}}{0.08206 \text{ L.atm}} \left| \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \right| \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \left| \frac{35.37}{100} \right| \\ &= 1.2598 \text{ mmol/min} \end{aligned}$$

ขั้นตอนที่ 5 คำนวณหาความเข้มข้นโทลูอีนในหน่วย mmol/min

$$\text{ปริมาณโทลูอีนที่ใช้} = 18.3277 \text{ ml}$$

$$\text{เวลาที่ใช้ในการทดลอง} = 557 \text{ min}$$

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นโทลูอีน} &= \frac{18.3277 \text{ ml}}{557 \text{ min}} \left| \frac{0.87 \text{ g}}{\text{ml}} \right| \frac{1 \text{ mol}_{\text{toluene}}}{92 \text{ g}_{\text{toluene}}} \left| \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \right| \\ &= 0.3112 \text{ mmol/min} \end{aligned}$$

ขั้นตอนที่ 6 คำนวณหาผลได้ไฮโดรเจนในหน่วย g/g<sub>toluene</sub>

$$\begin{aligned}
 \text{H}_2 \text{ yield} &= \frac{\text{H}_2 \text{ mmol}}{\text{min}} \left| \frac{2 \text{ mg}_{\text{H}_2}}{1 \text{ mmol}_{\text{H}_2}} \right| \frac{\text{min}}{\text{toluene mmol}} \left| \frac{1 \text{ mmol}_{\text{toluene}}}{92 \text{ mg}_{\text{toluene}}} \right| \\
 &= \frac{1.2598 \text{ mmol}}{\text{min}} \left| \frac{2 \text{ mg}_{\text{H}_2}}{1 \text{ mmol}_{\text{H}_2}} \right| \frac{\text{min}}{0.3112 \text{ mmol}} \left| \frac{1 \text{ mmol}_{\text{toluene}}}{92 \text{ mg}_{\text{toluene}}} \right| \\
 &= 0.088 \text{ g/g}_{\text{toluene}}
 \end{aligned}$$

ขั้นตอนที่ 7 คำนวณหาผลได้ไฮโดรเจนในหน่วย mmol/g<sub>toluene</sub>

$$\begin{aligned}
 \text{H}_2 \text{ yield} &= \frac{\text{H}_2 \text{ g}}{\text{g}_{\text{toluene}}} \left| \frac{1 \text{ mol}_{\text{H}_2}}{2 \text{ g}_{\text{H}_2}} \right| \frac{1000 \text{ mmol}_{\text{H}_2}}{1 \text{ mol}_{\text{H}_2}} \\
 &= \frac{0.088 \text{ g}}{\text{g}_{\text{toluene}}} \left| \frac{1 \text{ mol}_{\text{H}_2}}{2 \text{ g}_{\text{H}_2}} \right| \frac{1000 \text{ mmol}_{\text{H}_2}}{1 \text{ mol}_{\text{H}_2}} \\
 &= 44 \text{ mmol/g}_{\text{toluene}}
 \end{aligned}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ค

## ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ค1 ข้อมูลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ และโลหะนิกเกิลบนแคลเซียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g.toluene)	ครั้งที่ 2 (mmol/g.toluene)	เฉลี่ย
CaO	500 °C	H <sub>2</sub>	0.0446	0.0574	0.0510
		CO <sub>2</sub>	0.0531	0.0573	0.0552
	600 °C	H <sub>2</sub>	0.0702	0.0627	0.0664
		CO <sub>2</sub>	0.1182	0.1093	0.1137
	700 °C	H <sub>2</sub>	2.9210	2.2537	2.5874
		CO <sub>2</sub>	1.2250	0.9884	1.1067
CaCO <sub>3</sub>	500 °C	H <sub>2</sub>	0.0397	0.0377	0.0387
		CO <sub>2</sub>	0.0582	0.0602	0.0592
	600 °C	H <sub>2</sub>	0.0581	0.0601	0.0591
		CO <sub>2</sub>	0.8623	0.8603	0.8613
	700 °C	H <sub>2</sub>	1.5881	1.5851	1.5866
		CO <sub>2</sub>	5.8370	5.8390	5.8380

