

การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบ

นางสาวธิดารัตน์ โลหะไพบุลย์กุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2559  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ETHANOL STEAM REFORMING OVER Ni/SiC CATALYST PREPARED FROM RICE HUSK

Miss Thidarat Lohapaiboonkul



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบ
โดย	นางสาวธิดารัตน์ โลหะไพบูลย์กุล
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริฉันทน์ เข็มศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

ธิดารัตน์ โลหะไพพลูร์กุล : การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบ (ETHANOL STEAM REFORMING OVER Ni/SiC CATALYST PREPARED FROM RICE HUSK) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.พรนภา สุจริตวรกุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, ผศ. ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์, 83 หน้า.

งานวิจัยนี้ ศึกษาการนำซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบมาเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล โดยซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบเตรียมด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มอล-รีดักชัน (Carbothermal reduction) ที่อุณหภูมิการเผาไพโรไลซิสที่ 1300 1400 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศอาร์กอน และได้ทำการทดสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD SEM และ BET ซึ่งพบว่าสามารถเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ปีต้าเฟสที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า จากนั้นนำซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้มาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการเอ็บซุ่มด้วยนิกเกิล (ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลและการผลิตไฮโดรเจนสูงสุด จากนั้นได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจน ได้แก่ ผลของปริมาณโลหะนิกเกิล ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล โดยทดสอบเปรียบเทียบกับซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าในภาวะเดียวกัน พบว่าภาวะที่เหมาะสมให้ประสิทธิภาพในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลและผลผลิตไฮโดรเจนสูงสุด คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณนิกเกิลร้อยละเท่ากับ 7 บนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 9 ต่อ 1 และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเท่ากับ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล ซึ่งให้ผลผลิตไฮโดรเจนสูงสุดร้อยละเท่ากับ 57 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าให้ผลผลิตไฮโดรเจนสูงสุดได้เพียงร้อยละเท่ากับ 49

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5772015323 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS:

THIDARAT LOHAPAIBOONKUL: ETHANOL STEAM REFORMING OVER Ni/ SiC CATALYST PREPARED FROM RICE HUSK. ADVISOR: ASST. PROF. PORNAPA SUJARIDWORAKUN, Ph. D. , CO- ADVISOR: ASSOC. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph. D. , ASST. PROF. THANAKORN WASANAPIARNPONG, Ph.D., 83 pp.

This work was studied on using silicon carbide prepared from rice husk ash as a catalyst support for hydrogen production in ethanol steam reforming. The silicon carbide was prepared by carbothermal reduction which was pyrolyzed at 1300 (SiC1300), 1400 (SiC1400), 1500 (SiC1500), and 1600 °C (SiC1600) in the argon atmosphere for 3 h. The silicon carbide prepared from rice husk ash was characterized by XRD, SEM, and BET techniques. It was found that the silicon carbide prepared from rice husk ash consisted of beta silicon carbide phase having specific surface area in range of 41.69-70.1 m<sup>2</sup>/g which is higher than commercial silicon carbide (17.31 m<sup>2</sup>/g). After that, the catalysts were prepared by wetness impregnation method in which 10 wt% of Ni was loaded on the commercial silicon carbide (SiC) and silicon carbides prepared from rice husk ash (SiC1300, SiC1400, SiC1500 and SiC1600), and then calcined at 700 °C. According to the result, the Ni/SiC1300 catalyst exhibited the highest activity to the simultaneous production of hydrogen. In addition, the effects of Ni loading, reaction temperature, water to ethanol molar ratio, and weight to flow rate ratio of Ni/SiC compared to Ni/SiC1300 were investigated. The optimized conditions of ethanol steam reforming over Ni/ SiC1300 were achieved at Ni loading of 7 wt% , reaction temperatures at 600 °C, water to ethanol molar ratio of 9:1 and weight to flow rate ratio of 30 g<sub>cat</sub>h/mol with a maximum hydrogen yield of 57%. Whereas, the hydrogen yield of Ni/SiC was 49%

Field of Study: Petrochemistry and  
Polymer Science

Academic Year: 2016

Student's Signature .....

Advisor's Signature .....

Co-Advisor's Signature .....

Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ต้องขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตวรกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่คอยให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัยตลอดมา ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ช่วยเหลือด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ในงานวิจัย ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทร์ศิริ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาทูป สามารถ ที่กรุณาเสียสละเวลาในการตรวจแก้ไขรูปเล่ม และคำแนะนำ ทำให้เล่มวิทยานิพนธ์นี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบคุณ นางสาวเฉลิมขวัญ มกรพันธุ์ นางสาวนรรฎฐวรรณ ประสงค์ธรรม และนางสาวปวีณสุดา เนตรวงศ์ และพี่ๆ ที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์และภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยให้ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษาในทุกๆ เรื่อง ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาเคมีเทคนิค และสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานต่างๆ และให้คำแนะนำเสมอมา

ขอขอบคุณเพื่อนๆ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้กำลังใจและช่วยเหลือกัน สุดท้ายขอขอบคุณครอบครัวที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและสนับสนุนในทุกๆ ด้านเสมอมา จนสามารถทำให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ .....	ฅ
สารบัญตาราง.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ขอบเขตงานวิจัย .....	2
1.3 วัตถุประสงค์ .....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	4
2.1 การผลิตไฮโดรเจน.....	4
2.1.1 กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation).....	5
2.1.2 กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วนหรือ ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming, ATR).....	7
2.1.3 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming) .....	8
2.1.4 กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (Steam reforming).....	9
2.1.4.1 เอทานอล (Ethanol).....	10
2.2 กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล .....	12
2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	14
2.2.1.1 โลหะ (Metal).....	14

2.2.1.2	ตัวรองรับ (Support).....	15
2.3	ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	16
2.3.1	การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์.....	18
2.3.1.1	กระบวนการ Acheson.....	18
2.3.1.2	Physical Vapor Transport (PVT).....	19
2.3.1.3	Chemical Vapor Deposition (CVD).....	19
2.3.1.4	Carbothermal Reduction.....	20
2.3.1.4.1	แก๊ส ..... 21	21
2.4	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	26
3.1	วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	26
3.2	การเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแก๊ส .....	26
3.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแก๊ส .....	27
3.4	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	27
3.4.1	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (X-ray diffraction, XRD).....	27
3.4.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM).....	27
3.4.3	H <sub>2</sub> -Temperature programmed reduction (H <sub>2</sub> -TPR) .....	28
3.4.4	Thermogravimetric analysis (TGA) .....	28
3.4.5	Nitrogen adsorption-desorption.....	28
3.5	การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล.....	29
บทที่ 4	ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล .....	31
4.1	ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแก๊ส .....	31



4.1.1 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเฟส.....	31
4.1.2 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค.....	32
4.1.3 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ .....	34
4.2 ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจาก แคลบ .....	34
4.2.1 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเฟส.....	34
4.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค.....	36
4.2.3 การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (H <sub>2</sub> -TPR).....	39
4.3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ .....	40
4.3.1 อิทธิพลของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาไพโรไลซิสในอุณหภูมิต่างๆ .....	40
4.3.1.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ .....	40
4.3.1.2 ผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาหลังกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทา นอล .....	43
4.3.1.2.1 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค .....	43
4.3.2 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 .....	45
4.3.2.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ .....	45
4.3.3 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 .....	48
4.3.3.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ .....	48
4.3.4 อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล ต่อตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน ซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 .....	51
4.3.4.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ .....	51
4.3.5 อิทธิพลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลบนนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ ไบด์ SiC1300 .....	53
4.3.5.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ .....	53

4.4 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา ใน ภาวะที่เหมาะสม .....	56
4.4.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ .....	56
4.4.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังกระบวนการสตรีมรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล .....	59
4.4.2.1 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค .....	59
4.4.2.2 Thermogravimetric analysis (TGA) .....	61
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ .....	63
5.1 ผลการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ .....	63
5.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจาก แคลบ .....	63
5.3 ข้อเสนอแนะ .....	64
รายการอ้างอิง .....	65
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	83

## สารบัญภาพ

รูปที่ 2.1 ภาพของเครื่องปฏิกรณ์อัตโนมัติเทอร์มัลรีฟอร์มมิง .....	7
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเอทานอล .....	10
รูปที่ 2.3 ปฏิริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล .....	13
รูปที่ 2.4 การจัดเรียงตัวของอะตอมซิลิกอนคาร์ไบด์ 3C-SiC ( $\beta$ ) 4H-SiC และ 6H-SiC ( $\alpha$ ) .....	17
รูปที่ 2.5 แสดงภาพตัดขวางของเตาเผาในกระบวนการ Acheson ก่อนและหลังเกิดปฏิริยา .....	18
รูปที่ 3.1 ภาพระบบของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล .....	29
รูปที่ 4.1 XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบผ่านเผาไฟ โรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ .....	31
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ.....	33
รูปที่ 4.3 XRD ของตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ เตรียมจากแคลบที่เผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ .....	35
รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอน คาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ .....	38
รูปที่ 4.5 การทดสอบปฏิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิริยาต่างๆ .....	39
รูปที่ 4.6 ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิริยาต่างๆ.....	41
รูปที่ 4.7 a) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และ b) ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิริยา ต่างๆ.....	42
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิริยาต่างๆ หลังผ่านการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล.....	45
รูปที่ 4.9 ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 หลังจากการ เอ็บซุ่มด้วยนิกเกิลปริมาณต่างๆ.....	47
รูปที่ 4.10 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิริยาที่ปริมาณ นิกเกิลต่างๆ บนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300.....	47
รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิริยา 7%Ni/SiC .....	50

รูปที่ 4.12 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	50
รูปที่ 4.13 ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC ที่ 1300 องศาเซลเซียสโดยโมลของน้ำและเอทานอลต่างๆ .....	52
รูปที่ 4.14 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC ที่ภาวะอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลต่างกัน 1300 .....	53
รูปที่ 4.15 ผลของค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC 1300 เมื่อเพิ่ม W/F เป็น 10 20 และ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล.....	55
รูปที่ 4.16 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC เมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลต่างกัน 1300.....	56
รูปที่ 4.17 ผลของค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา .....	58
รูปที่ 4.18 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา .....	59
รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 7%Ni/SiC และ (ข) 7%Ni/SiC1300 หลังผ่านการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล.....	60
รูปที่ 4.20 ภาพ TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC และ 7%Ni/SiC1300 หลังผ่านการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล .....	62

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของโครงสร้างซิลิกอนคาร์ไบด์ .....	17
ตารางที่ 2.2 แสดงน้ำหนักองค์ประกอบของสารที่พบในแคลบ .....	22
ตารางที่ 3.1 แสดงวัตถุดิบและสารเคมี.....	26
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุน ของซิลิกอนคาร์ไบด์ทาง การค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบผ่านการเผาไพโรไลซิสในอุณหภูมิต่างๆ.....	34
ตารางที่ 4.2 ร้อยละปริมาณนิกเกิลออกไซด์และขนาดผลึคนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นตัวรองรับ .....	36
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	40
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณนิกเกิลต่างๆ .....	45
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิ ต่างๆ.....	48
ตารางที่ 4.6 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและ เอทานอลต่างกัน .....	51
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่ออัตราการไหล.....	54
ตารางที่ 4.8 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC 7%Ni/SiC1300 และ 7%Ni/SiO <sub>2</sub> (Q-10).....	57

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากอดีตถึงปัจจุบันพลังงานหลักที่ถูกนำมาใช้ได้มาจากเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ ที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ภายใต้ชั้นเปลือกโลกที่มีความร้อนและความดันเหมาะสม ทำให้เกิด ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ ซึ่งแหล่งพลังงานเหล่านี้มีปริมาณที่จำกัด และยังก่อให้เกิดมลพิษ ในขณะที่ปัจจุบันความต้องการการใช้พลังงานมีเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปริมาณแหล่งพลังงานที่มีอยู่อาจไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้งานในอนาคต ส่งผลให้ราคาน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทนอื่น ที่เป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยพลังงานจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ที่ได้รับความสนใจ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้าซึ่งเป็นพลังงานสะอาด และนอกจากนี้ก๊าซไฮโดรเจนยังถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาต่างๆ เช่น กระบวนการไฮโดรจีเนชัน

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายกระบวนการ ซึ่งกระบวนการที่นิยมใช้ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูง แต่เสียค่าใช้จ่ายน้อย โดยสามารถใช้ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นสารตั้งต้น ซึ่งเอทานอลเป็นสารที่สามารถผลิตจากพืชชีวมวลที่ได้มาจากกระบวนการหมักแป้ง จากอ้อย ข้าวโพด หรือมันสำปะหลัง ถือเป็นพลังงานสะอาดที่ได้รับความสนใจสำหรับกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ได้แก่ โลหะมีตระกูล เช่น โรเดียม (Rh) รูทีเนียม (Ru) แพลเลเดียม (Pd) และ แพลทินัม (Pt) เป็นต้น ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและให้ค่าการเลือกเกิดสูง แต่ด้วยราคาที่แพง จึงนิยมที่จะใช้โลหะไม่มีตระกูล เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) และทองแดง (Cu) ซึ่งนิกเกิลได้ถูกนำมาใช้ในกระบวนการนี้ เพราะให้ค่าการเลือกเกิดสูงมีความว่องไวและราคาถูก [1-4] ส่วนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้นำมาใช้เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวัสดุที่นิยมใช้ในกระบวนการนี้คือ โลหะออกไซด์ เช่น ซีเรียออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) แมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) อะลูมินา

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) แต่ด้วยโครงสร้างของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ไม่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง โลหะออกไซด์จะมีค่าการนำความร้อนต่ำทำให้วัสดุมีการกระจายความร้อนที่ไม่ดี เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการสะสมตัวของคาร์บอนหรือโค้ก (Coke) และจะเกิดเป็นจุดร้อน (Hot spot formation) บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ [5, 6] ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาวัสดุที่มีความเสถียรทางความร้อนและมีค่าการนำความร้อนที่สูงมาเป็นตัวรองรับเพื่อลดปัญหาดังกล่าว ซึ่งซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon Carbide, SiC) เป็นวัสดุที่มีค่าการนำความร้อนที่สูง มีความแข็งแรง ทนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคมีอื่น [7-9] จึงมีสนใจในการนำมาเตรียมเป็นตัวรองรับ ซึ่งมีงานวิจัยที่รายงานว่าการใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนเมื่อเทียบกับวัสดุรองรับประเภทโลหะออกไซด์ [10] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยจะทำการศึกษาการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ เนื่องจากเป็นการใช้วัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรที่มีปริมาณมาก หาได้ง่าย โดยในแคลบมีองค์ประกอบของคาร์บอนและซิลิกาเป็นสารประกอบหลัก เมื่อนำมาเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิและภายใต้บรรยากาศหรือก๊าซเฉื่อยที่เหมาะสม จะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอนได้เป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ และนำมาเป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (Wet impregnation) เพราะมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพที่ได้

## 1.2 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.2.1 เตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบด้วยวิธีการคาร์โบเทอร์มอลรีดักชันที่อุณหภูมิต่างๆ
- 1.2.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมขึ้น ซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.2.3 ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล

### 1.3 วัตถุประสงค์

ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซัลไฟด์ที่เตรียมจากแคลบในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซัลไฟด์ที่เตรียมจากแคลบที่มีประสิทธิภาพในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล





## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 การผลิตไฮโดรเจน

จากอดีตถึงปัจจุบันพลังงานหลักที่ถูกนำมาใช้ได้มาจากเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ ที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ภายใต้ชั้นเปลือกโลกที่มีความร้อนและความดันเหมาะสม ทำให้เกิด ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ ซึ่งแหล่งพลังงานเหล่านี้มีปริมาณที่จำกัด และยาก่อให้เกิดมลพิษ ในขณะที่ปัจจุบันความต้องการการใช้พลังงานมีเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปริมาณแหล่งพลังงานที่มีอยู่ อาจไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้งานในอนาคต ส่งผลให้ราคาน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทนอื่น ที่เป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมาใช้แทนน้ำมันดิบ โดยสิ่งที่ประเทศพัฒนาแล้ว เช่น สหรัฐอเมริกา เยอรมนี อังกฤษ และ ญี่ปุ่น กำลังให้ความสนใจ และดำเนินงานวิจัยเพื่อหาแหล่งเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่จากวัตถุดิบต่างๆ กันอย่างแพร่หลาย ทั้งไบโอดีเซล เอทานอล และเชื้อเพลิงไฟฟ้า ซึ่งในปัจจุบันนี้ทุกประเทศทั่วโลก กำลังพัฒนาไปข้างหน้าอย่างต่อเนื่อง ทำให้มีความต้องการใช้พลังงานมากขึ้นเช่นกัน พลังงานไฮโดรเจนจัดได้ว่าเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งซึ่งมีความสำคัญมากขึ้น โดยการผลิตไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายกระบวนการ โดยกระบวนการหลักๆ แล้วมาจากเชื้อเพลิงจากฟอสซิลและแหล่งพลังงานหมุนเวียน แต่กระบวนการที่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยมากที่สุดและได้รับการคาดว่าจะสามารถใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์ได้ง่ายที่สุดคือ กระบวนการความร้อนเคมี (Thermo chemical processes) เช่น กระบวนการรีฟอร์ม ซึ่งแบ่งออกได้เป็นอีกหลายกระบวนการขึ้นอยู่กับสารที่ใช้กระบวนการรีฟอร์ม นั้น ซึ่งเป็นสารที่รู้จักกัน โดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นในการผลิต เช่น วัสดุชีวมวล ก๊าซชีวภาพ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือแม้แต่แอลกอฮอล์อย่างเมทานอลและเอทานอล

พลังงานจากไฮโดรเจนเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ที่ถูกนำไปใช้งานควบคู่กับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า โดยเป็นกระบวนการที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นพลังงานไฟฟ้าซึ่งเป็นพลังงานสะอาดใช้แทนน้ำมันเชื้อเพลิงในรถยนต์ ข้อดีของไฮโดรเจนโดยเฉพาะเมื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง จะไม่ก่อให้เกิดมลพิษ รวมทั้งคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นต้นเหตุสำคัญของภาวะโลกร้อน นอกจากนี้ก๊าซไฮโดรเจนยังถูกนำไปใช้

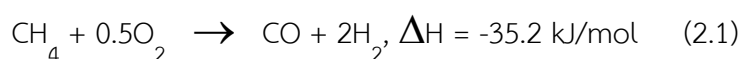
เป็นแหล่งเชื้อเพลิงในการเผาไหม้และเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น กระบวนการไฮโดรจีเนชัน ไฮโดรแครกกิง และการผลิตแอมโมเนีย เป็นต้น

ไฮโดรคาร์บอนสามารถถูกนำมาผ่านกระบวนการที่ทำให้มีมูลค่าเพิ่มได้ โดยแต่ละกระบวนการจะต่างกันในตัวออกซิแดนท์ (Oxidant) อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อออกไซด์ของคาร์บอน ( $\text{CO}_x$ ) และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งมีอยู่ 4 กระบวนการหลักที่ใช้ในอุตสาหกรรม ดังนี้

- กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)
- กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน (Autothermal reforming)
- กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming)
- กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

### 2.1.1 กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

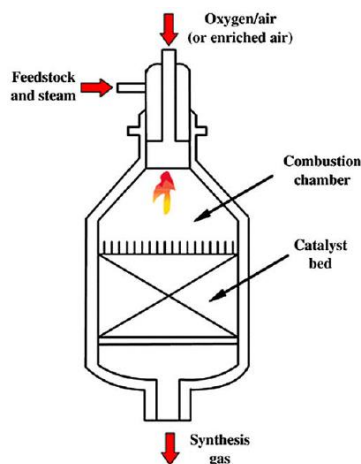
เป็นกระบวนการที่ถูกนำไปใช้ในการผลิตไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์หรือเรียกว่าก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ซึ่งปกติอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้อยู่ในช่วง 1/1 ถึง 2/1 และมีปริมาณของมีเทนต่ำเนื่องจากเกิดการเผาไหม้ของมีเทนและออกซิเจน โดยอัตราส่วนของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ต่างๆ ตัวอย่าง เช่น อัตราส่วนของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2/1 เป็นอัตราส่วนที่ถูกนำไปใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-tropsch) เพื่อนำมาผลิตเมทานอลหรือเชื้อเพลิงเหลว



โดยในกระบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและไฮโดรคาร์บอน ตัวอย่างเช่น ก๊าซธรรมชาติและชีวมวล ดังสมการที่ (2.1) ซึ่งความน่าสนใจของกระบวนการนี้คือ เป็นกระบวนการที่ใช้ระยะเวลาสั้น เครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเล็ก และด้วยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อนทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ กระบวนการนี้ จึงไม่จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอกและไม่ต้องใช้

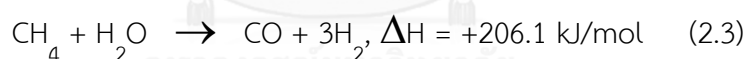
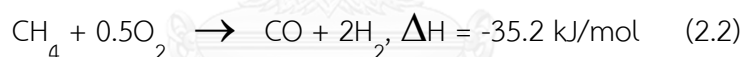
เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน แต่ด้วยพลังงานที่เกิดขึ้นอาจส่งผลทำให้อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ทำให้มีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา และในที่มีอุณหภูมิสูงและความดันต่ำ สามารถเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนหรือโค้กขึ้นมาได้ ถึงแม้กระบวนการนี้จะมีโค้กเกิดขึ้นต่ำ แต่โค้กเป็นสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเนื่องจากจุดร้อน (Hot spot) และอุณหภูมิของโลหะเกิดการเผาผนึก (Sintering) [11] นอกจากนี้กระบวนการนี้ยังขึ้นอยู่กับปริมาณของออกซิเจนที่เข้าสู่ระบบต้องไม่สูงจนเกินไป เนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้ กลายเป็นน้ำทำให้สูญเสียผลผลิตไฮโดรเจน ข้อจำกัดที่สำคัญอีกประการของการใช้กระบวนการนี้คือ ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการจะสูงกว่ากระบวนการอื่น เนื่องจากต้องมีระบบแยกออกซิเจนจากอากาศ ก่อนป้อนเข้าสู่ระบบ เพราะหากไม่แยกออกซิเจนออก จะทำให้ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากมีปริมาณไนโตรเจนสูง จากการศึกษากระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โดย Silva และคณะ [12] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับ  $Al_2O_3$  เปรียบเทียบการเติมตัวส่งเสริม (Promotor) CeZr และไม่ได้เติม CeZr พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม CeZr จะมีประสิทธิภาพและความเสถียรดีกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติม CeZr เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ซึ่งการใช้โลหะ Pt มากกว่าร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ทั้งใน Pt/Al และ Pt/Al(CeZr) จะช่วยเพิ่มความเสถียรให้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าขั้นตอนการกำหนดปฏิกิริยาคือการกระตุ้น C-H บนพื้นผิวของโลหะ Pt ซึ่งเมื่อมีการกระจายตัวของ Pt ดี จะทำให้ความถี่ผันเวียน (Turnover frequency, TOF) และอัตราการสลายพันธะ C-H เพิ่มมากขึ้น แต่ยังคงไม่ส่งผลต่อความสามารถในการจัดเก็บออกซิเจน เป็นผลให้อัตราการกำจัดโค้กบนพื้นผิวโลหะ Pt ไม่ดีพอ เนื่องจากการถ่ายโอนออกซิเจนไม่มากพอ ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพจากการสะสมโค้ก จากการศึกษาจึงพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมี 2 ขั้นตอน และการเติม CeZr กับตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5Pt/Al ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด แต่ด้วยโลหะ Pt มีราคาที่สูงจึงเป็นข้อจำกัดในการนำมาใช้งานสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม

## 2.1.2 กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วนหรือ ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming, ATR)



รูปที่ 2.1 ภาพของเครื่องปฏิกรณ์ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง

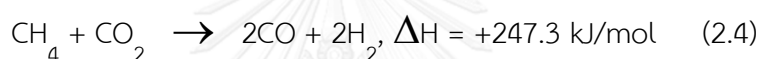
รูปที่ 2.1 แสดงเครื่องปฏิกรณ์ของกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน [13] โดยใช้ทั้งน้ำและออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน



โดยทั่วไปออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง จะใช้เตาปฏิกรณ์ที่มีขนาดเล็ก โดยแบ่งออกเป็น 2 ระบบ ในระบบแรก ที่เกิดการเผาไหม้และปฏิกิริยารีฟอร์มด้วยไอน้ำไปพร้อมกันบน Catalyst bed ซึ่งเหมาะต่อการนำไปใช้กับงานที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิง ส่วนระบบที่สอง จะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกจะเกิดกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic partial oxidation) โดยใช้วิธีการเผาไหม้ และส่วนที่สองเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มด้วยไอน้ำใน Catalyst bed โดยระบบนี้เหมาะต่อการนำไปใช้ในการเปลี่ยนก๊าซเป็นของเหลว (Gas to liquid) ซึ่งข้อดีของกระบวนการรีฟอร์มจะเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน ส่วนกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนสามารถให้ความร้อนจากปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นในกระบวนการนี้จะได้อัตราส่วนของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ อัตราส่วนของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ของกระบวนการนี้ประมาณ 2/1

ถึง 3/1 และมีการเลือกเกิดมีเทนต่ำ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือ จำเป็นต้องมีระบบแยก ออกซิเจนให้บริสุทธิ์ก่อนจะนำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เหมือนกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน เพื่อไม่ให้ เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอื่น และไม่ส่งผลให้ก๊าซไนโตรเจนเจือจางลง นอกจากนี้ยังคงมีปัญหาของเรื่อง การเกิดโค้กเนื่องจากการเติมออกซิเจนเข้าไปในระบบทำให้โลหะเกิดการหลอมรวมได้ง่ายและไม่สามารถกำจัดการเกิดโค้กได้ดีเท่าที่ควร ในปัจจุบันกระบวนการออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิงของก๊าซ ธรรมชาติและคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์ ได้ถูกนำไปใช้ในการผลิต ไฮโดรคาร์บอนเบา แอมโมเนีย เมทานอล และ ไฮโดรคาร์บอนหนัก

### 2.1.3 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming)

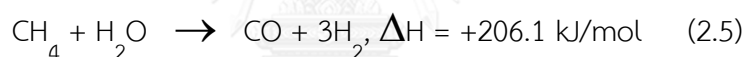


กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกระบวนการที่ไฮโดรคาร์บอนทำ ปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ดัง สมการที่ (2.4) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นจึงต้องมีการให้ความร้อนแก่ กระบวนการ ซึ่งกระบวนการนี้นิยมใช้มีเทนเป็นสารตั้งต้น ทำให้สามารถใช้มีเทนจากแหล่งที่ผลิตได้ โดยตรงและช่วยลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกในบรรยากาศที่ก่อให้เกิดโลกร้อน ได้ สัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากกระบวนการนี้มีค่าน้อย ดังนั้นด้วยอัตราส่วน ของผลผลิตที่ได้จึงถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยา Hydroformylation และ Carbonylation ของ กระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการจากการวิเคราะห์อุณหพลศาสตร์ ปฏิกิริยา จะเกิดที่อุณหภูมิมากกว่า 900 °C จึงจะสามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ได้มาก แต่อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยา นี้ยังคงเกิดการสะสมตัวของคาร์บอน เนื่องจากคาร์บอนของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการสะสมตัวอยู่ที่ บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเสื่อมสภาพเร็ว [14, 15] จึง ได้มีการพัฒนาและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรทางความร้อนซึ่งช่วยลดการเสื่อมสภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการสะสมตัวของคาร์บอนและการเผาผลาญของอนุภาคโลหะ [14, 16-18] โลหะมีตระกูล เช่น Pt Rh และ Ru มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีการเกิดโค้กน้อยกว่า โลหะทรานซิชันอื่น Ru และ Rh ได้รับการพิสูจน์ตามหลักทฤษฎี จากการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์

พบว่ามีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อเทียบกับ Ni Pd และ Pt ที่มีขนาดอนุภาคและการกระจายตัวเท่ากัน [19] การเติมตัวส่งเสริม Ni ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล ทำให้ประสิทธิภาพและการสะสมตัวของโค้กลดลงเมื่อเทียบกับการไม่เติม Ni [20-23] โลหะผสมระหว่าง Ni และ Pt บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>) ให้ประสิทธิภาพและความเสถียรในช่วงระยะเวลาานมากกว่าโลหะเดี่ยว Ni/ZrO<sub>2</sub> [24] และด้วยเหตุนี้จึงแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพที่สามารถนำไปใช้งานทางอุตสาหกรรม

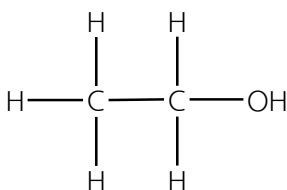
#### 2.1.4 กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงและเสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยหลักการของกระบวนการนี้คือการป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ สารไฮโดรคาร์บอนส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



อย่างไรก็ดีประเทศไทยมีข้อได้เปรียบในการใช้เทคโนโลยีเชื้อเพลิงไฮโดรเจนคือมีแหล่งเชื้อเพลิงที่สามารถใช้ผลิตไฮโดรเจนได้มากมาย เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ วัสดุชีวมวล ถ่านหิน หรือแม้แต่เอทานอลจากพืช หากประเทศไทยสามารถพัฒนาเทคโนโลยีในการเปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ถึงแม้ในอนาคตประเทศไทยต้องซื้อเทคโนโลยีเชื้อเพลิงจากต่างประเทศเข้ามา ก็จะเป็นการลดต้นทุนด้านพลังงานของประเทศได้อย่างมากมาย อีกทั้งการพัฒนาเทคโนโลยีการแปรสภาพเชื้อเพลิงขึ้นมาเองเพื่อใช้กับวัตถุดิบที่มีอยู่ในประเทศจะทำให้ประสิทธิภาพของระบบโดยรวมสูงกว่าการซื้อเทคโนโลยีทั้งระบบมาจากต่างประเทศ เนื่องจากสมบัติที่แตกต่างกันของวัตถุดิบในแต่ละประเทศ ซึ่งในประเทศไทยได้มีการพัฒนาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ อย่างเช่น เอทานอลที่สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักของพืชผลทางการเกษตร เป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสารชีวมวลมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ด้วยเหตุนี้ทำให้เอทานอลเป็นอีกตัวเลือกหนึ่งที่มีความสนใจเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

### 2.1.4.1 เอทานอล (Ethanol)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเอทานอล

เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) มีสูตรคือ  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  และเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ เอทานอลถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมาย ทั้งใช้เป็นสารตั้งต้นหรือตัวทำละลายในการผลิตเครื่องสำอางและยา น้ำหอม ใช้ผสมในเชื้อเพลิงเพื่อเพิ่มค่าออกเทน และลดปริมาณเชื้อเพลิงบางชนิด เช่น น้ำมันแก๊สโซฮอล์ E10 และ E20 ใช้เป็นส่วนผสมของเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ และใช้สำหรับทำความสะอาด ฆ่าเชื้อหรือล้างแผล วิธีการผลิตเอทานอลได้จากการหมักและการสังเคราะห์ทางเคมี โดยเทคโนโลยีที่นำมาใช้ในการผลิตเอทานอลจะมีความแตกต่างกันตามประเภทของวัตถุดิบ จึงทำให้เอทานอลที่ได้มีความแตกต่างกัน ซึ่งมีวัตถุดิบ แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ดังนี้

- วัตถุดิบประเภทน้ำตาล ได้แก่ อ้อย กากน้ำตาล บีตรูต เป็นต้น
- วัตถุดิบประเภทแป้ง ได้แก่ ธัญพืช ข้าวเจ้า ข้าวสาลี ข้าวโพด ข้าวบาร์เลย์ ข้าวฟ่าง มันสำปะหลัง มันฝรั่ง มันเทศ เป็นต้น
- วัตถุดิบประเภทเส้นใย เช่น ฟางข้าว ชานอ้อย ชังข้าวโพด รำข้าว เศษไม้ เศษกระดาษ ซีเลื่อย วัชพืช เป็นต้น

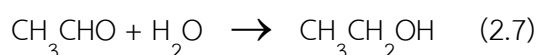
กระบวนการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการหมัก แบ่งออกเป็น 3 กระบวนการหลัก กระบวนการแรกคือ กระบวนการเตรียมวัตถุดิบ วัตถุดิบประเภทแป้งหรือเซลลูโลส จะต้องนำไปผ่านกระบวนการย่อยให้เป็นน้ำตาลด้วยการใช้กรดหรือเอนไซม์ วิธีการใช้เอนไซม์เป็นวิธีที่นิยมมากกว่า เนื่องจากเป็นวิธีการที่สะดวกและต้นทุนต่ำกว่า รวมทั้งไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ส่วนวัตถุดิบประเภทน้ำตาล ทำการปรับความเข้มข้นให้เหมาะสม หลังจากนั้นจะเข้าสู่กระบวนการที่สองเป็นกระบวนการหมัก เป็นกระบวนการเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นแอลกอฮอล์โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ การเลือกใช้ชนิดของเชื้อจุลินทรีย์ที่เหมาะสมกับวัตถุดิบที่นำมาหมัก จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการหมัก ซึ่งโดยทั่วไปใช้ยีสต์ โดยเอทานอลที่ได้จากการหมักนี้ มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8-12 โดยปริมาตร น้ำหมักที่ได้

จากกระบวนการจะถูกนำมาผ่านกระบวนการที่สามคือ กระบวนการแยกเอทานอลและการทำให้บริสุทธิ์ โดยใช้กระบวนการกลั่นลำดับส่วน ซึ่งสามารถแยกเอทานอลให้ได้ความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 95 โดยปริมาตร จากนั้นจึงเข้ากระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ด้วยวิธีการแยกน้ำโดยใช้โมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular sieve separation) ที่มีตัวดูดซับประเภทซีโอไลต์ ซึ่งซีโอไลต์สามารถดูดซับโมเลกุลของน้ำ ทำให้เอทานอลที่เหลือออกไปมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร เอทานอลที่ได้สามารถนำไปผสมกับน้ำมันเบนซินเพื่อใช้ในรถยนต์

กระบวนการผลิตเอทานอลด้วยกระบวนการสังเคราะห์ สามารถสังเคราะห์ได้จากเอทิลีน ( $C_2H_4$ ) ด้วย 2 กระบวนการ คือ ไฮเดรชันเอทิลีนทางตรง (Direct hydration of ethylene) และไฮเดรชันเอทิลีนทางอ้อม (Indirect hydration of ethylene) แต่วิธีการไฮเดรชันเอทิลีนทางอ้อม ปัจจุบันไม่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีต้นทุนสูงและไม่คุ้มค่ากับการลงทุน



เอทานอลจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮเดรชันของเอทิลีนสามารถผลิตเอทานอลได้ร้อยละ 95-97 และมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95-96 กระบวนการนี้ ปฏิกริยาต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นกรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) ประมาณ 5-6 กิโลกรัม และมีตัวรองรับเป็นดินปนหรือดินเบา เอทิลีนและน้ำถูกสูบออกมาจากถังกักเก็บแล้วจากนั้นถูกส่งไปตามท่อเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ชนิดแพคเบด (Pack bed) ทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ  $300\text{ }^{\circ}C$  และให้ความดัน 6.8 เมกะปาสกาล ซึ่งปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในระบบจะเปลี่ยนเอทิลีนไปเป็นเอทานอล ตามสมการ (2.6) ได้ประมาณร้อยละ 4-25 ไอผสมของสารจะถูกส่งเข้าเครื่องปฏิกรณ์แยกเพื่อทำการแยกเอทานอลและสารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกริยาออกจากกัน สารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกริยาจะถูกละลายด้วยน้ำ เพื่อยังคงให้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทิลีนมีค่าคงที่ไว้ 0.6/1 ด้วยไอสารที่ถูกรีไซเคิลจะมีความเข้มข้นของเอทิลีนร้อยละประมาณ 80-85 จึงจำเป็นต้องนำกลับมารีไซเคิลใหม่



นอกจากนี้ระบบสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอย่าง Acetaldehyde ได้ตามสมการ (2.7) ซึ่งจะถูกละลายไปยัง Hydrogenator เพื่อทำการ hydrogenate ด้วยตัวเร่งปฏิกริยา Ni ให้เกิดเป็นเอทา

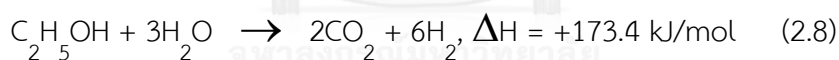


นอลได้ หลังจากนั้นไอสารที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาจะถูกส่งไปยังคอลัมน์ Acetaldehyde reduction เพื่อแยก Acetaldehyde ที่ไม่ทำปฏิกิริยาบางส่วนถูกส่งกลับไปรีไซเคิลใหม่ บางส่วนสามารถนำไปขายตามความต้องการของตลาด

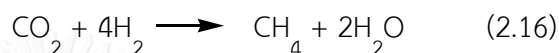
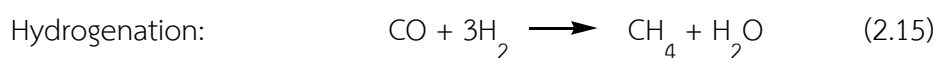
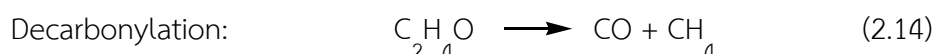
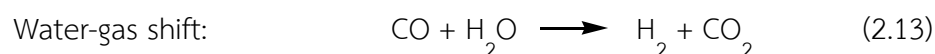
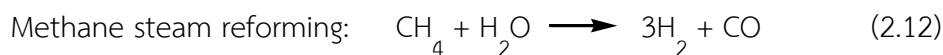
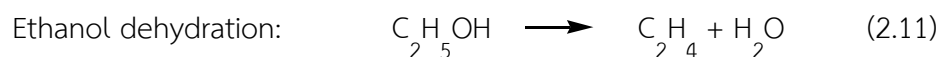
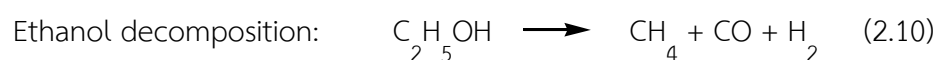
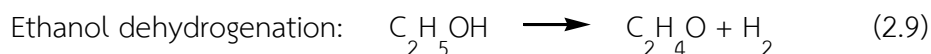
## 2.2 กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล

กระบวนการนี้เป็นที่สนใจมานาน เนื่องจากเอทานอลสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักของพืชผลทางการเกษตรเป็นแหล่งวัตถุดิบที่สามารถทดแทนได้และมีความยั่งยืน และในอนาคตเศรษฐกิจของการผลิตเอทานอลมีแนวโน้มไปในทิศทางที่ดี ด้วยราคาปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง [25, 26] นอกจากนี้เอทานอลมีความเป็นพิษน้อยกว่าเมทานอลและแก๊สโซลีน สามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่าย และด้วยสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลสามารถใช้อุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้ทำให้เอทานอลเป็นอีกตัวเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

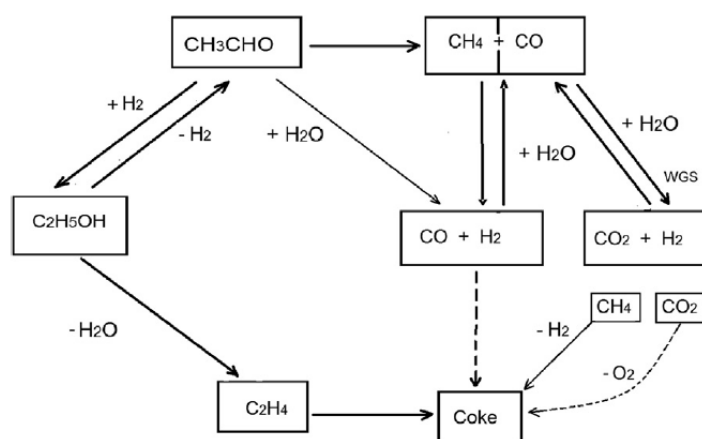
ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล แสดงในสมการ (2.8) เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ที่เอทานอลและน้ำจะต้องทำปฏิกิริยาโดยให้ความร้อนและมีตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์



จากการศึกษาปฏิกิริยาในแง่มุมต่างๆ ทั้งด้านอุณหพลศาสตร์และการเร่งปฏิกิริยา [27, 28] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเอทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงพร้อมกันหลายปฏิกิริยา โดยมีอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์



กลไกในการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลจะเกิดได้จาก 2 ทางหลัก คือปฏิกิริยา Dehydration ไปเป็นเอทิลีนและปฏิกิริยา Dehydrogenation ไปเป็นแอซีทัลดีไฮด์ ในกระบวนการแอซีทัลดีไฮด์จะเกิดการสลายตัวไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบจะสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ (Water gas shift) นอกจากนี้ปฏิกิริยา Methane steam reforming สามารถทำให้เกิดไฮโดรเจนได้เช่นกัน แต่ปฏิกิริยา Dehydration ของเอทานอลทำให้เกิดเป็นเอทิลีน ซึ่งสามารถเกิด Polymerization ส่งผลทำให้เกิดการสะสมตัวของคาร์บอนหรือโค้ก โดยเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ [29, 30]



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล

จากรูปที่ 2.3 แสดงถึงปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล ทั้งนี้ปฏิกิริยาต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้นจะขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้ [31]

### 2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลเป็นกระบวนการที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยเพิ่มอัตราในการเกิดปฏิกิริยา การแปลงผันของเอทานอล ค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจน และความว่องไว โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะมีคุณลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันนอกจากนี้ความเสถียรและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญ ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมต่อการใช้งานจึงมีความจำเป็น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยโลหะที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและตัวรองรับที่ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.2.1.1 โลหะ (Metal)

โลหะที่นิยมถูกนำมาใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลแบ่งเป็น โลหะมีตระกูล (noble metals) และ โลหะไม่มีตระกูล (Non noble metals) โลหะมีตระกูล ได้แก่ แพลตินัม พาราเดียม โรเดียม และรูมีเนียม (Pt, Pd, Rh, Ru) เป็นต้น ซึ่งจากการศึกษาของ [32, 33] ได้ทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลพบว่า ค่าการเปลี่ยนผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูลมีค่า  $Rh >> Pt > Pd > Ru$  ถึงแม้ว่าโลหะมีตระกูลจะมีค่าการเปลี่ยนผันของเอทานอลและมีความว่องไวสูง แต่โลหะมีตระกูลมีราคาที่สูงจึงไม่เหมาะต่อการนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรม ดังนั้นทำให้มีงานวิจัยที่ศึกษาโลหะไม่มีตระกูล โดยโลหะไม่มีตระกูล ได้แก่ อิริเดียม ทองแดง โคบอลต์ และนิกเกิล (Ir, Cu, Co, Ni) เป็นโลหะที่ได้รับความสนใจ ซึ่ง Aupretre และคณะ [34] ที่ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมและนิกเกิลบนอะลูมินา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา จะให้ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจนรวม 73.5% ส่วนนิกเกิลบนอะลูมินาให้ค่าการแปลงผันเอทานอลและค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจนรวม 76% ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด ที่อุณหภูมิ 600 °C และจากการศึกษาของ [35] ในระหว่างการเกิดกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลโลหะโรเดียมจะทำให้เกิดมีเทนขึ้นซึ่งส่งผลทำให้ประสิทธิภาพลดลง เมื่อเทียบกับโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน ด้วยความสามารถของโลหะนิกเกิลที่สามารถแตกพันธะของคาร์บอน พันธะไฮดรอกไซด์ และ

ทำให้เกิดไฮโดรเจนได้ ดังนั้นโลหะนิกเกิลจึงเป็นตัวเลือกที่ดีที่สุดในระบบรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล นอกจากนี้เมื่อเติมโลหะแอลคาไลหรือโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทจะส่งผลต่อปฏิสัมพันธ์ระหว่างโลหะและตัวรองรับ

### 2.2.1.2 ตัวรองรับ (Support)

ตัวรองรับนอกจากจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ซึ่งตัวรองรับที่นิยมใช้ในระบบการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลคือโลหะออกไซด์ เนื่องจากทำให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย มีความว่องไว แต่ด้วยธรรมชาติของตัวรองรับออกไซด์มีความเป็นกรด จึงทำให้เกิดปฏิกิริยา Ethanol dehydration ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูง และสามารถเกิด Polymerization เป็นโค้ก (Coke) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ นอกจากนี้ยังสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยา Aldol condensation ของอะซีทัลดีไฮด์กับ Butan-1-al-3-ol ซึ่งจะถูก Dehydrogenated และจะถูกแยกออกเป็นอะซิโตนและกรดมด (Formic acid) [36] จากการศึกษาของ [37, 38] ได้ศึกษาตัวรองรับออกไซด์ ดังนี้  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  และ  $Sm_2O_3$  ที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำเท่ากับ 1/13 พบว่าค่าการแปลงผันของเอทานอลในทุกตัวรองรับจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ แต่จะแตกต่างกันที่ประสิทธิภาพ ความเสถียร และการเลือกเกิด โดย  $Al_2O_3$  และ  $V_2O_5$  มีค่าการแปลงผันของเอทานอลสูง แต่ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูง เนื่องจากตัวรองรับมีความเป็นกรด ส่วน  $MgO$  จะมีค่าการแปลงผันของเอทานอลต่ำ แต่จะมีการเลือกเกิดเป็นแอลซีทัลดีไฮด์เนื่องจากตัวรองรับมีความเป็นด่าง  $CeO_2$  ให้ค่าการแปลงผันของเอทานอล 25% ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส แต่มีการเลือกเกิดเอทิลีนและอะซิโตนขึ้น  $Sm_2O_3$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพและ  $ZnO$  เลือกเกิดไฮโดรเจนได้สูง จากผลที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ธรรมชาติของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ โดยเฉพาะความเป็นกรดและด่าง มีอิทธิพลอย่างยิ่งต่อประสิทธิภาพของกระบวนการ และนอกจากนี้ Leroi และคณะ [10] ศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ในระบบการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (Wet impregnation) และเปรียบเทียบกับนิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาในภาวะเดียวกัน พบว่า นิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์มีประสิทธิภาพที่ดี เพราะตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ มีค่าการนำความร้อนที่สูงทำให้ป้องกันการเกิดจุดร้อนบนพื้นที่ผิวตัวเร่ง

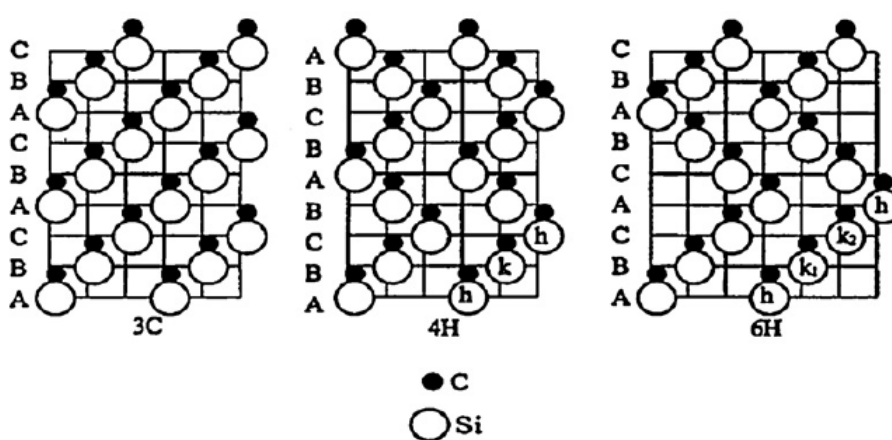
ปฏิกิริยาได้และยังมีสมบัติที่แข็งแรงทำให้หลังจากการทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยายังคงรูปร่างเดิม นอกจากนี้มีความเสถียรมากต่อภาวะในการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากมีปริมาณโค้กน้อย ส่วนนิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ทำการทดลองในภาวะเดียวกันได้ถูกทำลาย ดังนั้นค่าการนำความร้อนของวัสดุที่นำมาใช้จึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่จะส่งผลต่อการเกิดโค้ก รวมไปถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นวัสดุเซรามิกที่มีค่าการนำความร้อนที่สูงและถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายกระบวนการ ซึ่งจะสามารถช่วยแก้ปัญหาเรื่องการเกิดจุดร้อน (Hot spot) ซึ่งเป็นอีกสาเหตุหนึ่งของการเกิดโค้ก

### 2.3 ซิลิกอนคาร์ไบด์

ซิลิกอนคาร์ไบด์ เป็นวัสดุเซรามิกที่ไม่มีสารประกอบออกไซด์ (Non-oxide ceramic) แต่มีความสำคัญและได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพและเคมีที่ดีหลายประการ เช่น น้ำหนักเบา มีความแข็ง (ค่าความแข็งแรงของแร่เท่ากับ 9) ทนทานต่ออุณหภูมิสูง (จุดเดือด 2,830 องศาเซลเซียส) ทนทานต่อการออกซิไดซ์ สภาพแวดล้อมที่รุนแรงและสภาพเฉื่อยทางเคมี มีค่าสภาพนำความร้อนที่สูง ( $135 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ซึ่งทำให้สามารถถ่ายเทความร้อนได้ดี และยังมีช่องว่างของแถบพลังงานกว้างจึงถูกนำไปใช้เป็นวัสดุกึ่งตัวนำ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปผลิตเป็นรูปร่างได้หลากหลายรูปแบบ จากสมบัติเหล่านี้ ซิลิกอนคาร์ไบด์จึงได้ถูกนำมาใช้ในงานต่างๆ โดยในทางอุตสาหกรรม ถูกใช้เป็นวัสดุสำหรับการเคลือบ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ด้านเครื่องยนต์ จานเบรค ตัวกรองจำเพาะสำหรับชิ้นส่วนในการสร้างความร้อน ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา จนกระทั่งในปัจจุบันได้มีการประยุกต์ใช้ทั้งทางด้านอวกาศยาน และแม้กระทั่งทางด้านนิวเคลียร์ จากที่กล่าวมาแล้วจะเห็นได้ว่า ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นวัสดุเซรามิกอีกอย่างหนึ่งที่น่าสนใจทั้งในเชิงพาณิชย์และการวิจัยพัฒนา

ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นสารพหุสัณฐาน ที่มีความสามารถในการเกิดผลึกในรูปแบบที่แตกต่างกันได้ เนื่องจากมีลักษณะของภาวะพหุสัณฐานที่เรียกว่า Polytypism ที่มีลำดับการเรียงของอะตอมที่ต่อเนื่องกัน โดยจะเกิดขึ้นในทิศทางเดียว ด้วยคุณลักษณะพิเศษนี้ทำให้การจัดเรียงอะตอมของซิลิกอนคาร์ไบด์สามารถเกิดผลึกในรูปแบบที่แตกต่างกันได้มากกว่า 200 รูปแบบ [39] โดยจะขึ้นกับทิศทางการเกิดผลึก (Seed orientation) [40, 41] ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่นิยมนำมาใช้ในงานต่างๆ นั้นถูกแบ่งตามโครงสร้างได้ 2 ชนิด คือ แอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ ( $\alpha$ -SiC) หรือ 6H-SiC และเบตาซิลิกอนคาร์ไบด์ ( $\beta$ -SiC) หรือ 3C-SiC ซึ่งรูปแบบการเรียงซ้ำซ้อนกันของอะตอมในผลึกขึ้นอยู่กับปัจจัย

แวล้อมต่างๆ ของการเกิดผลึก โดยซิลิกอนคาร์ไบด์จะสามารถเกิดขึ้นได้จะต้องมีการให้พลังงาน บางส่วนจากความร้อนหรือความดันแก่อะตอม เพื่อช่วยให้เกิดการจัดเรียงอะตอมที่เป็นระเบียบ ถ้าทำการเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,700 องศาเซลเซียส [42] จะเกิดเป็นปีตาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็น Cubic zinc-blende และหากเผามากกว่า 1,700 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนไปเป็นแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal) ด้วยเหตุนี้จึงเป็นผลทำให้สมบัติทั้งทางกายภาพและเคมีของซิลิกอนคาร์ไบด์แตกต่างกันออกไป [43]



รูปที่ 2.4 การจัดเรียงตัวของอะตอมซิลิกอนคาร์ไบด์ 3C-SiC ( $\beta$ ) 4H-SiC และ 6H-SiC ( $\alpha$ )

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของโครงสร้างซิลิกอนคาร์ไบด์ [44]

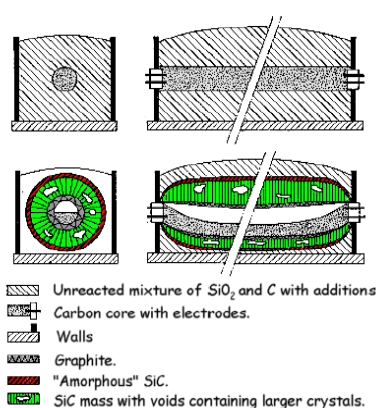
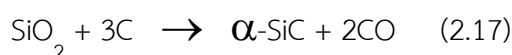
Polytype	3C ( $\beta$ )	4H	6H ( $\alpha$ )
Crystal structure	Zinc blende (cubic)	Hexagonal	Hexagonal
Lattice constants ( $\text{Å}$ )	4.3596	3.0730; 10.053	3.0810; 15.12
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	3.21	3.21	3.21
Bandgap (eV)	2.36	3.23	3.05
Bulk modulus (GPa)	250	220	220
Thermal conductivity ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	360	370	490

### 2.3.1 การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์

ซิลิกอนคาร์ไบด์มีหลายรูปแบบ เช่น ผง ไฟเบอร์ แท่ง และผลึก เป็นต้น จึงทำให้มีวิธีการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่หลากหลายโดยจะขึ้นอยู่กับความเหมาะสมกับการนำไปใช้งานและความบริสุทธิ์ของซิลิกอนคาร์ไบด์จะเป็นตัวกำหนดในการใช้วิธีนั้นเป็นการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์

#### 2.3.1.1 กระบวนการ Acheson

หลังจากที่ Edward G. Acheson ค้นพบซิลิกอนคาร์ไบด์ เขาได้จดสิทธิบัตรการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์โดยใช้ชื่อกระบวนการ Acheson [45] เป็นกระบวนการที่ใช้วิธีการโบเทอโมลรีดักชัน (Carbothermal Reduction) การเตรียมโดยวิธีนี้จะใช้ซิลิกาและคาร์บอนที่มีราคาไม่แพงมากนักเป็นสารตั้งต้นในการเตรียม โดยปกติแล้วจะใช้ซิลิกา (Quartz sand) หรือหินเขียวหนุมนาน 50 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนที่ใช้จะเป็นคาร์บอนสีดำ (Carbon Black) ปีโตรเลียมโค้ก (Petroleum Coke) หรือผงแกรไฟต์ (Graphite Powder) 40 เปอร์เซ็นต์ ซึ่เลื่อย 7 เปอร์เซ็นต์ และโซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride) โดยที่ซิลิกาและคาร์บอนจะเริ่มทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส และจะเห็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 1,500 องศาเซลเซียสจนอุณหภูมิสูงถึง 2,500 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะสมบูรณ์ ทำให้ได้ซิลิกอนคาร์ไบด์จะอยู่ในรูปของแอลฟาซิลิกอนคาร์ไบด์ ตามสมการ (2.17)



รูปที่ 2.5 แสดงภาพตัดขวางของเตาเผาในกระบวนการ Acheson ก่อนและหลังเกิดปฏิกิริยา

### 2.3.1.2 Physical Vapor Transport (PVT)

Physical Vapor Transport หรือ Seeded sublimation growth เป็นวิธีการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่พัฒนามาจากวิธี Lely [46] เนื่องจากวิธีนั้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อยและได้ขนาดผลึกที่ไม่แน่นอน แต่วิธี PVT จะนำก้อนหรือผงซิลิกอนคาร์ไบด์ใส่ลงไปในครุชชีเบลแกรไฟต์แล้วปิดด้วยฝาแกรไฟต์ที่ทำการติดผลึกซิลิกอนคาร์ไบด์ไว้ที่ฝา แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 2,200 องศาเซลเซียสในบรรยากาศอาร์กอนที่ควบคุมให้ความดันต่ำ อุณหภูมิภายในครุชชีเบลจะเกิดการกระจายโดยที่ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ก้นของครุชชีเบลจะมีอุณหภูมิที่สูงกว่าผลึกที่ฝา ทำให้เกิดการระเหิด จึงทำให้ซิลิกอนคาร์ไบด์ในครุชชีเบลเกิดไอระเหยของสารประกอบต่างๆ เช่น  $\text{Si}_2\text{C}$   $\text{SiC}_2$   $\text{Si}_2$  และ  $\text{Si}$  และในขณะที่อุณหภูมิกระจายความร้อน ไอซิลิกอนคาร์ไบด์จะเกิดการควบแน่นในบริเวณที่เย็นที่สุดของครุชชีเบลหลังจากนั้นจะเกิดผลึกต่อไป ซึ่งวิธีนี้ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการปลูกผลึกเดี่ยวของซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นอย่างมาก [47, 48]

### 2.3.1.3 Chemical Vapor Deposition (CVD)

การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่มีปัจจัยในการควบคุมการสังเคราะห์มาก เนื่องจากมีปฏิกิริยาทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นวัตถุดิบในสถานะก๊าซนั้นจะต้องมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องหลายปฏิกิริยา อาจเกิดการย่อยสลายด้วยอุณหภูมิ (Thermolysis) ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) รีดักชัน (Reduction) การย่อยสลายสารไนตริฟิเคชัน (Nitration) และคาร์บอไรเซชัน (Carboration) โดยจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น เมื่อสารตั้งต้นอยู่ในสถานะไอจะทำให้มีความใกล้เคียงกับพื้นผิว ทำให้สามารถถูกดูดซับบนพื้นผิวหรือหรือตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรง การแพร่ของสารตั้งต้นจะขึ้นกับความเข้มข้นของตัวดูดซับทำให้เกิดการทับถมกัน โดยจะทำให้เกิดเป็นสถานะของแข็งบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [49]

CVD เป็นวิธีสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เหมาะสมรูปแบบต่าง เช่น ผง แท่ง และท่อนาโน (nanorod) โดยใช้ ระบบ  $\text{Si-C-HCl}$  และระบบ  $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_2$  โดยใช้ไนโตรเจนเป็นก๊าซนำพา (Carrier gas) [50] จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ (2.18)





นอกจากนี้ การเตรียมโดยวิธี CVD สามารถใช้ซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (Silicon Tetrachloride,  $\text{SiCl}_4$ ) ที่อยู่ในสถานะไอ ทำปฏิกิริยากับแก๊สมีเทน ดังสมการ (2.19)



หรือเตรียมได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทิลซิลิกอนไตรคลอไรด์ (Methyl Silicon Trichloride) ดังสมการ (2.20)

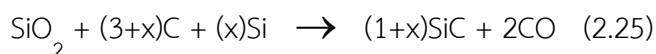
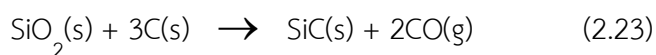
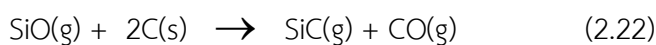
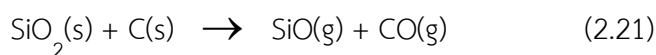


การเตรียมโดยวิธีนี้ ถ้าใช้สารตั้งต้นในการเตรียมที่มีความบริสุทธิ์สูง จะทำให้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ มีความบริสุทธิ์สูงด้วย แต่อย่างไรก็ตาม ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้ต้องนำเอาผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้ไปเผาเพื่อไล่เอาคลอรีนออกไป ก่อนที่จะนำไปใช้งานต่อไป เนื่องจากอาจมีการยึดติดกันเป็นก้อนทำให้มีการดูดซับเอาคลอรีน หรือกรดไฮโดรคลอริกเอาไว้ได้

#### 2.3.1.4 Carbothermal Reduction

การกระบวนการ Acheson เป็นกระบวนการที่ใช้วิธี Carbothermal Reduction ในการสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่ด้วยกระบวนการนี้จะต้องใช้อุณหภูมิสูง (2,500 องศาเซลเซียส) และยังไม่สามารถควบคุมขนาดอนุภาคของซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ จึงได้มีผู้สนใจวิจัยและพัฒนาเพื่อที่จะลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์และค่าใช้จ่าย โดยการจะลดค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้ จึงจำเป็นต้องหาแหล่งวัตถุดิบที่มีปริมาณมาก หาได้ง่ายและราคาถูก ซึ่งในปัจจุบันวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้คือวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร เช่น เลื่อยไม้และแกลบ

เมื่อนำมาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิและภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือก๊าซเฉื่อยที่เหมาะสมจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนกับคาร์บอนได้เป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ ดังสมการต่อไปนี้ 2.21-2.25



#### 2.3.1.4.1 แกลบ

แกลบคือเปลือกข้าวที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการสีข้าว มีลักษณะสีเหลืองอ่อน สีเหลืองทอง สีน้ำตาลแดงขึ้นอยู่กับสายพันธุ์ข้าว โดยแกลบมีองค์ประกอบต่างๆ ที่แสดงในตารางที่ 2.2 แกลบที่ได้จากการกระบวนการสีข้าวมีประมาณร้อยละ 22-25 โดยน้ำหนักจากเมล็ดข้าวเปลือก ทำให้การสีข้าวเปลือกแต่ละครั้งเกิดแกลบจำนวนมาก ซึ่งปัจจุบันแกลบได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในหลายด้านด้วยกัน โดยส่วนใหญ่แกลบจะถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคครัวเรือน โดยถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเตาประหยัดพลังงานและเชื้อเพลิงอัดแท่งซึ่งสามารถให้พลังงานจากการเผาไหม้ใกล้เคียงกับไม้หรือถ่านไม้ จึงสามารถนำมาทดแทนเชื้อเพลิงจากไม้ได้ ส่วนภาคอุตสาหกรรมถูกนำไปใช้ในโรงงานต่างๆ เช่น โรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าชีวมวล เชื้อเพลิงในโรงงานเครื่องปั้นดินเผา เครื่องจักรไอน้ำของโรงสีข้าว และโรงงานผลิตปูนซีเมนต์ เป็นต้น นอกจากนี้แกลบยังถูกนำมาเป็นส่วนผสมของวัสดุสำหรับงานก่อสร้างต่างๆ เช่น อิฐมอญและอิฐบล็อก เป็นต้น อีกทั้งแกลบยังสามารถนำมาใช้ทางการเกษตรได้โดยนำมาปรับปรุงดิน เช่น การเพิ่มอินทรีย์วัตถุและแร่ธาตุอาหารในดิน การปรับปรุงดินเค็ม การเพิ่มความร่วนซุยของดิน เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 แสดงน้ำหนักองค์ประกอบของสารที่พบในแกลบ [51]

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยมวล %
ซิลิกา (SiO <sub>2</sub> )	80-90
อะลูมินา (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1-2.5
เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.5
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	1-2
แมกเนเซียมออกไซด์ (MgO)	0.5-2.0
โซเดียมออกไซด์ (NaOH)	0.2-0.5
โพแทช	0.2
ค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา	10-20

ด้วยที่แกลบมีองค์ประกอบหลักเป็นซิลิกาและคาร์บอน ที่มีลักษณะโครงสร้างเปิดและมีซิลิกาแทรกตัวอยู่ในสารอินทรีย์ ทำให้มีลักษณะการกระจายความพรุนโดยทั่ว ด้วยสมบัติของแกลบจึงได้มีการศึกษาโดยการนำมาสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์กันมาก โดยที่การสังเคราะห์ซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งยังลดต้นทุนในการผลิต ซึ่งซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบสามารถเกิดได้หลากหลายขนาดและรูปร่าง ดังนั้นการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ให้ได้ตามลักษณะที่ต้องการได้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานต้องคำนึงถึงตัวแปรในการผลิต ทั้งกระบวนการปรับสภาพแกลบ อุณหภูมิ บรรยากาศและเวลาที่ใช้ในการผลิต

#### 2.4 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

**Makornpan และคณะ** [52] ศึกษาการขึ้นรูปของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบโดยกระบวนการ Carbothermal reduction พร้อมกับ In-situ reaction bonding พบว่าหลังจากนำแกลบไปเผาแล้ว ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนในสารตัวอย่าง เช่น แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมออกไซด์ ฟอสฟอรัสเพนโตออกไซด์ และ แมงกานีสออกไซด์ ให้ลดลงมากกว่า 50% สิ่งปนเปื้อนในสารตัวอย่างจะมีบทบาทในการทำให้เกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีลักษณะเป็นแท่งการไฟโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิ 1400 -1700 °C โดยพบซิลิกอนคาร์ไบด์ในตัวอย่าง แต่ตัวอย่างที่ไฟโรไลซิสที่ 1400 และ 1500 °C ภายใต้อุณหภูมิในโตรเจนจะพบ ซิลิกอน ออกซิไนไตรด์เพราะ

เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและก๊าซไนโตรเจน และยังพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปริมาณซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีลักษณะเป็นแท่งและขนาดอนุภาคมีขนาดลดลง การเพิ่มอุณหภูมิเป็นการทำให้เกิดก๊าซซิลิกอนออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์ จึงมีคาร์บูรอนเพิ่มขึ้น

**Martínez และคณะ** [53] ศึกษาการเตรียมปีต้าซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบโดยการไพโรไลซิสและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  พบว่าภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ  $1370\text{ }^\circ\text{C}$  ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน อัตราการไหล  $1.51/\text{นาที่}$  แต่หลังจากทำการไพโรไลซิสแล้วพบสิ่งปนเปื้อนของสารประกอบจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คาร์บอน ซิลิกอน เหล็กและ โคบอลต์

**Krishnarao และคณะ** [54] ศึกษาการขึ้นรูปของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบโดยการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าเมื่อทำการกรองแคลบออกจากเศษเปลือก แล้วเผาจนถึงอุณหภูมิ  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน แล้วทำการเผาต่อจนถึงอุณหภูมิในช่วง  $1100 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$  ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและควบคุมความดันในเตาหลายช่วงบรรยากาศ สามารถเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ลักษณะแท่งได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการเพิ่มความดันในเตาจะเพิ่มความเปราะให้กับซิลิกาและคาร์บอน ช่วยลดการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์ลักษณะแท่ง แต่ยังคงพบซิลิกอนไนไตรด์ที่อุณหภูมิ  $1100$  และ  $1200\text{ }^\circ\text{C}$

**Auprêtre และคณะ** [34] ศึกษาอิทธิพลของโลหะ (โรเดียม แพลตินัม นิกเกิล ทองแดง สังกะสี และเหล็ก) และบทบาทของตัวรองรับ (แกมมาอะลูมินา  $12\%$  ซีเรียมออกไซด์-อะลูมินา ซีเรียมออกไซด์ และ  $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ ) ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไอโอเอทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจนมากที่สุดคือ นิกเกิลและโรเดียมเพราะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และมีค่าการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำเนื่องจากว่านิกเกิลและโรเดียมเกิดปฏิกิริยาอะเตอร์ก๊าซซิฟต์ได้ต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจนสูงสุดคือ  $1\%$  โรเดียมบนตัวรองรับ  $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$  และ  $9.7\%$  นิกเกิลบนตัวรองรับ  $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$  เนื่องจากไอน้ำจะกระตุ้นหมู่ไฮดรอกซิลบนตัวรองรับและซีเรียมออกไซด์ยังเป็นสารช่วยเร่งปฏิกิริยา (Promoter) ที่ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลเคลื่อนที่บนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น จึงทำให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเกิดได้ดี และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า

การเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุดคือ 1% โรเดียมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา และ 9.7% นิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

**Kim และคณะ** [55] ศึกษาการผลิตก๊าซสังเคราะห์ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา นิกเกิลบนตัวรองรับซีเรียออกไซด์ และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์พบว่า นิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์มีค่าการเปลี่ยนผันของกลีเซอรอลสูงมากกว่า 90% และมีเสถียรภาพ ในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 60 ชั่วโมงเพราะเกิดโค้กน้อย ถึงแม้ว่าจะมีค่าการเปลี่ยนผันของกลีเซอรอลต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาและนิกเกิลบนตัวรองรับซีเรียออกไซด์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาและนิกเกิลบนตัวรองรับซีเรียออกไซด์เสื่อมสภาพเร็วกว่า สาเหตุมาจากการเกิดโค้กที่เกิดจากการแตกพันธะของ C-C จากผลพลอยได้ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา

**Comas และคณะ** [56] ศึกษากลไกของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของไบโอเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่งที่อุณหภูมิระหว่าง 300-500 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 300 °C เอทานอลเกิดปฏิกิริยาไปเป็นอะซีทัลดีไฮด์และเอทิลีนซึ่งเป็นอินเทอร์มีเดียทและจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C จะเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน

**Leroi และคณะ** [10] ศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอ็บซุ่ม (Wet impregnation) และเปรียบเทียบกับ นิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาในภาวะเดียวกันพบว่า นิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์มีประสิทธิภาพที่ดี เพราะตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ มีค่าการนำความร้อนที่สูงทำให้ป้องกันการเกิดจุดร้อนบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้และยังมีสมบัติที่แข็งแรงทำให้หลังจากการทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยายังคงรูปร่างเดิม นอกจากนี้มีความเสถียรมากต่อภาวะในการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากมีปริมาณโค้กน้อย ส่วน นิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ทำการทดลองในภาวะเดียวกันได้ถูกทำลายเหลือแค่ผงเล็ก

Liu H. และคณะ [57] ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งนิกเกิล และตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ ชนิดโพรในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของมีเทนเพื่อผลิตเป็นก๊าซสังเคราะห์ ในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่ง และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีทำให้เปียกชุ่มพอดี (Incipient wetness impregnation) พบว่า นิกเกิล 7% โดยน้ำหนักเป็นปริมาณที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากที่สุดที่อุณหภูมิ 750 °C และมีความเสถียรในระหว่างการทดสอบ 100 ชั่วโมงเนื่องจากเกิดโค้กที่ปริมาณน้อยมาก และได้ค่าการเปลี่ยนผันของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 94% และ 95% ตามลำดับ



### บทที่ 3

#### วิธีการดำเนินงานวิจัย

โดยในงานนี้จะแบ่งการเตรียมเป็น 2 ส่วนคือส่วนแรกเป็นการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จาก แกลบ ส่วนที่สองเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบ

#### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

ตารางที่ 3.1 แสดงวัตถุดิบและสารเคมี

วัตถุดิบและสารเคมี	แหล่งที่มา
แกลบดิบ	โรงสีไพธนากรเขาน้อย จังหวัดสระบุรี
ผงปิตาซิลิกอนคาร์ไบด์ DU B-1	Showa Denko, Japan
โพลีไวนิล บิวทีรอล เรซิน PVB 630	Wako Pure Chemicals
Hydrochloric acid 37 wt%	Sigma-Aldrich
Nickel nitrate hexahydrate	Sigma-Aldrich
Ethanol	Sigma-Aldrich
quartz sand	Herosign
Nitrogen gas (99.99% purity)	Praxair
Hydrogen gas (99.99% purity)	Praxair
Air zero gas (99.99% purity)	Praxair
Helium gas (99.99% purity)	Praxair

#### 3.2 การเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแกลบ

นำแกลบดิบมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 °C จากนั้นนำไปเผาคาร์บอนไนซ์ (Carbonized) ที่อุณหภูมิ 300 °C ในเตาเผาที่ไม่ควบคุมบรรยากาศ เพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้เป็นคาร์บอนและได้เป็น ถ่านแกลบ หลังจากนั้นนำถ่านแกลบที่ได้มาล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลลาร์ ด้วย Ball mill ที่ใช้ลูกบดเซอร์โคเนีย (Zirconia) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเป็นการลดปริมาณสารออกไซด์ของแอลคาไลน์ที่มีอยู่ในถ่านแกลบ แล้วล้างกรดด้วยน้ำจนเป็นกลาง และกรองน้ำออกด้วยเครื่อง

กรองสูญญากาศ แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 °C จากนั้นนำถ่านแกลบที่ล้างด้วยกรดมาผสมกับโลหะซัลฟิดอนเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่ยังเหลืออยู่ ด้วย Ball mill ที่มีเอทานอลเป็นตัวกลางเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปกรอง อบให้แห้งและบดละเอียดให้เป็นผง นำผงถ่านแกลบที่ผสมกับโลหะซัลฟิดอนแบ่งเป็น 4 ตัวอย่างอย่างละ 20 กรัม ใส่ลงใน Alumina crucible นำไปเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1300 1400 1500 และ 1600 °C ด้วยเตาเผาคุมบรรยากาศ (Hi-Multi 5000, Fujidempa, Japan) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศอาร์กอนความบริสุทธิ์สูงที่มีอัตราการไหลของก๊าซ 2 ลิตรต่อนาที และใช้อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาต่อนาที

### 3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซัลฟิดอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบ

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซัลฟิดอนคาร์ไบด์จากแกลบเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม โดยการนำเกลือของโลหะนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรต  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มาละลายในน้ำปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมซัลฟิดอนคาร์ไบด์ที่เตรียมได้จากแกลบ กวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 °C กระทั่งสารละลายระเหยจนแห้ง แล้วนำไปอบให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 110 °C นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาคัดขนาดให้ได้ 250 มิลลิเมตร และทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

### 3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

#### 3.4.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ (X-ray diffraction, XRD)

เพื่อเป็นการหาลักษณะโครงสร้างผลึกของซัลฟิดอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซัลฟิดอนคาร์ไบด์ โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ รุ่น D-8Advance ของบริษัท Bruker ด้วยอัตรา 2° ต่อนาที ในช่วง  $2\theta = 5-80^\circ$  และหาขนาดอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) จากสมการของ Scherrer ที่ Diffraction plane (2 0 0) ( $2\theta=43.5^\circ$ )

#### 3.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

เพื่อดูลักษณะและโครงสร้างจุลภาคของซัลฟิดอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซัลฟิดอนคาร์ไบด์ ก่อนและหลังจากผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทา



นอล โดยใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope และ Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (FESEM-EDS) รุ่น JSM-7610F

### 3.4.3 H<sub>2</sub>-Temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR)

เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนที่ 100 °C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อไล่ความชื้นออก จากนั้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยการให้ก๊าซผสม H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 5% โดยปริมาตร และทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 จนถึง 900 °C ด้วยอัตรา 10 °C/min

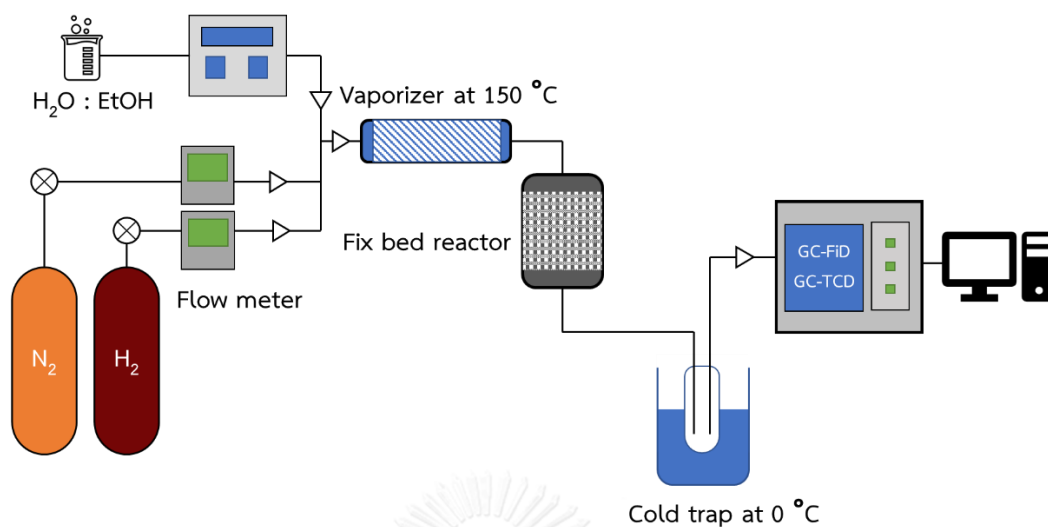
### 3.4.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

เพื่อศึกษาการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล โดยใช้ METTLER TOLEDO ระบบ STARe โดยช่วงแรกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 50-600 °C อัตรา 10.2 °C/นาที หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1000 °C ด้วยอัตรา 4.8 °C/นาที

### 3.4.5 Nitrogen adsorption-desorption

เป็นการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของซิลิกอนคาร์ไบด์ โดยใช้ Micromeritics ASAP 2020 ที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว (-196 °C) ในช่วงการวิเคราะห์จะต้องมีการไล่ก๊าซและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะคำนวณได้จากสมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) และปริมาตรรูพรุน คำนวณได้จาก Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

### 3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล



รูปที่ 3.1 ภาพระบบของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล

กระบวนการนี้ได้ใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ซึ่งก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยมีก๊าซผสม  $H_2/N_2$  10% โดยปริมาตร (40 มิลลิลิตร/นาที) และภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2 กรัม ที่มีปริมาณนิกเกิล 5 7 และ 10% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ  $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราส่วนโมลของน้ำต่อเอทานอลที่ 3/1 6/1 และ 9/1 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล (W/F) ที่ 10 20 และ 30 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาชั่วโมง/โมล ที่จะถูกทำให้กลายเป็นไอโดยการป้อนด้วยเครื่อง HPLC ผ่านเตาที่มีอุณหภูมิ  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเข้าสู่เครื่อง Gas chromatography ของ Shimadzu GC 14B และเครื่องตรวจดีเทคเตอร์ (Detector) มี 2 ชนิดคือ Flame ionization ที่มีคอลัมน์ Porapak-Q ใช้สำหรับตรวจวัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ส่วน Thermal conductivity ที่มีคอลัมน์ TDX-01 สำหรับตรวจวัด  $H_2$  และ  $N_2$

โดยผลที่ได้จะสามารถหาค่าการเปลี่ยนผันของเอทานอล ค่าการเลือกเกิด และปริมาณไฮโดรเจน ได้ตามสมการ 3.1-3.3 ดังนี้

$$x_{(Ethanol)} = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \times 100 \quad (3.1)$$

$F_{in}$  = อัตราการไหลโดยโมลของเอทานอลที่เข้า

$F_{out}$  = อัตราการไหลโดยโมลของเอทานอลที่ออก

$$S_{(i)} = \frac{F_{C_i}}{F_{C_{out}}} \times 100 \quad (3.2)$$

$F_{C_i}$  เท่ากับ อัตราการไหลโดยโมลของสารประกอบคาร์บอน (i) ที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ เช่น  $CO$   $CO_2$   $CH_4$   $C_2H_4$   $C_2H_6$  และ  $CH_3CHO$

$F_{C_{out}}$  เท่ากับ อัตราการไหลโดยโมลของอะตอมคาร์บอนทั้งหมดที่ออก

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{6F_{in}} \times 100 \quad (3.3)$$

$F_{H_2}$  = อัตราการไหลโดยโมลของไฮโดรเจน

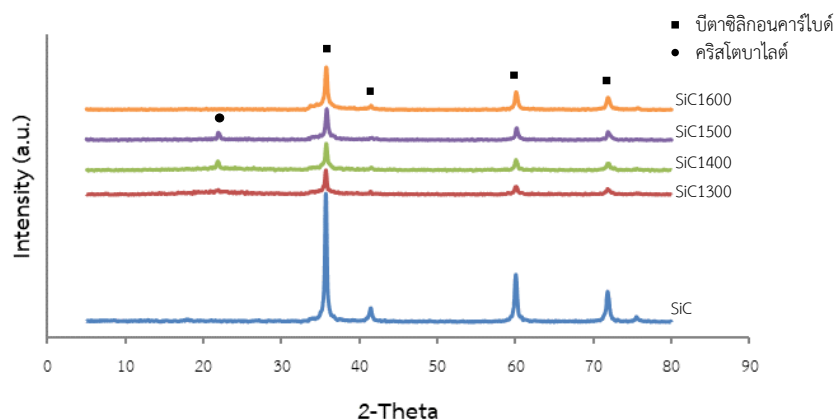
## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

#### 4.1 ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ

##### 4.1.1 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเฟส

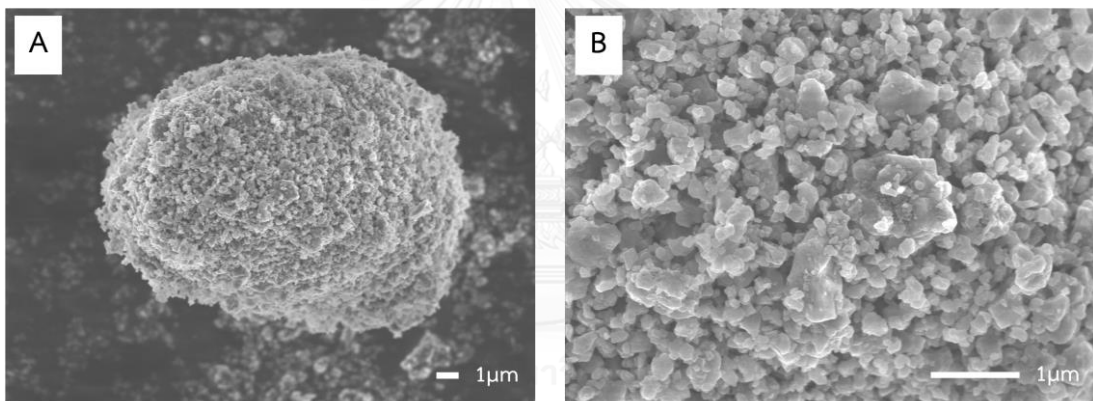
จากการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า (SiC) และซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 4.1 ซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า (SiC) มีพีคที่เด่นชัดที่  $35^\circ$   $41^\circ$   $60^\circ$   $72^\circ$  และ  $76^\circ$  ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของปีตาซิลิกอนคาร์ไบด์ [58] และซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบที่ผ่านการเผาไพโรไลซิสในบรรยากาศอาร์กอนด้วยอุณหภูมิ 1300 (SiC1300) 1400 (SiC1400) 1500 (SiC1500) และ 1600  $^\circ\text{C}$  (SiC1600) ที่เวลายืนไฟ 3 ชั่วโมง พบพีคของปีตาซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เหมือนกันกับซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าในทุกอุณหภูมิ ซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ความเป็นผลึกของปีตาซิลิกอนคาร์ไบด์จะเพิ่มมากขึ้น แต่ SiC1300 SiC1400 และ SiC1500 พบว่ามีพีคของคริสโตบาไลต์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $22.5^\circ$  เนื่องจากซิลิกาอสัณฐานในแคลบที่ถูกไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิ 700-1400  $^\circ\text{C}$  จะเกิดการเปลี่ยนรูปไปเป็นคริสโตบาไลต์ [59] ทั้งนี้สิ่งปนเปื้อนของสารแอลคาไลน์ที่ชำระล้างไม่หมดมีผลต่อการเกิดคริสโตบาไลต์ และนอกจากนี้ไม่พบพีคของคริสโตบาไลต์ในอุณหภูมิที่ 1600  $^\circ\text{C}$  เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง คริสโตบาไลต์ได้เกิดการเปลี่ยนรูปไปเป็นซิลิกอนคาร์ไบด์อย่างสมบูรณ์ [60]



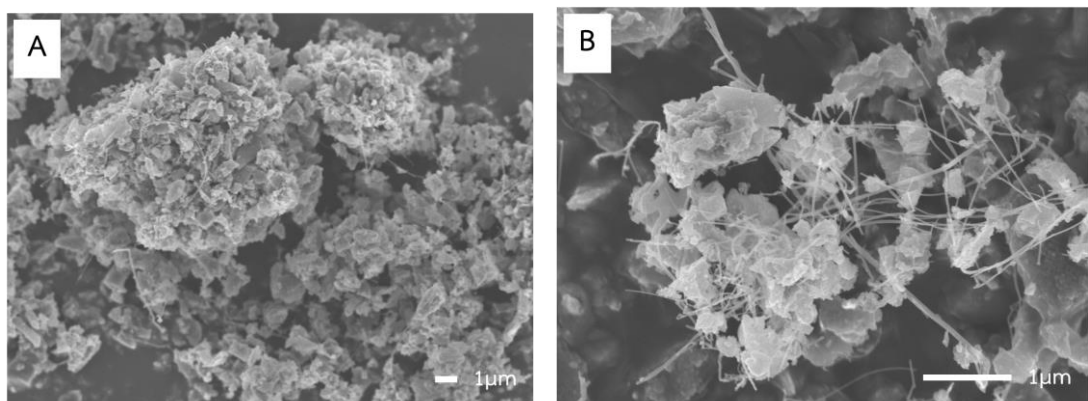
รูปที่ 4.1 XRD ของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบผ่านเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.1.2 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค

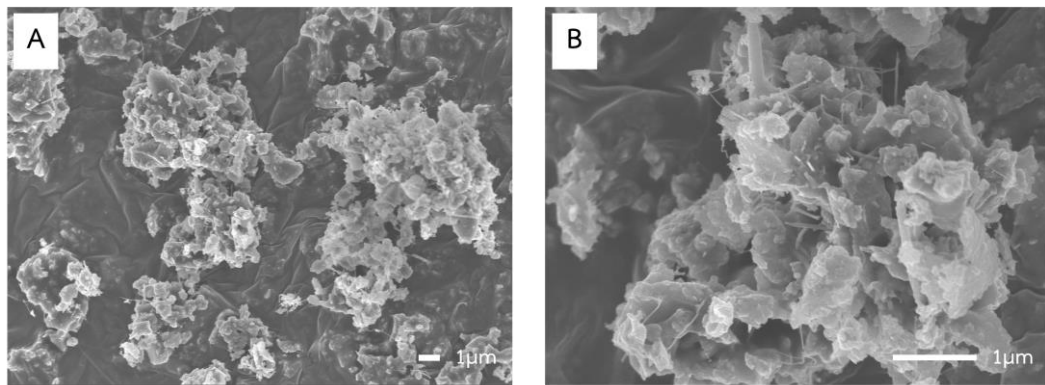
ผลการวิเคราะห์ลักษณะและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปที่ 4.2 พบว่าอนุภาคของ SiC มีขนาดอนุภาคเล็กและค่อนข้างสม่ำเสมอเกาะกลุ่มกัน ส่วนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแกลบของ SiC1300 SiC1400 SiC1500 และ SiC1600 มีลักษณะของอนุภาคที่ไม่แน่นอน และยังพบซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีลักษณะแบบแท่งเข็ม (Whisker) เกิดขึ้นในทุกอุณหภูมิ โดยเกิดจากการที่มีสิ่งเจือปนในแกลบ เช่น แมงกานีสและเหล็ก ที่ทำหน้าที่เป็นดั่งเร่งในกลไกการเกิดซิลิกอนคาร์ไบด์แบบแท่งเข็ม [61, 62] แต่เมื่อมีการเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดของอนุภาคและปริมาณซิลิกอนคาร์ไบด์แบบแท่งจะลดน้อยลง และซิลิกอนคาร์ไบด์แบบอนุภาคจะมีปริมาณและขนาดสม่ำเสมอมากขึ้น เนื่องจากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะเกิดการตกผลึกซ้ำ (Recrystallization) ของซิลิกอนคาร์ไบด์ [63]



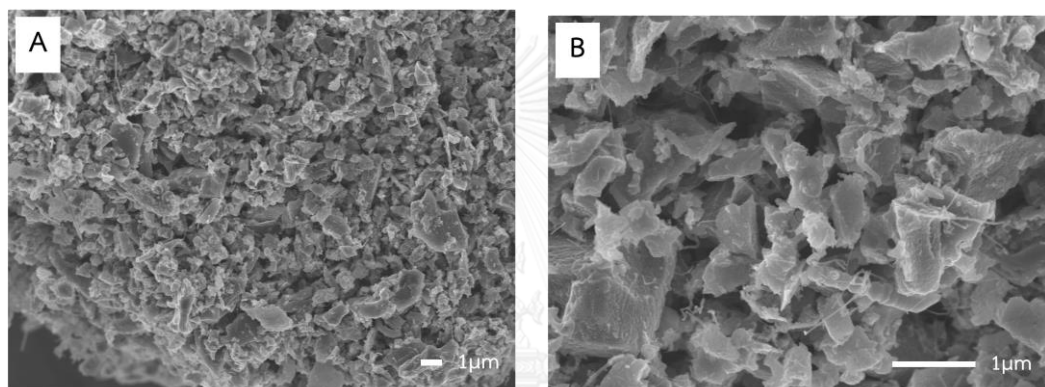
(ก)



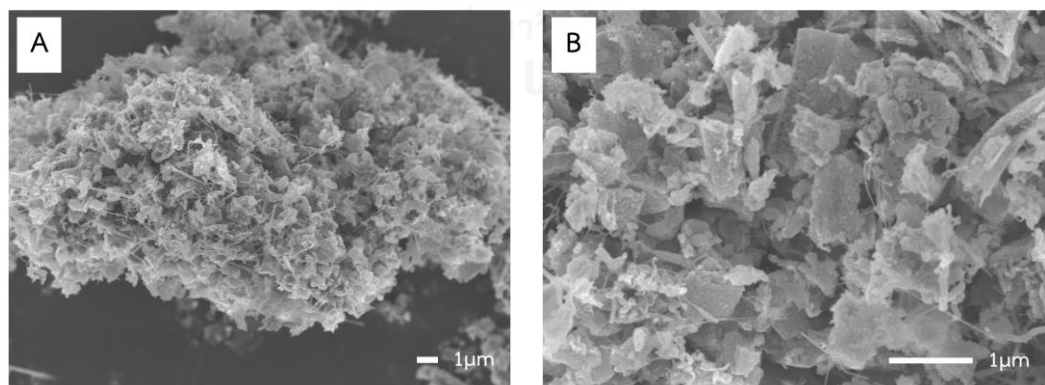
(ข)



(ค)



(ง)



(จ)

**รูปที่ 4.2** ภาพถ่าย SEM ของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ  
 (ก) SiC (ข) SiC1300 (ค) SiC1400 (ง) SiC1500 และ (จ) SiC1600 A) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า B)  
 ที่กำลังขยาย 20000 เท่า

#### 4.1.3 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุน ของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบผ่านการเผาไพโรไลซิสในอุณหภูมิต่างๆ

ตัวอย่าง	อุณหภูมิไพโรไลซิส (°C)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m <sup>2</sup> /g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)	ปริมาตรรูพรุน (cm <sup>3</sup> /g)
SiC		17.30	21.17	0.1061
SiC1300	1300	41.69	12.46	0.0678
SiC1400	1400	60.68	11.77	0.0723
SiC1500	1500	70.82	13.49	0.1114
SiC1600	1600	25.40	22.06	0.1375

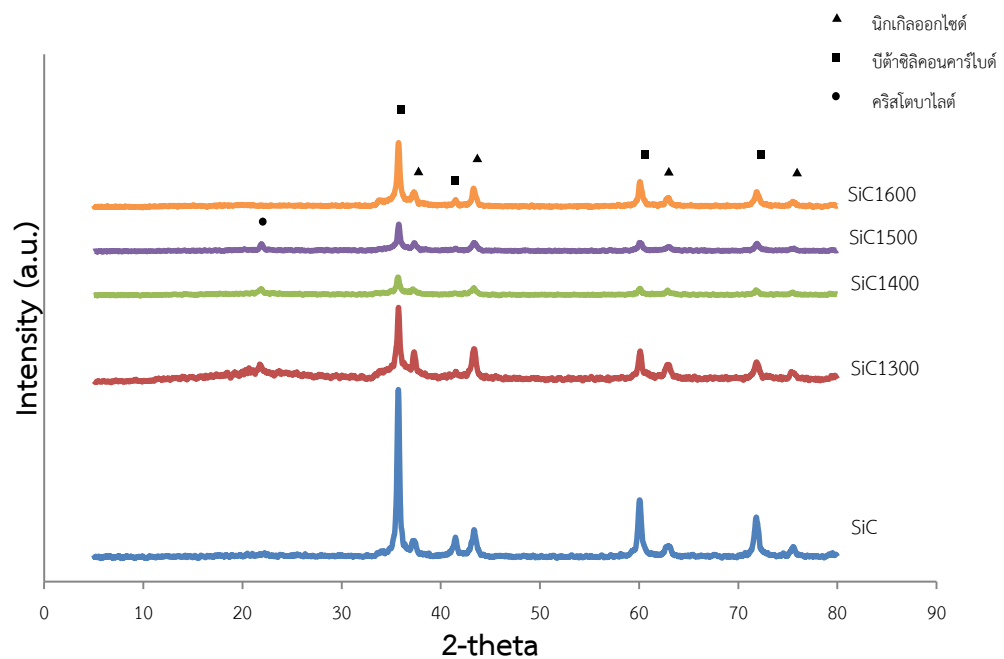
ผลการศึกษาจากเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption สำหรับหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการ Brunauer- Emmett-Teller (BET) และปริมาตรรูพรุนที่คำนวณได้จาก Barrett-Joyner-Halenda (BJH) แสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้ามีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ เมื่อผ่านการเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนจะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะเกิดการ Carbonized และสิ่งปนเปื้อนต่างๆ เกิดการสลายตัวออกจากรูพรุน จึงส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกอนคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น แต่ในการเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิมากกว่า 1600 °C เกรนของซิลิกอนคาร์ไบด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ SiC1600 มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

#### 4.2 ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ

##### 4.2.1 ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเฟส

ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วย XRD ดังรูปที่ 4.3 พบว่าหลังทำการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบและเผาแคลโซนที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบพิกิตาซิลิกอนคาร์ไบด์และพิกเอกลักษณะของนิกเกิลออกไซด์ที่มุม 36.8° 42.8° และ 62.4° และ 75.4° [64] แสดงให้เห็นว่าหลังจากที่ทำการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิล

แล้ว พิกของพีต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ทั้งในซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจาก  
 แกลบทุกอุณหภูมิ ไม่มีการเปลี่ยนแปลง และอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ไม่ได้เกิดปฏิกิริยากับตัว  
 รองรับปีต้าซิลิกอนคาร์ไบด์ เพราะสมบัติของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีสภาพเฉื่อยทางเคมี โดยขนาดผลึก  
 ของนิกเกิลออกไซด์จะคำนวณมาจากสมการของเชอเรอร์ (Scherrer) และปริมาณร้อยละของนิกเกิล  
 ออกไซด์ในทุกอุณหภูมิ จะแสดงในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.3 XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียม  
 จากแกลบที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ



**ตารางที่ 4.2** ร้อยละปริมาณนิกเกิลออกไซด์และขนาดผลึคนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิไพโรไลซิส (°C)	ปริมาณนิกเกิล <sup>(ก)</sup> (%wt)	ค่าเฉลี่ยขนาดผลึคนิกเกิลออกไซด์ <sup>(ข)</sup> (nm)
10%Ni/SiC		7.54	17.25
10%Ni/SiC1300	1300	8.30	18.96
10%Ni/SiC1400	1400	6.91	20.94
10%Ni/SiC1500	1500	6.77	15.51
10%Ni/SiC1600	1600	7.36	21.73

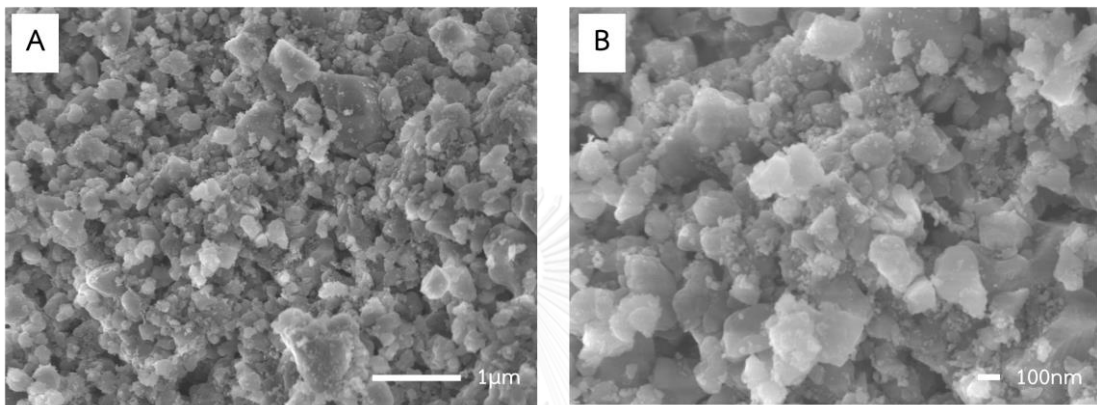
(ก) วิเคราะห์จาก EDS และ (ข) ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ คำนวณมาจากสมการของเชอเรอร์

จากตารางที่ 4.2 พบว่าปริมาณของนิกเกิลออกไซด์บนซิลิกอนคาร์ไบด์ทุกตัวอย่าง หลังจากทำการเอ็บซุ่มด้วยปริมาณนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีปริมาณอยู่ในช่วงร้อยละ 6-8 โดยน้ำหนัก และมีค่าเฉลี่ยขนาดผลึคนิกเกิลออกไซด์ที่ประมาณ 17-22 นาโนเมตร เนื่องจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเอ็บซุ่มจะทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างนิกเกิลออกไซด์กับตัวรองรับเป็นแบบอ่อน (Weak interaction) [65, 66] เมื่อหลังจากการเผาแคลไซน์จะให้นิกเกิลออกไซด์อาจเกิดการหลุดออกจากตัวรองรับ และยังส่งผลถึงปริมาณการเกาะกลุ่มกันของโลหะนิกเกิลออกไซด์บนซิลิกอนคาร์ไบด์มีค่าไม่คงที่ [55] โดยเฉพาะตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยและขนาดรูพรุนเล็กกว่าขนาดของนิกเกิลออกไซด์ จึงทำให้อนุภาคนิกเกิลออกไซด์เกาะบนพื้นผิวของตัวรองรับได้น้อย และยังส่งผลให้ขนาดของอนุภาคใหญ่ เมื่อใช้สารละลายนิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่มีความเข้มข้นสูง

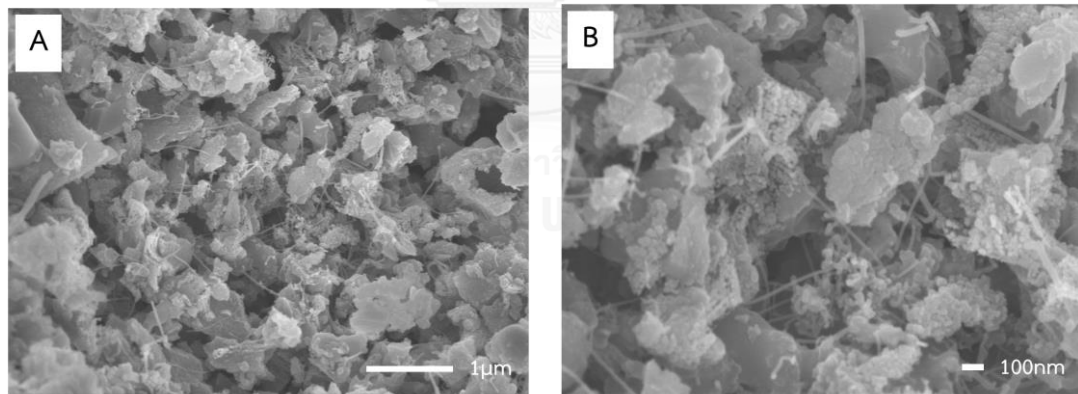
#### 4.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค

ผลการวิเคราะห์ลักษณะและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงลักษณะอนุภาคของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากทำการเอ็บซุ่มด้วยนิกเกิล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.4 พบว่ามีนิกเกิลออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบในการเผาไพโรไลซิสทุกอุณหภูมิ ซึ่งจากขนาดอนุภาค

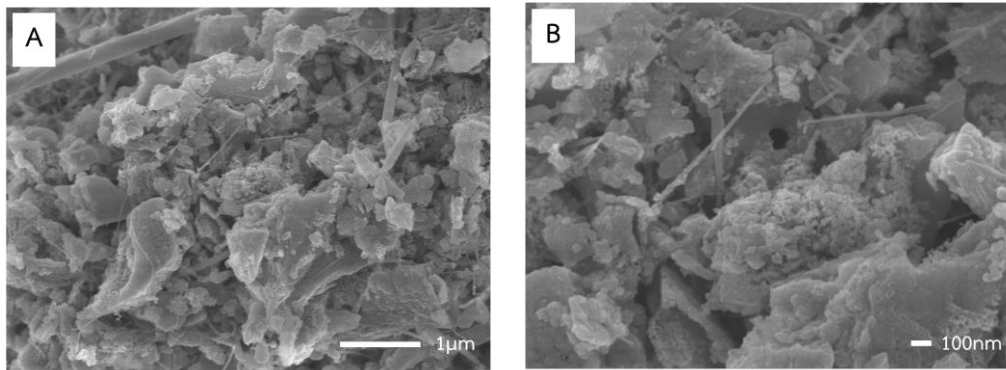
ของนิกเกิลออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย จึงทำให้ปริมาณนิกเกิลออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นที่ผิวได้น้อยกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ นอกจากนี้ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบในทุกอุณหภูมิมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก และมีขนาดของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ที่ใหญ่กว่าทำให้อุณหภูมิของนิกเกิลออกไซด์ส่วนใหญ่เกาะกลุ่มกันบนพื้นที่ผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์



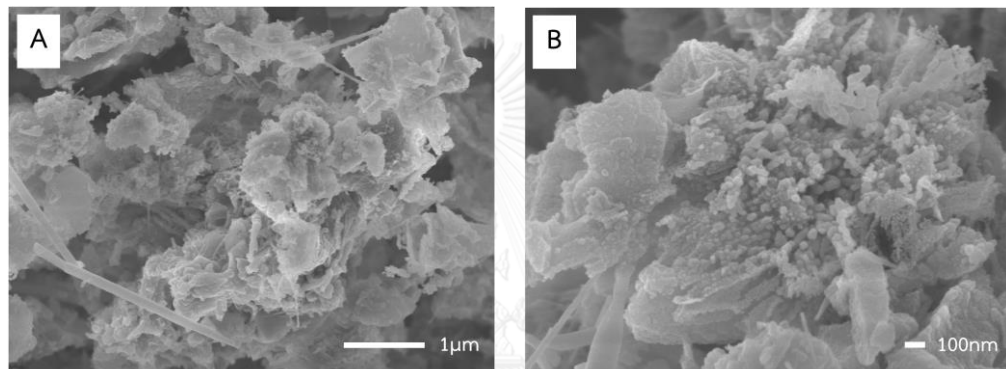
(ก)



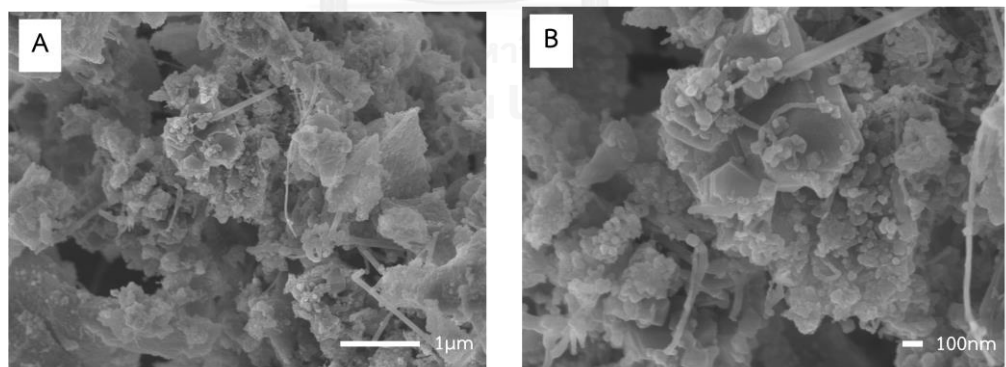
(ข)



(ค)



(ง)



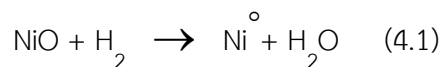
(จ)

**รูปที่ 4.4** ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ

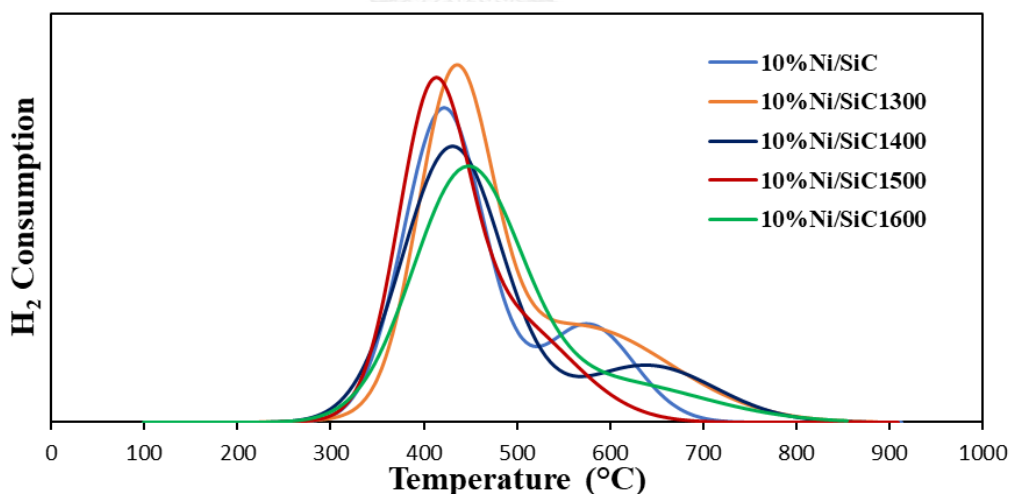
(ก) 10%Ni/SiC (ข) 10%Ni/SiC1300 (ค) 10%Ni/SiC1400 (ง) 10%Ni/SiC1500 และ (จ)

10%Ni/SiC1600 A) ที่กำลังขยาย 20000 เท่า B) ที่กำลังขยาย 50000 เท่า

#### 4.2.3 การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (H<sub>2</sub>-TPR)



การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมเป็นการทดสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ไปเป็นนิกเกิลเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดรีดิวซ์ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมในอุณหภูมิต่างๆ เกิดการรีดิวซ์เป็น 2 ช่วง ซึ่งพีกที่พบพีกแรกเป็นพีกที่นิกเกิลออกไซด์เกิดการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนไปเป็นนิกเกิล โดยพีกที่พบเป็นช่วงของนิกเกิลออกไซด์เกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับตัวรองรับ ในช่วงอุณหภูมิที่ 310-500 °C [65-67] จากที่แต่ละพีกมีความสูงต่ำแตกต่างกัน เนื่องจากผลจากปริมาณนิกเกิลที่ไม่เท่ากันและอนุภาคนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์มีขนาดที่หลากหลาย ซึ่งอุณหภูมิที่ 500 °C สามารถที่จะรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ได้ แต่ยังพบว่าพีกที่สองที่มีลักษณะกว้างและต่ำ ในช่วง 500-700 °C ซึ่งเป็นพีกของคาร์บอนที่เหลืออยู่ในรูพรุนของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลสที่เกิดการสลายตัวออกมา [67] ดังนั้นเพื่อกำจัดคาร์บอนที่เหลืออยู่และสามารถรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์ได้ อุณหภูมิที่เหมาะสม คือ 700 °C



รูปที่ 4.5 การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

### 4.3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์

#### 4.3.1 อิทธิพลของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาไพโรไลซิสในอุณหภูมิต่างๆ

##### 4.3.1.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

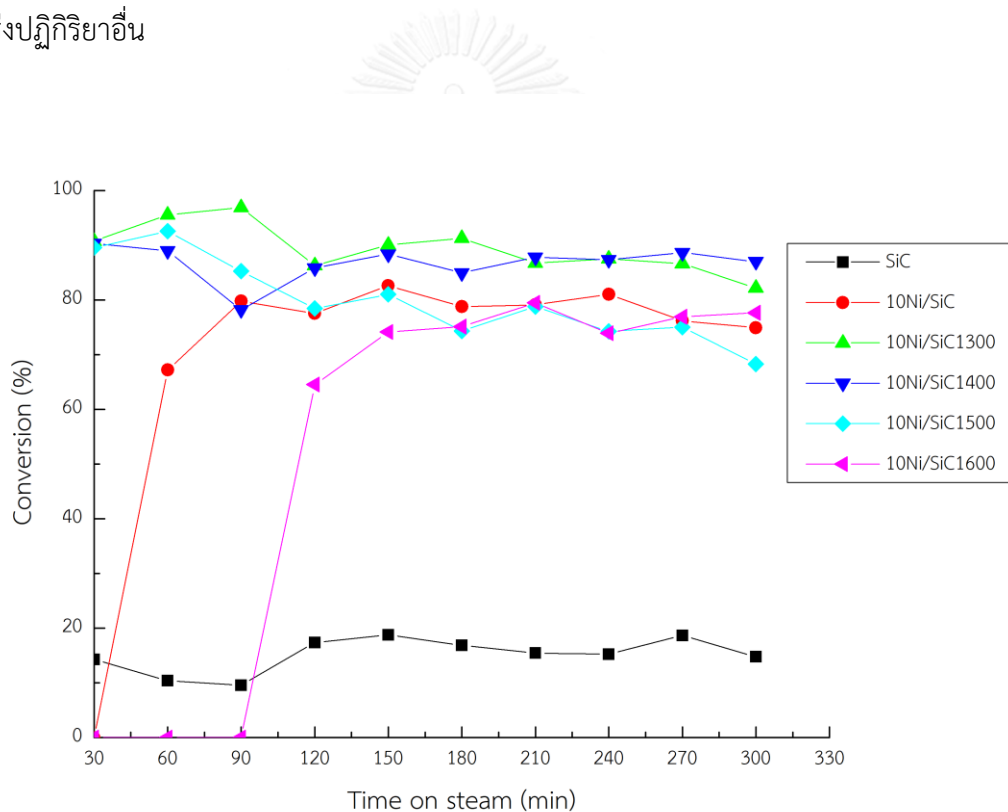
กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง และก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีก๊าซผสม H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10% โดยปริมาตร (40 มิลลิลิตร/นาที่) และทดสอบในภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2 กรัม ที่มีปริมาณนิกเกิลร้อยละ 10 ของน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่ 3:1 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการแปลงผันของเอทานอล (%)
SiC	14.29
10%Ni/SiC	100
10%Ni/SiC1300	100
10%Ni/SiC1400	100
10%Ni/SiC1500	100
10%Ni/SiC1600	100

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลไซต์ที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1300-1600 °C จากตารางที่ 4.3 พบว่าค่าการแปลงผันของเอทานอลของซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า ซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า และซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลไซต์ในทุกอุณหภูมิหลังจากการเอ็บซุ่มด้วยนิกเกิลร้อยละ 10 ของน้ำหนัก ที่คำนวณค่าการแปลงผันจากสมการที่ 3.1 โดยมีค่าการแปลงผันร้อยละ 14 100 และ 100 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า หลังจากการเอ็บซุ่มด้วยนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ นิกเกิลสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีได้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล และจากรูป

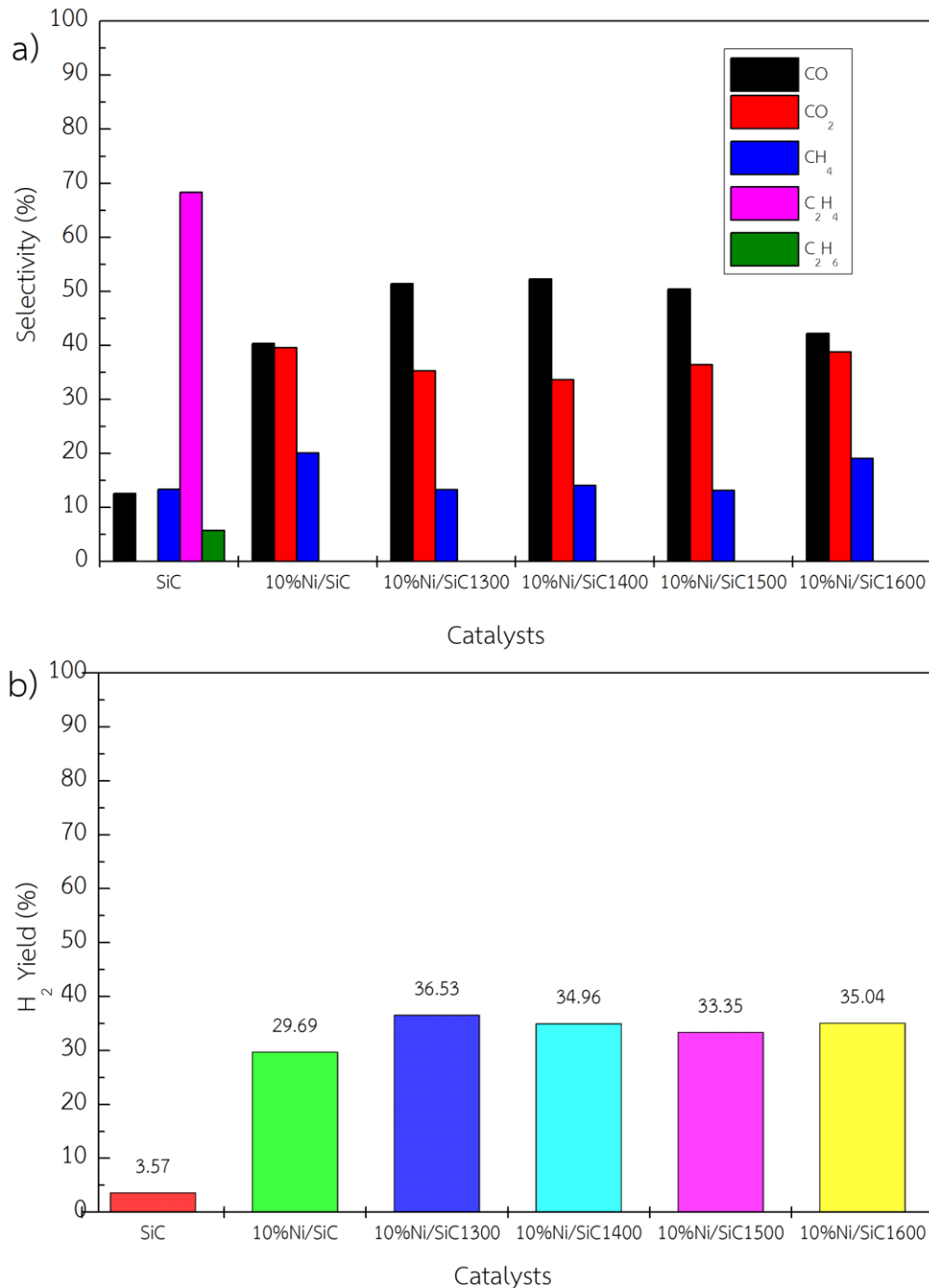
ที่ 4.6 แสดงถึงค่าการแปลงผันในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด โดยคำนวณจากค่าการแปลงผันจากสมการที่ 3.1 ทุก 30 นาที ตลอดการทดลองเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าเข้าสู่สถานะคงตัว (Steady state) ที่มีค่าการแปลงผันของเอทานอลร้อยละ 15 ซึ่งต่ำมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการเอ็บซุ่มด้วยนิกเกิล ค่าการแปลงผันของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน SiC SiC1300 SiC1400 SiC1500 และ SiC1600 เมื่อเข้าสู่สถานะคงตัวจะมีค่าการแปลงผันของเอทานอลร้อยละ 78 89 86 79 และ 74 ตามลำดับ นอกจากนี้ค่าการแปลงผันในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน SiC1300 SiC1400 และ SiC1500 เข้าสู่สถานะคงตัวและมีค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซได้สูงและเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น



รูปที่ 4.6 ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ค่าการเลือกเกิด (%Selectivity) ในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล จะมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้หลากหลาย เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยา ดังรูป 2.3 ที่แสดงถึงโอกาสการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซต่างๆ ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน เอทิลีน อีเทนและแอสซี

ติก เป็นต้น ซึ่งคำนวณจากสมการที่ 3.2 หลังจากหาค่าการเปลี่ยนผันของเอทานอลเข้าสู่สถานะสมดุล  
ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะมีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 a) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และ b) ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา  
ต่างๆ

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าจะมีค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูงถึงร้อยละ 68 ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด Thermal cracking ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา Dehydration ของเอทานอล และทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้ (%yield) ของไฮโดรเจนเพียง 3.57 (คำนวณจากสมการที่ 3.3) ซึ่งเมื่อหลังจากทำการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก บนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบในทุกอุณหภูมิ มีผลให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด (ร้อยละ 40-50) เนื่องจากในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นนิกเกิลจะสามารถเกิดปฏิกิริยา Ethanol decomposition (สมการที่ 2.10) จึงทำให้เกิดมีเทนคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน นอกจากนี้ในกระบวนการยังเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-gas shift) (สมการที่ 2.13) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบในทุกอุณหภูมิ มีค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนประมาณ 33-36 ซึ่งจากผลจะเห็นได้ว่าการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ จะให้ค่าการเลือกของผลิตภัณฑ์ที่มีค่าใกล้เคียง จึงได้พิจารณาผลจากร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุด ดังนั้นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบที่เผาไพโรไลซิสที่ 1300 จึงเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยให้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุด (ร้อยละ 36.53)

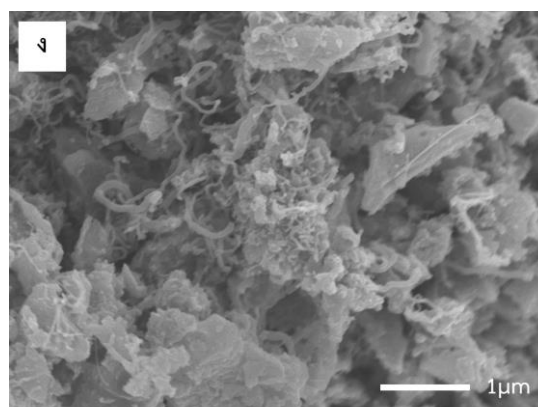
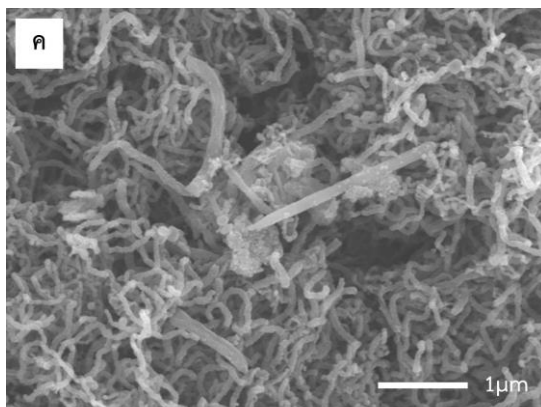
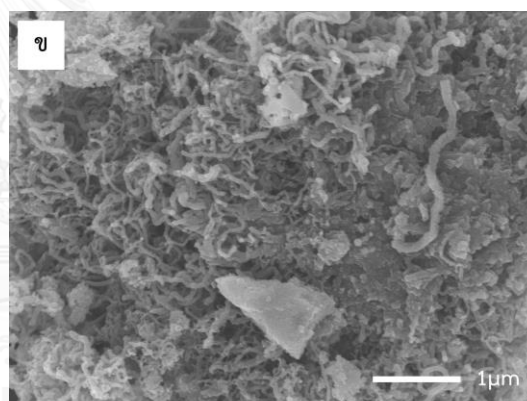
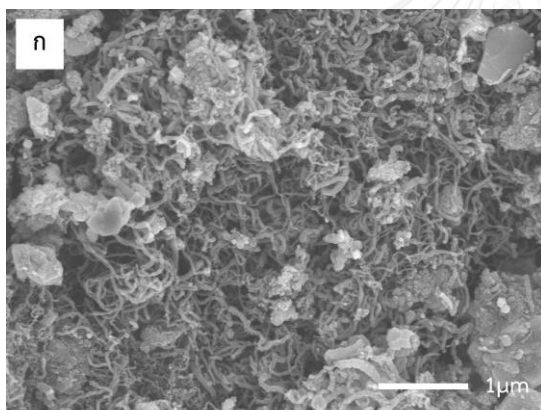
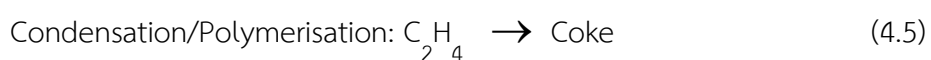
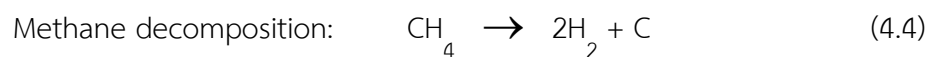
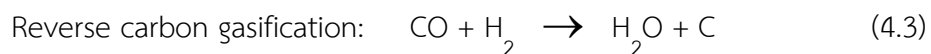
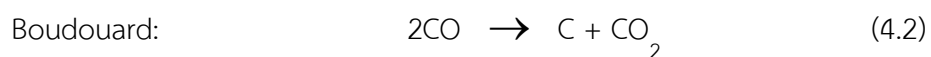
#### 4.3.1.2 ผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาหลังกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล

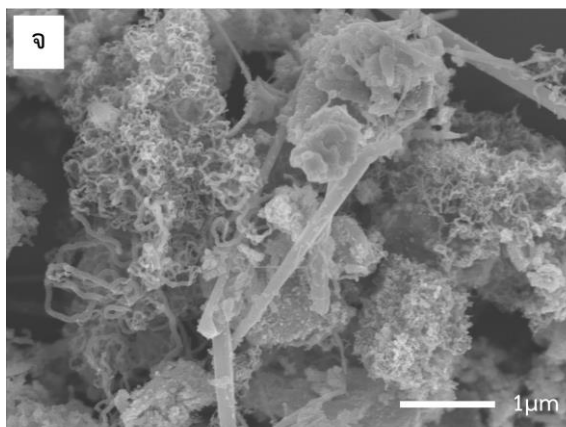
##### 4.3.1.2.1 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค

ผลการวิเคราะห์ลักษณะและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบในทุกอุณหภูมิหลังกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล จากรูปที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทั้งหมดมีการสะสมตัวของคาร์บอนในลักษณะแบบเส้นเกิดขึ้นบนตัวรองรับ หลังจากผ่านการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล ซึ่งคาร์บอนที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้จากหลายปฏิกิริยา [68, 69] เช่น ปฏิกิริยา Boudouard (4.1) ปฏิกิริยาย้อนกลับของ Carbon gasification (4.2) ปฏิกิริยา Methane decomposition (4.3) และปฏิกิริยา Condensation/Polymerisation จากเอทิลีนและสารมัธยันต์อื่นๆ (Intermediates) (4.4-4.6) โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์จะทำให้เกิดคาร์บอนแบบเส้น (Filamentous carbon) [70, 71] และจะเกิดได้มากขึ้นที่อุณหภูมิสูง [30] ทั้งนี้การสะสมตัวของคาร์บอน อาจเกิดจากที่ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบมี



องค์ประกอบอื่น เช่น อะลูมินาและคริสโตบาลิตที่เหลืออยู่ เสมือนเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด จึงทำให้เกิดปฏิกิริยา Ethanol dehydration ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของเอทิลีนสูง และสามารถเกิด Polymerization เป็นโค้กได้ [36] (4.4)





**รูปที่ 4.8** ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ หลังผ่านการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล  
(ก) 10%Ni/SiC (ข) 10%Ni/SiC1300 (ค) 10%Ni/SiC1400 (ง) 10%Ni/SiC1500 และ (จ)  
10%Ni/SiC1600

#### 4.3.2 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300

##### 4.3.2.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

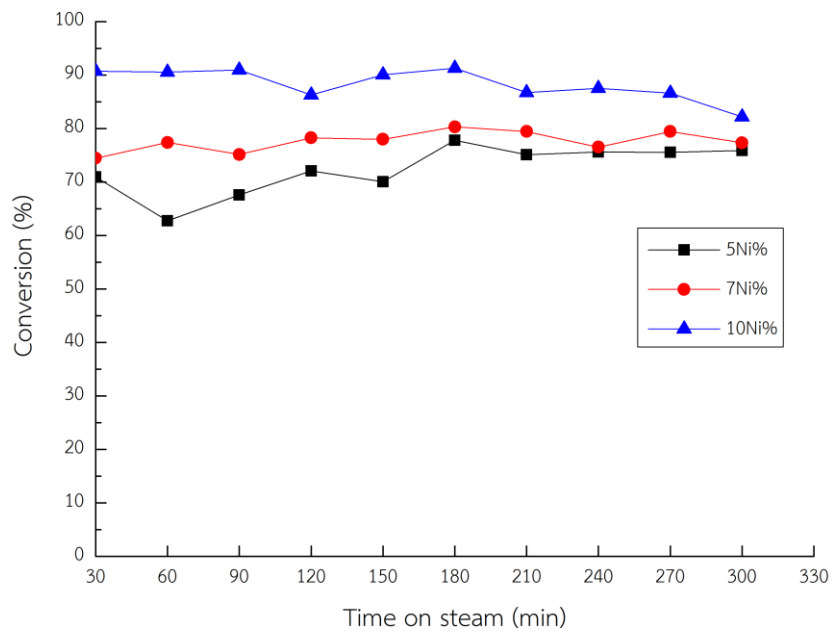
กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง โดยก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยอุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยมีก๊าซผสม H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10% โดยปริมาตร (40 มิลลิลิตร/นาที) และทดสอบในภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่ 3:1 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

**ตารางที่ 4.4** แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณนิกเกิลต่างๆ

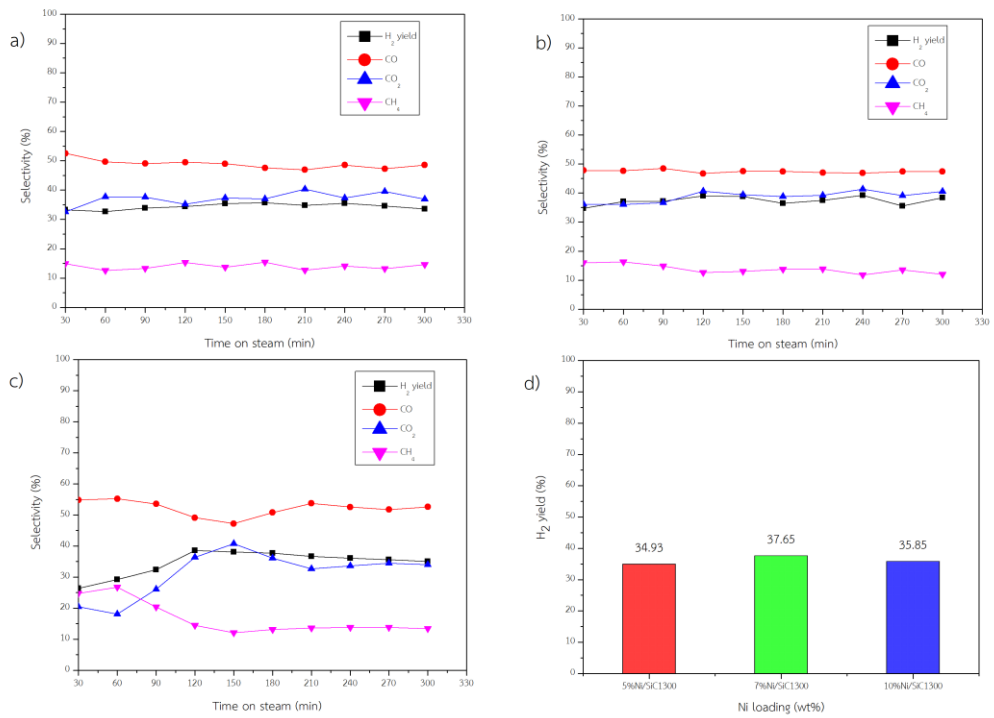
ปริมาณนิกเกิล (%wt)	ค่าการแปลงผันของเอทานอล (%)
5%	80.96
7%	100
10%	100

เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณนิกเกิลต่อประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับโดยเลือกตัวรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300

เนื่องจากให้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาสูงที่สุด และได้ทำการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิลร้อยละ 5 7 และ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งจากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการปรับปริมาณนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 จากตารางที่ 4.4 พบว่าค่าการแปลงผันของเอทานอลของ SiC1300 หลังจากการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิลร้อยละ 5 7 และ 10 โดยน้ำหนัก มีค่าการแปลงผันร้อยละ 81 100 และ 100 ตามลำดับ และจากรูปที่ 4.9 แสดงถึงค่าการแปลงผันในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิลร้อยละ 5 7 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าการเพิ่มปริมาณนิกเกิล ทำให้ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการแปลงผันในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณนิกเกิลทำให้สัดส่วนของตำแหน่งว่องไวในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลต่อตำแหน่งว่องไวสำหรับปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น [72] ทำให้เมื่อเข้าสู่สถานะคงตัวจึงมีค่าการแปลงผันในสถานะก๊าซร้อยละ 75 78 และ 86 ตามลำดับ ถึงแม้ว่าการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิลร้อยละ 10 ของน้ำหนักจะให้ค่าการแปลงผันในสถานะก๊าซสูง แต่ยังคงมีค่าการแปลงผันของเอทานอลที่มีแนวโน้มลดลง ซึ่งอาจเป็นผลจากการที่ปริมาณนิกเกิลที่มากเกินไป ทำให้เกิดการสะสมตัวของคาร์บอนได้ง่าย จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ [73] และเมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการเอิบซุ่มด้วยนิกเกิลร้อยละ 5 7 และ 10 โดยน้ำหนัก ในรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณนิกเกิล ยังคงมีผลให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด (ร้อยละ 47-52) และมีค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนประมาณ 34-37 โดยที่ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของปริมาณนิกเกิลที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมีค่าลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพดังสาเหตุที่กล่าวไว้ข้างต้น ดังนั้นปริมาณนิกเกิลที่เหมาะสมในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลคือ ปริมาณร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.9 ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของซิติคอนคาร์ไบด์ SiC1300 หลังจากการเอ็บชุ่มด้วยนิกเกิล ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.10 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณนิกเกิลต่างๆ บนซิติคอนคาร์ไบด์ SiC1300

- a) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของ 5%Ni/SiC1300
- b) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของ 7%Ni/SiC1300
- c) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของ 10%Ni/SiC1300
- d) ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณนิกเกิลต่างๆ บนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300

#### 4.3.3 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300

##### 4.3.3.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

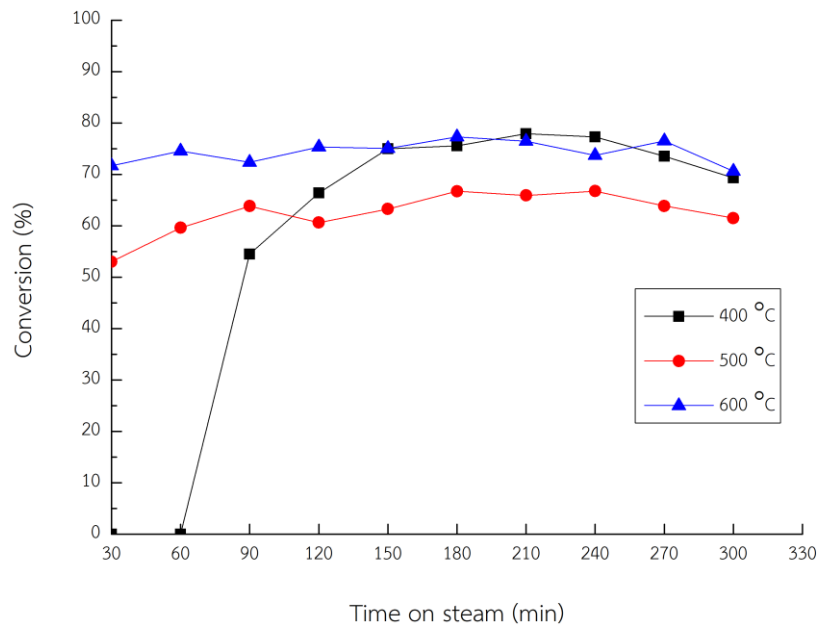
กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง โดยก่อนการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยอุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีก๊าซผสม H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ร้อยละ 10 โดยปริมาตร (40 มิลลิลิตร/นาที่) และทดสอบในภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2 กรัม ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่ 3:1 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิต่างๆ

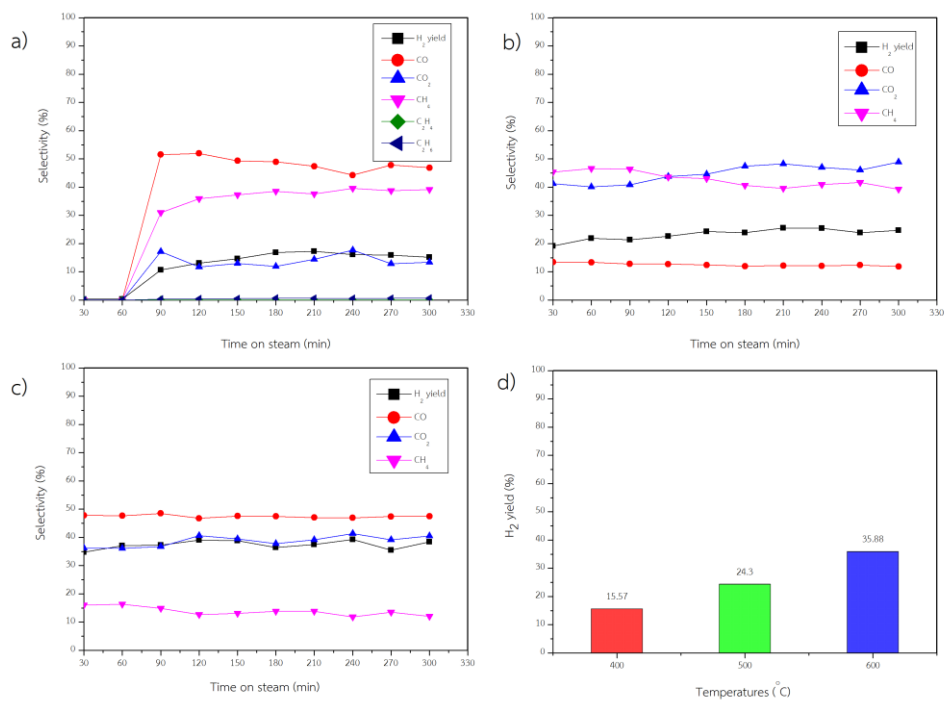
อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (°C)	ค่าการแปลงผันของเอทานอล (%)
400	99.67
500	99.94
600	100

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเพิ่มอุณหภูมิที่มีผลต่อปฏิกิริยา จากตารางที่ 4.5 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในกระบวนการเป็น 400 500 และ 600 °C จะมีค่าการแปลงผันประมาณร้อยละ 100 ในทุกอุณหภูมิ และจากรูปที่ 4.11 แสดงถึงค่าการแปลงผันในสถานะก๊าซเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่

400 500 และ 600 °C โดยพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล จะทำให้ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่สถานะสมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 400 °C เข้าสู่สถานะสมดุลหลังจากเวลาผ่านไป 150 นาที ขณะที่อุณหภูมิ 500 และ 600 °C เข้าสู่สถานะคงตัวตั้งแต่เวลาผ่านไป 30 นาที ซึ่งทำให้ได้ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซร้อยละ 74 65 และ 75 ตามลำดับ เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนจึงทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วที่อุณหภูมิสูง และเมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการเพิ่มอุณหภูมิ ที่ 400 500 และ 600 °C ดังรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ทำปฏิกิริยาในที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C จะมีค่าการเลือกเกิดของมีเทนมาก ซึ่งเป็นผลมาจากที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดปฏิกิริยา Methanation ได้ดี และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเลือกเกิดของมีเทนจะลดลง เพราะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของ Methanation ทำให้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น [74, 75] และนอกจากนี้จากการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะมีค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เนื่องจากผลของปฏิกิริยา Methane steam reforming (2.12) และปฏิกิริยาย้อนกลับของ WGS เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 °C มีค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 16 24 และ 36 ตามลำดับ ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลคือ 600 °C



รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC



รูปที่ 4.12 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC ที่อุณหภูมิต่างๆ

a) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 °C

b) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 °C

c) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 °C

d) ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC ที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.3.4 อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล ต่อตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300

กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง โดยก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยอุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีก๊าซผสม H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ร้อยละ 10 โดยปริมาตร (40 มิลลิลิตร/นาที่) และทดสอบในภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2 กรัม ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

##### 4.3.4.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

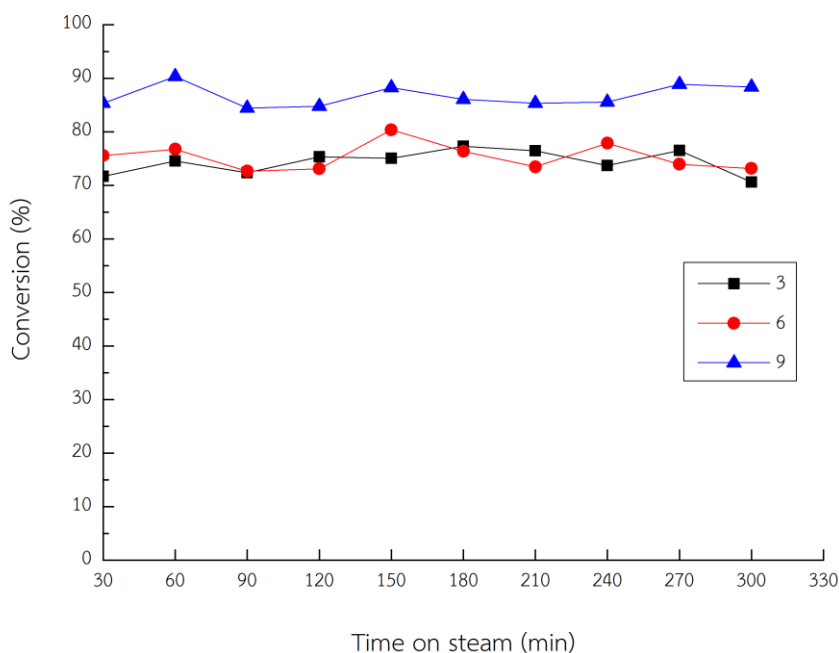
ตารางที่ 4.6 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลต่างกัน

อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล	ค่าการแปลงผันของเอทานอล (%)
3:1	95.67
6:1	100
9:1	100

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลที่มีผลต่อปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4.6 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลเป็น 3:1 6:1 และ 9:1 จะมีค่าการแปลงผันประมาณร้อยละ 96 100 และ 100 ตามลำดับ และจากรูปที่ 4.13 แสดงถึงค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลเป็น 3:1 6:1 และ 9:1 โดยพบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลจะทำให้ค่าการแปลง

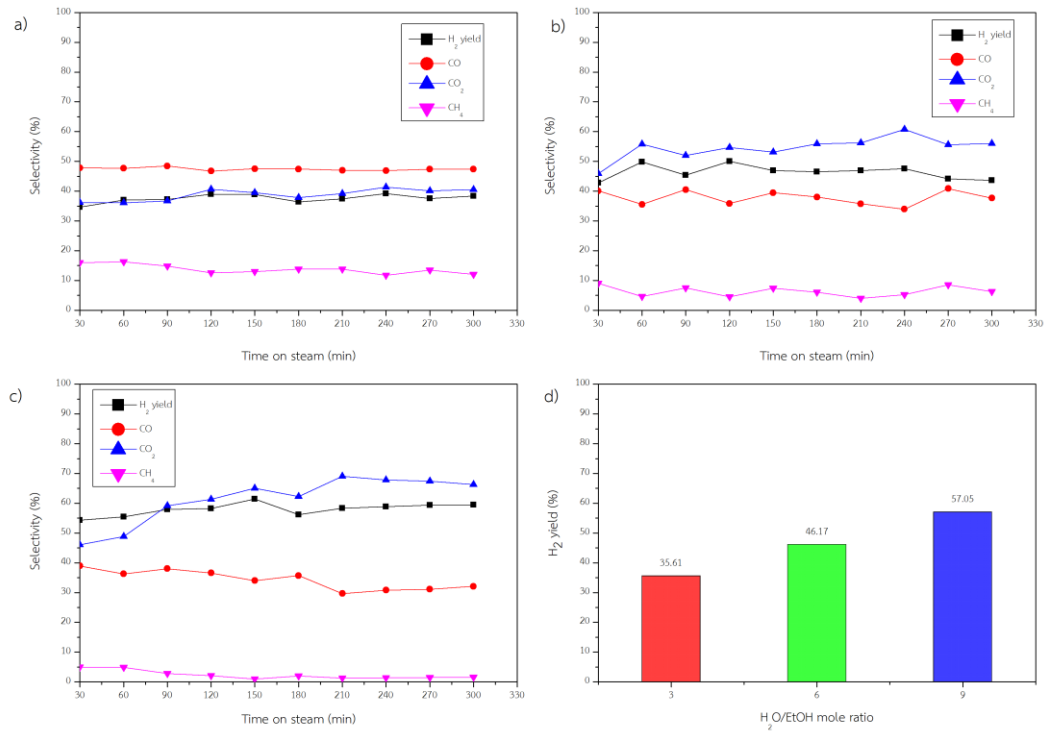


ผันของเอทานอลและค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซเพิ่มมากขึ้น โดยที่ทั้ง 3 อัตราส่วนสามารถเข้าสู่สถานะสมดุลโดยใช้เวลาเพียง 30 นาที ซึ่งทำให้ได้ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซร้อยละ 74 75 และ 86 ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มน้ำเป็นการเร่งปฏิกิริยาของ WGS (2.13) ให้เกิดไปข้างหน้าได้เร็วขึ้น และจากการพิจารณาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลเป็น 3:1 6:1 และ 9:1 ดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.13 ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC1300 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลต่างๆ

เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลเพิ่ม จะทำให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มมากขึ้น ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลง ด้วยผลจากปฏิกิริยา WGS (2.13) แล้วยังมีผลจากปฏิกิริยา Methane steam reforming (2.12) ที่เกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีน้ำเพิ่มสูงขึ้น [76] การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลเป็น 3:1 6:1 และ 9:1 ทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 36 46 และ 57 ตามลำดับ ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลที่เหมาะสมคือ 9:1



รูปที่ 4.14 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา

7%Ni/SiC1300 ที่ภาวะอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลต่างกัน

a) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอล 3:1

b) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอล 6:1

c) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอล 9:1

d) ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลต่างกัน

#### 4.3.5 อิทธิพลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลบนนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300

##### 4.3.5.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลใช้เครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่ง โดยก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยอุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยมีก๊าซผสม H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10% โดยปริมาตร (40 มิลลิลิตร/นาที) และทดสอบในภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2

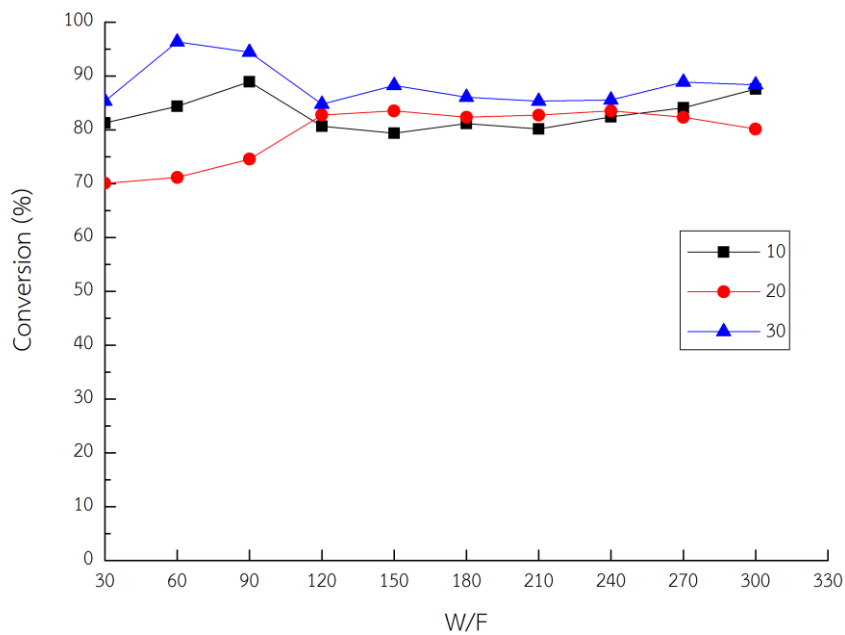
กรัม ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่ 9:1 ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

**ตารางที่ 4.7** แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล

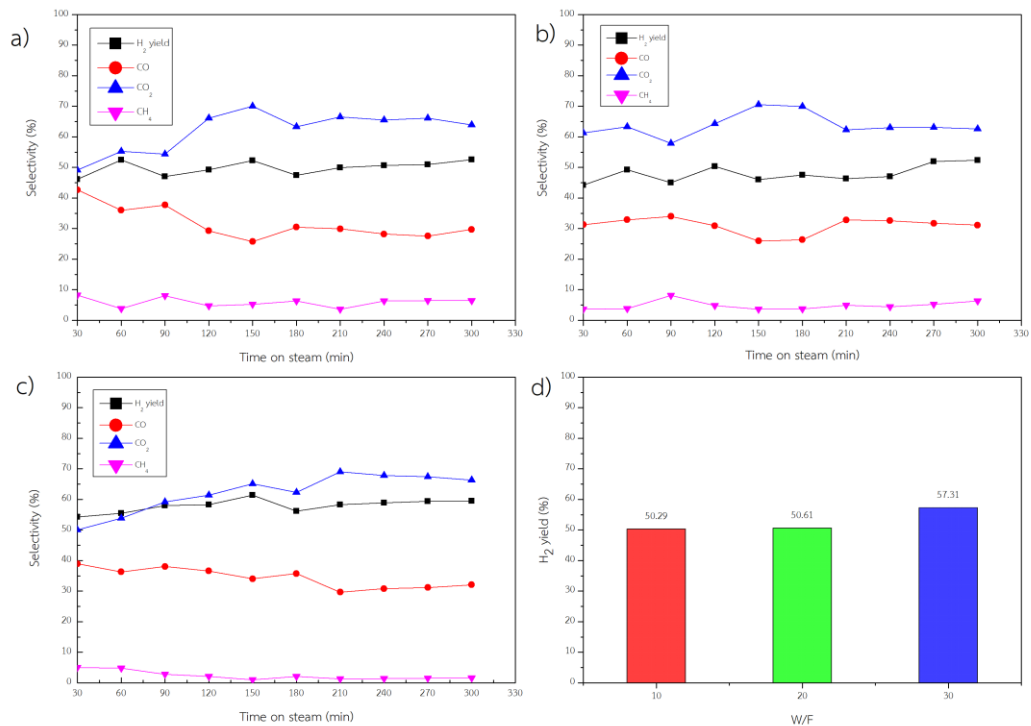
น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล (กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล)	ค่าการแปลงผันของเอทานอล (%)
10	100
20	100
30	100

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลที่มีผลต่อปฏิกิริยา ในตารางที่ 4.7 แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบในอุณหภูมิที่ 1300 °C เมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 10 20 และ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล จะมีค่าการแปลงผันของเอทานอลร้อยละ 100 ในทุกน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล และ จากรูปที่ 4.15 แสดงถึงค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซ เมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 10 20 และ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล เมื่อเข้าสู่สถานะสมดุล จะมีค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซเพิ่มมากขึ้น และทำให้ได้ค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซร้อยละ 82 83 และ 86 ตามลำดับ ซึ่งในการศึกษานี้ได้กำหนดให้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่เท่ากับ 0.2 กรัม ดังนั้นปัจจัยนี้จะขึ้นกับการปรับอัตราการไหล โดยที่เมื่ออัตราการไหลเพิ่มมากขึ้นจะทำให้เวลาสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยากันได้น้อยลง จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้การเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลที่มีค่าสูง จะมีค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซเพิ่มมากขึ้น และจากการพิจารณาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และคาร์บอนผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 10 20 และ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล ดังรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นถึงค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และคาร์บอนผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการ

ไพลเป็น 10 20 และ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล พบว่าเมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ไพล ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ของไฮโดรเจนจะมีค่าสูงขึ้น แต่ในทางกลับกันค่าการเลือกเกิดของมีเทนจะลดลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ไพลจะทำให้มีเวลาสัมผัสมากขึ้น ส่งผลให้พันธะระหว่าง C-C แตกออกจากกันได้ง่าย จึงทำให้เกิดปฏิกิริยา Ethanol decomposition (2.10) และเป็นผลให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ของไฮโดรเจนจะมีค่าสูงขึ้น [77] นอกจากนี้เมื่อมีเวลาสัมผัสมากขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยา Methane reforming จึงทำให้ค่าการเลือกเกิดของมีเทนจะลดลง ดังนั้นน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ไพลที่เหมาะสมเป็น 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล



รูปที่ 4.15 ผลของค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC1300 เมื่อเพิ่ม W/F เป็น 10 20 และ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล



รูปที่ 4.16 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา

7%Ni/SiC1300 เมื่อเพิ่มน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลต่างกัน

a) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล 10

b) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล 20

c) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหล 30

d) ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC ที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลต่างกัน

#### 4.4 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา ในภาวะที่เหมาะสม

##### 4.4.1 ค่าการแปลงผันของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลใช้เครื่องปฏิกรณ์เบตนิง โดยก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยอุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยมีก๊าซผสม H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10% โดยปริมาตร (40 มิลลิลิตร/นาที) และทดสอบในภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่กำหนด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2

กรัม ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่ 9:1 น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเป็น 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

**ตารางที่ 4.8** แสดงค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC

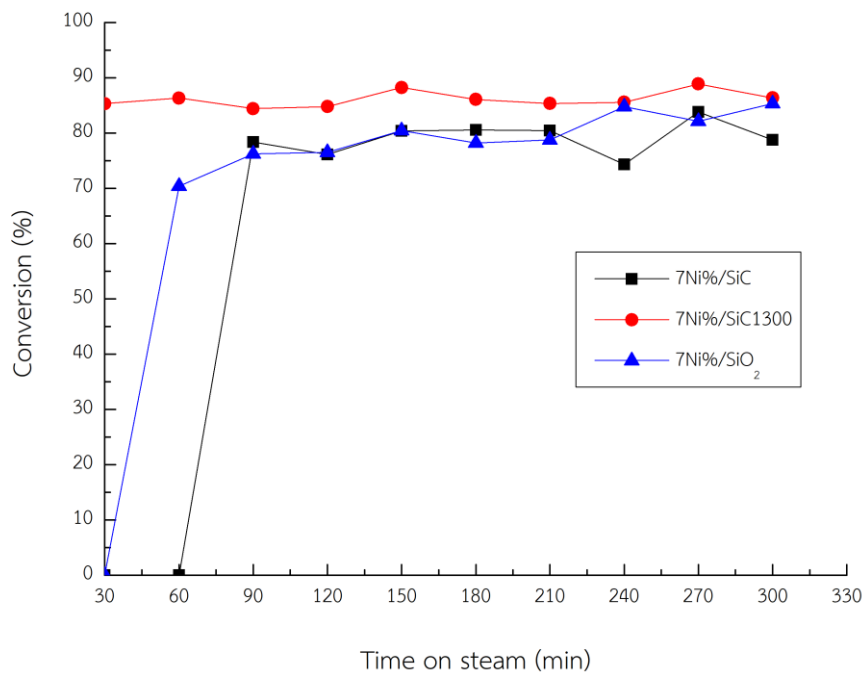
7%Ni/SiC1300 และ 7%Ni/SiO<sub>2</sub> (Q-10)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการแปลงผันของเอทานอล (%)	ปริมาณนิกเกิล <sup>(n)</sup> (%wt)
7%Ni/SiC	100	3.69
7%Ni/SiC1300	100	5.01
7%Ni/SiO <sub>2</sub>	100	

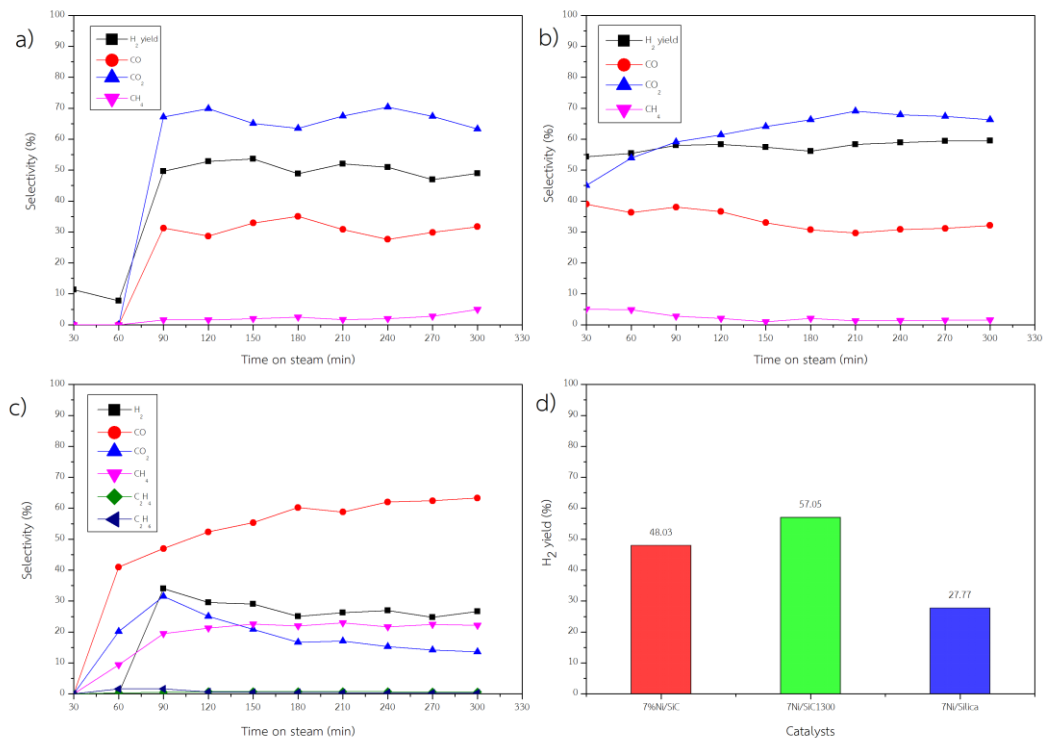
(ก) วิเคราะห์จาก EDS

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเปรียบเทียบนิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า ซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากผ่านการเผาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1300 °C และซิลิกา (Q-10, FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.) ในภาวะที่เหมาะสม ค่าการแปลงผันของเอทานอลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา มีค่าการแปลงผันร้อยละ 100 ดังตารางที่ 4.8 และจากรูปที่ 4.17 แสดงถึงค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 เข้าสู่สถานะสมดุลได้เร็วและมีค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซสูงตั้งแต่ 30 นาที ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกาและซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC จะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 60 และ 90 นาที ตามลำดับ โดยเมื่อเข้าสู่ภาวะคงตัวแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และ ซิลิกา จะมีค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซร้อยละ 79 86 และ 81ตามลำดับ และจากการพิจารณาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.18 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300 มีค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (ร้อยละ 57) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC (ร้อยละ 48) และซิลิกา (ร้อยละ 28) เนื่องจากการ

เตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า ที่ส่งผลต่อปริมาณนิเกิลบนพื้นผิวของตัวรองรับ ดังที่แสดงในตารางที่ 4.8 จึงทำให้เกิดปฏิกิริยา WGS (2.13) และปฏิกิริยา Methane steam reforming (2.12) ได้ง่ายขึ้น ซึ่งส่งผลต่อค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่มากกว่า และมีค่าการเลือกเกิดของมีเทนต่ำ ส่วนซิลิกา (พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ  $258.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ แต่ด้วยค่าการนำความร้อนที่ต่ำกว่า ( $0.1\text{-}0.2 \text{ W/m/K}$ ) วัสดุมีการกระจายความร้อนได้ไม่ดี ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ จึงเป็นผลที่แสดงได้ว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบสามารถใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลเพื่อผลิตไฮโดรเจนได้เทียบเท่ากับซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าและซิลิกาได้



รูปที่ 4.17 ผลของค่าการแปลงผันของเอทานอลในสถานะก๊าซของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา



รูปที่ 4.18 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC SiC1300 และซิลิกา

a) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC

b) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC1300

c) ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกา

d) ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

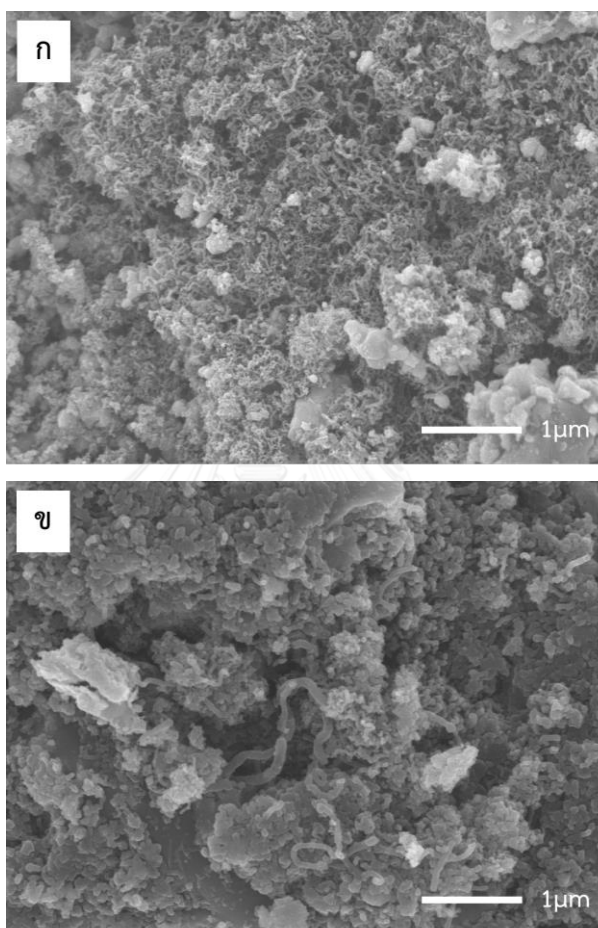
#### 4.4.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังกระบวนการสตรีมรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล

##### 4.4.2.1 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค

ผลการวิเคราะห์ลักษณะและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC และ SiC1300 หลังผ่านการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล จากรูปที่ 4.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ทั้ง SiC และ SiC1300 ยังคงมีการสะสมตัวของคาร์บอนในลักษณะแบบเส้นเกิดขึ้นบนตัวรองรับ ซึ่งอาจจะเกิดจากสาเหตุจากปฏิกิริยาต่างๆ ที่กล่าวไว้ข้างต้น (สมการ 4.1-4.6) แต่มีปริมาณการสะสมตัวของคาร์บอน



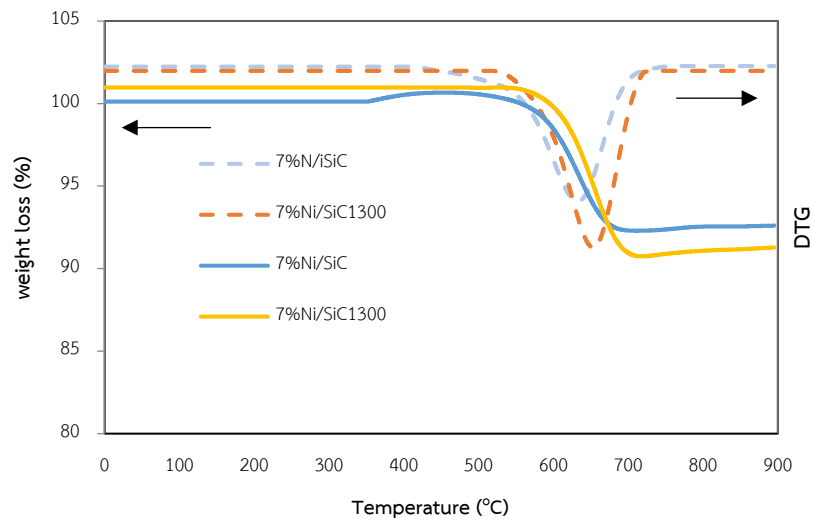
บนตัวรองรับลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับภาวะอื่น ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ผลของปริมาณโลหะนิกเกิล ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล และน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ (W/F) นอกจากเพิ่มประสิทธิภาพในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลแล้ว ยังส่งผลต่อการลดการสะสมตัวของคาร์บอนได้ [55, 57]



รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) 7%Ni/SiC และ (ข) 7%Ni/SiC1300 หลังผ่านการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล

#### 4.4.2.2 Thermogravimetric analysis (TGA)

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC และ 7%Ni/SiC1300 หลังผ่านการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล 5 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค TGA เพื่อเป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นที่ผิวตัวเร่ง จากการศึกษที่ผ่านมา [78] การสะสมตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 แบบคือ คาร์บอนอสัณฐานและคาร์บอนแบบเส้น โดยคาร์บอนอสัณฐานจะเกิดจากปฏิกิริยา Polymerization ของเอทิลีน (4.4) ส่วนคาร์บอนแบบเส้นจะเกิดจากปฏิกิริยา Decomposition of methane หรือปฏิกิริยา Boudouard (4.1) โดยที่อุณหภูมิในการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนอสัณฐานจะเกิดในช่วงต่ำกว่า 500 °C ขณะที่คาร์บอนแบบเส้นจะเริ่มเกิดการออกซิเดชันในช่วง 500-750 °C [30] ซึ่งจากรูปที่ 4.20 แสดงผลของเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7%Ni/SiC และ 7%Ni/SiC1300 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักในช่วง 600-700 °C ซึ่งเป็นการออกซิเดชันของคาร์บอนแบบเส้น โดยสามารถยืนยันการเกิดคาร์บอนแบบเส้นได้จากรูปที่ 4.19 ซึ่งมีน้ำหนักที่สูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC และ 7%Ni/SiC1300 น้อยมาก เพียงร้อยละ 8 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยที่ซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC มีน้ำหนักที่สูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า อาจเป็นผลมาจากค่าการนำความร้อนของซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC มีค่ามากกว่า แสดงดังตารางที่ ก-1 ทำให้สามารถกระจายความร้อนได้ดี ซึ่งในการทำปฏิกิริยาในภาวะที่เหมาะสมนี้ ทำให้ซิลิกอนคาร์ไบด์ทั้ง SiC และ SiC1300 มีประสิทธิภาพที่สามารถนำไปเป็นตัวรองรับในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลเพื่อผลิตไฮโดรเจนและลดการสะสมตัวของคาร์บอนได้ [55, 57]



รูปที่ 4.20 ภาพ TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/SiC และ 7%Ni/SiC1300 หลังผ่านการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 ผลการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบ

ผลการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์จากแคลบที่ผ่านกระบวนการเผาไฟโรไลซิสในบรรยากาศอาร์กอนที่อุณหภูมิ 1300 1400 1500 และ 1600 °C พบว่าซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้อยู่ในรูปแบบดีเฟส โดยตัวอย่างที่ผ่านการเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1300 1400 และ 1500 °C ยังคงพบองค์ประกอบของคริสโตบาไลต์ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1600 °C จะพบแต่ซิลิกอนคาร์ไบด์แบบดีเฟส และที่มีความเป็นผลึกสูงขึ้น รูปร่างและขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอมาก โดยการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสูงกว่าผงซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้า ทั้งนี้การเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงถึง 1600 °C อนุภาคเริ่มเกิดการเกาะกันส่งผลให้ผงซิลิกอนคาร์ไบด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

#### 5.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบ

จากการศึกษาผลของการนำซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบที่ผ่านการเผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ องศาเซลเซียส มาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ 1600 และ 1500 1400 1300°C การผลิตไฮโดรเจนด้วยการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่เตรียมจากแคลบที่เผาไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิ องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการรีฟอร์ม 1300 ด้วยไอน้ำของเอทานอลและการผลิตไฮโดรเจนสูงสุด จึงได้นำมาใช้เป็นตัวรองรับนิกเกิลสำหรับศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจน โดยพบว่าภาวะที่เหมาะสมในการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอลและผลผลิตไฮโดรเจน คือ ที่ปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับร้อยละ เท่ากับ 7 อุณหภูมิกระบวนการที่ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 9 ต่อ 1 และ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไหล เท่ากับ 30 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมงต่อโมล สามารถให้ผลผลิตไฮโดรเจนสูงสุดร้อยละเท่ากับ 57 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากซิลิกอนคาร์ไบด์ทางการค้าให้ผลผลิตไฮโดรเจนสูงสุดได้เพียงร้อยละเท่ากับ 40 ซึ่งปัจจัยของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลและ W/F มีผลอย่างมากต่อค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เพราะทำให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา

Decomposition of ethanol ทำให้พันธะระหว่าง C-C แตกออกจากกันได้ง่าย และเป็นผลให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ของไฮโดรเจนจะมีค่าสูงขึ้น

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

ในการศึกษาต่อไป สามารถพัฒนาการเตรียมและปรับปรุงถ่านแกลบให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น และศึกษาปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อการเตรียมซิลิกอนคาร์ไบด์ให้มีพื้นที่ผิวที่สูง ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถพัฒนาและปรับปรุงการเตรียมได้ด้วยวิธีอื่นๆ อย่างเช่น การตกตะกอนและการดูดซับด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต เป็นต้น นอกจากนี้ เพื่อเป็นการเพิ่มความเสถียรของค่าการแปลงผัน ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนและลดค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ จึงอาจจะศึกษาการเติมโลหะอื่น เช่น โรเดียมและโคบอลต์ เป็นต้น และทำการศึกษานำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ



## รายการอ้างอิง

1. Laosiripojana, N. and S. Assabumrungrat, *Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 943-951.
2. Frusteri, F., et al., *H<sub>2</sub> production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*. Catalysis Communications, 2004. **5**(10): p. 611-615.
3. Fatsikostas, A., *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*. Journal of Catalysis, 2004. **225**(2): p. 439-452.
4. Liberatori, J.W.C., et al., *Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2007. **327**(2): p. 197-204.
5. Wu, C. and P.T. Williams, *A Novel Nano- Ni/ SiO<sub>2</sub> Catalyst for Hydrogen Production from Steam Reforming of Ethanol*. Environ Sci Technol, 2010. **44**: p. 5993-5998.
6. Forzatti, P. and L. Lietti, *Catalyst deactivation*. Catalysis Today, 1999. **52**: p. 165-181.
7. Larpkittaworn, S., et al., *The influence of reaction parameters on the free Si and C contents in the synthesis of nano-sized SiC*. Ceramics International, 2006. **32**(8): p. 899-904.
8. Krstic, V.D., *Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(1): p. 170-174.
9. Ding, S., et al., *Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(4): p. 2095-2102.
10. Leroi, P., et al., *Ni/SiC: a stable and active catalyst for catalytic partial oxidation of methane*. Catalysis Today, 2004. **91-92**: p. 53-58.
11. Carrettin, S., et al., *Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude*. Angew Chem Int Ed Engl, 2004. **43**(19): p. 2538-40.

12. Silva, F.d.A., et al., *Partial oxidation of methane on Pt catalysts: Effect of the presence of ceria–zirconia mixed oxide and of metal content*. Applied Catalysis A: General, 2009. **364**(1-2): p. 122-129.
13. Aasberg-Petersen, K., et al., *Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications*. Fuel Processing Technology, 2003. **83**(1-3): p. 253-261.
14. Gallego, G.S., et al., *Dry reforming of methane over  $\text{LaNi}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  (B=Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor*. Applied Catalysis A: General, 2008. **334**(1-2): p. 251-258.
15. Bradford, M.C.J. and M.A. Vannice, *Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity*. Applied Catalysis A: General, 1996. **142**: p. 73-96.
16. Zhang, Z. and X.E. Verykios, *Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts*. Catalysis Letters, 1996. **38**: p. 175-179.
17. García-Diéguez, M., et al., *Transient study of the dry reforming of methane over Pt supported on different  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* . Catalysis Today, 2010. **149**(3-4): p. 380-387.
18. Luo, J.Z., et al., *CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Reforming over Ni–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5A: An Investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps*. Journal of Catalysis, 2000. **194**(2): p. 198-210.
19. Jones, G., et al., *First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts*. Journal of Catalysis, 2008. **259**(1): p. 147-160.
20. Hou, Z. and T. Yashima, *Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub>*. Catalysis Letters, 2003. **89**: p. 193-197.
21. García-Diéguez, M., et al., *RhNi nanocatalysts for the CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O reforming of methane*. Catalysis Today, 2011. **172**(1): p. 136-142.
22. Pawelec, B., et al., *Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis A: General, 2007. **323**: p. 188-201.

23. Steinhauer, B., et al., *Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming*. Applied Catalysis A: General, 2009. **366**(2): p. 333-341.
24. Menegazzo, F., et al., *Optimization of bimetallic dry reforming catalysts by temperature programmed reaction*. Applied Catalysis A: General, 2012. **439-440**: p. 80-87.
25. Muneer, T. and M. Asif, *Prospects for secure and sustainable electricity supply for Pakistan*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(4): p. 654-671.
26. Mason, J.E., *World energy analysis: H<sub>2</sub> now or later?* Energy Policy, 2007. **35**(2): p. 1315-1329.
27. GARCIA, E. Y. and M. A. LABORDE, *HYDROGEN PRODUCTION BY THE STEAM REFORMING OF ETHANOL: THERMODYNAMIC ANALYSIS*. International Association for Hydrogen Energy, 1991. **16**: p. 307-312.
28. VASUDEVA, K., et al., *STEAM REFORMING OF ETHANOL FOR HYDROGEN PRODUCTION: THERMODYNAMIC ANALYSIS*. International Association for Hydrogen Energy, 1996. **21**: p. 13-18.
29. Frusteri, F. and G. Bonura, *Hydrogen production by reforming of bio-alcohols*. 2015: p. 109-136.
30. Trane, R., et al., *Catalytic steam reforming of bio-oil*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 6447-6472.
31. Contreras, J.L., et al., *Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(33): p. 18835-18853.
32. Liguras, D.K., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **43**(4): p. 345-354.
33. GHITA, D., P. ROSCA, and D. S. EZEANU, *Synthesis and Characterization of Pt Catalysts Supported on Mesoporous Matters*. REV. CHIM., 2012. **63**: p. 1056-1061.



34. Aupretre, F., C. Descorme, and D. Duprez, *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*. Catalysis Communications, 2002. **3**: p. 263–267.
35. Elias, K.F.M., A.F. Lucrédio, and E.M. Assaf, *Effect of CaO addition on acid properties of Ni–Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts applied to ethanol steam reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(11): p. 4407-4417.
36. Nishiguchi, T., et al., *Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*. Applied Catalysis A: General, 2005. **279**(1-2): p. 273-277.
37. Llorca, J., et al., *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. Chemical Communications, 2001(7): p. 641-642.
38. Llorca, J., et al., *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*. Journal of Catalysis, 2002. **209**(2): p. 306-317.
39. Pensl, G. and W.J. Choyke, *Electrical and optical characterization of SiC*. Physica B, 1993. **185**: p. 264-283.
40. Stein, R.A., P. Lanig, and S. Leibenzeder, *Influence of surface energy on the growth of 6H-SiC and 4H-SiC polytypes by sublimation*. Materials Science and Engineering, 1992. **B11**: p. 69-71.
41. Stein, R.A. and P. Lanig, *Control of polytype formation by surface energy effects during the growth of SiC monocrystals by the sublimation method*. Journal of Crystal Growth, 1993. **131**: p. 71-74.
42. Muranaka, T., et al., *Superconductivity in carrier-doped silicon carbide*. Sci Technol Adv Mater, 2008. **9**(4): p. 044204.
43. Chiew, Y.L. and K.Y. Cheong, *A review on the synthesis of SiC from plant-based biomasses*. Materials Science and Engineering: B, 2011. **176**(13): p. 951-964.
44. CASADY, J.B. and R.W. JOHNSON, *STATUS OF SILICON CARBIDE (SiC) AS A WIDE-BANDGAP SEMICONDUCTOR FOR HIGH-TEMPERATURE APPLICATIONS: A REVIEW*. Solid-State Electronic, 1996. **39**: p. 1409-1422.
45. Acheson, E.G., *Carborundum: Its History, Manufacture, and Uses*. J. Franklin Inst., 1893. **136**: p. 194-203.

46. Lely, J.A. and B.D. Keram, *Darstellung von Einkristallen von Silizium Karbide und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen*. Ber. Deut. Keram. Ges, 1955. **32**: p. 229-231.
47. Augustine, G., V. Balakrishna, and C.D. Brandt, *Growth and characterization of high-purity SiC single crystals*. Journal of Crystal Growth, 2000. **211**: p. 339-342.
48. K., S., S. N., and P. G., *Growth of SiC polytypes by the physical vapour transport technique*. Journal Of Physics-Condensed Matter, 2004. **16**: p. S1597-S1610.
49. Barth, S., et al., *Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors*. Progress in Materials Science, 2010. **55**(6): p. 563-627.
50. Kavecky, S., et al., *Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acetylene reaction system*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**: p. 1939-1946.
51. SINGH, S.K., et al., *Thermal plasma synthesis of SiC from rice hull (husk)*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 1993. **12**: p. 659-660.
52. Makornpan, C., C. Mongkolkachit, and T. Wasanapiarnpong, *FABRICATION OF SILICON CARBIDE CERAMICS FROM RICE HUSKS*. Suranaree J. Sci. Technol., 2013. **21**: p. 79-86.
53. Martinez, V., et al., *Production of  $\beta$ -SiC by pyrolysis of rice husk in gas furnaces*. Ceramics International, 2006. **32**(8): p. 891-897.
54. Krishnarao, R.V., Y.R. Mahajan, and T.J. Kumar, *Conversion of Raw Rice Husks to SiC by Pyrolysis in Nitrogen Atmosphere*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**: p. 147-152.
55. Kim, S.M. and S.I. Woo, *Sustainable production of syngas from biomass-derived glycerol by steam reforming over highly stable Ni/SiC*. Chem Sus Chem, 2012. **5**(8): p. 1513-22.
56. Comas, J., et al., *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2004. **98**(1-2): p. 61-68.
57. Liu, H., et al., *Catalytic performance of novel Ni catalysts supported on SiC monolithic foam in carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas*. Catalysis Communications, 2008. **9**(1): p. 51-54.

58. Krishnarao, R.V. and J. Subrahmanyam, *Formation of SiC from Rice Husk Silica-Carbon Black Mixture: Effect of Rapid Heating*. *Ceramics International*, 1996. **22**: p. 489-492.
59. KAPUR, P.C., *Production of Reactive Bio-Silica from the Combustion of Rice Husk in a Tube-in-Basket (TiB) Burner*. *Powder Technology*, 1995. **44**: p. 63-67.
60. Makornpan, C., et al., *Fabrication of Silicon Carbide from Rice Husk by Carbothermal-Reduction and In Situ Reaction Bonding Technique*. *Key Engineering Materials*, 2014. **608**: p. 235-240.
61. CHOI, H.J. and J.G. LEE, *Continuous synthesis of silicon carbide whiskers*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 1995. **30**: p. 1982-1986.
62. CHRYSANTHOU, A. and P. GRIEVESON, *Formation of silicon carbide whiskers and their microstructure*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 1991. **26**: p. 3463-3476.
63. Krishnarao, R.V. and Y.R. Mahajan, *Formation of SiC Whiskers from Raw Rice Husks in Argon Atmosphere*. *Ceramics International*, 1996. **22**: p. 353-358.
64. Hu, X. and G. Lu, *Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007. **261**(1): p. 43-48.
65. Zhu, J., et al., *The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(12): p. 7094-7104.
66. Reubroycharoen, P., N. Tangkanaporn, and C. Chaiya, *Ni/SiO<sub>2</sub> fiber catalyst prepared by electrospinning technique for glycerol reforming to synthesis gas*. 2010. **175**: p. 689-693.
67. Hoffmann, C., et al., *Nanoporous silicon carbide as nickel support for the carbon dioxide reforming of methane*. *Catal. Sci. Technol.*, 2015. **5**(8): p. 4174-4183.
68. Biswas, P. and D. Kunzru, *Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **136**(1): p. 41-49.
69. Wang, H., et al., *Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **145**(1): p. 25-31.

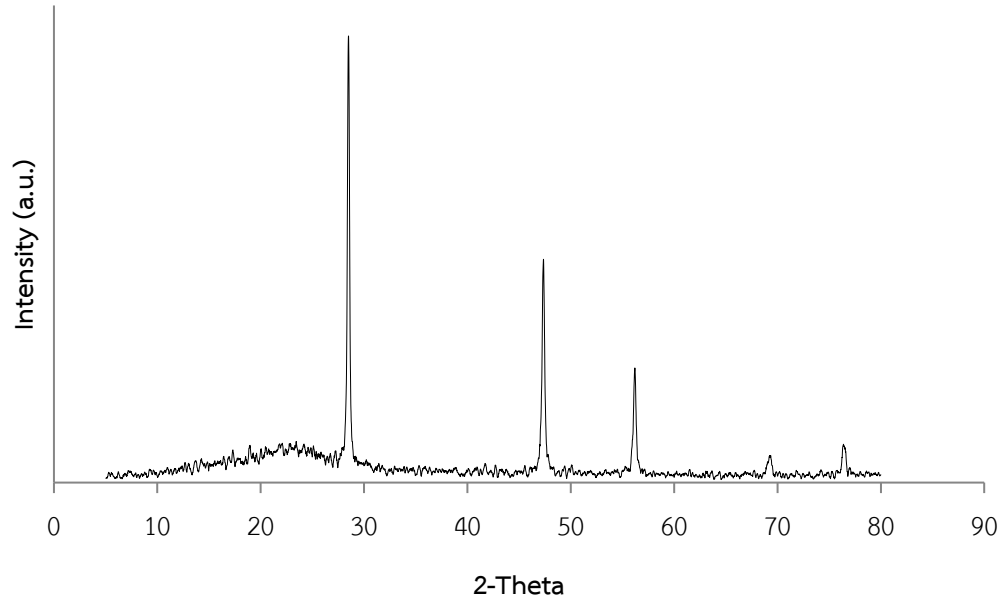
70. Guil, J. M. , et al. , *Microcalorimetric and Infrared Studies of Ethanol and Acetaldehyde Adsorption to Investigate the Ethanol Steam Reforming on Supported Cobalt Catalysts*. J. Phys. Chem., 2005: p. 10813-10819.
71. Frusteri, F., et al., *Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO<sub>2</sub> Ni supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(15): p. 2193-2199.
72. Wang, T., et al., *Highly loaded Ni-based catalysts for low temperature ethanol steam reforming*. Nanoscale, 2016. **8**(19): p. 10177-87.
73. S., P. and W. Marungruang, *Dry reforming of methane reaction for hydrogen and syngas production using cobalt catalyst and nickel-cobalt bimetallic catalysts*. RMUTP Research Journal Special Issue The 5th Pajamangala University of Technology National Conference, 2015: p. 9-10.
74. Vaidya, P.D. and A.E. Rodrigues, *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*. Chemical Engineering Journal, 2006. **117**(1): p. 39-49.
75. Hu, X. and G. Lu, *Acetic acid steam reforming to hydrogen over Co–Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co–La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts—The promotion effect of Ce and La addition*. Catalysis Communications, 2010. **12**(1): p. 50-53.
76. Bej, B., N.C. Pradhan, and S. Neogi, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst*. Catalysis Today, 2014. **237**: p. 80-88.
77. Li, Z., et al. , *Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation*. Applied Catalysis A: General, 2012. **417-418**: p. 281-289.
78. Saraswat, S.K. and K.K. Pant, *Ni–Cu–Zn/MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(21): p. 13352-13360.



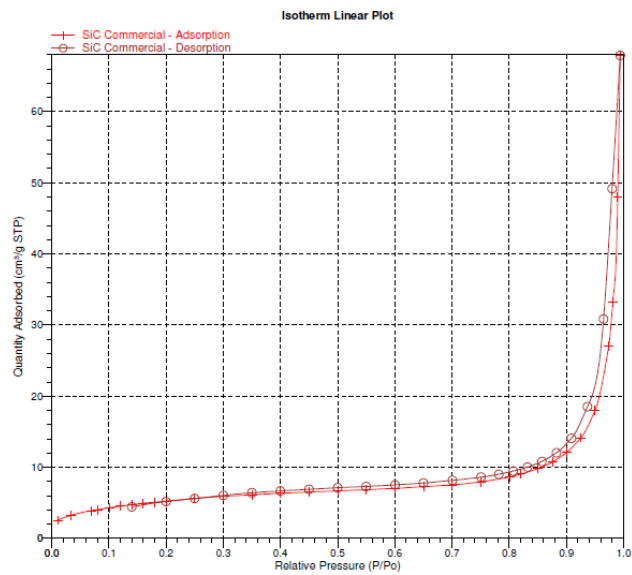
ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

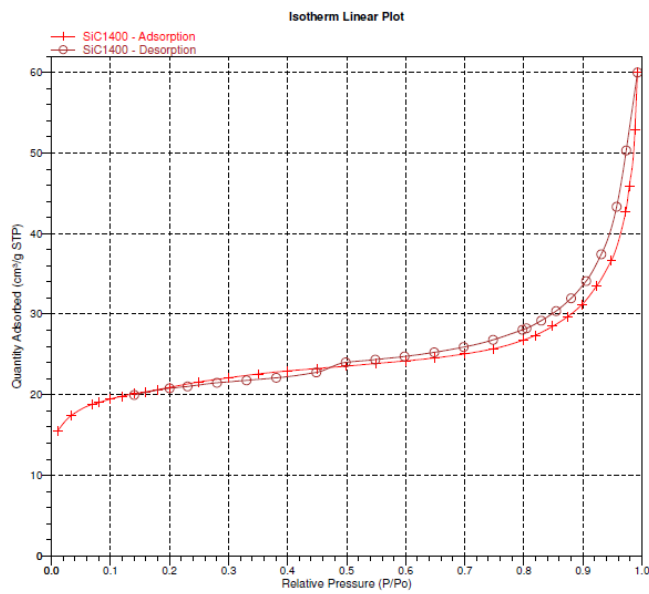
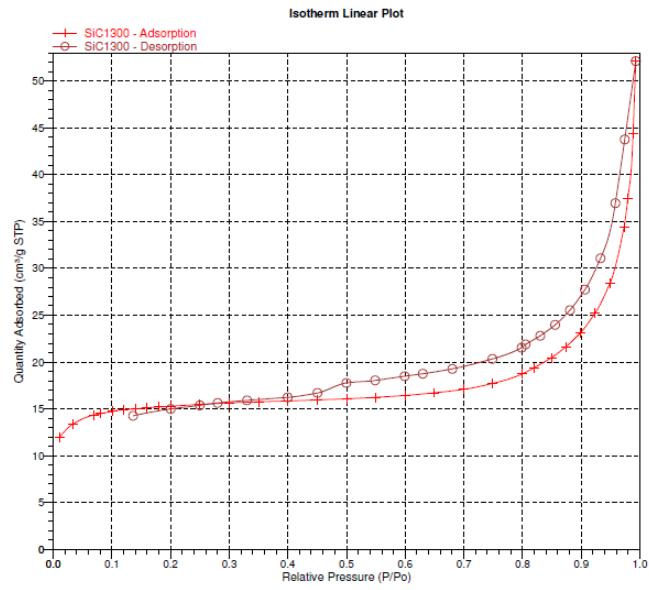
## ภาคผนวก ก



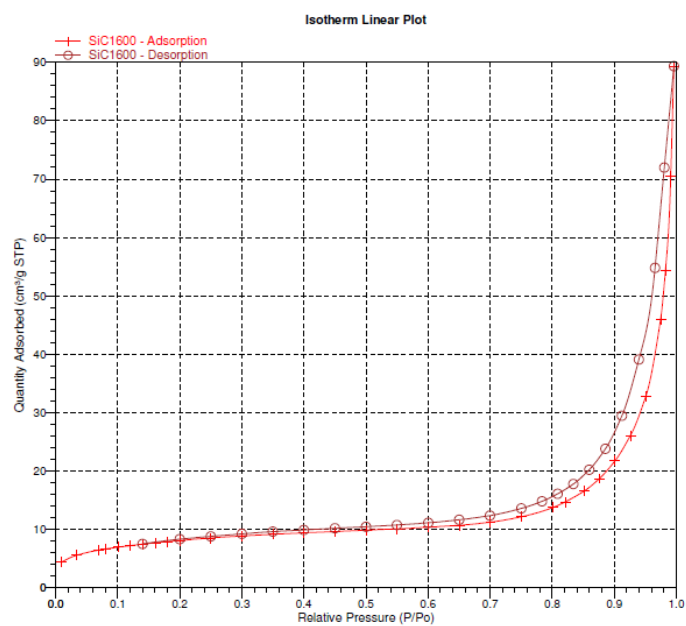
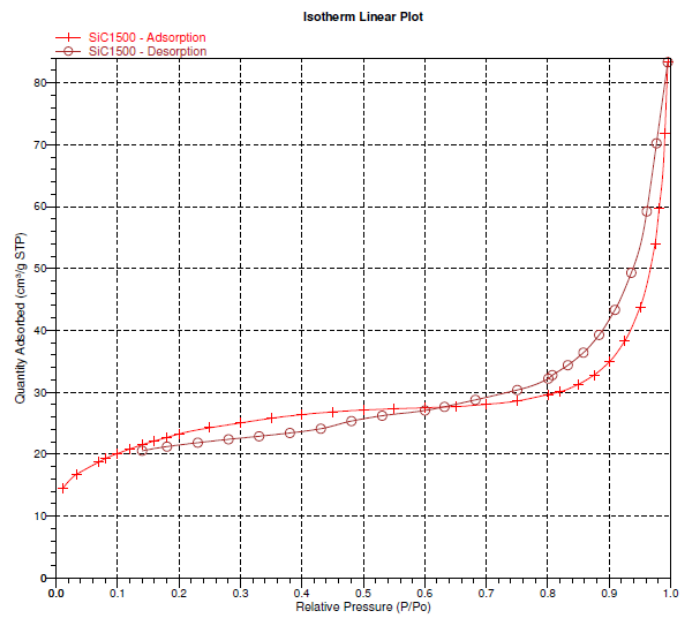
รูปที่ ก1 ภาพ XRD ของถ่านแกลบที่เผาที่อุณหภูมิ 700 °C



(1)



(3)



รูปที่ ก2 ภาพไอโซเทอมการดูดซับของ (1) SiC (2) SiC1300 (3) SiC1400 (4) SiC1500 และ (5)

SiC1600



ตารางที่ ก-1 ค่าการนำความร้อนของซิลิคอนคาร์ไบด์ทางการค้า

อุณหภูมิ ,°C	Thermal conductivity , W/(m K)	Specific heat (J/g/k)	Thermal diffusivity (mm <sup>2</sup> /s)
25	0.629	0.917	0.446
50	0.533	0.957	0.362
100	0.499	1.060	0.306
150	0.490	1.148	0.277
200	0.474	1.181	0.261
250	0.470	1.219	0.250
300	0.508	1.384	0.239

ตารางที่ ก-2 ค่าการนำความร้อนของซิลิคอนคาร์ไบด์ SiC1300

อุณหภูมิ ,°C	Thermal conductivity , W/(m K)	Specific heat (J/g/k)	Thermal diffusivity (mm <sup>2</sup> /s)
25	0.257	1.179	0.226
50	0.238	1.136	0.217
100	0.240	1.229	0.203
150	0.232	1.277	0.188
200	0.223	1.307	0.177
250	0.227	1.378	0.170
300	0.251	1.544	0.169

### ภาคผนวก ข

#### การคำนวณเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม

นิกเกิล (Ni) มวลโมเลกุล = 58.69 กรัม/โมล

นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) มวลโมเลกุล = 290.81 กรัม/โมล

$$\text{Ni} = (10 \times 1) / (100 - 10) = 0.11 \text{ กรัม}$$

$$\text{ดังนั้นต้องใช้ } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (0.11 \times 290.81) / 58.69 = 0.55 \text{ กรัม}$$

#### การคำนวณขนาดผลึกนิกเกิลออกไซด์จากสมการเชอเรอร์

$$\text{ขนาดผลึก} = \frac{180}{\pi} \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{FWHM^2 - S^2}}$$

$\lambda$  เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ มีหน่วยเป็นอังสตรอม เท่ากับ 1.54056 อังสตรอม

K เป็นค่าคงที่ของเชอเรอร์เท่ากับ 0.94

S เป็นความกว้างของพีคที่เกิดจากเครื่องมือเท่ากับ 0

ตัวอย่างการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Ni/SiC

ซึ่งจากการทดสอบ XRD จะทราบว่า  $FWHM = 0.661$  และมุม  $\theta = 43.32$

$$\frac{180}{\pi} \frac{0.94 \cdot 1.54056}{\cos(43.32) \cdot \sqrt{0.661^2}} = 17.253 \text{ นาโนเมตร}$$

### การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของเอทานอล

ตารางแสดงพื้นที่ที่ได้พิก้าผลิตภัณฑ์ต่างๆ ของ standard และตัวอย่าง

	พื้นที่ที่ได้พิก Standard	พื้นที่ที่ได้พิกของตัวอย่าง
H <sub>2</sub>	11245.4	487951
CO	21518.1	191343
CO <sub>2</sub>	17682.8	111584
CH <sub>4</sub>	194406.9	446970

**สภาวะการเกิดปฏิกิริยา** ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.2 กรัม ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่ 3:1 อัตราการป้อน (feed flow rate) 0.02 มิลลิลิตร/นาที อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ 47.50 มิลลิลิตร/นาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ที่ STP แก๊สทุกชนิด **1** โมลมีปริมาตร = 22.4 ลิตร = 22400 มิลลิลิตร

$$F_{H_2} = 487951/11245.4 = 43.39 \%$$

$$= ((43.39/100) \times 47.50 \times 1000)/22400 = 0.9201 \text{ มิลลิโมล/นาที}$$

$$F_{CO} = 191343/21518.1 = 8.89 \%$$

$$= ((8.89/100) \times 47.50 \times 1000)/22400 = 0.1886 \text{ มิลลิโมล/นาที}$$

$$F_{CO_2} = 111584/17682.8 = 6.31 \%$$

$$= ((6.31/100) \times 47.50 \times 1000)/22400 = 0.1338 \text{ มิลลิโมล/นาที}$$

$$F_{CH_4} = 446970/194406.9 = 2.29 \%$$

$$= ((2.29/100) \times 47.50 \times 1000)/22400 = 0.0487 \text{ มิลลิโมล/นาที}$$

$$F_{C_{out}} = (CO + CO_2 + CH_4)$$

$$= 0.1886 + 0.1338 + 0.0487 = 0.3711 \text{ มิลลิโมล/นาที}$$

$$F_{in} = 0.4070 \text{ มิลลิโมล/นาที}$$

$$F_{out} = 0.00 \text{ มิลลิโมล/นาที}$$

ดังนั้น

$$\text{ค่าการเปลี่ยนผันของเอทานอล (\%)} = ((0.4070 - 0.0) / 0.4070) \times 100 = 100$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (\%)} = ((0.9201 / 0.4070) / 6 \times 100) = 37.67$$

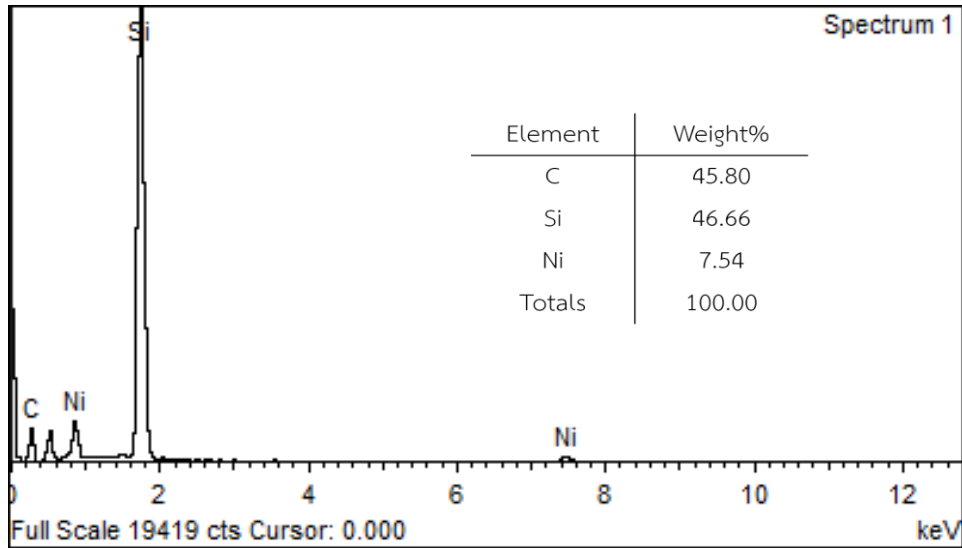
$$\text{ค่าการเลือกเกิด CO (\%)} = (0.1886 / 0.3711) \times 100 = 50.82$$

$$\text{ค่าการเลือกเกิด CO}_2 \text{ (\%)} = (0.1338 / 0.3711) \times 100 = 36.05$$

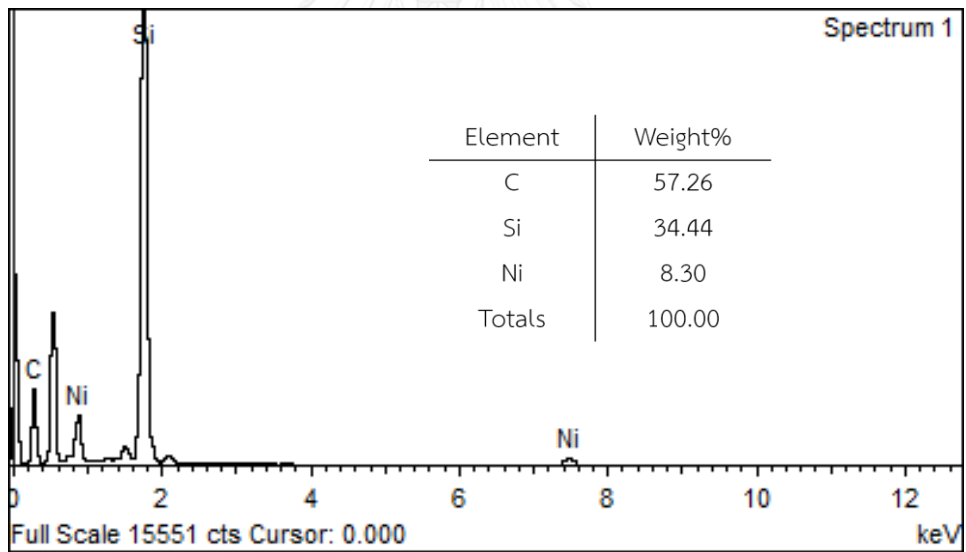
$$\text{ค่าการเลือกเกิด CH}_4 \text{ (\%)} = (0.0487 / 0.3711) \times 100 = 13.12$$



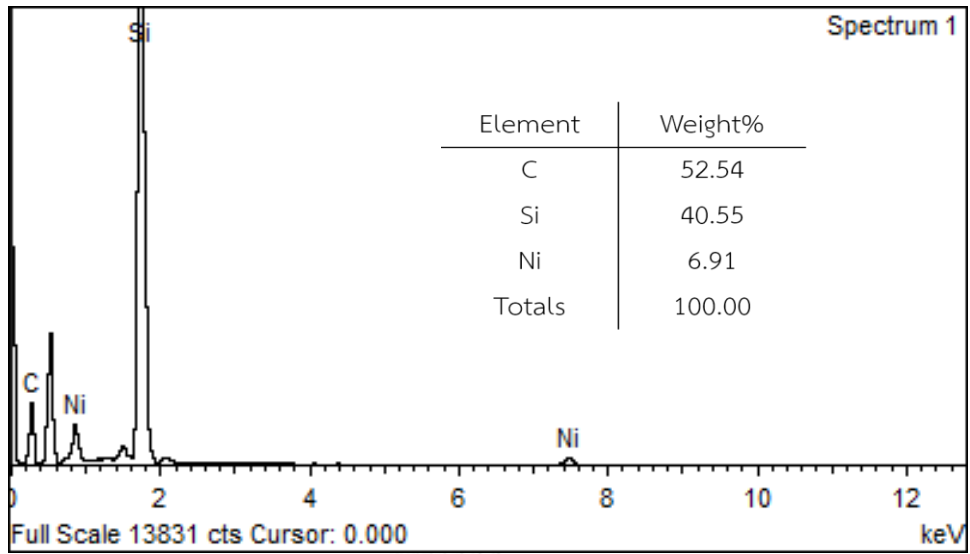
## ภาคผนวก ค



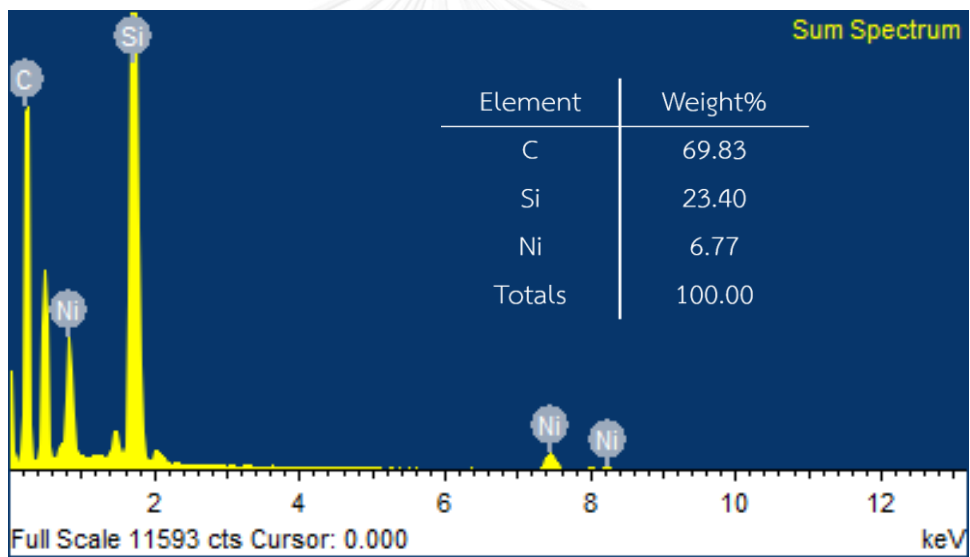
(1)



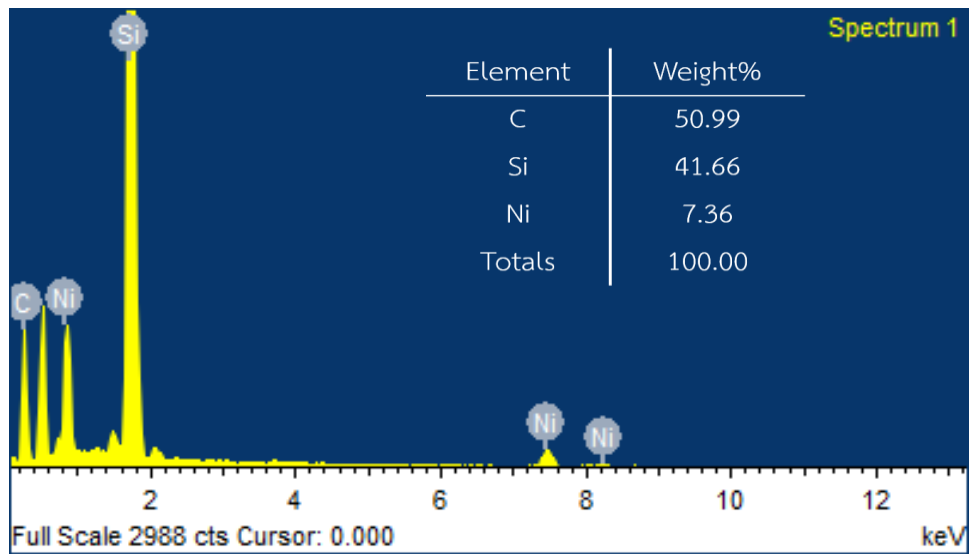
(2)



(3)



(4)



(5)

รูปที่ ค1 ผล EDS ของ (1) 10%Ni/SiC (2) 10%Ni/SiC1300 (3) 10%Ni/SiC1400 (4)  
10%Ni/SiC1500 และ (5) 10%Ni/SiC1600

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวธิดารัตน์ โลหะไพบูลย์กุล เกิดวันที่ 24 สิงหาคม พ.ศ. 2534 ที่จังหวัดอุบลราชธานี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2557 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2557 และสำเร็จการศึกษาในปี 2559

ในช่วงการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ได้ไปนำเสนอผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ เรื่อง Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ni/SiC derived from rice husk ที่การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 42 วันที่ 30 พฤศจิกายน พ.ศ.2559 ถึงวันที่ 2 ธันวาคม พ.ศ. 2559