หมายเหตุ ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะผลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนมีปริมาณน้อย

ตาราง ค2 ข้อมูลการทดลองของโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g.toluene)	ครั้งที่ 2 (mmol/g.toluene)	เฉลี่ย
3% NiO/CaO	500 °C	H <sub>2</sub>	7.6461	7.6481	7.6471
		CO <sub>2</sub>	0.0566	0.0546	0.0556
	600 °C	H <sub>2</sub>	20.6951	17.9796	19.3374
		CO <sub>2</sub>	0.9463	1.0631	1.0047
	700 °C	H <sub>2</sub>	31.3070	33.7850	32.5460
		CO <sub>2</sub>	9.5805	10.6255	10.1030
3% NiO/CaCO <sub>3</sub>	500 °C	H <sub>2</sub>	0.0584	0.0604	0.0594
		CO <sub>2</sub>	0.0557	0.0587	0.0572
	600 °C	H <sub>2</sub>	0.0634	0.0629	0.0632
		CO <sub>2</sub>	0.7651	0.7641	0.7646
	700 °C	H <sub>2</sub>	3.8717	3.8747	3.8732
		CO <sub>2</sub>	6.9711	6.9713	6.9712

หมายเหตุ ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะผลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนมีปริมาณน้อย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ค3 ข้อมูลการทดลองของโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g.toluene)	ครั้งที่ 2 (mmol/g.toluene)	เฉลี่ย
5% NiO/CaO	500 °C	H <sub>2</sub>	4.7031	4.2528	4.4780
		CO <sub>2</sub>	0.1015	0.0779	0.0897
	600 °C	H <sub>2</sub>	16.6605	14.4426	15.5515
		CO <sub>2</sub>	1.1170	1.5014	1.3092
	700 °C	H <sub>2</sub>	64.3914	64.2481	64.3197
		CO <sub>2</sub>	10.3393	10.8944	10.6169
5% NiO/CaCO <sub>3</sub>	500 °C	H <sub>2</sub>	0.0480	0.0460	0.0470
		CO <sub>2</sub>	0.0363	0.0368	0.0365
	600 °C	H <sub>2</sub>	0.0763	0.0753	0.0758
		CO <sub>2</sub>	0.8548	0.8528	0.8538
	700 °C	H <sub>2</sub>	4.3990	4.4010	4.4000
		CO <sub>2</sub>	6.6248	6.6228	6.6238

หมายเหตุ ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะผลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนมีปริมาณน้อย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ค4 ข้อมูลการทดลองของโลหะนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g.toluene)	ครั้งที่ 2 (mmol/g.toluene)	เฉลี่ย
7% NiO/CaO	500 °C	H <sub>2</sub>	2.6181	4.8017	3.7099
		CO <sub>2</sub>	0.1021	0.1115	0.1068
	600 °C	H <sub>2</sub>	14.0714	13.1643	13.6178
		CO <sub>2</sub>	1.0726	1.6520	1.3623
	700 °C	H <sub>2</sub>	66.4720	77.3065	71.8893
		CO <sub>2</sub>	12.3121	14.7437	13.5279
7% NiO/CaCO <sub>3</sub>	500 °C	H <sub>2</sub>	0.0321	0.0301	0.0311
		CO <sub>2</sub>	0.0213	0.0233	0.0223
	600 °C	H <sub>2</sub>	0.2253	0.2223	0.2238
		CO <sub>2</sub>	0.8584	0.8574	0.8579
	700 °C	H <sub>2</sub>	5.6654	4.1384	4.9019
		CO <sub>2</sub>	2.3754	2.4025	2.3890

หมายเหตุ ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะผลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนมีปริมาณน้อย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวบุษกร เชียงเห็น เกิดเมื่อวันที่ 3 พฤศจิกายน พ.ศ.2525 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2550



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย