

การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา



นายอนันต์ เศรษฐพฤทธิ

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

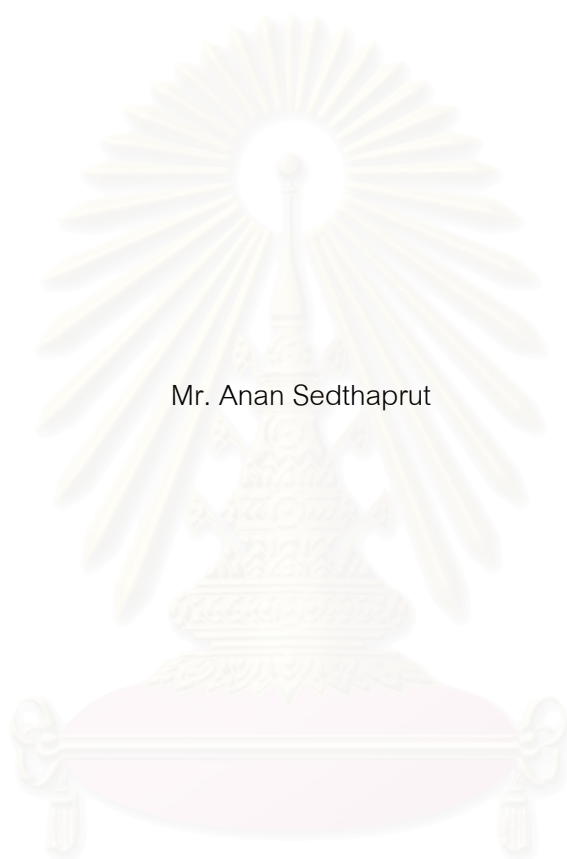
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4887-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ETHANOL STEAM REFORMING ON NICKEL MAGNESIA AND NICKEL/ALUMINA CATALYSTS



Mr. Anan Sedthaprut

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2005

ISBN 974-17-4887-6

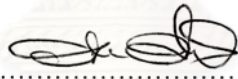
หัวข้อวิทยานิพนธ์                      การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและ  
นิกเกิล/อะลูมินา  
โดย    นายอนันต์ เศรษฐพุทธิ  
สาขาวิชา                                    เคมีเทคนิค  
อาจารย์ที่ปรึกษา                          รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์

---

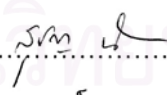
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชญา นิตวัฒน์านนท์)

  
..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

อนันต์ เศรษฐพุทธิ : การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา. (ETHANOL STEAM REFORMING ON NICKEL MAGNESIA AND NICKEL/ALUMINA CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ 93 หน้า. ISBN 974-17-4887-6.

การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลถูกนำมาใช้เพื่อหาปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งพบว่าอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลและเวลาสัมผัส เป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ในงานวิจัยได้ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร. นาทีต่อมิลลิลิตร ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนสูงสุด ซึ่งภายใต้ภาวะที่ทำการทดลองจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 83.3% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 78.3%

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินานั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมถึง 8 เท่า ทำให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า แต่อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมมีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนสะสมที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา จึงอาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์เซลล์เชื้อเพลิง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต..... อนันต์ เศรษฐพุทธิ  
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา.....2548.....

## 4772554023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: REFORMING / ETHANOL / NICKEL / ALUMINA / MAGNESIA

ANAN SEDTHAPRUT: ETHANOL STEAM REFORMING ON NICKEL MAGNESIA AND NICKEL/ALUMINA CATALYSTS. THESIS ADVISOR: ASS.PROF.DR.THARAPONG VITIDSANT, 93 pp. ISBN 974-17-4887-6.

The two level factorial design was applied to evaluate the significance of each parameters in the ethanol steam reforming process on nickel magnesia and nickel/alumina catalysts. It was found that temperature, water/ethanol molar ratio and space time were influential parameters. In addition, this work investigated the optimum condition for producing hydrogen gas. It concluded that the temperature of 600°C, water/ethanol molar ratio of 6 and space time of 1.0 mg.min/ml could promote the maximum hydrogen production. Under this operating condition, it showed that nickel/alumina catalyst gives 83.3% hydrogen selectivity while nickel magnesia catalyst produces only 78.3% hydrogen selectivity.

Nickel/alumina catalyst gave much higher hydrogen selectivity than nickel magnesia catalyst because of the 8 times larger specific surface area of nickel/alumina catalyst. However nickel magnesia catalyst has shown very high resistance to carbon formation in ethanol steam reforming than nickel/alumina catalyst. Nickel magnesia catalyst was an interesting choice for a production of hydrogen gas from ethanol steam reforming to be used as a fuel for fuel cell powered vehicles.

Department.....Chemical Technology.....Student's signature.....*Anan Sedthaprut*  
 Field of study....Chemical Technology.....Advisor's signature.....*T. V. Vitidsant*  
 Academic year.....2005.....

## กิตติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณามอบความรู้และคำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี และขอขอบคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ต่างๆ ให้และได้มอบคำแนะนำและความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

กราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชญา นิติวฒนานนท์ และอาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะในการจัดทำวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ทางด้านทุนการศึกษาขอขอบคุณทุนอุดหนุนด้านการศึกษาของคณะวิทยาศาสตร์ ทุนอุดหนุนงานวิจัยของสถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุนสนับสนุนวิทยานิพนธ์บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และทุนด้านเชื้อเพลิงสะอาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (RU Clean Coal Fuel & Technology)

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ตลอดจนเพื่อนๆ รุ่นพี่และรุ่นน้องทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณบิดา มารดาและครอบครัวที่ได้ให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าด้วยดีตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอมอบความดีทั้งหมดของงานวิจัยนี้ให้แก่ทุกท่านที่กล่าวมาแล้วข้างต้นและที่ยังไม่ได้เอ่ยนามมา ณ โอกาสนี้ด้วย

สถาบันวิจัยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

|  | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....   | ง    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....  | จ    |
| กิตติกรรมประกาศ.....   | ฉ    |
| สารบัญ.....  | ช    |
| สารบัญตาราง.....   | ฌ    |
| สารบัญภาพ.....   | ฎ    |
| บทที่  |      |
| 1. บทนำ.....   | 1    |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....                                | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....                                       | 2    |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....   | 2    |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....                                     | 3    |
| 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....  | 3    |
| 2. วารสารปริทัศน์.....   | 4    |
| 2.1 ทฤษฎีปฏิบัติการรีฟอร์มมิง.....                                     | 4    |
| 2.2 เอทานอล.....   | 6    |
| 2.3 เซลล์เชื้อเพลิง.....   | 12   |
| 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.....  | 15   |
| 2.5 การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียล.....                               | 26   |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....   | 29   |
| 3. วิธีดำเนินการวิจัย.....   | 32   |
| 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง.....                                | 32   |
| 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้.....                                    | 41   |
| 3.3 วิธีการทดลอง.....  | 42   |
| 4. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....                                 | 45   |
| 4.1 ผลการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....                           | 45   |
| 4.2 ผลการศึกษารอบการออกแบบการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองเบื้องต้น..... | 46   |

| บทที่   | หน้า |
|---|------|
| 4.3 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา (Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม (Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O)..... | 55   |
| 4.3.1. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา.....  | 55   |
| 4.3.1.1. อิทธิพลของอุณหภูมิ.....  | 55   |
| 4.3.1.2. อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล.....   | 59   |
| 4.3.1.3. อิทธิพลของเวลาสัมผัส.....  | 62   |
| 4.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม.....  | 66   |
| 4.3.2.1. อิทธิพลของอุณหภูมิ.....  | 66   |
| 4.3.2.2. อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล.....   | 71   |
| 4.3.2.3. อิทธิพลของเวลาสัมผัส.....  | 73   |
| 4.3.3 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 76   |
| 4.4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล.....   | 78   |
| 4.5 การเปรียบเทียบผลกับงานวิจัยอื่น.....  | 82   |
| 5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....   | 83   |
| รายการอ้างอิง.....  | 86   |
| ภาคผนวก.....  | 89   |
| ภาคผนวก ก สูตรการคำนวณ.....   | 90   |
| ภาคผนวก ข แก๊สโครมาโตกราฟ.....  | 91   |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....   | 93   |



## สารบัญตาราง

| ตาราง  | หน้า |
|--|------|
| ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติต่างๆของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด .....   | 6    |
| ตารางที่ 2.2 ปริมาณการผลิตเอทานอลของแต่ละประเทศ .....  | 9    |
| ตารางที่ 2.3 ปริมาณของแก๊สที่สามารถป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงได้.....  | 15   |
| ตารางที่ 2.4 แสดงหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แต่ละประเภท.....   | 18   |
| ตารางที่ 2.5 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด-เบส.....  | 19   |
| ตารางที่ 2.6 ตัวรองรับชนิดต่างๆตามลักษณะพื้นที่ผิว.....  | 20   |
| ตารางที่ 2.7 แสดงคอนแทรสต์ของการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2 <sup>3</sup> .....   | 28   |
| ตารางที่ 3.1 ค่าการนำความร้อนของแก๊สพาชนิดต่างๆ.....   | 40   |
| ตารางที่ 3.2 การออกแบบการทดลองของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา (Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม<br>(Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O)..... | 42   |
| ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 45   |
| ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองจากการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของปฏิกิริยาการรีฟอร์ม<br>เอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา (Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....  | 47   |
| ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์ม<br>เอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา.....   | 48   |
| ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยา<br>การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา .....  | 49   |
| ตารางที่ 4.5 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิกิริยาการ<br>รีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา.....  | 50   |
| ตารางที่ 4.6 ผลการทดลองจากการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทา<br>นอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม (Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O).....  | 51   |
| ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์ม<br>เอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม.....  | 52   |
| ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยา<br>การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม .....   | 53   |
| ตารางที่ 4.9 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิกิริยาการ<br>รีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม.....   | 54   |

| ตาราง   | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นและค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา<br>การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาและนิกเกิล<br>แมกนีเซียมที่ภาวะอุณหภูมิ เท่ากับ 300-600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมล<br>ของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร. นาทีต่อ<br>มิลลิลิตร..... | 77   |
| ตารางที่ 4.11 การเปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น.....   | 82   |
| ตารางที่ 1ข ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก<br>ปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและ<br>นิกเกิล/อะลูมินา.....   | 91   |
| ตารางที่ 2ข ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับวิเคราะห์น้ำและเอทานอล .....   | 92   |

## สารบัญภาพ

| ภาพประกอบ   | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตเอทานอล .....   | 7    |
| รูปที่ 2.2 สถิติของการผลิตเอทานอลในปี ค.ศ. 2002-2003.....   | 8    |
| รูปที่ 2.3 สถิติของการบริโภคเชื้อเพลิงเอทานอลในอเมริกา.....   | 8    |
| รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ<br>สำหรับป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง.....  | 11   |
| รูปที่ 2.5 กลไกที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ.....   | 12   |
| รูปที่ 2.6 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาระหว่างระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 16   |
| รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชันของแมกนีเซียม (MgO).....   | 23   |
| รูปที่ 2.8 การเข้าเกาะของโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา.....   | 24   |
| รูปที่ 2.9 ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของอะลูมินา.....   | 25   |
| รูปที่ 2.10 การคายน้ำออกเมื่อนำเอาอะลูมินาไปอบแห้ง.....   | 25   |
| รูปที่ 2.11 แบบจำลองการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2 <sup>3</sup> .....   | 27   |
| รูปที่ 3.1 ลักษณะการทำงานของเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในการทดลอง.....  | 33   |
| รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....  | 34   |
| รูปที่ 3.3 ชุดเตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลาง.....  | 34   |
| รูปที่ 3.4 เครื่องผลิตไอน้ำ .....   | 35   |
| รูปที่ 3.5 ปุ่มดูดจ่ายสารเคมี .....   | 35   |
| รูปที่ 3.6 เครื่องวัดและควบคุมอัตราการป้อนของแก๊ส .....   | 36   |
| รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Thermofinigan รุ่น Trace GC2000.....   | 37   |
| รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 2014.....   | 37   |
| รูปที่ 3.9 หลักการทำงานของ TCD.....   | 39   |
| รูปที่ 3.10 หลักการทำงานของ FID.....  | 41   |
| รูปที่ 4.1 (ก) นิกเกิล/อะลูมินา (Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....   | 46   |
| รูปที่ 4.1 (ข) นิกเกิลแมกนีเซียม (Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O).....   | 46   |
| รูปที่ 4.2 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจาก<br>ปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา .....      | 47   |
| รูปที่ 4.3 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่<br>เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา... | 48   |

ภาพประกอบ

|  |    |
|--|----|
| รูปที่ 4.4 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของร้อยละการเปลี่ยนของน้ำใน<br>ปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา.....  | 49 |
| รูปที่ 4.5 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจาก<br>ปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย.....  | 51 |
| รูปที่ 4.6 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิด<br>จากปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย.....  | 52 |
| รูปที่ 4.7 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของร้อยละการเปลี่ยนของน้ำใน<br>ปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย .....   | 53 |
| รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา<br>นิกเกิล/ อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 และ<br>เวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.....                | 56 |
| รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา<br>นิกเกิล/ อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 และ<br>เวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.....                | 56 |
| รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา<br>นิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 และ<br>เวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.....                | 57 |
| รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา<br>นิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และ<br>เวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.....                | 58 |
| รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอล<br>ด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 300 องศา<br>เซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร..... | 59 |
| รูปที่ 4.13 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอล<br>ด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 400 องศา<br>เซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร..... | 60 |
| รูปที่ 4.14 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอล<br>ด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศา<br>เซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร..... | 61 |

ภาพประกอบ

|   |    |
|---|----|
| รูปที่ 4.15 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3..... | 62 |
| รูปที่ 4.16 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4..... | 63 |
| รูปที่ 4.17 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5..... | 64 |
| รูปที่ 4.18 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6..... | 64 |
| รูปที่ 4.19 (ก) แสดงผลของเวลาสัมผัส (<0.1mg min/ml) ที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา.....                              | 65 |
| รูปที่ 4.19 (ข) แสดงผลของเวลาสัมผัส ( $\geq 0.5$ mg min/ml) ที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา.....                      | 66 |
| รูปที่ 4.20 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.....      | 67 |
| รูปที่ 4.21 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.....      | 68 |
| รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.....      | 69 |



ภาพประกอบ

|  |    |
|--|----|
| รูปที่ 4.33 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวรองรับอะลูมินา.....   | 80 |
| รูปที่ 4.34 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวรองรับแมกนีเซียม..... | 81 |
| รูปที่ 1ข แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดที่วิเคราะห์ได้.....     | 91 |
| รูปที่ 2ข แสดงโครมาโตแกรมของการวิเคราะห์น้ำและเอทานอล.....           | 92 |



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

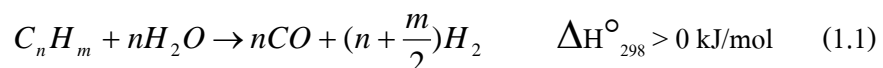
### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในโลกยุคโลกาวิวัฒน์พลังงานมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาทางเศรษฐกิจและสังคมของแต่ละประเทศ ทั้งยังช่วยส่งเสริมต่อกระบวนการเรียนรู้ทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีด้วย เนื่องจากปัจจุบันแหล่งพลังงานฟอสซิลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักถูกนำมาใช้เป็นระยะเวลานานแล้ว และนับวันแหล่งพลังงานดังกล่าวมีปริมาณที่ลดลงอย่างมาก และถูกคาดการณ์ว่ากำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้นี้ นอกจากนี้การนำเชื้อเพลิงจากแหล่งพลังงานดังกล่าวมาใช้ยังก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลพิษเป็นอย่างมาก ดังนั้นนานาประเทศจึงหันมาให้ความสนใจในการแสวงหาแหล่งพลังงานอื่นและพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ เพื่อลดหรือทดแทนการใช้ทรัพยากรจากแหล่งพลังงานฟอสซิล โดยไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ทางเลือกใหม่ทางหนึ่งในการพัฒนาดังกล่าวคือ เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cells) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้จากกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าโดยเปลี่ยนจากพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า

ปัจจุบันเครื่องยนต์ที่ใช้พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงมีการพัฒนาให้ลดการแพร่ของแก๊สที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก ในการพัฒนาเทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีการศึกษาในด้านการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์จากวัตถุดิบเริ่มต้นต่างๆ เนื่องจากเอทานอลสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางธรรมชาติ เช่น อ้อย ข้าวโพด หรือมันสำปะหลัง ซึ่งเป็นผลิตผลทางภาคกสิกรรมภายในประเทศ จึงมีความสนใจที่จะผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ประกอบด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจน ซึ่งไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นนั้นสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในระบบเซลล์เชื้อเพลิงได้

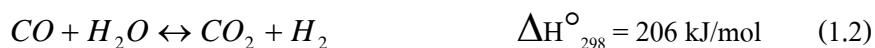
ปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming) เป็นปฏิกิริยาในการนำไอน้ำมาทำปฏิกิริยากับแก๊สธรรมชาติ เช่น มีเทน หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ กระบวนการนี้จะประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ

ก. ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (Reforming Reaction)





### ข. ปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟต์ (Water-Gas Shift Reaction)



โดยทั่วไปในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เนื่องจากมีค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของไฮโดรเจนสูงและยังมีราคาถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งนั้นจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ภาวะอุณหภูมิสูง ส่วนใหญ่จะมากกว่า 500 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่ามีผลต่ออัตราการเกิดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อยู่บนตัวรองรับสองชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $Ni/Al_2O_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ( $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ ) ในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินานั้นมีการใช้กันอย่างกว้างขวางในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งหรือปฏิกิริยาการแตกตัวของสารไฮโดรคาร์บอน เพราะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (activity) สูง แต่เนื่องจากมีความเป็นกรดสูงซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดคาร์บอนสะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (deactivated) ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการลดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมโลหะแอลคาไลน์ เช่น โพแทสเซียม หรือ โซเดียม ซึ่งเชื่อว่าจะช่วยป้องกันการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียที่มีองค์ประกอบของนิกเกิลต่ำ พบว่ามีเสถียรภาพสูงและสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เพื่อผลิตแก๊สที่มีอัตราส่วนองค์ประกอบของไฮโดรเจนมากที่สุด โดยตัวแปรที่สนใจศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ (temperature) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (water/ethanol molar ratio) เวลาสัมผัส (space time) และตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts)

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เพื่อให้ได้ภาวะในการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เหมาะสม ซึ่งการทดลองจะทำภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ โดยมีการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมที่เชื่อว่ามีผลกระทบต่อารเกิดของคาร์บอนมากกว่ากับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม

1.4.2 สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีสัดส่วนสูง เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

#### 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

1.5.2 ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ

1.5.3 ศึกษาวิธีการทดลอง การใช้เครื่องมือวิเคราะห์ และสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งพร้อมติดตั้งอุปกรณ์ดังกล่าว

1.5.4 ออกแบบการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองเบื้องต้นเพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

1.5.5 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาจะประกอบด้วย อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล เวลาสัมผัส และตัวเร่งปฏิกิริยา

1.5.6 ศึกษาอัตราการเกิดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ

1.5.7 วิเคราะห์ สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 ทฤษฎีปฏิกิริยารีฟอร์มมิง<sup>1,7</sup>

##### 2.1.1 วัตถุประสงค์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

คุณสมบัติของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นวัตถุประสงค์นี้คือ

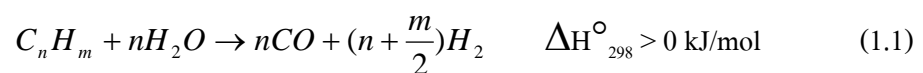
2.1.1.1 เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิมตัวมีมวลโมเลกุลต่ำ ส่วนไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูงๆไม่ค่อยนิยมใช้ เนื่องจากต้องใช้พลังงานบางส่วนเพื่อเปลี่ยนสถานะของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากของเหลวเป็นก๊าซ และมีปัญหาการเกิดคาร์บอนไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (carbon deposition) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิมตัวไม่นิยมใช้เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงง่าย เช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation reaction)

2.1.1.2 ไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ต้องบริสุทธิ์และไม่มีความเป็นพิษ (poison) ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น มีสารประกอบกำมะถันซึ่งส่วนมากจะเป็นสารประกอบพวกไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยสารเหล่านี้จะไปทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดน้อยลง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดสภาพ "ความเป็นพิษ"

##### 2.1.2 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

กระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนแปลงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน โดยเปลี่ยนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าความร้อน (heating value) สูง เป็นก๊าซผสมที่มีค่าความร้อนต่ำ

การผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปฏิกิริยาพื้นฐาน คือ การเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังสมการ 1.1



ปฏิกิริยาการเปลี่ยนของมีเทนซึ่งเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลน้อยที่สุดด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการ 2.1 ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคัดความร้อนอย่างรุนแรง และปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลทางขวามือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และในการที่จะเพิ่มเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมีเทนจะต้องทำให้กระบวนการมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 800 ถึง 900 องศาเซลเซียสและใช้ไอน้ำมากเกินไปที่ความดันบรรยากาศ



นอกจากปฏิกิริยาข้างต้นแล้ว ยังมีปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยไอน้ำไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ 1.2



ซึ่งจากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นก่อนที่จะเข้าสู่สมดุล สารไฮโดรคาร์บอนอื่นนอกจากมีเทนนั้นจะเกิดปฏิกิริยาก่อนเข้าสู่สมดุลเป็นไปตามสมการ 2.1 และสมการ 1.2 จะเกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเกือบเข้าใกล้สมดุลแล้ว

### 2.1.3 ปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอน

ในภาวะที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีคาร์บอนเกิดขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุของการอุดตันรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดการเสื่อมสภาพเป็นผลให้สภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสิ้นสุดลง โดยทั่วไปพบว่าปฏิกิริยาธิฟอร์มมิ่งที่ภาวะสมดุลจะมีคาร์บอนเกิดขึ้นจากคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน ดังสมการ 2.2 และ 2.3



ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดคาร์บอนมีดังนี้ คือ ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ธรรมชาติของตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ ซึ่งเราสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนได้โดยการใช้อัตราส่วนของน้ำต่อไฮโดรคาร์บอนสูง แต่ทั้งนี้ต้องเพียงพอตามหลักสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ และเชื่อกันว่าเมื่อเติมโลหะแอลคาไลน์ที่ทำหน้าที่เป็นโปรโมเตอร์ (promoter) ลงไปในตัวรองรับด้วย จะทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงบางส่วน ซึ่งช่วยลดปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking reaction) ทำให้ช่วยยับยั้งการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาและอนุพันธ์ที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ (oxygen containing species) ได้

## 2.2 เอทานอล (Ethanol)<sup>[4]</sup>

เอทานอลเป็นสารอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์ซึ่งมีคุณสมบัติต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

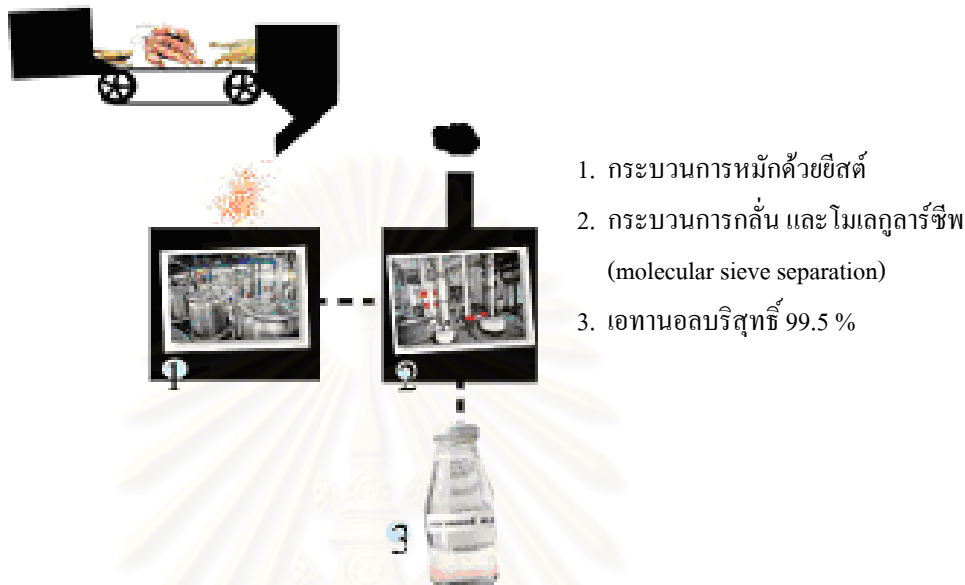
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติต่างๆของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด<sup>[25]</sup>

| คุณสมบัติ                 | เมทานอล            | เอทานอล                          | โพรพานอล                         | ไอโซบิวทานอล                     |
|---------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| สูตร                      | CH <sub>3</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH |
| น้ำหนักโมเลกุล            | 32.042             | 46.070                           | 60.097                           | 74.124                           |
| จุดหลอมเหลว (°C)          | -97.8              | -116.0                           | -126.1                           | -108.0                           |
| จุดเดือด (°C)             | 64.5               | 78.4                             | 97.3                             | 108.3                            |
| จุดวาบไฟ (°C)             | 12.2               | 13.9                             | 15.0                             | 27.8                             |
| ความถ่วงจำเพาะ            |                    |                                  |                                  |                                  |
| -อ้างอิงที่อากาศ (°C /°C) | 20/4               | 20/20                            | 20/4                             | 20/20                            |
| -อัตราส่วน                | 0.792              | 0.790                            | 0.840                            | 0.803                            |

### 2.2.1 กระบวนการผลิตเอทานอล

กระบวนการผลิตเอทานอลจะประกอบด้วยกระบวนการเตรียมวัตถุดิบสำหรับผลิตเอทานอล กระบวนการหมัก และการแยกผลิตภัณฑ์เอทานอลและการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งในขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบนั้นถ้าเป็นประเภทแป้งหรือเซลลูโลส เช่น มันสำปะหลังและธัญพืช จะต้องนำไปผ่านกระบวนการย่อยแป้งหรือเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลก่อนด้วยการใช้กรดหรือเอนไซม์ ส่วนวัตถุดิบประเภทน้ำตาล เช่น กากน้ำตาลหรือน้ำอ้อย เมื่อปรับความเข้มข้นให้เหมาะสมแล้วสามารถนำไปหมักได้ ในกระบวนการหมักจะเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นแอลกอฮอล์โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ยีสต์ การเลือกใช้นิคมของเชื้อจุลินทรีย์ที่เหมาะสมกับวัตถุดิบที่นำมาหมักจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการหมัก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมักคือ เอทิลแอลกอฮอล์หรือเอทานอลที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8-12 โดยประมาณ น้ำหมักที่ได้จากการหมักจะนำมาแยกเอทานอลออกโดยใช้กระบวนการกลั่นลำดับส่วนซึ่งสามารถแยกเอทานอลให้ได้ความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 95 โดยปริมาตร จากนั้นจึงเข้าสู่กรรมวิธีในการแยกน้ำโดยการใช้อนุภาคคาร์ซีฟ (molecular sieve separation) เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 จะผ่านเข้าไปในหอคูดซับที่บรรจุตัวดูดซับประเภทซีโอไลท์ โพลีโมเลกุลของเอทานอลจะไหลผ่านช่องว่างของซีโอไลท์ออกไปได้ แต่โพลีโมเลกุลของน้ำจะถูกดูดซับไว้

ทำให้เอทานอลที่ไหลออกไปมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ส่วนซีโอไลท์ที่ดูดซับน้ำไว้จะถูกรีเจนเนอเรตโดยการไล่น้ำออกด้วยเอทานอลความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ซึ่งกระบวนการผลิตเอทานอลแสดงดังรูปที่ 2.1



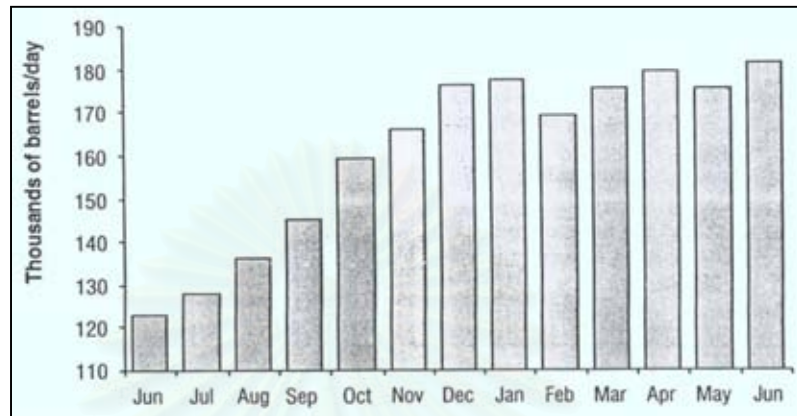
รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตเอทานอล <sup>[26]</sup>

### 2.2.2 การนำเอทานอลไปใช้ประโยชน์

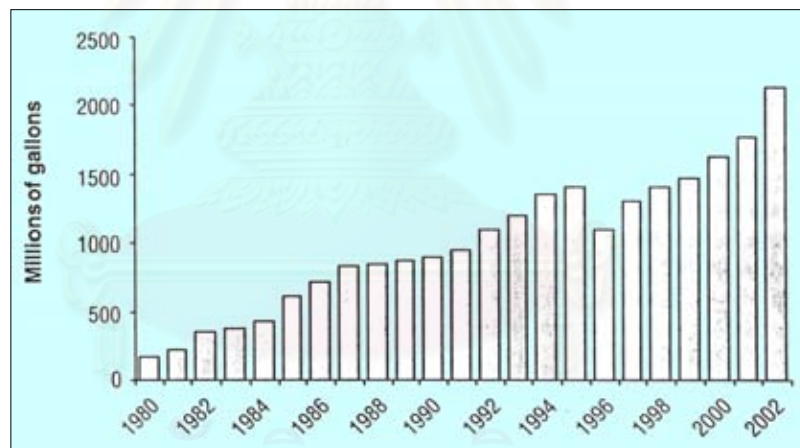
เอทานอลถูกนำไปใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมการผลิตเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ อุตสาหกรรมการผลิตน้ำตาล และได้รับความสนใจอย่างสูงในด้านพลังงานทดแทน เช่น การผลิตแก๊สโซฮอล์

ในช่วงต้นปี 1990 อเมริกามีความสนใจต่อเอทานอลค่อนข้างมาก เนื่องจากบันทึกข้อตกลงของนานาชาติที่เรียกว่าสนธิสัญญาเกียวโต (Kyoto protocol) ที่ทางกลุ่มอุตสาหกรรมของนานาชาติมีความเห็นว่าทุกประเทศต้องช่วยกันรักษาสิ่งแวดล้อมและลดปริมาณการผลิตแก๊สที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก (green house effect) ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยการเชื้อเพลิงฟอสซิลให้น้อยที่สุดหรือให้เกิดประสิทธิภาพมากที่สุด ในอเมริกาพบว่าผลกระทบจากการแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีปริมาณมาก จึงเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้อุตสาหกรรมด้านเอทานอลได้รับการส่งเสริมมากเนื่องจากไม่สร้างปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ด้านการพัฒนาเทคโนโลยีเครื่องยนต์และด้านพลังงานทางเลือก เอทานอลได้รับความสนใจนำมาผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานสำหรับเครื่องยนต์เซลล์เชื้อเพลิง และด้านการขนส่งเอทานอลได้รับความสนใจในการนำมาผสมกับแก๊สโซลีน โดยมีงานวิจัยพบว่าส่วนผสมของเอทานอล

85% และแก๊สโซลีน 15% สามารถนำมาใช้ให้พลังงานกับเครื่องยนต์ได้โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ ซึ่งแนวโน้มของการผลิตเอทานอลและการบริโภคเชื้อเพลิงเอทานอลในอเมริกาเติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่อง แสดงดังรูปที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ



รูปที่ 2.2 สถิติของการผลิตเอทานอลในปี ค.ศ. 2002-2003 <sup>[4]</sup>



รูปที่ 2.3 สถิติของการบริโภคเชื้อเพลิงเอทานอลในอเมริกา <sup>[4]</sup>

ในประเทศไทยนั้นให้ความสนใจกับไบโเอทานอลค่อนข้างสูง เนื่องจากเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่ง ซึ่งเราสามารถผลิตได้จากทรัพยากรในประเทศ เช่น มันสำปะหลังและกากน้ำตาล (น้ำอ้อย) เป็นการลดปริมาณการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศ ซึ่งได้คาดการณ์กันว่าแนวโน้มความต้องการของเอทานอลมีจำนวนประมาณ 0.7 ล้านล้านลิตร เพื่อนำมาทดแทน 10% ของปริมาณเชื้อเพลิงแก๊สโซลีนที่ใช้ภายในประเทศ นอกจากนี้ในประเทศอื่น เช่น บราซิล จีน อินเดียหรือ

กลุ่มประชาคมยุโรป ก็ให้ความสนใจอย่างมากต่อโครงการการผลิตเอทานอลเพื่อเป็นพลังงานทดแทนของแต่ละประเทศ แสดงดังตารางที่ 2.2

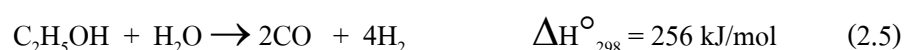
ตารางที่ 2.2 ปริมาณการผลิตเอทานอลของแต่ละประเทศ (ล้านลิตร)<sup>[4]</sup>

|                | 2003    | 2005 |
|----------------|---------|------|
| USA            | 10      | 18   |
| Brazil         | 13      | 16   |
| European Union | Unknown | 8    |
| India          | 1.5     | 1.8  |
| Thailand       | Unknown | 0.7  |
| Australia      | 0.04    | 0.4  |
| China          | Unknown | 2    |

\*F.O. Licht. July 2003

### 2.2.3 การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ

การรีฟอร์มเอทานอลได้รับความสนใจนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนป้อนเข้าสู่เครื่องยนต์เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อนำไปผลิตกระแสไฟฟ้า เนื่องจากเอทานอลผลิตได้จากแหล่งวัตถุดิบจากธรรมชาติ เช่น ปาล์ม อ้อย มันสำปะหลัง ฯลฯ ซึ่งมีอยู่เป็นจำนวนมากและสามารถผลิตขึ้นมาทดแทนได้ เอทานอลมีปริมาณของไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบสูง มีความปลอดภัยในการเก็บรักษาและการเคลื่อนย้าย และเมื่อเปรียบเทียบกับเมทานอลซึ่งพบว่าเอทานอลมีความเป็นพิษน้อยกว่า และเอทานอลไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบซึ่งจะส่งผลกระทบต่อกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ในการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำจะประกอบด้วย 3 ปฏิกิริยาหลักที่เกี่ยวข้องกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน แสดงดังสมการ 2.4-2.6

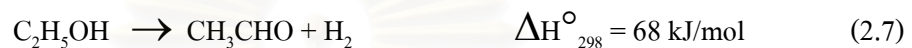




จากสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นมากที่สุดที่อุณหภูมิสูง ส่วนแก๊สมีเทนนั้นจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และปัจจัยหลักที่เป็นผลกระทบต่อปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ภาวะสมดุล (equilibrium) คือ อุณหภูมิ (temperature) ความดันรวม (total pressure) และอัตราส่วน โมลของน้ำต่อเอทานอลเริ่มต้น (initial H<sub>2</sub>O/ethanol molar ratio)

นอกจากนี้ยังพบว่ายังมีปฏิกิริยาอื่นๆที่เกี่ยวข้องอีก 4 ปฏิกิริยา คือ

ปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮโดรจีเนชัน (ethanol dehydrogenation) ได้ผลิตภัณฑ์ คือ อะซีทัลดีไฮด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ 2.7



ปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน (ethanol dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์ คือ เอทีลีนและน้ำ ดังสมการ 2.8



ปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน ดังสมการ 2.9

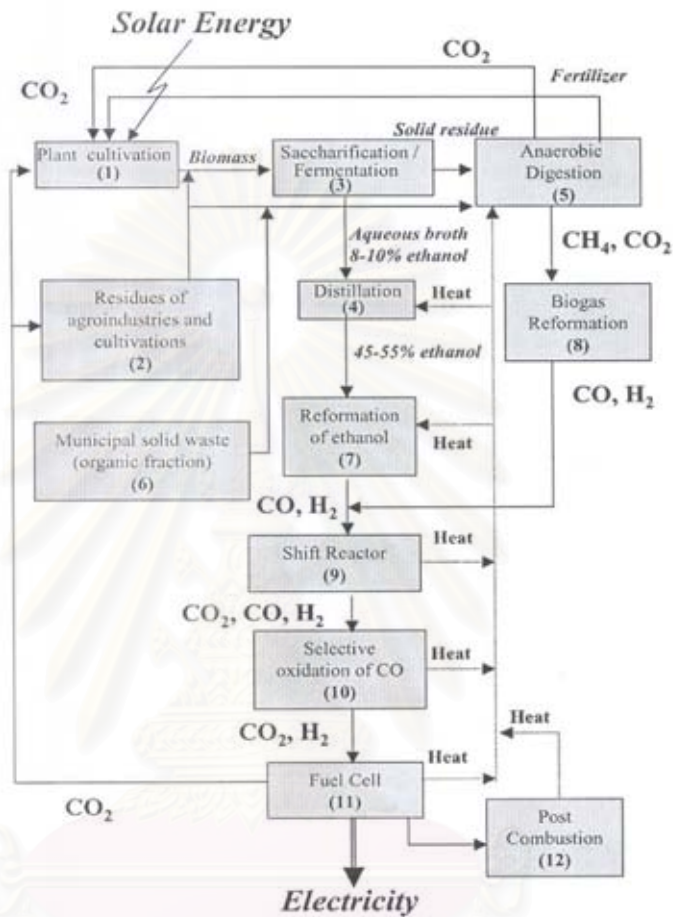


หรือปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ 2.10



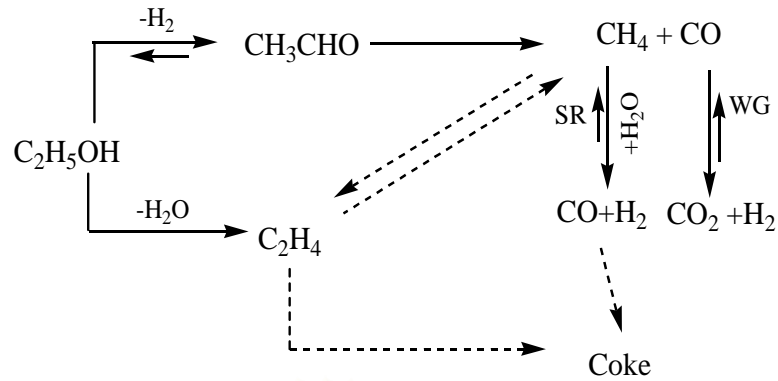
จากการศึกษาพบว่าอะซีทัลดีไฮด์และเอทีลีนจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ก่อนจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนออกไซด์ (CO<sub>x</sub>) และแก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยา (2.7) และ (2.8) จากการเปรียบเทียบปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ พบว่าปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮโดรจีเนชัน และเอทานอลดีไฮเดรชัน จะเกิดสารมัธยันตร์ (Intermediate) คือ อะซีทัลดีไฮด์และเอทีลีน ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่อก่อนจะถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ซึ่งแผนภาพที่แสดงกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำสำหรับป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.4 คือ เริ่มจากการนำพืชชีวมวล เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ฯลฯ มาบดให้ละเอียดและทำการหมักจนกระทั่งได้เอทานอลเกิดขึ้น และนำเอทานอลที่ได้นั้นไปผ่านกระบวนการแยกน้ำออกจนเป็นเอทานอล บริสุทธิ์ 99.5% ก่อนนำเข้าสู่กระบวนการการรีฟอร์มเอทานอลเพื่อผลิต

แก๊สซึ่งส่วนใหญ่เป็นแก๊สไฮโดรเจน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนอยู่ซึ่งมีผลกระทบต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนที่จะป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าต่อไป



รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำสำหรับป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง<sup>[12]</sup>

ส่วนแผนภาพที่แสดงกลไกของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องทั้งหมดในการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำแสดงดังรูปที่ 2.5 คือ เอทานอลจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันได้ผลิตภัณฑ์คือ อะซิทาลดีไฮด์ หรือเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์คือ เอทีลีน ซึ่งทั้งอะซิทาลดีไฮด์และเอทีลีนที่เกิดขึ้นเป็นสารมัธยันตร์ที่ไม่เสถียรสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สที่ประกอบด้วยมีเทน คาร์บอนออกไซด์ และไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังพบการเกิดของปฏิกิริยาข้างเคียงในการเปลี่ยนของเอทีลีนหรือคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนซึ่งมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เกิดการเสถียรภาพได้



รูปที่ 2.5 กลไกที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ <sup>[16]</sup>

## 2.3 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) <sup>[5,13]</sup>

### 2.3.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ในเซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีความพรุนสองขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดที่สัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเหลวหรือของแข็ง เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง คือ แก๊สไฮโดรเจน (hydrogen rich fuel) และแก๊สออกซิเจน (oxidant gases) โดยจะไหลผ่านแผ่นโลหะพรุน (porous metal plate) ที่วางประกบอิเล็กโทรไลต์อยู่คนละด้าน โดยแต่ละด้านจะต่อกับสายไฟออกมาเพื่อให้เป็นทางเดินของอิเล็กตรอน แก๊สไฮโดรเจนไหลเข้าที่ขั้วแอโนด (anode) เมื่อแก๊สไฮโดรเจนไหลผ่านที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ดังสมการที่ (2.11) เกิดการแตกตัวได้ ไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) และอิเล็กตรอน ( $\text{e}^-$ ) อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะไหลไปตามสายไฟเข้าสู่ขั้วแคโทด (cathode) ในขณะที่ไฮโดรเจนไอออนจะไหลผ่านอิเล็กโทรไลต์ ขณะที่แก๊สออกซิเจนไหลเข้าขั้วแคโทด ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ดังสมการที่ (2.12) กับไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ น้ำ และ ความร้อน



ปัจจุบันถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้าและพัฒนากันอย่างแพร่หลาย แต่ด้วยข้อจำกัดต่างๆ เช่น แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ และแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ รวมทั้งแพลทินัมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าที่มีราคาสูง อีกทั้งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนเปื้อนอยู่ในแก๊สออกซิเจน หรือแก๊สไฮโดรเจนแม้แต่ในปริมาณที่น้อยจะส่งผลกระทบต่อความสมรรถนะของแพลทินัม ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ข้อจำกัดดังกล่าวจึงเป็นอุปสรรคที่เกิดขึ้น

ในการใช้งาน และการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาทางแก้ไขปัญหาดังกล่าวเพื่อให้ได้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพในการทำงานสูงสุดและมีราคาที่เหมาะสม

### 2.3.2 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงโดยทั่วไปมีองค์ประกอบดังนี้

#### 2.3.2.1 ขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด

ขั้วอิเล็กโทรดประกอบด้วยขั้วอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ในบางกรณีอาจมี 3 ขั้ว คือ มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ด้วย เช่น ในการวัดแบบครึ่งเซลล์ ขั้วไฟฟ้าจะเป็นแหล่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยอาศัยหลักการทางจลนพลศาสตร์และการถ่ายเทมวลมาอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆที่เกิดขึ้นบนผิวขั้วไฟฟ้า เช่น ค่าจำกัดส่วนเกินค่าต่ำและค่าสูง (low and high over potential limits) โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization) ปฏิกิริยาเคมีและความต้านทาน ความสัมพันธ์ของ Butler-Volmer equation และอัตราการถ่ายเทประจุ ขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้ในปัจจุบันจะเป็นชนิดที่ยอมให้แก๊สแพร่ผ่านได้ (gas diffusion electrode)

ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก อีออนลบ (anion) จะเคลื่อนที่เข้าหาและให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วบวก ส่วนขั้วที่ทำหน้าที่เป็นขั้วลบ อีออนบวก (cation) จะเคลื่อนที่เข้าหาและรับอิเล็กตรอนจากขั้วลบ โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโทรไลซิสต้องมีสมบัติทนต่อการกัดกร่อน เช่น แพลทินัมหรือโลหะอื่นที่เคลือบด้วยแพลทินัม แกรไฟต์ ซึ่งสามารถให้ผิวขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับสารละลายมากที่สุด เพื่อให้ไอออนมีโอกาสเกิดปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในเซลล์เชื้อเพลิงโดยส่วนมากจะใช้ผงแกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้า เนื่องจากผงแกรไฟต์มีจุดหลอมเหลวสูง เป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี และมีอิเล็กตรอนอิสระซึ่งสามารถเคลื่อนที่ภายในผลึกได้ทำหน้าที่เป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้า

#### 2.3.2.2 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีบทบาทในเรื่องการถ่ายเทโปรตอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงจะมีทั้งแบบที่มีสถานะเป็นของแข็งและเป็นของเหลว ตัวอย่างเช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง ลักษณะจะเป็นเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก จะมีอิเล็กโทรไลต์เป็นกรด ได้แก่ กรดฟอสฟอริก เป็นต้น คุณสมบัติสำคัญของอิเล็กโทรไลต์ คือ ต้องมีความสามารถในการถ่ายโอนประจุที่ดี และจะต้องไม่เป็นตัวนำกระแสไฟฟ้า

### 2.3.2.3 แผ่นสะสมกระแสแบบสองขั้ว (Bi-Polar Current Collector Plates)

เซลล์เชื้อเพลิงเพียงหนึ่งเซลล์จะไม่สามารถใช้ประโยชน์จริงๆ ได้มากนัก เนื่องจากค่าความต่างศักย์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเพียงเซลล์เดียวมีค่าน้อย (ประมาณ 0.5-1.0 โวลต์) ดังนั้นในการใช้งานจริงเซลล์เชื้อเพลิงหลายๆเซลล์ จะถูกนำมาต่อกันแบบอนุกรมหรือเรียกว่าห่อเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell stack) จำนวนเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้องการในห่อเซลล์เชื้อเพลิงจะขึ้นอยู่กับค่าความต่างศักย์ที่ต้องการหรือกำลังไฟฟ้า (power) ซึ่งก็คือผลคูณของค่าความต่างศักย์กับกระแสจะเป็นตัวกำหนดขนาดของเซลล์ เช่น พื้นที่หน้าตัดที่ต้องการของเซลล์

เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์จะต่อเข้าด้วยกันแบบอนุกรมโดยการคั่นหรือแยกด้วยแผ่นสะสมกระแสแบบสองขั้ว (bi-polar current collector plates) แผ่นสะสมกระแสอาจทำขึ้นจากแกรไฟต์ที่มีพอลิเมอร์เป็นตัวเชื่อม ซึ่งทำให้มีสมบัติด้านทานการกัดกร่อน นอกจากนี้ในแผ่นสะสมกระแสยังมีโลหะอยู่ ได้แก่ ไทเทเนียม (titanium) เซอร์โคเนียม (zirconium) และนิโอเบียม (niobium) ภายในแผ่นสะสมกระแสดังกล่าวจะถูกเจาะเป็นช่องเพื่อให้แก๊สไหลผ่าน และทำหน้าที่ช่วยกระจายแก๊สให้สัมผัสขั้วไฟฟ้า โดยใช้ช่องทางการไหลของแก๊สเป็นตัวกำหนดลักษณะการไหลของแก๊ส แผ่นสะสมดังกล่าวข้างต้นยังมีหน้าที่สำคัญอีก 2 อย่าง กล่าวคือ ทำหน้าที่เชื่อมต่อเซลล์ทางไฟฟ้าเป็นลักษณะการต่อแบบอนุกรม อิเล็กตรอนที่ผลิตจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าในเซลล์จะถูกส่งต่อไปยังเซลล์ถัดไปโดยการไหลผ่านแผ่นสะสมกระแส นอกจากนี้แผ่นสะสมกระแสยังทำหน้าที่แยกเซลล์ออกจากกัน นั่นคือ กันไม่ให้แก๊สที่ไหลผ่านขั้วแคโทดของเซลล์หนึ่งผสมเข้ากับแก๊สที่ป้อนเข้าขั้วแอโนดของเซลล์ที่อยู่ติดกัน

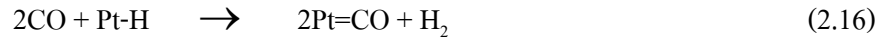
### 2.3.3 ผลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิง

เนื่องจากภายในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนจะมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะแพลทินัม ซึ่งทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจนให้เป็นไฮโดรเจนไอออนนั้น ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง คือ ไปทำปฏิกิริยากับโลหะแพลทินัม ทำให้ไม่สามารถที่จะเกิดไฮโดรเจนไอออนได้ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น Bellows<sup>[13]</sup> ได้ทำการศึกษาค้นคว้าได้สมการดังนี้

ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนไอออนบนโลหะแพลทินัม แสดงดังสมการ 2.13-2.14



และเมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังสมการ 2.15-2.16



กล่าวคือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกดูดซับบนโลหะแพลทินัมทำให้เกิดพันธะระหว่าง Pt=CO ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงยากแก่การทำลาย ซึ่งมีผลทำให้เกิดการขัดขวางในการให้แก๊สไฮโดรเจนเกิดการดูดซับบนโลหะแพลทินัม จึงเกิดปริมาณไฮโดรเจนไอออนได้น้อยทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ดังนั้นแก๊สที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงนั้นต้องมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุด โดยทั่วไปปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ยอมให้มีในระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน คือ มีปริมาณไม่เกิน 10 ส่วนในล้านส่วน ซึ่งปริมาณของแก๊สต่างๆที่สามารถป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงได้แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ปริมาณของแก๊สที่สามารถป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงได้<sup>[5]</sup>

| Gas Species                          | PEMFC                  | AFC                 | PAFC               | MCFC                 | SOFC                 |
|--------------------------------------|------------------------|---------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub>                       | Fuel                   | Fuel                | Fuel               | Fuel                 | Fuel                 |
| CO                                   | Poison(>10ppm)         | Poison              | Poison (>5%)       | Fuel <sup>A</sup>    | Fuel <sup>A</sup>    |
| CH <sub>4</sub>                      | Diluent                | Diluent             | Diluent            | Diluent <sup>B</sup> | Diluent <sup>B</sup> |
| CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O | Diluent                | Poison <sup>C</sup> | Diluent            | Diluent              | Diluent              |
| S                                    | Few Studies.<br>todate | Unknown             | Poison<br>(>50ppm) | Poison<br>(>0.5ppm)  | Poison<br>(>1.0ppm)  |

A-In reality CO reacts with H<sub>2</sub>O producing H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> via the shift reaction and CH<sub>4</sub> with H<sub>2</sub>O reforms to H<sub>2</sub> and CO faster than reacting as a fuel at the electrode

B-A fuel in the internal reforming MCFC and SOFC

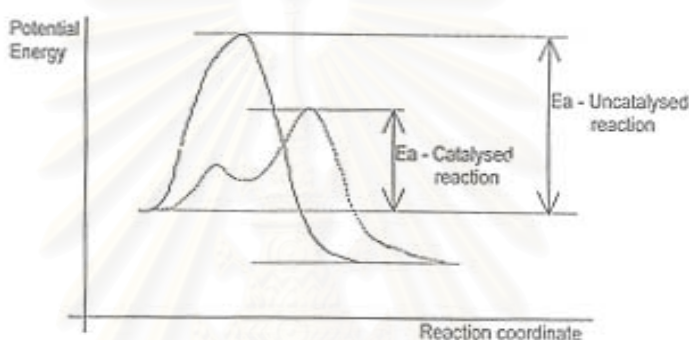
C-The fact that CO<sub>2</sub> is a poison for the alkaline fuel cell more or less rules out its use with reformed fuels

## 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst)<sup>[1,2,3,7,9]</sup>

คำว่า "ตัวเร่งปฏิกิริยา" มาจากภาษากรีกสองคำได้แก่ คำว่า คตะ (cata) หมายถึง หัก (down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น "ตัวเร่งปฏิกิริยา" จึงมีความหมายว่าเป็นตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ความหมายที่ยอมรับโดยทั่ว

ไปของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ " A substance that increases the rate at which a chemical system approaches equilibrium, without being consumed in the process" หรือ "สารที่เพิ่มอัตราการวิ่งเข้าหาจุดสมดุลของระบบปฏิกิริยาเคมีโดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ในกระบวนการ"

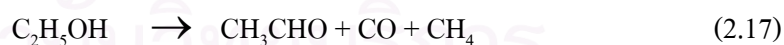
ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานโดยการสร้างเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาใหม่ที่ต้องการพลังงานกระตุ้น (activation energy) ที่ต่ำลงเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมอาจมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย ซึ่งในแต่ละขั้นต่อนั้นจะมีระดับพลังงานกระตุ้นที่ลดต่ำลงกว่าในปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



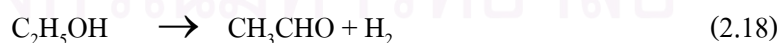
รูปที่ 2.6 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาระหว่างระบบที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[9]</sup>

นอกจากนี้การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาก็สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของเอทานอล

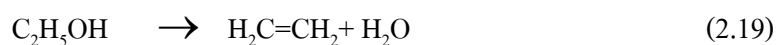
ก) ที่อุณหภูมิ 600°C และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ข) ที่อุณหภูมิ 150-200°C และใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ค) ที่อุณหภูมิ 300°C และใช้อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



การวัดความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิยมใช้อัตราเร็วในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงไม่จำ

เป็นต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตีเสมอไป เพราะความว่องไวที่สูงเกินไปอาจทำให้การควบคุมเครื่องปฏิกิริยาทำได้ยาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนสูง บ่อยครั้งที่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีทั้งที่ต้องการและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ดังนั้นจึงต้องมีการเปรียบเทียบค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดคำนวณได้จากปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์นั้นๆ ต่อปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปทั้งหมด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูง ในทางปฏิบัติปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น การเปลี่ยนแปลงพลังงานในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา หรือภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอง อาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนสภาพไปเป็นรูปแบบที่ไม่ว่องไวหรือว่องไวน้อยลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst deactivation) ดังนั้นการพิจารณาเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากจะคำนึงถึงความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแล้ว ยังต้องคำนึงถึงเสถียรภาพ (stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความสามารถในการรักษาความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการให้อยู่ในระดับสูงได้เป็นเวลานาน

#### 2.4.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยานิยมทำโดยการพิจารณาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกับสารตั้งต้นหรือไม่ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

2.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยทั่วไปจะอยู่ในสถานะของเหลว

2.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปแก๊สหรือของเหลว ซึ่งนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากทนความร้อนและแรงกระแทกได้ดี การเก็บรักษาและการนำไปใช้งานง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เพราะไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้มีค่าใช้จ่ายต่ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้นยังสามารถแบ่งออกเป็นประเภทย่อยๆ ได้อีก 2 ประเภท คือ กลุ่มของซีโอไลต์ (zeolite) หรือ โมเลกุลาร์ซีฟ (molecular sieve) และกลุ่มที่สองคือพวกที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ ซึ่งยังสามารถแยกออกได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ ซัลไฟด์ ฯลฯ ของโลหะต่างๆ ซึ่งโลหะที่ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกือบทั้งหมดเป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งจัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนเข้ามาเกี่ยวข้อง ทั้งนี้เพราะโลหะเหล่านี้สามารถดูดซับสารตั้งต้นเหล่านี้ไว้บนผิวได้ โดยหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์แต่ละประเภทนั้นแสดงดังตารางที่ 2.4



ตารางที่ 2.4 แสดงหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แต่ละประเภท<sup>[1]</sup>

| Class                                  | Functions   | Example  |
|--|---|--|
| Metals                                 | Hydrogenation<br>Dehydrogenation<br>Hydrogenolysis<br>(Oxidation)   | Fe , Ni , Pd , Pt , Ag   |
| Semiconducting oxides<br>and sulphides | Oxidation<br>Dehydrogenation<br>Desulphurization<br>(Hydrogenation) | NiO , ZnO , MnO <sub>2</sub> ,<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> ,<br>WS <sub>2</sub> |
| Insulator                              | Dehydration   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO  |
| Oxides Acids                           | Polymerization<br>Isomerization<br>Cracking Alkylation              | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zeolite          |

2.4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอแบ่งออกได้ดังนี้

2.4.2.1 Active species ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วย active species เพียงอย่างเดียว แต่ในกรณีที่ active species เป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบ active species ลงบนตัวรองรับ

2.4.2.2 ตัวรองรับ (support) มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับ คือ การเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ active species นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยา (interaction) กันระหว่างตัวรองรับ และ active species ซึ่งจะทำให้ active species มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ แต่บางกรณีตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาคด้วย

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของ active species เท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้าร่วมทำปฏิกิริยาคด้วย ในกรณีที่ active species เป็นสารที่มีราคาแพง เราจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีนี้ก็ไม่สามารเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆเหล่านี้ก็มีโอกาสสูงที่จะหลอมรวมกัน อีกทางเลือกหนึ่งที่นิยมทำคือนำเอา active species ไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งเรียกว่าตัวรองรับ (support) ซึ่งนอกจากจะทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของ active species แล้ว ในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของ active species ด้วยและลดการเกิดการหลอมตัวของ active species ด้วย ต่อมาภายหลังได้มีการค้นพบว่าในหลายครั้งด้วยกันที่ตัวรองรับมีส่วนร่วมในการทำปฏิกิริยาและมีส่วนช่วยให้ active species มีความเสถียรบนพื้นผิวในระหว่างการใช้งาน ตัวรองรับที่นำมาใช้งานกันมากที่สุด ได้แก่ พวกสารประกอบออกไซด์อนินทรีย์ต่างๆ ซึ่งคุณสมบัติของตัวรองรับแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 2.5 และ 2.6

ตารางที่ 2.5 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด-เบส<sup>[10]</sup>

| Bases      | Amphoteric                            | Neutral                                   | Acids  |
|------------|---------------------------------------|---|--|
| MgO (2800) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2015) | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2135)   | SiO <sub>2</sub> (1713)                          |
| CaO (1975) |                                       | CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1600)   | SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| ZnO (1975) | TiO <sub>2</sub> (1825)               | CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (d 1535) | Zeolites   |
| MnO (1600) | ThO <sub>2</sub> (3050)               |   | Al phosphates                                    |
|            | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1692) |   |  |
|            | CeO <sub>2</sub> (2600)               | MgSiO <sub>2</sub> (1910)                 | Carbon   |
|            | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2435) | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (2130)   |  |
|            |                                       | CaTiO <sub>3</sub> (1975)                 |  |
|            |                                       | CaZnO <sub>3</sub> (2550)                 |  |
|            |                                       | MgSiO <sub>3</sub> (d 1557)               |  |
|            |                                       | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (1540)   |  |
|            |                                       | Carbon                                    |  |

d = decompose

ตารางที่ 2.6 ตัวรองรับชนิดต่างๆตามลักษณะพื้นที่ผิว<sup>[10]</sup>

|                                       |   |   |
|---------------------------------------|---|---|
| Low surface area < 1m <sup>2</sup> /g | Essentially<br>Non-porous<br><br>Porous | Ground glass<br>Alundum (-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<br>Silicon carbide<br>Kieselguhr<br>Pumice   |
| High surface > 1m <sup>2</sup> /g     | Essentially<br>Non-porous<br><br>Porous | Natural silica-alumina<br>Carbon black<br>Titania<br>Zinc oxide<br>Natural clays<br>Synthesis silica-alumina<br>Alumina<br>Magnesia<br>Activated carbon<br>Silica<br>Asbestos |

การเลือกใช้ตัวรองรับชนิดใดนั้นพิจารณาจาก

ก) เนื้อหาค่าปฏิบัติการที่ไม่ต้องการ

ข) สมบัติเชิงกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด เป็นต้น

ค) เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงาน

ง) ควรมีพื้นที่ผิวมาก

จ) ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน

ฉ) ราคาถูก

ตัวรองรับที่ใช้กันในอุตสาหกรรมน้ำมันมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด แต่ที่ใช้กันมากมีอยู่ไม่กี่ชนิดด้วยกัน คือ อะลูมินา ซิลิกา ถ่านกัมมันต์ แมกนีเซียและไททาเนีย

2.4.2.3 โพรโมเตอร์ (promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรงแต่ช่วยให้ active species ทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น ลดการเกิดหลอมรวมตัวของโลหะ (sintering) และการปนเปื้อน (fouling) ลง

#### 2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิริยาารีฟอร์มมิ่ง

การศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำจะกระทำในภาวะที่รุนแรง เช่น ศึกษาที่อุณหภูมิสูง การกระทำเช่นนี้มีกปัญหา เช่น ความปลอดภัย หลังจากที่มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยา และนำมาใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ พบว่าโลหะทรานซิชันหมู่ VIII B บนตารางธาตุ เช่น โรเดียม รูทีเนียม โคบอลต์ แพลทินัม และนิกเกิลซึ่งได้รับความสนใจเนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ แต่นิกเกิลจะมีปัญหาของการเกิดคาร์บอน (ทำให้เกิดเสื่อมสภาพ) การหลอมรวมตัวของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยเติมโปรโมเตอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเลือกใช้ตัวรองรับที่เหมาะสม นอกจากนี้เหตุผลทางเศรษฐศาสตร์จึงทำให้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมากที่สุด

ตัวรองรับที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำเป็นพวกออกไซด์ของเซรามิกหรือออกไซด์มีพวกไฮดรอลิกซีเมนต์ (hydraulic cement) ผสมอยู่ ตัวอย่างออกไซด์ของเซรามิก เช่น แอลฟาอะลูมินา ( $\alpha$ -alumina) แมกนีเซีย แมกนีเซียอะลูมิเนียมสไปเนล (magnesium aluminium Spinal) เซอร์โคเนีย

##### 2.4.3.1 พื้นที่ผิวของนิกเกิล (nickel surface)

ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล มีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวนิกเกิล การกระจายของอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเซรามิก ( $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_3$ ) ที่มีพื้นที่ผิว  $S_{\text{BET}}$  ประมาณ 1 ตารางเมตรต่อกรัม ผลึคนิกเกิลมีขนาด 15 ถึง 150 นาโนเมตร มีการกระจายของผลึกต่ำกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์ แต่ในกรณีที่มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{Ni/MgO}$ ) มีพื้นที่ผิว ประมาณ 17 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดของผลึคนิกเกิลมีขนาด 20-25 นาโนเมตร การกระจายของผลึกอยู่ในช่วง 2 ถึง 5 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าขนาดของผลึคนิกเกิลต่ำกว่า 5 นาโนเมตร การกระจายของผลึกอาจมีค่าถึง 10 เปอร์เซ็นต์

ถึงแม้ว่าความรู้เกี่ยวกับตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา (active site) น้อยก็ตาม แต่มีวิธีการบอกความว่องไวเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ จำนวนเทิน โอเวอร์ ( $N_{TO}$ , turnover number) หรือความถี่เทิน โอเวอร์ ( $F_{TO}$ , turnover frequency) ซึ่งหมายถึงจำนวนของโมเลกุลที่ทำปฏิกิริยาต่อตำแหน่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลาและความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะ (specific activity) ที่อย่างไรก็ตามต้องเกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวของนิกเกิล

### 2.4.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของพื้นที่ของนิกเกิล

2.4.3.2.1. ปริมาณของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปพื้นที่ผิวของนิกเกิลเพิ่มขึ้นตามปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มขึ้น แต่แนวโน้มของการกระจายของโลหะนิกเกิลกลับลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.3.2.2 การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอว่องไวในเชิงอุตสาหกรรม (activation) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรมสามารถทำให้มีความว่องไวเชิงปฏิกิริยาได้หลายวิธี โดยการใช้อนุสรริคิวส์ (reducing agent) ต่างกัน เช่น ใช้ไฮโดรเจนหรือแอมโมเนียเพียงอย่างเดียว หรือเติมไนโตรเจนหรือไอน้ำลงไปด้วย ซึ่งวิธีรีดักชันที่ต่างกันจะให้พื้นที่ผิวของนิกเกิลและเปอร์เซ็นต์ของนิกเกิลที่ถูกรีดิวส์ต่างกันด้วย ปฏิกิริยารีดักชันเป็นดังสมการ 2.20



2.4.3.2.3 การรวมตัวของนิกเกิลเนื่องจากความร้อน (sintering) การรวมตัวของผลึกนิกเกิลเนื่องจากความร้อนทำให้พื้นที่ผิวของนิกเกิลลดลงอันเนื่องมาจากการกระจายลดลง ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลงด้วย จากการศึกษาพบว่านิกเกิลรวมตัวกันเนื่องจากความร้อนก็ต่อเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงกว่าอุณหภูมิแอมแมน (อุณหภูมิจุดหลอมเหลวมีหน่วยเป็นองศาสัมบูรณ์) เมื่ออุณหภูมิแอมแมนของนิกเกิลประมาณ 600 องศาเซลเซียส แต่การเคลื่อนที่ของนิกเกิลเริ่มสังเกตเห็นที่อุณหภูมิฮัตติกประมาณ 300 องศาเซลเซียส

### 2.4.3.3. ตัวรองรับ (support)

ตัวรองรับส่วนใหญ่ใช้ทั้งอะลูมินา ซิลิกา แมกนีเซีย การเปลี่ยนแปลงสภาพของตัวรองรับที่อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะถ้าในระบบมีความดันย่อยของไอน้ำสูงจะสามารถทำลายคุณสมบัติที่มีของตัวรองรับ โดยทั่วไปมักมีการเติมพวกแอลคาไลน์ที่ทำหน้าที่เป็นโปรโมเตอร์ (promotor) ลงไปในตัวรองรับด้วย เพื่อกำจัดการเกิดคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้แอลคาไลน์อาจทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ เช่น อะลูมินา โดยทำให้ความแข็งแรงของตัวรองรับลดลง

ตัวรองรับที่เป็นซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) มีข้อเสียที่ว่าสามารถระเหยเป็นซิลิกาเตตระไฮดรอกไซด์ ( $\text{Si(OH)}_4$ ) ที่อุณหภูมิสูงและความดันย่อยของไอน้ำสูงได้ ด้วยเหตุนี้เองทำให้ไม่นิยมใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับในภายหลัง

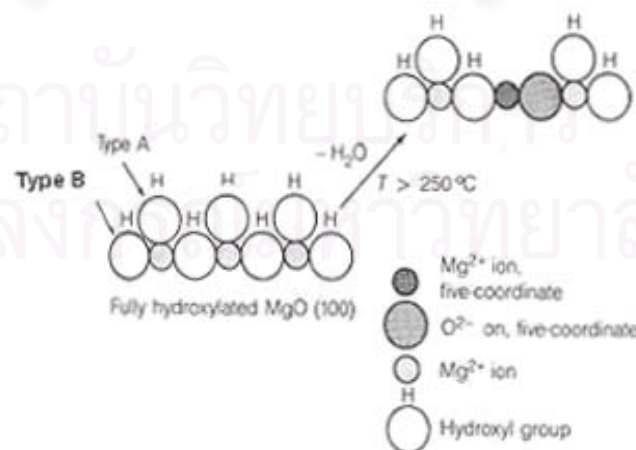
ในตัวรองรับที่มีแมกนีเซียม ( $\text{MgO}$ ) เป็นองค์ประกอบ แมกนีเซียมจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ทนต่ออุณหภูมิสูง แต่มีข้อเสียคือ แมกนีเซียมจะว่องไวต่อไอน้ำที่อุณหภูมิต่ำทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน ดังสมการ 2.21



ปฏิกิริยานี้สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกได้ เพราะเกิดการขยายตัวของปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งค่าความดันย่อยของไอน้ำที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยานี้จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

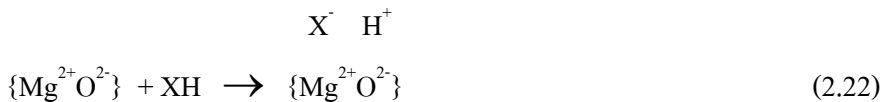
แมกนีเซียม ( $\text{MgO}$ ) เป็นตัวรองรับที่เตรียมได้จากการให้ความร้อนแก่ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) หรือแมกนีเซียมคาร์บอเนต ( $\text{MgCO}_3$ ) ในอากาศ แมกนีเซียมมีโครงสร้างเป็นทรงแปดหน้า (octahedral) โดย Mg และ O จับกันด้วยพันธะไอออนิกที่แข็งแรงเป็น ( $\text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-}$ ) ที่พื้นผิวจะมีสมบัติเป็นกลางทางไฟฟ้า แต่สามารถจับกับ โปรตอนด้วยหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}$ )

ปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชันนั้นเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาของน้ำ แล้วเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}$ ) บนพื้นผิวของแมกนีเซียมเป็น ออกซิเจนไอออน ( $\text{O}^{2-}$ ) ส่วนแมกนีเซียมไอออน ( $\text{Mg}^{2+}$ ) จะเกิดขึ้นเป็นอนุภาคผลึกเริ่มต้นที่พื้นผิวผ่านปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชัน (dehydroxylation) ที่อุณหภูมิสูง ( $600^\circ\text{C}$ ) ซึ่งทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis acid sites) จำนวนมากดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชันของแมกนีเซียม ( $\text{MgO}$ ) <sup>[2]</sup>

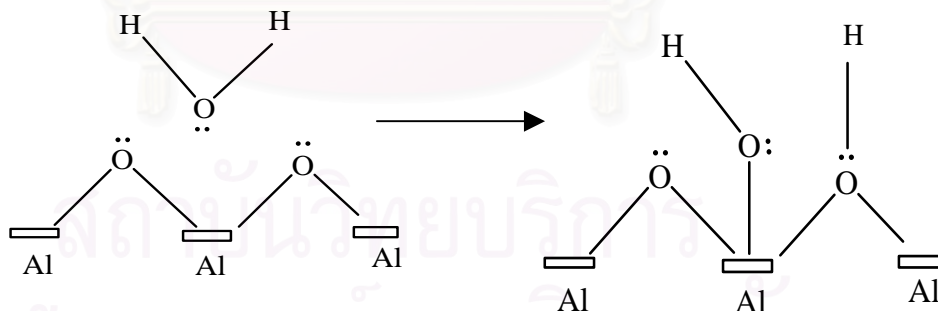
ซึ่งไอออน  $O^{2-}$  และ หมู่ OH บนพื้นผิวของแมกนีเซียมจะแสดงสมบัติความเป็นเบส การดูดซับทางเคมีแบบกรดบรอนสเตด (brønsted acids) บนแมกนีเซียมเกิดผ่านรูปคาร์แบนไอออน และหมู่ไฮดรอกซิล ปฏิกิริยาของตัวถูกดูดซับกับพื้นผิวเป็นดังสมการ 2.22



นอกจากสมบัติความเป็นเบสที่แรงแล้ว ดีไฮดรอกซีเลทแมกนีเซียมยังเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีอีกด้วย

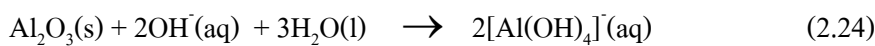
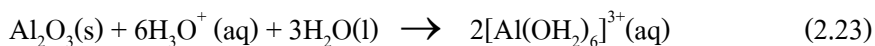
อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) เป็นตัวรองรับที่ถูกใช้งานมากที่สุดทั้งนี้เนื่องจากมีราคาไม่แพง มีโครงสร้างที่เสถียรภาพสูง (จุดหลอมเหลว  $> 2000^{\circ}C$ ) และสามารถเตรียมให้มีขนาดรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนต่างๆได้ อะลูมินาที่มีขายทั่วไปจะมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 100 ถึง 600 ตารางเมตรต่อกรัม ไปจนถึงโครงสร้างที่ไม่มีรูพรุน

โครงสร้างที่สำคัญของอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma-Al_2O_3$ ) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง อะลูมินาที่ผ่านการเผาจะเกิดการรีไฮเดรต (rehydrate) และรีไฮดรอกซีเลท (rehydroxylate) ที่อุณหภูมิห้องกับความชื้นที่มีอยู่ในอากาศ ปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดการแตกตัวของน้ำบนพื้นผิวทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่บนพื้นผิว ซึ่งรูปแบบการแตกตัวแสดงดังรูปที่ 2.8

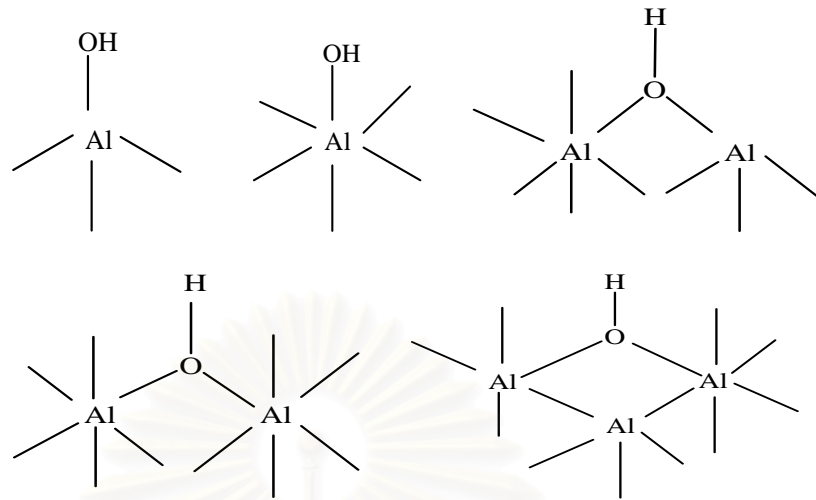


รูปที่ 2.8 การเข้าเกาะของโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา<sup>[9]</sup>

หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) คือแสดงได้ทั้งความเป็นกรดและเป็นเบส ตัวอะลูมินาเองนั้นทำปฏิกิริยากับกรดและเบสได้ดังสมการ 2.23-2.24

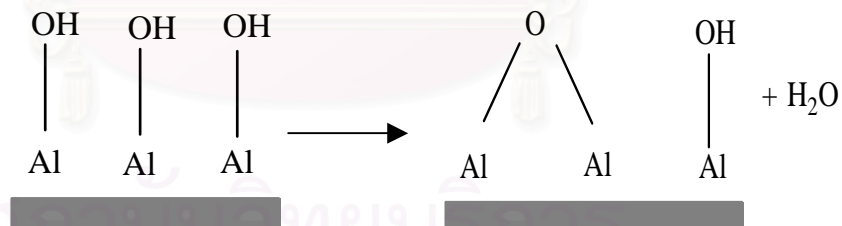


รูปแบบต่างๆของหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นไปได้ แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของอะลูมินา<sup>[9]</sup>

โดยปกติแล้วพื้นผิวของแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) จะถูกปกคลุมไว้ด้วยความชื้นที่มีอยู่ในอากาศ การอบไล่ไอน้ำที่อุณหภูมิ 100 ถึง 150 °C แต่ก็ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลตกค้างอยู่บนพื้นผิว ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลที่ตกค้างอยู่นี้ทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกรดบรอนสเตดอย่างอ่อน และถ้าทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกหมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดการควบแน่นหลุดออกมาจากพื้นผิวอีก ทำให้  $\text{Al}^{3+}$  บางตัวที่อยู่บนพื้นผิวเปิดออกมา และยังมีหมู่  $\text{O}^{2-}$  ปรากฏบนพื้นผิวอีกซึ่งหมู่  $\text{Al}^{3+}$  จะมีคุณสมบัติเป็นตำแหน่งกรดลิวอิสและหมู่  $\text{O}^{2-}$  จะมีคุณสมบัติเป็นตำแหน่งเบสลิวอิส แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การคายน้ำออกเมื่อนำเอาอะลูมินาไปอบแห้ง<sup>[9]</sup>

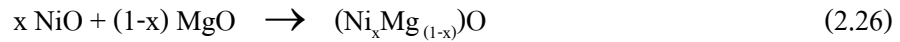
#### 2.4.3.4 ปฏิกริยาระหว่างนิกเกิลกับตัวรองรับ

ในสถานะที่อุณหภูมิสูงนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกริยาสามารถทำปฏิกริยากับตัวรองรับ เช่น อะลูมินา แม้แต่แอลฟา-อะลูมินาซึ่งเป็นอะลูมินาที่เหนียวที่สุดก็ตาม โดยปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ 2.25





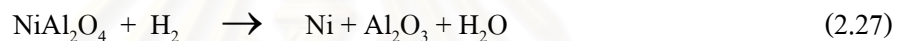
โดยทั่วไปนิเกิลอะลูมิเนียมเกิดขึ้นได้อุณหภูมิต้องสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับนิเกิลออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมออกไซด์ได้ในกรณีที่ตัวรองรับมีแมกนีเซียมออกไซด์ผสมอยู่ ดังสมการ 2.26



ที่อุณหภูมิสูงจะมีสีเขียว เพราะเกิดระนาบของสารละลายของแข็ง (solid solution) และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความเป็นผลึกลดลง

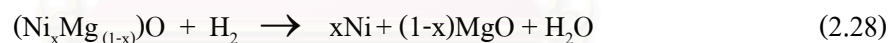
#### 2.4.3.5 การรีดักชัน

ในกรณีที่จะทำปฏิกิริยารีดักชันนิเกิลอะลูมิเนียมต้องทำในสภาวะที่รุนแรงกว่านิเกิลออกไซด์ ผลที่ตามมาคือการรวมตัวกันของผลึกเนื่องจากความร้อนอย่างมาก โดยมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



รูปของอะลูมินาหลังจากนิเกิลอะลูมิเนียมเตถุรีดิวส์ มักเป็นแกมมา ( $\gamma$ ) หรือ เดลตา ( $\delta$ )-อะลูมินา ซึ่งในที่สุดจะเปลี่ยนเป็นแอลฟา ( $\alpha$ )-อะลูมินา

ส่วนปฏิกิริยารีดักชันของนิเกิลแมกนีเซียมเกิดขึ้นดังสมการ 2.28



## 2.5 การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียล <sup>16,81</sup>

การทดลองส่วนมากในทางปฏิบัติจะเกี่ยวข้องกับการศึกษาผลของปัจจัย (factor) ตั้งแต่ 2 ปัจจัยขึ้นไป ในกรณีเช่นนี้ การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล (factorial design) จะเป็นวิธีการทดลองที่มีประสิทธิภาพสูงสุด การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล หมายถึง การทดลองที่พิจารณาถึงผลที่เกิดจากการรวมกันของระดับ (level) ของปัจจัยทั้งหมดที่เป็นไปได้ในการทดลองนั้น

### 2.5.1 การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ $2^k$

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลใช้มากในการทดลองที่เกี่ยวข้องกับปัจจัยหลายปัจจัย ซึ่งเราต้องการที่ศึกษาผลรวมที่มีต่อผลตอบซึ่งเกิดขึ้นจากปัจจัยเหล่านั้น กรณีพิเศษของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลที่มีความสำคัญมากที่สุดคือ กรณีที่มีปัจจัย  $k$  ปัจจัย ซึ่งแต่ละปัจจัยประกอบด้วย 2 ระดับ

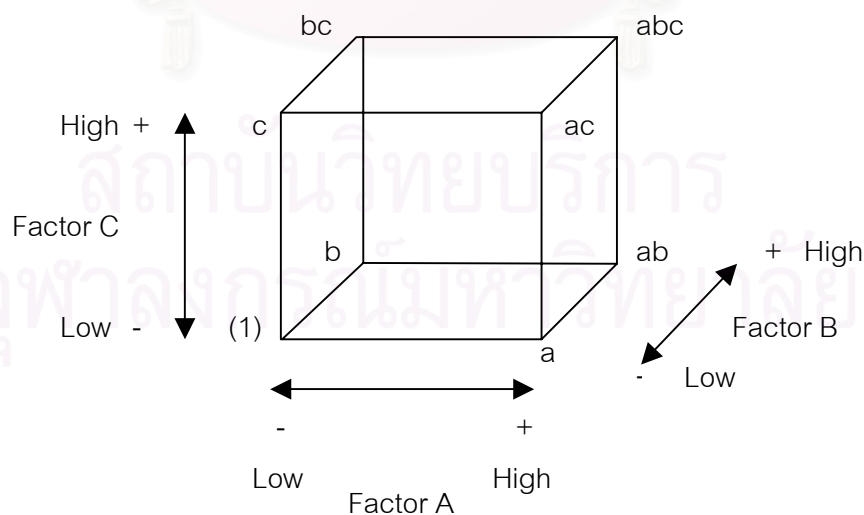
ระดับเหล่านี้ อาจเกิดจากข้อมูลเชิงปริมาณ เช่น อุณหภูมิ ความดัน หรือเวลา เป็นต้น หรืออาจเกิดจากข้อมูลเชิงคุณภาพก็ได้ เช่น เครื่องจักร หรือคนงาน เป็นต้น และใน 2 ระดับที่กล่าวถึงนี้จะแทนระดับสูงหรือต่ำของปัจจัยหนึ่งๆ หรือ การมีหรือไม่มีของปัจจัยนั้นๆ ก็ได้ใน 1 เรขาคณิต ที่บริบูรณ์สำหรับการออกแบบเช่นนี้จะประกอบด้วยข้อมูลทั้งสิ้น  $2 \times 2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ข้อมูล และเราเรียกการออกแบบลักษณะนี้ว่า การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^k$

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของการทดลองศึกษาปฏิบัติการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยศึกษาผลของปัจจัย 3 ปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล เวลาสัมผัส

### 2.5.2 การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ $2^3$

การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^3$  นี้ คือการออกแบบการทดลองที่มีปัจจัย 3 ปัจจัย และแต่ละปัจจัยประกอบด้วย 2 ระดับ ซึ่งการทดลองรวมทั้ง 8 จะมีลักษณะเชิงเรขาคณิตเป็นรูปลูกบาศก์ ดังรูป 2.11 ซึ่งจะเรียกว่า เมทริกซ์การออกแบบ (design matrix) เราสามารถเขียนลำดับมาตรฐานของการทดลองร่วมปัจจัยที่จะเกิดขึ้นทั้งหมดได้เป็น (1), a, b, ab, c, ac, bc และ abc สัญลักษณ์เหล่านี้แทนผลรวมทั้งหมดของ n ข้อมูลที่เกิดขึ้นที่การทดลองร่วมปัจจัยแต่ละตัว

จำนวนของระดับขั้นความเสรีสำหรับการทดลองร่วมปัจจัยทั้ง 8 ของการออกแบบ  $2^3$  เท่ากับ 7 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ระดับขั้นความเสรีสำหรับผลหลัก A, B และ C และ 4 ระดับขั้นความเสรีสำหรับอันตรกิริยาที่เกิดจาก AB, AC, BC และ ABC



รูปที่ 2.11 แบบจำลองการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^3$ [8]



หรือเขียนให้อยู่ในรูปทั่วไป คือ

$$AB\dots K = \frac{2}{n2^k} (\text{Contrast}_{AB\dots K}) \quad (2.36)$$

ค่าผลรวมของกำลังสองสำหรับผลแต่ละตัว คือ

$$SS_{AB\dots K} = \frac{1}{n2^k} (\text{Contrast}_{AB\dots K})^2 \quad (2.37)$$

โดยที่  $n$  แทนจำนวนของเรพพลีเคต

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Fatsikostas, A.N. and Verykios, X.E.<sup>[11]</sup> (2004). ศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับต่างชนิดกัน คือ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบว่าที่อุณหภูมิต่ำเอทานอลจะเกิดปฏิกิริยาอย่างแข็งแรงกับพื้นผิวของอะลูมินาทำให้เกิดการไล่ไอน้ำออกมา ขณะที่บนพื้นผิวของแลนทานาจะเกิดปฏิกิริยาที่แข็งแรงน้อยกว่าทำให้มีการหลุดออกของน้ำและไฮโดรเจน ส่วนปฏิกิริยาการแตกตัวนั้นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิปานกลาง และในภาวะที่อุณหภูมิสูงขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะว่องไวต่อการเกิดทั้งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง วอเตอร์แก๊สชิฟต์ และเมทานะชันซึ่งส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น นอกจากนี้พบว่าอัตราการเกิดคาร์บอนจะขึ้นอยู่กับตัวพา อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้พบว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแลนทานาในภาวะที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลและอุณหภูมิสูงจะเพิ่มความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอน

Frusteri, F., et.al.<sup>[16]</sup> (2004). ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Pd, Rh, Ni และ Co บนพื้นผิวของตัวรองรับ MgO ในการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือหลอมเหลว (molten carbonate fuel cell (MCFC)) ซึ่งทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/MgO มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและมีเสถียรภาพมากที่สุดซึ่งทำให้มีอัตราการเกิดคาร์บอนต่ำที่สุด แต่ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนนั้นไม่สูงมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO นั้นพบว่ามีค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนสูงที่สุด (>95%) และมีอัตราการเกิดคาร์บอนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/MgO แต่พบว่าอัตราการเกิดคาร์บอนนั้นจะต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับอื่นๆที่มีความเป็นกรดมากกว่า

Frusteri, F., et.al.<sup>[17]</sup> (2004). ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 21%Ni/MgO ที่เติมและไม่ ได้เติมโพแทสเซียมในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือหลอมเหลว ผลการทดลองเมื่อเติมโพแทสเซียม (1-3%) พบว่าโพแทสเซียมที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะไปลดการรวมตัวกันของโลหะ แต่ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดคาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยา 21%Ni/MgO ที่เติมโพแทสเซียมนั้นทำให้เกิดไฮโดรเจนในปริมาณสูง (>5 mol H<sub>2</sub>/mol fed ethanol)

Tomishige, K., et.al.<sup>[18]</sup> (1999). ศึกษาอัตราการเกิดคาร์บอนของปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O มีประสิทธิภาพสูงในการต้านทานการเกิดคาร์บอนในปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 773–1123 K ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3mol%) มีอัตราของการเกิดคาร์บอนสูงสุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา ในการรีฟอร์มมีเทนจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3 mol% Ni/MgO พบว่าโลหะนิกเกิลที่มีอนุภาคขนาดใหญ่จะมีคาร์บอนเกิดขึ้นแต่จะไม่เกิดเมื่อโลหะนิกเกิลมีอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งลำดับความสามารถในการยับยั้งการเกิดคาร์บอน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O > ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO (3mol%) > ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าบนตัวรองรับที่มีความเป็นเบสสูงจะมีความสามารถสูงในการยับยั้งการเกิดคาร์บอน

Sun, J., et.al.<sup>[19]</sup> (2004). ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำสูง จากงานวิจัยพบว่าในภาวะที่อุณหภูมิ 300°C มีค่าการเปลี่ยนของเอทานอล 98% และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน 38% ที่อุณหภูมิ 380°C ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเป็น 98% และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเป็น 55% และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นมากกว่า 500°C ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเป็น 100% แต่ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนไม่เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำซึ่งอาจเป็นทางเลือกที่ดีทางหนึ่งในกระบวนการสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ประยุกต์ขึ้นมา

Comas, J., et.al.<sup>[20]</sup> (2004). ศึกษาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 573-773 K และได้เสนอปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ซึ่งพบว่าในภาวะที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลสูง (6:1) และอุณหภูมิสูง (773 K) จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนของไฮโดรเจนสูงสุด (ค่าการเลือกเกิด 91%) และเมื่อป้อนออกซิเจนเข้าไปในปริมาณน้อยๆ นั้นสามารถช่วยลดอัตราการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง

Yang-Guang Chen, et.al.<sup>[24]</sup> (1999). ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมในการรีฟอร์มมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  และ  $\text{Ni/MgO}$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0.03-0.10$ ) มีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/MgO}$  ซึ่งพบว่าการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสูงเนื่องจากมีปริมาณของโลหะนิกเกิลต่ำ สภาพความเป็นเบสของพื้นที่ผิวของตัวรองรับ และแรงอันตรกิริยาระหว่างโลหะนิกเกิลกับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$  จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันการเกิดคาร์บอนในปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ซึ่งชุดเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลองนั้นจะประกอบด้วย

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed Reactor)
2. ชุดควบคุมอุณหภูมิสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ (Temperature Controller) ซึ่งจะประกอบด้วย
  - เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง (Tubular Furnace) ยี่ห้อ Carbolite รุ่น MTF 12/25/250
  - เทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิ (Thermocouple Type K)
  - เครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิลเพื่อแสดงผล (Recorder) ยี่ห้อ Yokogawa รุ่น 4173
3. เครื่องผลิตไอน้ำ (Steam Generator)
4. ปั๊มคูดายสารเคมี (Peristaltic Pump) ยี่ห้อ Master Flex รุ่น 77200-60
5. เครื่องวัดและควบคุมอัตราการป้อนของแก๊สเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ (Mass Flow Controller) ประกอบด้วย
  - วาล์วปรับความดัน (Regulator)
  - เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊สขาเข้า (Gas Flow Meter) ยี่ห้อ MKS รุ่น M100B
6. เครื่องควบแน่น (Condenser)

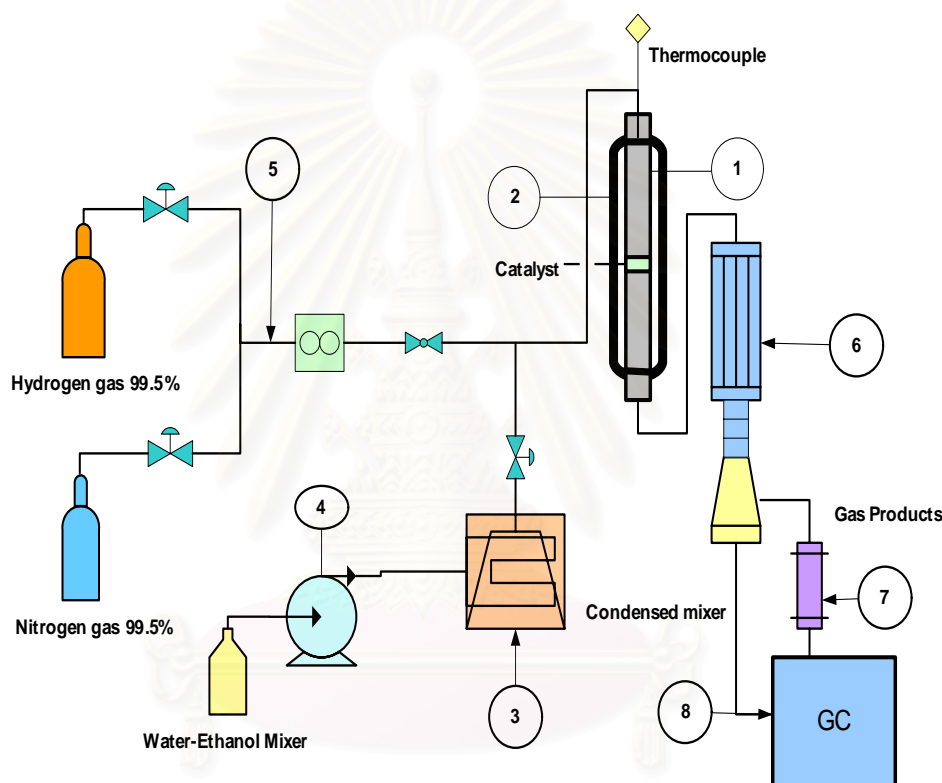
7. เครื่องแยกไอน้ำออกจากผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ (Water Trap)

8. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph, GC) ประกอบด้วย

- ยี่ห้อ Thermofinigan รุ่น Trace GC 2000

- ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 2014

ซึ่งลักษณะการติดตั้งของเครื่องมือและอุปกรณ์แสดงดังรูปที่ 3.1

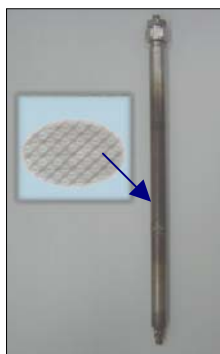


รูปที่ 3.1 ลักษณะการทำงานของเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในการทดลอง

### 3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสร้างขึ้นจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) เครื่องปฏิกรณ์จะมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 2.54 เซนติเมตร และมีความสูง 50 เซนติเมตร โดยติดตั้งตะแกรง (sieve) ขนาดรูพรุนประมาณ 40 เมช ทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาไว้บริเวณตรงกลางของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งในการทดลองแก๊สจะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ด้วยท่อส่งแก๊ส และแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทางด้านล่าง แสดงดังรูปที่ 3.2



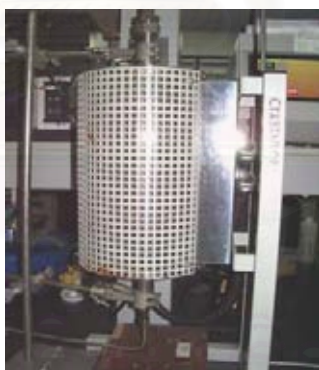


รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบคนิง

3.1.2 ชุดควบคุมอุณหภูมิสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซึ่งจะประกอบด้วย

- ชุดเตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง (tubular furnace)

เตาเผาให้ความร้อนจะทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้มีอุณหภูมิที่คงที่ตลอดแนวความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ตามภาวะที่ต้องการ โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงจากพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อนให้แก่เครื่องปฏิกรณ์ แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ชุดเตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง

- เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ (thermocouple)

เทอร์โมคัปเปิลที่ใช้เป็นรุ่น K ซึ่งเหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 1300 องศาเซลเซียส โดยอาศัยหลักการทำงานของความแตกต่างของอุณหภูมิที่วัดได้ระหว่างขั้วทั้งสอง เมื่อความแตกต่างของอุณหภูมิมากก็จะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้ามากขึ้น สัญญาณของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ได้จะถูกส่งเข้าเครื่องขยายสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งสามารถขยายสัญญาณได้ประมาณ 40 เท่า จากนั้นสัญญาณ

จะถูกส่งต่อเข้าสู่เครื่องประมวลผลซึ่งจะปรากฏให้เห็นค่าของอุณหภูมิบนเครื่องบันทึกผล (recorder)

### 3.1.3 เครื่องผลิตไอน้ำ (Steam Generator)

เครื่องผลิตไอน้ำที่ใช้มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งควบคุมการให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อน (heater) โดยภายนอกถูกหุ้มด้วยฉนวนกันความร้อนแบบใยแก้ว (asbestos) รอบเครื่องผลิตไอน้ำเพื่อลดการสูญเสียความร้อน และทำให้น้ำที่ถูกป้อนไปในเครื่องผลิตไอน้ำสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นไอน้ำได้ทันที โดยการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องให้ความร้อนให้มีอุณหภูมิตั้งที่ประมาณ 120 องศาเซลเซียส

ในการทดลองนี้สารที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องผลิตไอน้ำเป็นสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลในอัตราส่วนที่ถูกกำหนดไว้ ซึ่งจะถูกป้อนเข้าอย่างต่อเนื่องด้วยปั๊มดูดจ่ายสารเคมี (peristaltic pump) ทางด้านล่างของเครื่องผลิตไอน้ำด้วยอัตราการไหลคงที่ สารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลจะเปลี่ยนสถานะจากของเหลวกลายเป็นไอทันที จากนั้นไอน้ำที่ได้จะออกทางด้านบนของเครื่องผลิตไอน้ำ ซึ่งเป็นช่องเปิดที่ต่อกับท่อสแตนเลสที่มีการหุ้มฉนวนกันความร้อนเพื่อป้องกันการกั่นตัวของไอเพื่อป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ต่อไป ซึ่งเครื่องผลิตไอน้ำและปั๊มดูดจ่ายสารเคมี แสดงดังรูปที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 เครื่องผลิตไอน้ำ



รูปที่ 3.5 ปั๊มดูดจ่ายสารเคมี

### 3.1.4 เครื่องวัดและควบคุมอัตราการป้อนของแก๊สก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ (Mass Flow Meter)

แก๊สที่ใช้ในการทดลองได้แก่ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน ซึ่งแก๊สทั้งสองชนิดนี้จะบรรจุอยู่ในถังเก็บแก๊สทรงกระบอก ซึ่งในแต่ละถังจะถูกติดตั้งวาล์วปรับความดันเพื่อควบคุมความดันของแก๊สที่จะออกจากถัง แก๊สที่ผ่านวาล์วปรับความดันจะไหลผ่านท่อเข้าสู่เครื่องวัดและควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.6 ก่อนที่จะไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ต่อไป



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดและควบคุมอัตราการป้อนของแก๊ส

### 3.1.5 เครื่องแยกไอน้ำออกจากผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้

เครื่องแยกไอน้ำจากผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะมีลักษณะเป็นคอลัมน์แก้วที่บรรจุแอนไฮดรัสคลอไรด์ ( $\text{CaCl}_2$  anhydrous) หรือซิลิกาเจล (silica gel) เพื่อดูดซับความชื้นที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์แก๊ส ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

### 3.1.6 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph; GC)

Gas Chromatography เป็นเทคนิคที่นิยมใช้แยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่าเฟสคงที่ (stationary phase) และมีแก๊สพา (carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องตรวจวัด (detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้นั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (recorder)

ในการทดลองของงานวิจัยนี้จะใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Thermofinigan รุ่น Trace GC 2000 ที่ติดตั้ง TCD ดีเทคเตอร์ และคอลัมน์ชนิด Carboxen 1000 ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่ง

ปฏิกิริยานิกเกิลและใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 2014 ที่ติดตั้ง TCD ดีเทคเตอร์ และคอลัมน์ชนิด Porapak Q ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของของเหลวที่กลั่นตัวผ่านเครื่องควบแน่นหลังจากออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แสดงดังรูปที่ 3.7 และ 3.8



รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Thermofinigan รุ่น Trace GC 2000



รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 2014

ซึ่งส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ได้แก่

ก) แก๊สพา (carrier gas)

ข) ตัวควบคุมการไหล (flow controller)

ค) ระบบการฉีด (injector port)

ง) คอลัมน์ (column)

จ) ดีเทคเตอร์ (detector)

ฉ) เครื่องบันทึก (recorder)

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญแสดงดังนี้ คือ

### 3.1.6.1 แก๊สพา (Carrier Gas)

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นไอก่อนเข้าสู่คอลัมน์ โดยจะต้องมีการควบคุมอัตราการไหลให้คงที่เสมอ แก๊สพาโดยทั่วไปมีคุณสมบัติดังนี้ คือ เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง และง่ายต่อการซื้อหา โดยทั่วไปแก๊สที่นิยมใช้ คือ ไนโตรเจน ฮีเลียม อาร์กอน และไฮโดรเจน

### 3.1.6.2 คอลัมน์ (Column)

ในการทดลองนี้จะใช้คอลัมน์ชนิดแพคคอลัมน์ (packed column) 2 ชนิด คือ คอลัมน์ Carboxen 1000 (Supelco 1-2394 Column 15ftx1/8 In ss. 60/80) ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไรฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ซึ่งได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน และคอลัมน์ Porapak Q (3m x 3 mm ID 50/80) ในการวิเคราะห์หาค่าประกอบของน้ำและเอทานอลจากของเหลวที่กลั่นตัวผ่านเครื่องควบแน่น ตอนขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์

### 3.1.6.3 ดีเทคเตอร์ (Detector)

ดีเทคเตอร์ ของ GC มีหลายชนิด แบ่งออกเป็นลักษณะการทำงานได้ดังนี้

- แบบ mass flow detector ลักษณะการทำงานคือ สารตัวอย่างที่แยกมาจากคอลัมน์แล้วจะไหลผ่านดีเทคเตอร์ไป พิลที่ได้อาจเป็นการวัดอัตราการไหลผ่านของสารตัวอย่าง ดีเทคเตอร์ประเภทนี้ ได้แก่ FID, NPD และ FPD

- แบบ concentration detector ลักษณะการทำงาน คือ ดีเทคเตอร์จะวัดความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ไหลผ่าน ดีเทคเตอร์ประเภทนี้ ได้แก่ TCD, ECD และ PID

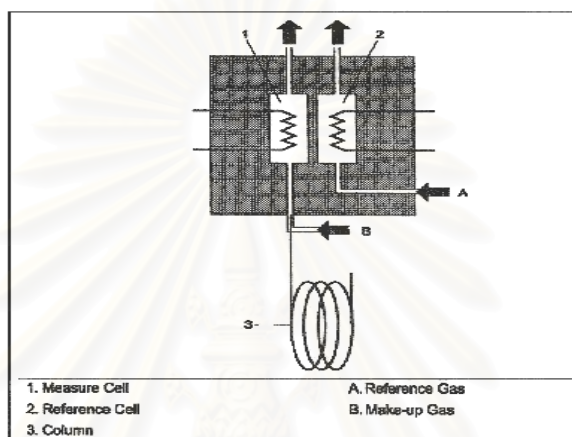
ดีเทคเตอร์ที่นิยมใช้ส่วนใหญ่เป็นดีเทคเตอร์ชนิด TCD และ FID

#### 3.1.6.3.1 ทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (Thermal Conductivity Detector; TCD)

TCD จะสามารถตรวจจับสารที่มีค่าการนำความร้อน (thermal conductivity) ไม่เท่ากับแก๊สพาซึ่งเป็นดีเทคเตอร์ที่มีการใช้งานได้อย่างกว้างมาก ในการตรวจหาสารที่อยู่ในสถานะแก๊ส ทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ดีเทคเตอร์ชนิด FID ไม่สามารถตรวจหาได้ เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{N}_2$

TCD เหมาะกับการตรวจหาสารที่มีความเข้มข้นค่อนข้างสูง โดย TCD ใช้แก๊สเพียงชนิดเดียวและ TCD ยังเป็น non-destructive จึงสามารถต่อพ่วงกับดีเทคเตอร์ชนิดอื่นได้

หลักการทำงานของ TCD คือ เมื่อโมเลกุลของสารไหลผ่านฟิลาเมนต์ (filament) ที่ต่อกันแบบบริดจ์จะทำให้ความต้านทานในบริดจ์ไม่สมดุล การเปลี่ยนการไหลกระแสไฟฟ้าในวงจรจะถูกส่งเข้าไปประมวลผลเป็นค่าความเข้มข้นต่อไป แสดงดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 หลักการทำงานของ TCD

ในการทำงานของ TCD จะมีแก๊สที่ใช้งานอยู่สองส่วนซึ่งจะต้องเป็นแก๊สชนิดเดียวกันคือส่วนที่เป็นแก๊สพา เพื่อพาเอาสารตัวอย่างเข้าดีเทคเตอร์ แก๊สส่วนที่สองจะเป็นแก๊สที่ใช้เป็นระดับอ้างอิง (reference gas) ความสามารถในการตรวจจับสารของ TCD ยังขึ้นอยู่กับค่าการนำความร้อน (thermal conductivity) ของแก๊สพา ด้วยโดยแก๊สที่มีค่าการนำความร้อนสูงก็จะสามารถนำความร้อนได้ดีทำให้ความไว (sensitivity) ของดีเทคเตอร์สูงตามไปด้วย โดยค่าการนำความร้อนของแก๊สแสดงดังตารางที่ 3.1

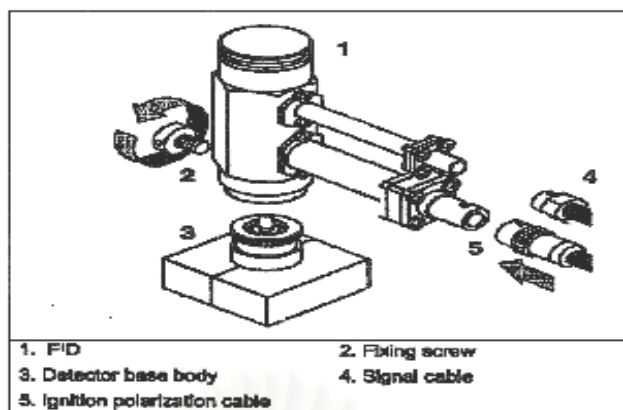
ตารางที่ 3.1 ค่าการนำความร้อนของแก๊สพหุชนิดต่างๆ

| Gas             | Thermal Conductivity ( $\times 10^{-7}$ ) at $0^{\circ}\text{C}$<br>where $\lambda = \text{cal./cm.} \times \text{sec.} \times 0^{\circ}\text{C}$ |
|-----------------|---|
| Hydrogen        | 4130  |
| Helium          | 3363  |
| Methane         | 720   |
| Oxygen          | 583   |
| Nitrogen        | 580   |
| Carbon monoxide | 540   |
| Argon           | 406   |
| Carbon dioxide  | 343   |

### 3.1.6.3.2 เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector; FID)

FID เป็นดีเทคเตอร์ที่ใช้งานมากที่สุดเนื่องจากว่าเป็นดีเทคเตอร์ที่ให้ความไว (sensitivity) ที่สูง ให้เสถียรภาพที่ดี และให้ linearity ที่กว้าง

หลักการทำงานของ FID แสดงดังรูปที่ 3.10 คือ เมื่อสารตัวอย่างถูกแยกออกมาจากคอลัมน์แล้ว จะมาพบกับแก๊สไฮโดรเจนจากนั้นจะเข้าสู่ flame jet และจะมาพบกับอากาศอัดที่บริสุทธิ์ จากนั้นจะถูกเผาให้แตกตัวกลายเป็นไอออน flame jet ที่ทำมาจากโลหะจะทำงานได้ดีที่อุณหภูมิไม่เกิน 350 องศาเซลเซียส ส่วน flame jet ที่ทำมาจากเซรามิก (ceramic) จะใช้งานได้ถึงอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ที่บริเวณปลาย flame jet จะมี polarising electrode ที่มีค่าแรงดันไฟเป็นบวกหรือลบป้อนไว้ โดยทั่วไปค่าแรงดันนี้จะมีค่าอยู่ในช่วง 100 ถึง 300 โวลต์ เมื่อไอออนที่เกิดจากการเผาได้รับแรงดันไฟที่บริเวณ flame jet จะเกิดเป็นกระแสพลาสมา (plasma current) โดยมีประจุของพลาสมาเป็นบวกหรือลบตาม polarising voltage และกระแสพลาสมาจะถูกขยายด้วยส่วนขยายสัญญาณ (amplifier) และส่งผ่านสัญญาณนี้ไปที่ส่วนประมวลผล (data processing) ซึ่งสัญญาณพีค (peak) ที่เราเห็นเป็นโครมาโตแกรม (chromatogram) นั่นคือ สัญญาณของกระแสพลาสมาที่เกิดจากการแตกตัวเป็นไอออนของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.10 หลักการทำงานของ FID

ที่บริเวณ FID จะมีแก๊สใช้งานอยู่ 3 ชนิด คือ

1. แก๊สไฮโดรเจน สำหรับเผาสารตัวอย่าง โดยแก๊สไฮโดรเจนนี้จะต้องมีความบริสุทธิ์ปราศจากสารปนเปื้อนสารอินทรีย์ เพื่อป้องกันการเกิดสัญญาณรบกวน (noise) ขณะมีการเผาสารตัวอย่าง ดังนั้นในท่อนำแก๊สของแก๊สไฮโดรเจนควรมี hydrocarbon trap ติดตั้งไว้ด้วย

2. อากาศบริสุทธิ์ สำหรับช่วยเผาไหม้สารตัวอย่าง โดยอากาศอัดนี้ต้องมีความบริสุทธิ์เช่นเดียวกับแก๊สไฮโดรเจน

3. Make up gas เป็นแก๊สที่มารวมกับแก๊สพา (carrier gas)

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.5% ยี่ห้อ (Praxair)

2. แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.5% ยี่ห้อ (Praxair)

3. เอทานอล (99.7-100% V/V) ยี่ห้อ (BDH)

4. น้ำกลั่น (deionized water)

5. ซิลิกาเจล (silica gel) หรือแอนไฮดรัสแคลเซียมคลอไรด์ ( $\text{CaCl}_2$  anhydrous)

6. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )

7. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ )



### 3.3 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 6 ขั้นตอน คือ

3.3.1 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET surface Area), ปริมาตรของรูพรุน (pore volume) ด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analysis (Micromeritics ASAP 2020) และหาปริมาณของโลหะที่ปรากฏของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด (metal content) ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometry; XRF (Philips model PW 2400)

3.3.2 ออกแบบการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองเบื้องต้นเพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ อุณหภูมิ (ก) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข) และเวลาสัมผัส (ค) ซึ่งแต่ละปัจจัยในการทดลองจะประกอบด้วย 2 ระดับ คือ ระดับสูง (high level) และระดับต่ำ (low level) การออกแบบการทดลองของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 การออกแบบการทดลองของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ )

| การทดลอง | อุณหภูมิ (ก)<br>( <sup>0</sup> ซ) | อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข)<br>(โมล/โมล) | เวลาสัมผัส (ค)<br>(มก.ของตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยานาที/มล.ของ<br>สารตั้งต้น) |
|----------|-----------------------------------|--|---|
| 1        | 300                               | 3  | 0.5   |
| 2        | 500                               | 3  | 0.5   |
| 3        | 300                               | 6  | 0.5   |
| 4        | 500                               | 6  | 0.5   |
| 5        | 300                               | 3  | 1.0   |
| 6        | 500                               | 3  | 1.0   |
| 7        | 300                               | 6  | 1.0   |
| 8        | 500                               | 6  | 1.0   |

3.3.3 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) แบ่งออกได้ดังนี้ คือ

3.3.3.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

3.3.3.2 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล ที่มีอัตราส่วนเท่ากับ 3 4 5 และ 6 โมลของน้ำ/โมลของเอทานอล ตามลำดับ

3.3.3.3 ศึกษาผลของเวลาสัมผัส ที่เวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา.นาที่ต่อมิลลิลิตรของสารตั้งต้น ตามลำดับ

3.3.4 การเปรียบเทียบองค์ประกอบของแก๊สมาตรฐานกับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

เพื่อทำการวิเคราะห์อย่างเที่ยงตรงและแม่นยำ จะต้องทำการฉีดแก๊สผสมมาตรฐาน (Scotty 14 mix234) ซึ่งมีองค์ประกอบที่แน่นอน คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 5.03% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 5.04% แก๊สไฮโดรเจน 4.02% และแก๊สมีเทน 4.02% ในแก๊สฮีเลียม เพื่อนำมาเป็นข้อมูลในการเปรียบเทียบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการทดลองว่ามีปริมาณเท่าใด

3.3.5 การดำเนินการทดลอง

3.3.5.1 ขั้นตอนการเตรียมภาวะก่อนทำปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

- บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ลงในเครื่องปฏิกรณ์แล้วจึงปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ให้แน่น

- ป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วตั้งอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ไว้ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ที่ความดันบรรยากาศ

- ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปด้วยความอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

- เมื่อรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้วจะทำการป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อไล่แก๊สไฮโดรเจนที่หลงเหลือออกจากท่อทางเดินแก๊ส เป็นเวลา 30 นาที

### 3.3.5.2 การปฏิบัติเพื่อศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

- ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ไปยังภาวะที่ต้องการ และรอให้อุณหภูมิภายในเข้าสู่ภาวะคงที่ (steady state)

- เปิดไอสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลในอัตราส่วนที่เตรียมไว้แล้วเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพา โดยมีการป้อนเข้าอย่างต่อเนื่องที่อัตราการไหลของสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลต่ออัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่สัดส่วนเป็น 20:80 ทุกๆ การทดลอง พร้อมกับจับเวลาทันที

- ทำการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ที่บรรจุคอลัมน์ Carboxen-1000 และดีเทคเตอร์ชนิด TCD จนกระทั่งผลการวิเคราะห์ที่ได้มีสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สค่อนข้างคงที่ และอีกส่วนหนึ่งจะทำการเก็บของเหลวที่ได้จากกลั่นตัวผ่านเครื่องควบแน่นหลังออกจากเครื่องปฏิกรณ์ มาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ที่บรรจุคอลัมน์ Porapak Q และดีเทคเตอร์ชนิด TCD โดยเริ่มเก็บของเหลวเมื่อทำการทดลองผ่านไป 5 นาที และเมื่อทำการทดลองในแต่ละภาวะการทดลอง (condition) เสร็จสิ้นแล้ว จะต้องทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ทุกครั้ง

### 3.3.6 การวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Carbon Deposition)

โดยนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสองชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) ที่ผ่านปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ ซึ่งการทดลองนี้จะทำการป้อนสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 เวลาสัมผัส 1.0 มิลลิกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา.นาที่ต่อมิลลิลิตรของสารตั้งต้น อย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอน (coke) ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสองชนิดด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis; TGA (Perkin Elmer Instruments)

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เพื่อให้ได้ภาวะในการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีองค์ประกอบของไฮโดรเจนมากที่สุด โดยมีการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมที่เชื่อว่ามีผลกระทบต่อเกิดการเกิดคาร์บอนมากกว่ากับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งผลการศึกษาแสดงดังนี้ คือ

#### 4.1 ผลการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) ที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสองชนิดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินามีพื้นที่ผิวจำเพาะ ( $S_{\text{BET}}$ ) เท่ากับ 106.93 ตารางเมตรต่อกรัม ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 13.76 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งแสดงว่าบนตัวรองรับอะลูมินามีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่าตัวรองรับแมกนีเซียมประมาณ 8 เท่า ส่วนปริมาณของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินามีอยู่เท่ากับ 7.37% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมมีปริมาณนิกเกิลอยู่ 11.62 % แสดงดังตารางที่ 4.1 และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคละเอียดสีเทา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมมีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคสีเขียวอ่อนมีขนาดประมาณ 20-40 เมช (400-600 ไมครอน) แสดงดังรูปที่ 4.1 (ก) และ 4.1 (ข) ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา

| ชนิดของ<br>ตัวเร่งปฏิกิริยา                | เปอร์เซ็นต์ของโลหะ<br>(wt %) |       |       | พ.ท.ผิว<br>(BET)<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | ปริมาตรของรูพรุน<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |           | ขนาดของรูพรุน<br>( $\text{\AA}$ ) |           |
|--|------------------------------|-------|-------|---|--|-----------|-----------------------------------|-----------|
|  | Ni                           | Mg    | Al    |   | การดูดซับ                                      | การคายซับ | การดูดซับ                         | การคายซับ |
| $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$          | 7.37                         | 0.01  | 47.35 | 106.93  | 0.422  | 0.424     | 157.91                            | 158.72    |
| $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ | 11.62                        | 40.31 | 0.11  | 13.76   | 0.019  | 0.018     | 55.51                             | 50.98     |



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.1 (ก) นิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )      (ข) นิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ )

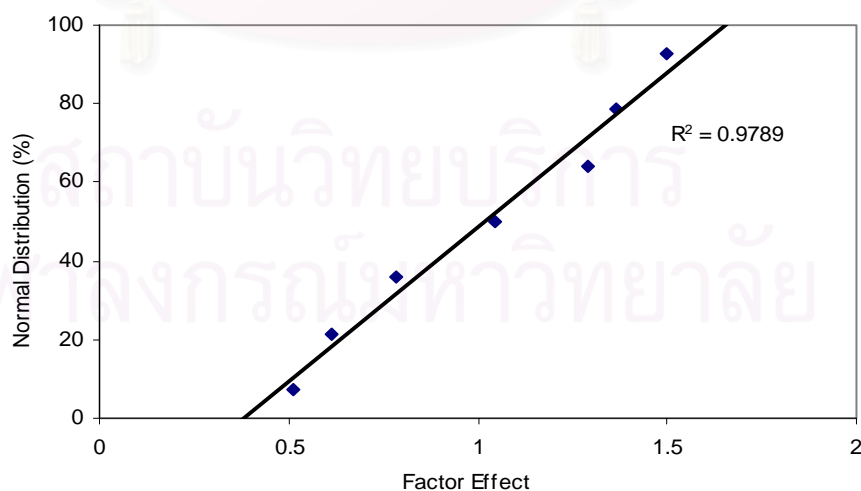
#### 4.2 ผลการศึกษาการออกแบบการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองเบื้องต้น

การวิเคราะห์ผลการทดลองเบื้องต้น โดยใช้การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลเพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ซึ่งปัจจัยที่ใช้ในการศึกษามีอยู่ทั้งหมด 3 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ (ก) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข) และเวลาสัมผัส (ค) ซึ่งแต่ละปัจจัยในการทดลองจะประกอบด้วย 2 ระดับ คือ ระดับสูง (high level) และระดับต่ำ (low level) การออกแบบการทดลองของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) แสดงดังตารางที่ 4.2 และ 4.6 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าร้อยละขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) และค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำจากการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งการวิเคราะห์หาปัจจัยที่มีผลต่อการทดลองอย่างมีนัยสำคัญนั้นจะพิจารณาจากกราฟความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลและจากตารางแสดงผลของการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Anova) โดยจะเปรียบเทียบระหว่างค่า  $F_0$  ของปัจจัยต่างๆ ในตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวนกับค่า  $F_0$  มาตรฐานที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (95% confidence limits) ถ้าค่า  $F_0$  ของปัจจัยใดมีค่ามากกว่าค่า  $F_0$  มาตรฐาน ( $F_{0.05, 1, 1} = 161.45$ ) แสดงว่าปัจจัยนั้นๆ จะมีการทดลองอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองจากการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา (Ni/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

| การทดลอง | อุณหภูมิ (ก)<br>(°ซ) | อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข)<br>(โมล/โมล) | เวลาสัมผัส (ค)<br>(มก.ตัวเร่ง/มล.สารตั้งต้น) | ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา (Ni/A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |     |                        |
|----------|----------------------|--|--|--|-----|------------------------|
|          |                      |  |  | ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์   |     | ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำ |
|          |                      |  |  | % H <sub>2</sub>   | %CO |                        |
| 1        | 300                  | 3  | 0.5  | 75.9   | 4.1 | 5.4                    |
| 2        | 500                  | 3  | 0.5  | 76.0   | 4.8 | 24.5                   |
| 3        | 300                  | 6  | 0.5  | 76.5   | 2.8 | 19.1                   |
| 4        | 500                  | 6  | 0.5  | 77.0   | 3.1 | 31.2                   |
| 5        | 300                  | 3  | 1.0  | 76.4   | 4.5 | 10.3                   |
| 6        | 500                  | 3  | 1.0  | 77.4   | 3.3 | 45.0                   |
| 7        | 300                  | 6  | 1.0  | 76.8   | 3.3 | 34.9                   |
| 8        | 500                  | 6  | 1.0  | 80.7   | 2.2 | 58.7                   |

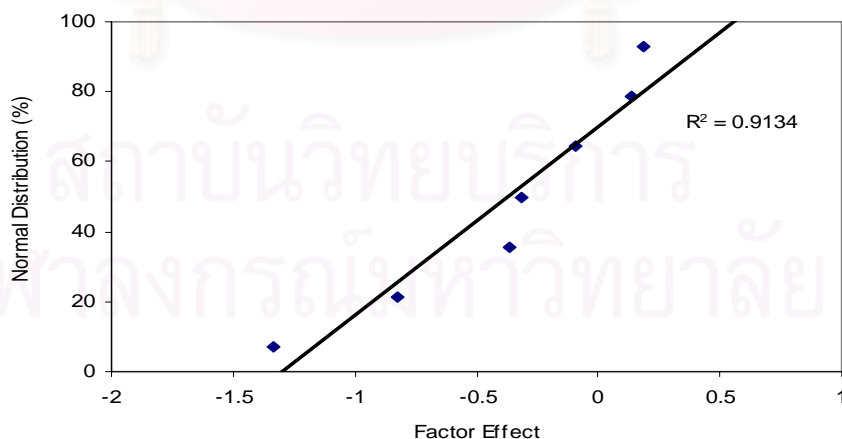


รูปที่ 4.2 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

| Source of Variation | Sum of Squares | DF | Mean Square | F <sub>0</sub> | P - Value |
|---------------------|----------------|----|-------------|----------------|-----------|
| A                   | 3.72           | 1  | 3.72        | 4.91           | 0.27      |
| B                   | 3.34           | 1  | 3.34        | 4.41           | 0.28      |
| AB                  | 1.23           | 1  | 1.23        | 1.62           | 0.42      |
| C                   | 4.49           | 1  | 4.49        | 5.92           | 0.25      |
| AC                  | 2.19           | 1  | 2.19        | 2.88           | 0.34      |
| BC                  | 0.52           | 1  | 0.52        | 0.69           | 0.56      |
| error               | 0.76           | 1  | 0.76        |                |           |
| Total               | 16.25          | 7  |             |                |           |

จากรูปที่ 4.2 ซึ่งแสดงกราฟความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา พบว่าไม่มีปัจจัยใดที่มีผลต่อปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.3 โดยพบว่าค่า F<sub>0</sub> ของปัจจัยต่างๆ มีค่าน้อยกว่าค่า F<sub>0</sub> มาตรฐาน (F<sub>0.05, 1, 1</sub> = 161.45)

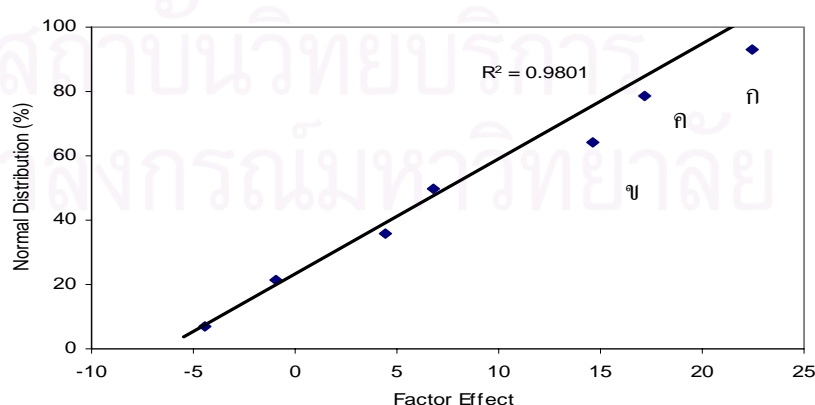


รูปที่ 4.3 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

| Source of Variation | Sum of Squares | DF | Mean Square | $F_0$ | P - Value |
|---------------------|----------------|----|-------------|-------|-----------|
| A                   | 0.19           | 1  | 0.19        | 4.96  | 0.27      |
| B                   | 3.57           | 1  | 3.57        | 91.39 | 0.07      |
| AB                  | 0.02           | 1  | 0.02        | 0.45  | 0.62      |
| C                   | 0.26           | 1  | 0.26        | 6.75  | 0.23      |
| AC                  | 1.36           | 1  | 1.36        | 34.87 | 0.11      |
| BC                  | 0.07           | 1  | 0.07        | 1.75  | 0.41      |
| error               | 0.04           | 1  | 0.04        |       |           |
| Total               | 5.51           | 7  |             |       |           |

รูปที่ 4.3 เป็นกราฟความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.4 โดยพบว่าค่า  $F_0$  ของปัจจัยต่างๆ มีค่าน้อยกว่าค่า  $F_0$  มาตรฐาน ( $F_{0.05, 1, 1} = 161.45$ ) จึงกล่าวได้ว่าไม่มีปัจจัยใดๆ ที่มีผลต่อปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.4 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา



ตารางที่ 4.5 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

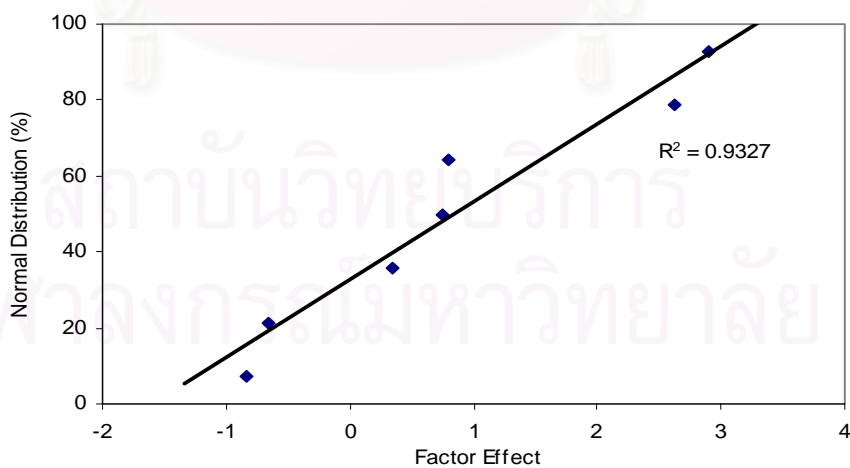
| Source of Variation | Sum of Squares | DF | Mean Square | $F_0$  | P - Value |
|---------------------|----------------|----|-------------|--------|-----------|
| A (ก)               | 1008.68        | 1  | 1008.68     | 522.47 | 0.03      |
| B (ข)               | 430.27         | 1  | 430.27      | 222.87 | 0.04      |
| AB                  | 39.56          | 1  | 39.56       | 20.49  | 0.14      |
| C (ค)               | 590.13         | 1  | 590.13      | 305.67 | 0.04      |
| AC                  | 92.82          | 1  | 92.82       | 48.08  | 0.09      |
| BC                  | 39.47          | 1  | 39.47       | 20.45  | 0.14      |
| error               | 1.93           | 1  | 1.93        |        |           |
| Total               | 2202.87        | 7  |             |        |           |

จากรูปที่ 4.4 แสดงกราฟความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของน้ำคือ อุณหภูมิ (ก) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข) และเวลาสัมผัส (ค) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.5 โดยพบว่าค่า  $F_0$  ของปัจจัย ก ข และ ค เท่ากับ 522.47 222.87 และ 305.67 ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่าค่า  $F_0$  มาตรฐาน ( $F_{0.05, 1, 1} = 161.45$ ) จึงกล่าวได้ว่าอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล และเวลาสัมผัส มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าร้อยละขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ( $H_2$ , CO) และค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำจากการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม

ตารางที่ 4.6 ผลการทดลองจากการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ )

| การทดลอง | อุณหภูมิ (ก)<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข)<br>(โมล/โมล) | เวลาสัมผัส (ค)<br>(มก.ตัวเร่ง/มล.สารตั้งต้น) | ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) |               |                        |
|----------|--|--|--|---|---------------|------------------------|
|          |  |  |  | ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์  |               | ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำ |
|          |  |  |  | % $\text{H}_2$  | % $\text{CO}$ |                        |
| 1        | 300                                    | 3  | 0.5  | 73.8  | 4.0           | 4.2                    |
| 2        | 500                                    | 3  | 0.5  | 77.3  | 2.1           | 22.3                   |
| 3        | 300                                    | 6  | 0.5  | 76.4  | 3.5           | 15.9                   |
| 4        | 500                                    | 6  | 0.5  | 79.8  | 1.6           | 28.6                   |
| 5        | 300                                    | 3  | 1.0  | 74.5  | 4.2           | 8.3                    |
| 6        | 500                                    | 3  | 1.0  | 74.7  | 4.2           | 38.3                   |
| 7        | 300                                    | 6  | 1.0  | 76.1  | 3.2           | 30.8                   |
| 8        | 500                                    | 6  | 1.0  | 79.5  | 2.0           | 52.2                   |

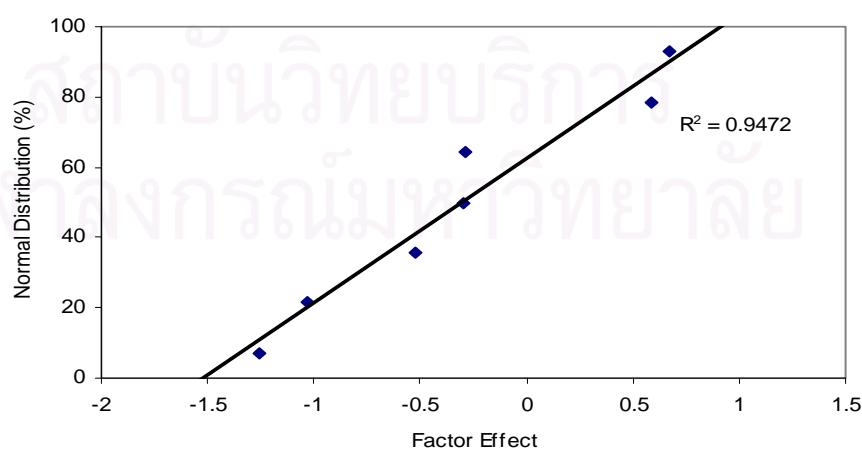


รูปที่ 4.5 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย

ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย

| Source of Variation | Sum of Squares | DF | Mean Square | F <sub>0</sub> | P - Value |
|---------------------|----------------|----|-------------|----------------|-----------|
| A                   | 13.71          | 1  | 13.71       | 10.55          | 0.19      |
| B                   | 16.84          | 1  | 16.84       | 12.97          | 0.17      |
| AB                  | 1.11           | 1  | 1.11        | 0.86           | 0.53      |
| C                   | 0.86           | 1  | 0.86        | 0.66           | 0.57      |
| AC                  | 1.40           | 1  | 1.40        | 1.08           | 0.49      |
| BC                  | 0.24           | 1  | 0.24        | 0.19           | 0.74      |
| error               | 1.30           | 1  | 1.30        |                |           |
| Total               | 35.45          | 7  |             |                |           |

รูปที่ 4.5 แสดงกราฟความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย และตารางที่ 4.7 เป็นการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย จากผลการวิเคราะห์พบว่าไม่มีปัจจัยใดที่มีผลต่อปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียอย่างมีนัยสำคัญ

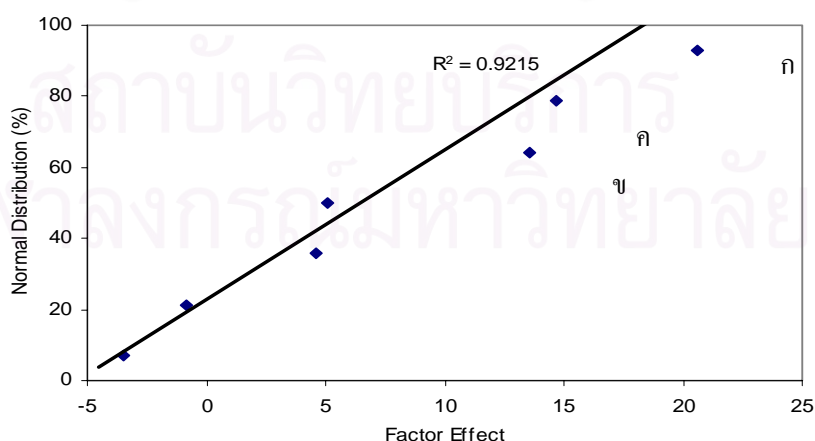


รูปที่ 4.6 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย

ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม

| Source of Variation | Sum of Squares | DF | Mean Square | F <sub>o</sub> | P - Value |
|---------------------|----------------|----|-------------|----------------|-----------|
| A                   | 3.17           | 1  | 3.17        | 18.87          | 0.14      |
| B                   | 2.12           | 1  | 2.12        | 12.63          | 0.18      |
| AB                  | 0.18           | 1  | 0.18        | 1.08           | 0.49      |
| C                   | 0.69           | 1  | 0.69        | 4.10           | 0.29      |
| AC                  | 0.89           | 1  | 0.89        | 5.32           | 0.26      |
| BC                  | 0.56           | 1  | 0.56        | 3.30           | 0.32      |
| error               | 0.17           | 1  | 0.17        |                |           |
| Total               | 7.78           | 7  |             |                |           |

ในรูปที่ 4.6 แสดงกราฟความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม และตารางที่ 4.8 เป็นการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม พบว่าไม่มีปัจจัยใดที่มีผลต่อปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.7 ความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม

ตารางที่ 4.9 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลแมกนีเซีย

| Source of Variation | Sum of Squares | DF | Mean Square | F <sub>o</sub> | P - Value |
|---------------------|----------------|----|-------------|----------------|-----------|
| A (ก)               | 845.63         | 1  | 845.63      | 640.48         | 0.03      |
| B (ข)               | 369.78         | 1  | 369.78      | 280.07         | 0.04      |
| AB                  | 24.61          | 1  | 24.61       | 18.64          | 0.15      |
| C (ค)               | 429.39         | 1  | 429.39      | 325.22         | 0.04      |
| AC                  | 51.77          | 1  | 51.77       | 39.21          | 0.10      |
| BC                  | 42.37          | 1  | 42.37       | 32.09          | 0.11      |
| error               | 1.32           | 1  | 1.32        |                |           |
| Total               | 1764.87        | 7  |             |                |           |

จากรูปที่ 4.7 แสดงกราฟความน่าจะเป็นของการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลของร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลแมกนีเซียพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของน้ำคือ อุณหภูมิ (ก) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข) และเวลาสัมผัส (ค) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 4.9 โดยพบว่าค่า F<sub>o</sub> ของปัจจัย ก ข และ ค เท่ากับ 640.48 280.07 และ 325.22 ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่าค่า F<sub>o</sub> มาตรฐาน (F<sub>0.05, 1, 1</sub> = 161.45) จึงกล่าวได้ว่าอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล และเวลาสัมผัส มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของน้ำในปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลแมกนีเซียอย่างมีนัยสำคัญ

จากการออกแบบการทดลองเบื้องต้นพบว่าปัจจัยทั้งสามในการทดลองคือ อุณหภูมิ (ก) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข) และเวลาสัมผัส (ค) มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำอย่างมีนัยสำคัญ แต่ไม่มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างมีนัยสำคัญในปฏิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิริยานิกเกิล/อะลูมินาและนิกเกิลแมกนีเซีย

#### 4.3 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ )

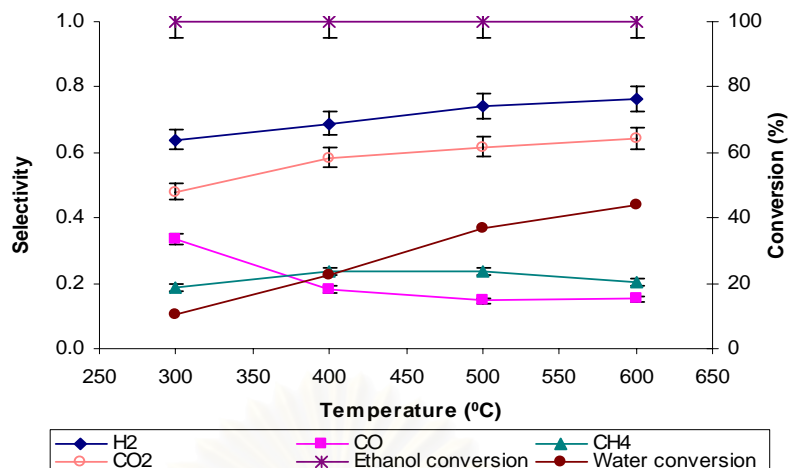
โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาจะประกอบด้วยอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล เวลาสัมผัส และตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

##### 4.3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ

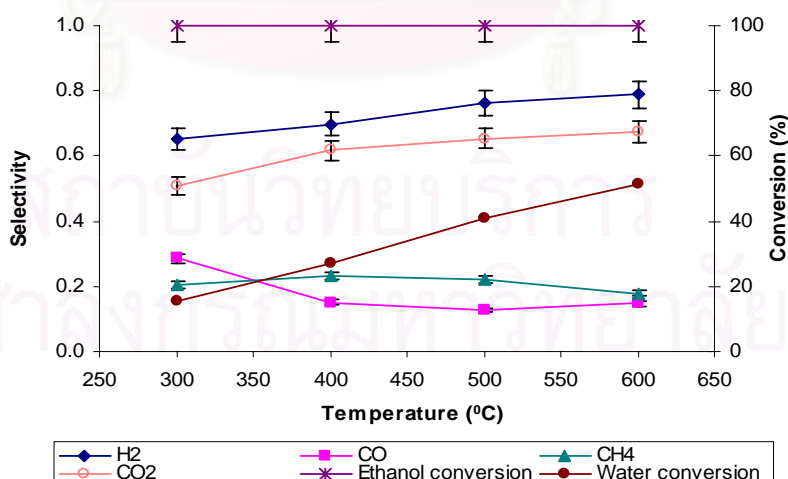
การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แก๊สในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส เวลาสัมผัสคงที่เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร. นาทีต่อมิลลิลิตร และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.8-4.11 ตามลำดับ พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีแนวโน้มที่เหมือนกันทุกการทดลอง คือ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเท่ากับ 100% ขณะที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ(ได้ผลเช่นเดียวกับงานวิจัยของ J. Comas et.al.<sup>[20]</sup>) และได้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ประกอบด้วย คาร์บอนออกไซด์ มีเทน และส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจน ซึ่งมีค่าการเลือกเกิดที่แตกต่างกันคือ ค่าการเลือกเกิดของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเช่นเดียวกับค่าการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 300 เป็น 400 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส และค่าการเลือกเกิดของมีเทนมีแนวโน้มที่ลดลงอย่างช้าๆเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

การทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 ในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 10.31% 22.56% 36.83% และ 44.12% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.640 0.689 0.743 และ 0.764 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.334 0.181 0.147 และ 0.151 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.480 0.585 0.618 และ 0.644 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.186 0.235 0.231 และ 0.205 ตามลำดับ



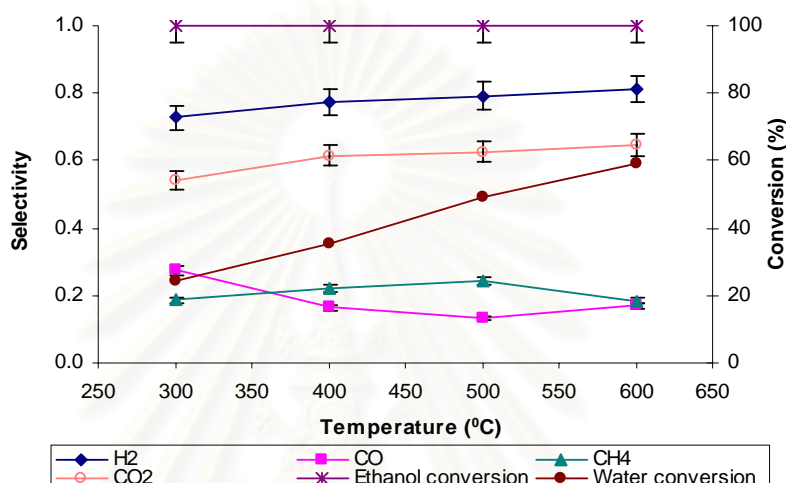
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตร

รูปที่ 4.9 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 15.23% 26.97% 40.92% และ 51.22% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.653 0.698 0.763 และ 0.788 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.286 0.151 0.125 และ 0.148 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.508 0.618 0.654 และ 0.673 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.206 0.232 0.221 และ 0.179 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตร

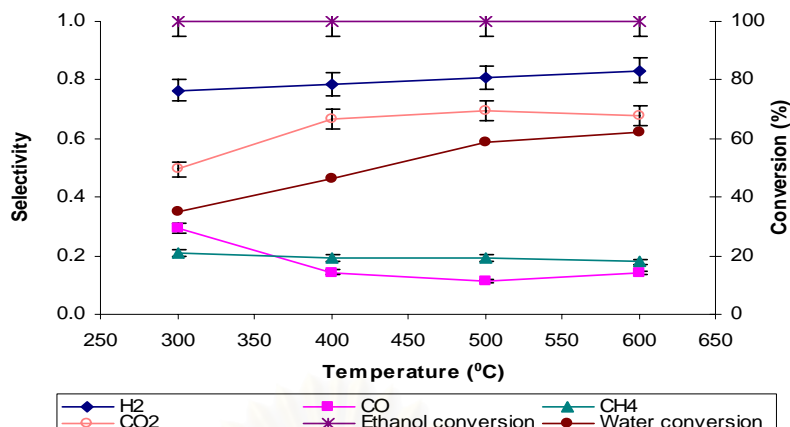
รูปที่ 4.10 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 24.56% 35.16% 49.28% และ 58.98% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.728 0.776 0.792 และ 0.812 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.274 0.165 0.131 และ 0.170 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.540 0.614 0.626 และ 0.646 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.186 0.221 0.243 และ 0.184 ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร. นานี่ต่อมิลลิลิตร

รูปที่ 4.11 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 34.85% 46.31% 58.69% และ 62.13% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.765 0.786 0.806 และ 0.833 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.294 0.143 0.114 และ 0.140 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.496 0.666 0.693 และ 0.681 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.211 0.191 0.193 และ 0.179 ตามลำดับ





รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร. นาที่ต่อมิลลิลิตร

ซึ่งทุกอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลจะได้ผลการทดลองในแนวเดียวกัน คือ ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาที่อุณหภูมิต่ำ (300 องศาเซลเซียส) สามารถอธิบายได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน แสดงดังสมการ 2.9



หรือจากปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ 2.10



ในภาวะที่อุณหภูมิสูงขึ้น (400-500 องศาเซลเซียส) ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่สามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง ดังสมการ 2.4 และ 2.5



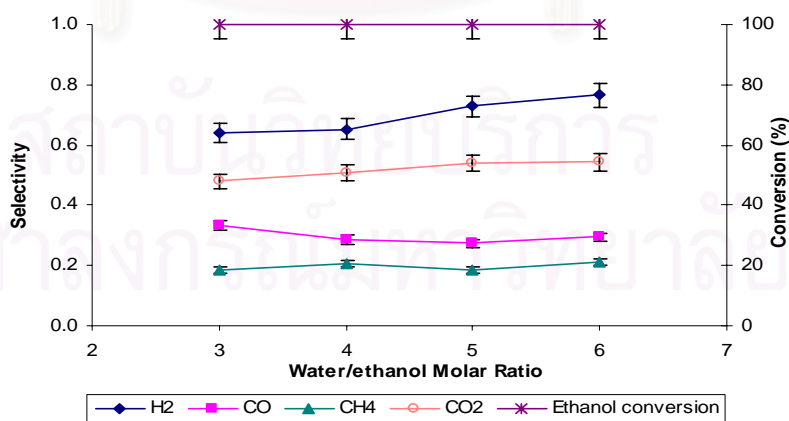
และเมื่ออุณหภูมิสูง (>500 องศาเซลเซียส) มีผลของปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งดังสมการ 2.1 เข้ามาเกี่ยวข้องมากกว่าปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ เนื่องจากค่าการเลือกเกิดของมีเทนนั้นลดลง ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าค่อนข้างคงที่



#### 4.3.1.2 อิทธิพลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอล

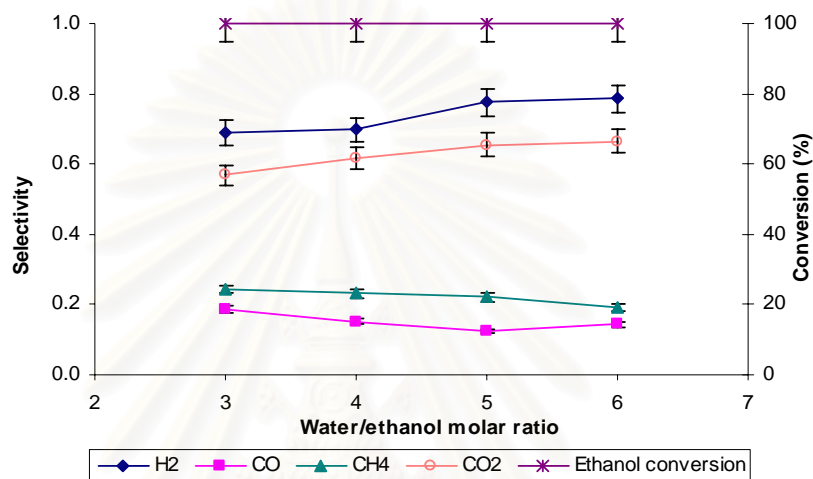
การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แก๊สในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาที่อัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 เวลาสัมผัสคงที่เท่ากับ 1.0 มิลลิวินาที และมีอุณหภูมิเท่ากับ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.12-4.14 ตามลำดับ พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีแนวโน้มที่เหมือนกันทุกการทดลอง คือ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเท่ากับ 100% ส่วนค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดเป็นดังนี้ คือ เมื่ออัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเพิ่มขึ้นไฮโดรเจนจะมีค่าการเลือกเกิดสูงขึ้นอย่างชัดเจน ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนจะลดลง

รูปที่ 4.12 แสดงผลการทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.640 0.653 0.728 และ 0.765 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.334 0.286 0.274 และ 0.294 ตามลำดับ ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.480 0.508 0.540 และ 0.543 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนคือ 0.186 0.206 0.186 และ 0.211 ตามลำดับ



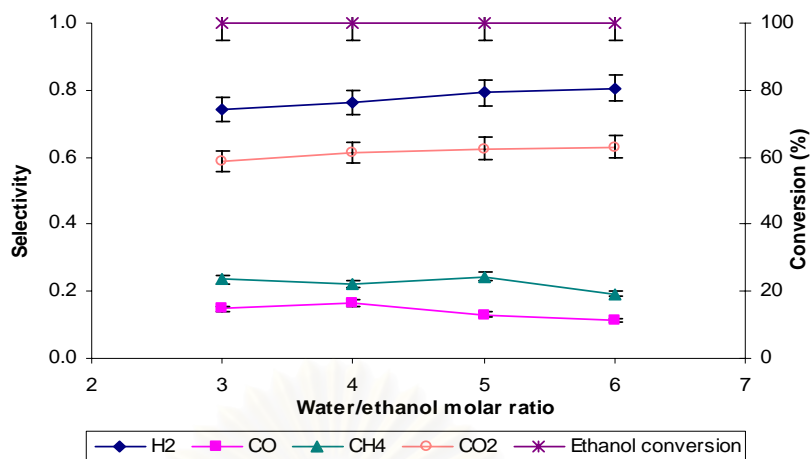
รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิวินาที

ส่วนรูปที่ 4.13 แสดงการทดลองที่อุณหภูมิเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.689 0.698 0.776 และ 0.786 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.187 0.151 0.125 และ 0.143 ตามลำดับ ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.569 0.618 0.654 และ 0.666 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.243 0.232 0.221 และ 0.191 ตามลำดับ



รูปที่ 4.13 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิกกรัม.นาที่ต่อมิลลิลิตร

รูปที่ 4.14 แสดงการทดลองที่อุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.743 0.763 0.792 และ 0.806 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.147 0.165 0.131 และ 0.114 ตามลำดับ ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.587 0.614 0.626 และ 0.631 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนคือ 0.235 0.221 0.243 และ 0.193 ตามลำดับ



รูปที่ 4.14 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที/มิลลิลิตร

ซึ่งทุกอุณหภูมิที่ทำการทดลองของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาให้ผลในแนวเดียวกัน ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อป้อนสารตั้งต้นที่มีสัดส่วนของน้ำในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งสมการของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำที่ได้จำนวนโมลของไฮโดรเจนสูงสุดแสดงดังสมการ 2.4



และทำให้ค่าการเลือกเกิดของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ซึ่งส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนลดลงด้วย เนื่องจากการเกิดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งมาจากการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน สามารถอธิบายได้ดังสมการ 2.2-2.3



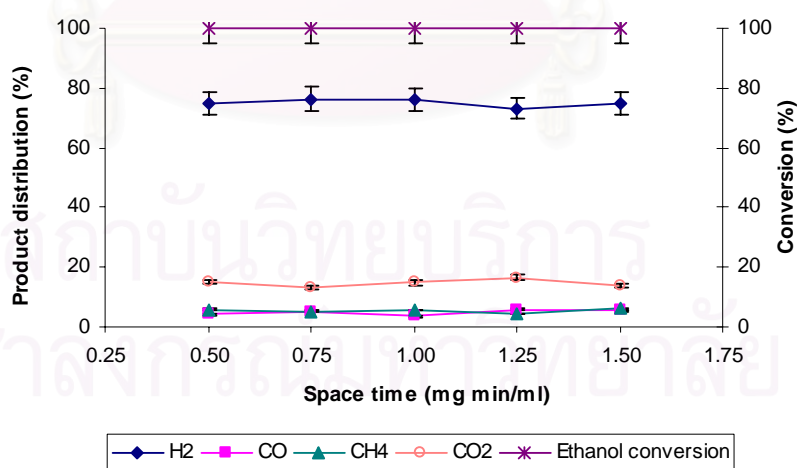
ซึ่งการเพิ่มน้ำให้มีปริมาณสูงขึ้นจะสามารถช่วยต้านทานการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาอธิบายได้จากสมการ 4.1



### 4.3.1.3 อิทธิพลของเวลาสัมผัส

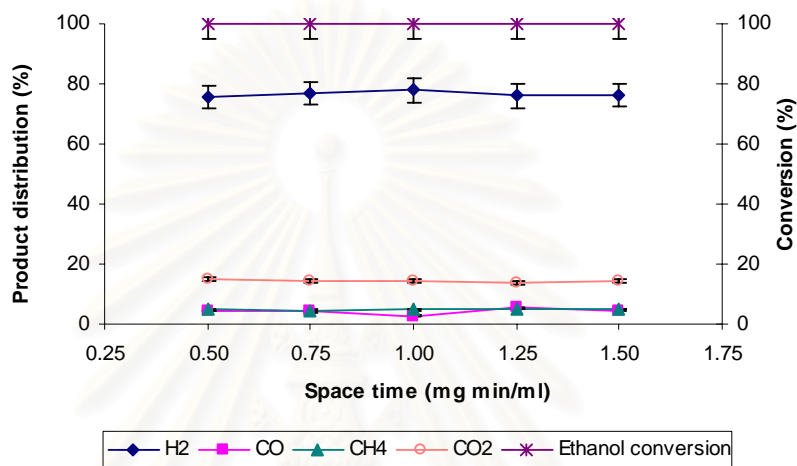
การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาสัมผัสที่มีต่อร้อยละประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาที่เวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร อุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 แสดงดังรูปที่ 4.15-4.18 ตามลำดับ พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีแนวโน้มที่คล้ายกันในทุกการทดลอง คือ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเท่ากับ 100% ส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่ได้จากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในช่วงของเวลาสัมผัสที่ทำการศึกษามีอยู่ 4 ชนิด ประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจน พบว่าทุกเวลาสัมผัสที่ใช้ในการทดลองจะให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นแต่ละชนิดในสัดส่วนที่ค่อนข้างคงที่

รูปที่ 4.15 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 4.15% 5.25% 3.54% 5.73% และ 5.42% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 15.06% 13.01% 14.87% 16.58% และ 13.82 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 5.79% 5.34% 5.67% 4.41% และ 6.08% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 75.0% 76.40% 75.92% 73.27% และ 74.68 % ตามลำดับ



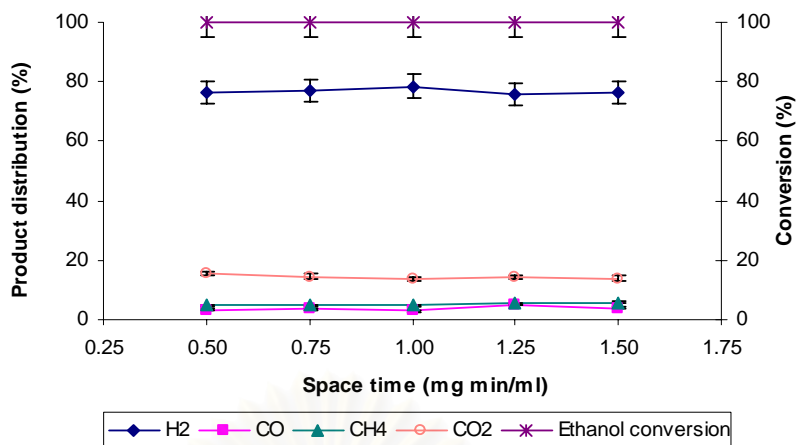
รูปที่ 4.15 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3

รูปที่ 4.16 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สดังนี้ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 4.29% 4.64% 2.77% 5.39% และ 4.47% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 15.07% 14.51% 14.50% 13.64% และ 14.42 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 4.92% 4.13% 4.89% 5.03% และ 5.04% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 75.72% 76.72% 77.85% 75.94% 76.06 % ตามลำดับ



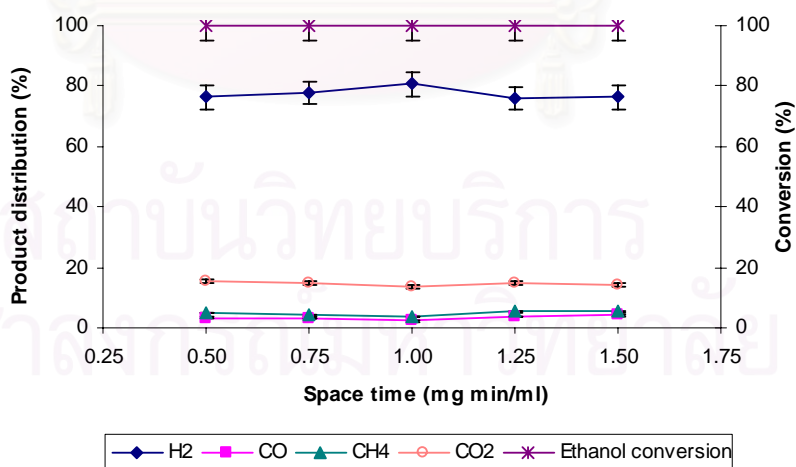
รูปที่ 4.16 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4

รูปที่ 4.17 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สดังนี้ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3.30% 3.48% 2.94% 4.97% และ 3.90% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 15.62% 14.58% 13.90% 14.06% และ 13.90 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 4.83% 4.85% 4.78% 5.40% และ 5.69% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 76.25% 77.08% 78.38% 75.57% และ 76.51 % ตามลำดับ



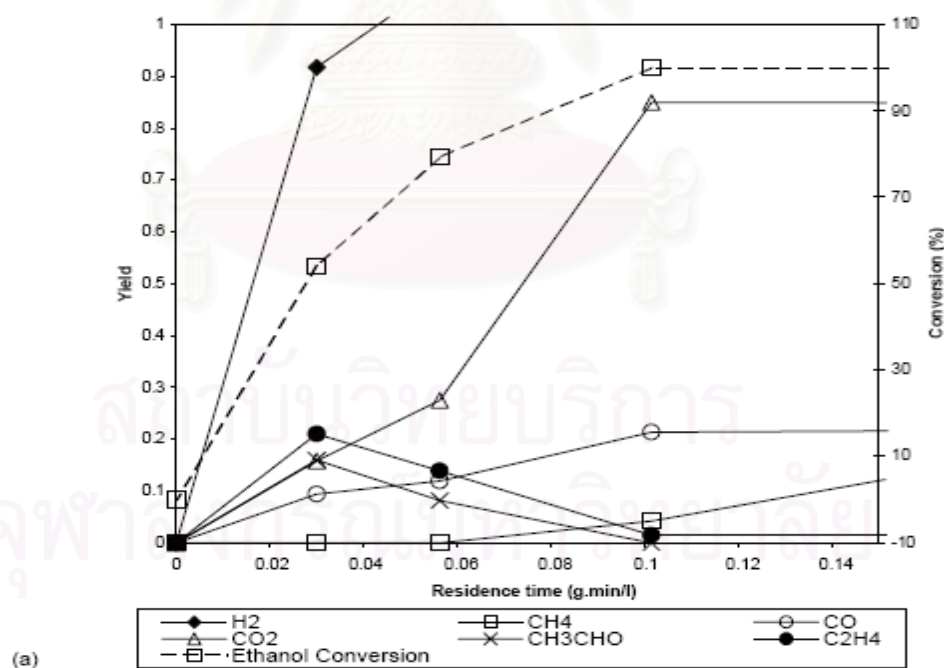
รูปที่ 4.17 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5

รูปที่ 4.18 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิกรัม.นาที่ต่อมิลลิลิตร ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3.39% 3.02% 2.21% 3.81% และ 4.09% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 15.36% 14.93% 13.41% 14.67% และ 14.26 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 5.00% 4.20% 3.73% 5.51% และ 5.31% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 76.26% 77.85% 80.65% 76.01% และ 76.35 % ตามลำดับ



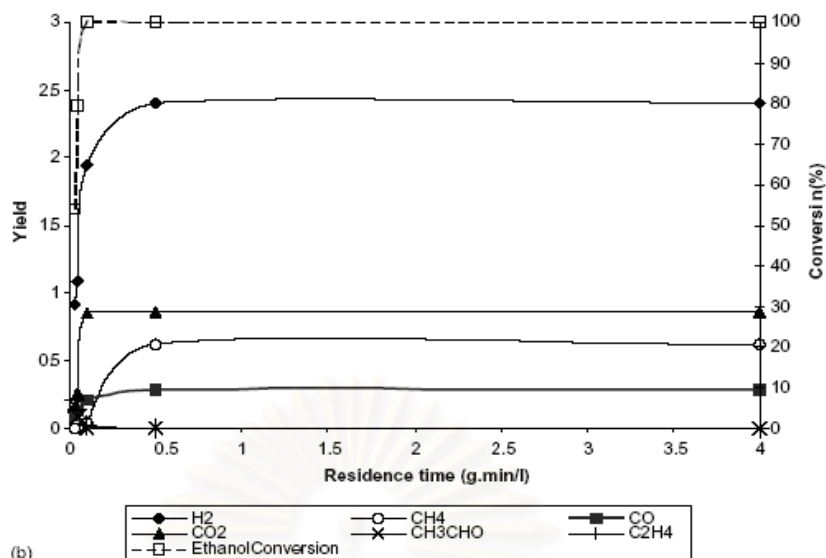
รูปที่ 4.18 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6

จากทุกอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลของการศึกษาผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาได้ผลในแนวเดียวกันคือ ในช่วงของเวลาสัมผัส ( $\geq 0.5$  มิลลิกรัม.นาที่ต่อมิลลิลิตร) ที่ศึกษานั้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส (คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน) ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของแก๊สแต่ละชนิดในปริมาณที่คงที่ ซึ่งผลการทดลองที่ได้ตรงกับงานวิจัยของ J. Comas et.al.<sup>[20]</sup> ซึ่งได้ศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 573-773 K ซึ่งในการศึกษาผลของเวลาสัมผัสโดยทำการทดลองที่อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลคงที่ พบว่าในภาวะของการทดลองที่มีเวลาสัมผัสต่ำจะพบเอทิลีน (ethylene) และอะซีทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) เกิดขึ้นร่วมกับผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (ก) แต่ในภาวะของการทดลองที่มีเวลาสัมผัสมากกว่าหรือเท่ากับ 0.5 มิลลิกรัม.นาที่ต่อมิลลิลิตร พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สสุดท้ายเพียง 4 ชนิดเท่านั้นคือ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน ซึ่งมีสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดคงที่แสดงดังรูป 4.19 (ข) ซึ่งทำให้พบว่าสารเอทิลีนและอะซีทัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นนั้นมีพฤติกรรมคล้ายสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่ว่องไวสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สสุดท้ายเพียง 4 ชนิด



รูปที่ 4.19 (ก) แสดงผลของเวลาสัมผัส ( $< 0.1$  mg min/ml) ที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา<sup>[20]</sup>



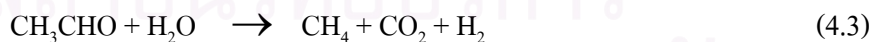
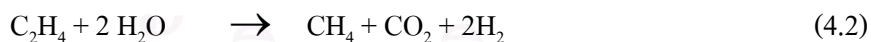


รูปที่ 4.19 (ข) แสดงผลของเวลาสัมผัส ( $\geq 0.5$  mg min/ml) ที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา<sup>[20]</sup>

ซึ่งอะซิทาลดีไฮด์นั้นเกิดจากปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮโดรจีเนชันดังสมการ 2.7 และเอทีลีนเกิดจากปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน ดังสมการ 2.8



ซึ่งทั้งอะซิทาลดีไฮด์และเอทีลีนที่เกิดขึ้นนั้น ไม่มีความเสถียรสามารถเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งต่อไปได้กลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สต่างๆ ดังสมการที่ 4.2 และ 4.3



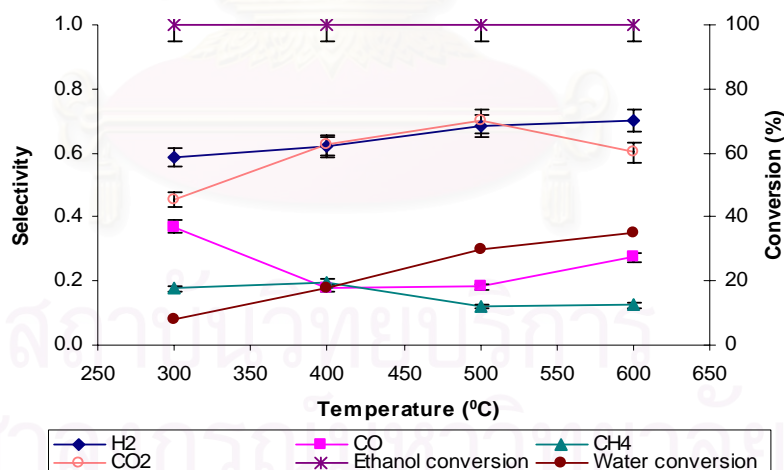
### 4.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม

#### 4.3.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ

ในการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แก๊สในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมที่ช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส เวลาสัมผัสคงที่เท่ากับ 1.0

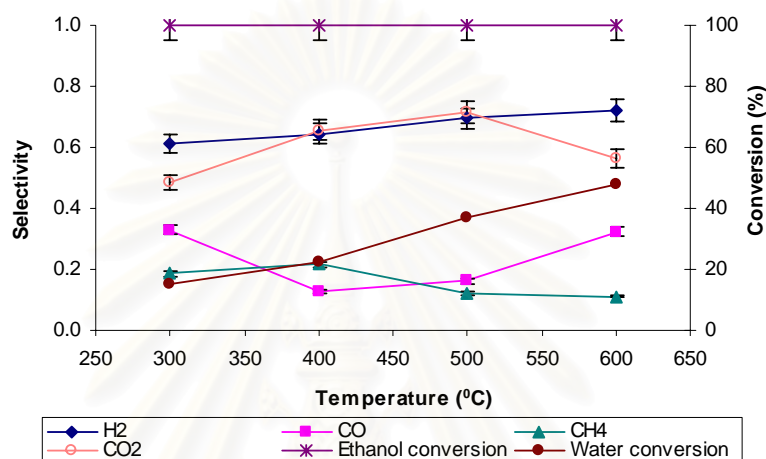
มิลลิลิตร. น้ำที่ต่อมิลลิลิตร และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.20-4.23 ตามลำดับ พบว่ากราฟที่ได้นั้นมีแนวโน้มที่คล้ายกันในทุกการทดลอง คือมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเท่ากับ 100% ขณะที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเช่นเดียวกับปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่ได้นั้นประกอบด้วย คาร์บอนออกไซด์ มีเทน และส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจน ซึ่งมีการเลือกเกิดที่แตกต่างกันคือ ค่าการเลือกเกิดของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ค่าการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แต่จะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 500 เป็น 600 องศาเซลเซียส ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 400 องศาเซลเซียส และจะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของมีเทนมีแนวโน้มที่ลดลงอย่างช้าๆเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

การทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 ในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.20 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 8.32% 17.86% 30.12% และ 35.16% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.584 0.620 0.683 และ 0.702 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.370 0.178 0.183 และ 0.275 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.453 0.625 0.699 และ 0.601 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.177 0.197 0.119 และ 0.124 ตามลำดับ



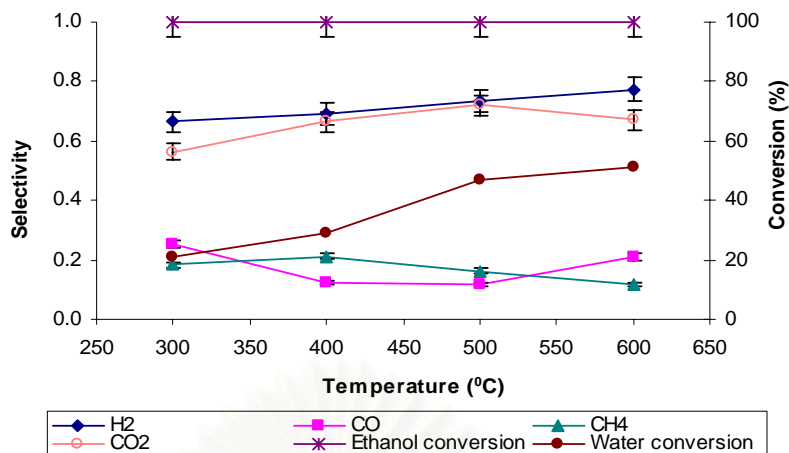
รูปที่ 4.20 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร. น้ำที่ต่อมิลลิลิตร

รูปที่ 4.21 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 14.97% 22.55% 36.88% และ 47.82% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.614 0.645 0.695 และ 0.722 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.329 0.129 0.163 และ 0.324 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.485 0.655 0.714 และ 0.564 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.185 0.216 0.124 และ 0.112 ตามลำดับ



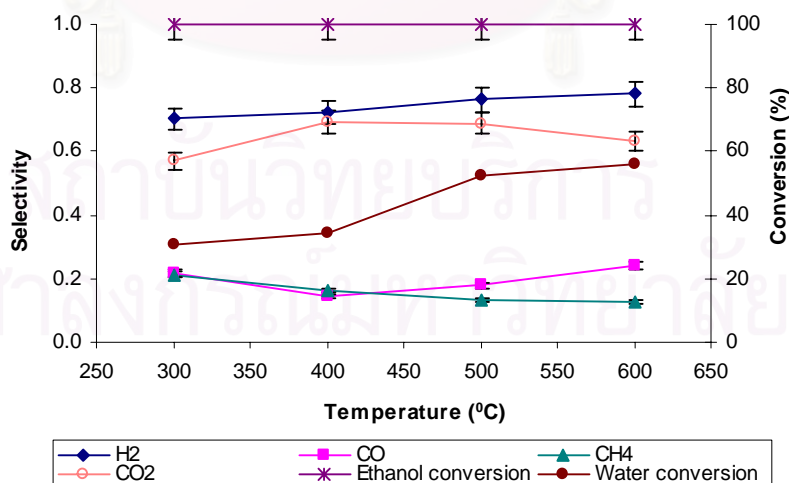
รูปที่ 4.21 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตร

รูปที่ 4.22 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 21.06% 29.03% 46.85% และ 51.39% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.664 0.691 0.737 และ 0.774 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.255 0.122 0.118 และ 0.211 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.562 0.666 0.720 และ 0.670 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.183 0.212 0.162 และ 0.119 ตามลำดับ



รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิวินาที

ส่วนรูปที่ 4.23 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำเท่ากับ 30.84% 34.62% 52.17% และ 55.84% ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.702 0.723 0.764 และ 0.783 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.217 0.145 0.178 และ 0.242 ตามลำดับ ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.570 0.692 0.688 และ 0.632 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.214 0.163 0.134 และ 0.126 ตามลำดับ

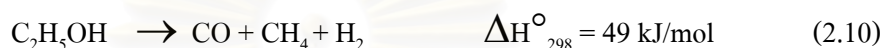


รูปที่ 4.23 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิวินาที

ซึ่งทุกอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลได้ผลในแนวเดียวกัน คือ ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมที่อุณหภูมิต่ำ (300 องศาเซลเซียส) สามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ดังสมการ 2.9



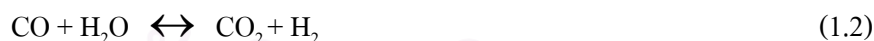
หรือปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ 2.10



ในภาวะที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น (400-500 องศาเซลเซียส) ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นผลมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง ดังสมการ 2.4 และ 2.5



และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 500 องศาเซลเซียส สามารถนำปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่ง และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟิเคชันมาอธิบายได้ เนื่องจากค่าการเลือกเกิดของมีเทนลดลง ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ดังสมการ 2.1 และ 2.2



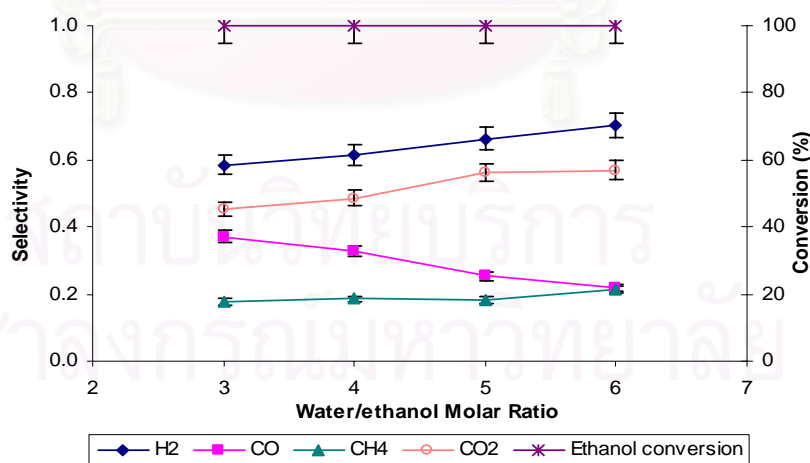
และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจาก 500 เป็น 600 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจะมีค่าลดลง ขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มของมีเทนกับคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งอธิบายได้ดังสมการ 4.4



#### 4.3.2.2 อิทธิพลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอล

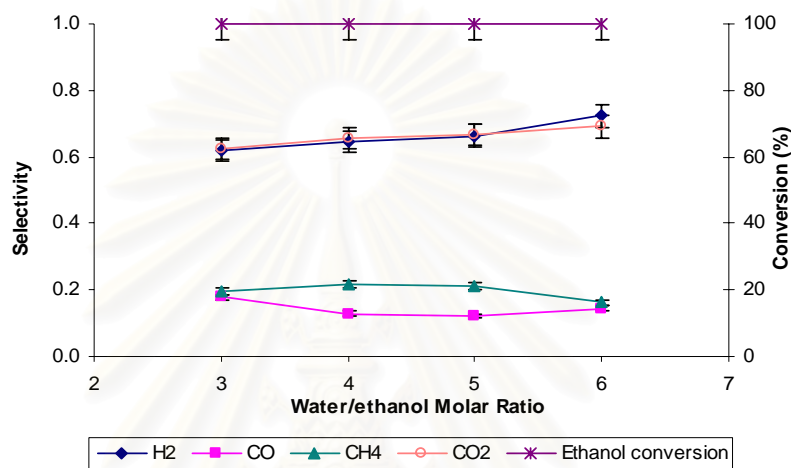
การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แก๊สในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ที่อัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 เวลาสัมผัสคงที่เท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตรและมีอุณหภูมิเท่ากับ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.24-4.26 ตามลำดับ พบว่ากราฟที่ได้มีแนวโน้มที่คล้ายกันกับในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา คือ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเท่ากับ 100% ส่วนค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แก๊สเป็นดังนี้ คือ เมื่ออัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเพิ่มขึ้น ไฮโดรเจนจะมีค่าการเลือกเกิดสูงขึ้นอย่างชัดเจนขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนจะมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเพิ่มขึ้น

รูปที่ 4.24 แสดงการทดลองที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.584 0.614 0.664 และ 0.702 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.370 0.329 0.255 และ 0.217 ตามลำดับ ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.453 0.485 0.562 และ 0.570 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.177 0.185 0.183 และ 0.214 ตามลำดับ



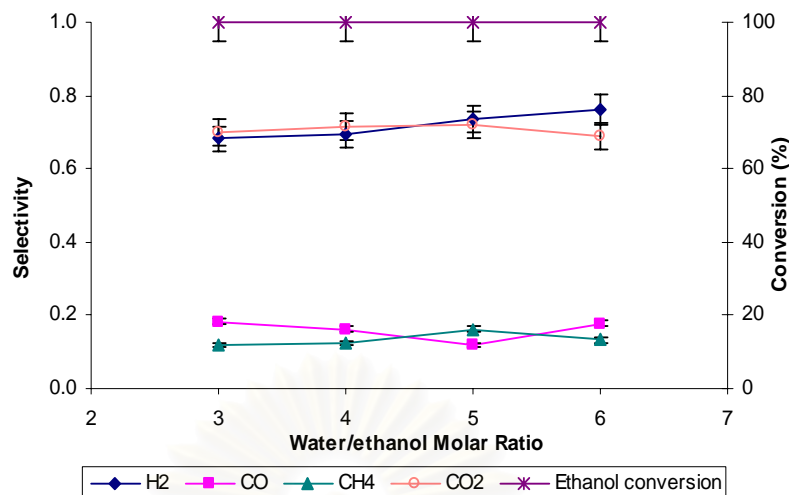
รูปที่ 4.24 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตร

รูปที่ 4.25 แสดงการทดลองที่อุณหภูมิเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส พบว่าในภาวะที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนจะมีค่าเท่ากับ 0.620 0.645 0.664 และ 0.723 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเท่ากับ 0.178 0.129 0.122 และ 0.145 ตามลำดับ ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอน ไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 0.625 0.655 0.666 และ 0.692 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนคือ 0.197 0.216 0.212 และ 0.163 ตามลำดับ



รูปที่ 4.25 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตร

รูปที่ 4.26 แสดงการทดลองที่อุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 0.683 0.695 0.737 และ 0.764 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 0.183 0.163 0.118 และ 0.178 ตามลำดับ ส่วนค่าการเลือกเกิดของคาร์บอน ไดออกไซด์เท่ากับ 0.699 0.714 0.720 และ 0.688 ตามลำดับ และค่าการเลือกเกิดของมีเทนเท่ากับ 0.119 0.124 0.162 และ 0.134 ตามลำดับ



รูปที่ 4.26 ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตร

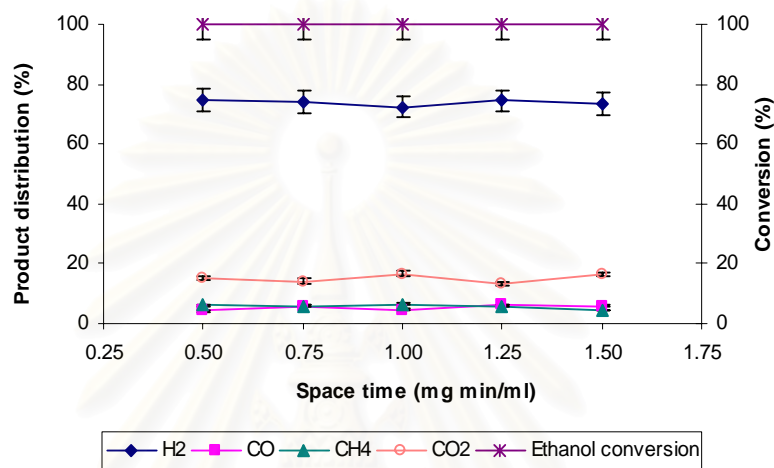
ซึ่งทุกอุณหภูมิที่ทำการทดลองของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียให้ผลเช่นเดียวกันกับปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา คือ เมื่อป้อนสารตั้งต้นที่มีสัดส่วนของน้ำในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย และทำให้ค่าการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนลดลง

#### 4.3.2.3 อิทธิพลของเวลาสัมผัส

การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาสัมผัสที่มีต่อร้อยละประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียที่เวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิวินาทีต่อมิลลิลิตร อุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 4 5 และ 6 แสดงดังรูปที่ 4.27-4.30 ตามลำดับ พบว่าผลการทดลองที่ได้นั้นเหมือนกับในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา คือ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลเท่ากับ 100% ส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในช่วงของเวลาสัมผัสที่ทำการศึกษามีอยู่ 4 ชนิด ประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจน พบว่าทุกเวลาสัมผัสที่ใช้ในการทดลองจะให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในสัดส่วนค่อนข้างคงที่

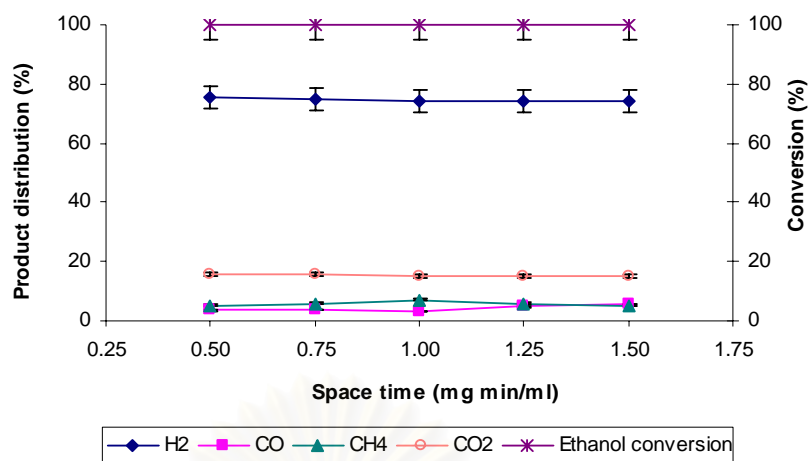


รูปที่ 4.27 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สดังนี้ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 4.19% 5.88% 4.60% 6.18% และ 5.84% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 15.18% 14.17% 16.58% 13.43% และ 16.42 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 6.18% 5.89% 6.45% 5.97% และ 4.45% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 74.45% 74.06% 72.37% 74.42% 73.29 % ตามลำดับ



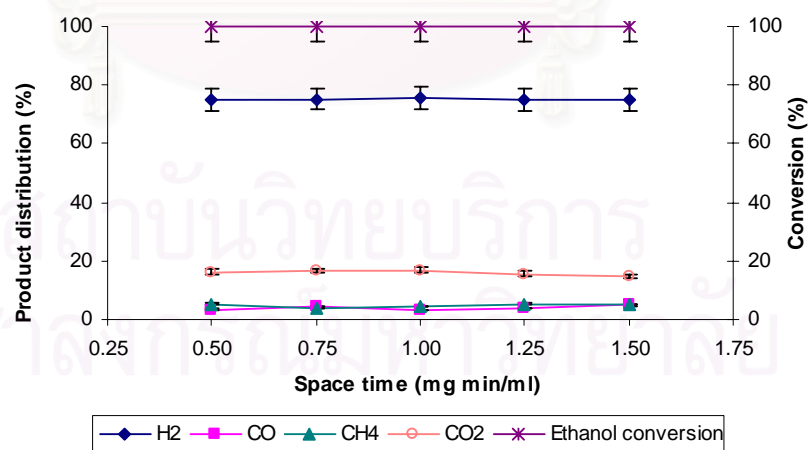
รูปที่ 4.27 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3

รูปที่ 4.28 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สดังนี้ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3.49% 3.79% 3.29% 4.73% และ 5.43% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 15.69% 15.69% 15.16% 15.00% และ 15.23 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 5.11% 5.76% 7.10% 5.89% และ 5.20% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 75.72% 74.76% 74.45% 74.38% และ 74.14 % ตามลำดับ



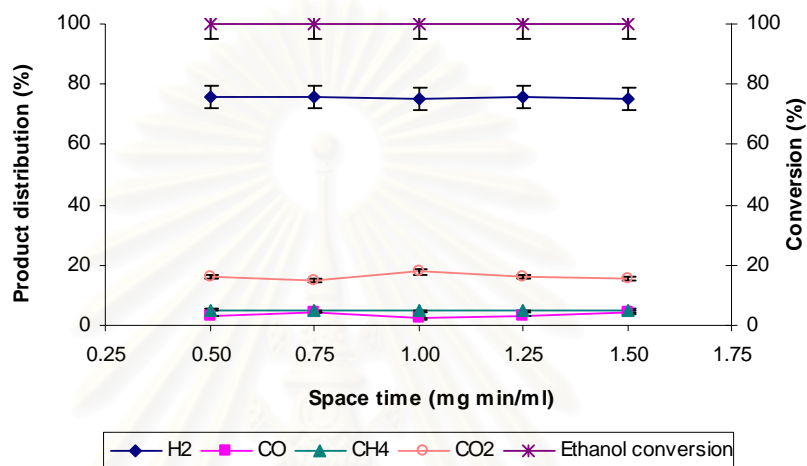
รูปที่ 4.28 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4

รูปที่ 4.29 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิกรัม.นาที่ต่อมิลลิลิตรตามลำดับ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สดังนี้ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3.36% 4.24% 3.08% 3.91% และ 4.85% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 16.29% 16.55% 16.81% 15.65% และ 14.77 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 5.20% 3.97% 4.51% 5.38% และ 5.19% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 75.15% 75.24% 75.60% 75.06% และ 75.19% ตามลำดับ



รูปที่ 4.29 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 5

รูปที่ 4.30 เป็นการทดลองในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 0.50 0.75 1.00 1.25 และ 1.50 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สดังนี้ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3.10% 4.28% 2.22% 3.25% และ 4.19% ตามลำดับ คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 16.19% 15.03% 17.91% 16.06% และ 15.38 % ตามลำดับ มีเทนเท่ากับ 5.15% 4.70% 4.68% 4.86% และ 5.04% ตามลำดับ และไฮโดรเจนเท่ากับ 75.56% 75.99% 75.20% 75.83% และ 75.39 % ตามลำดับ



รูปที่ 4.30 ผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ในภาวะที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6

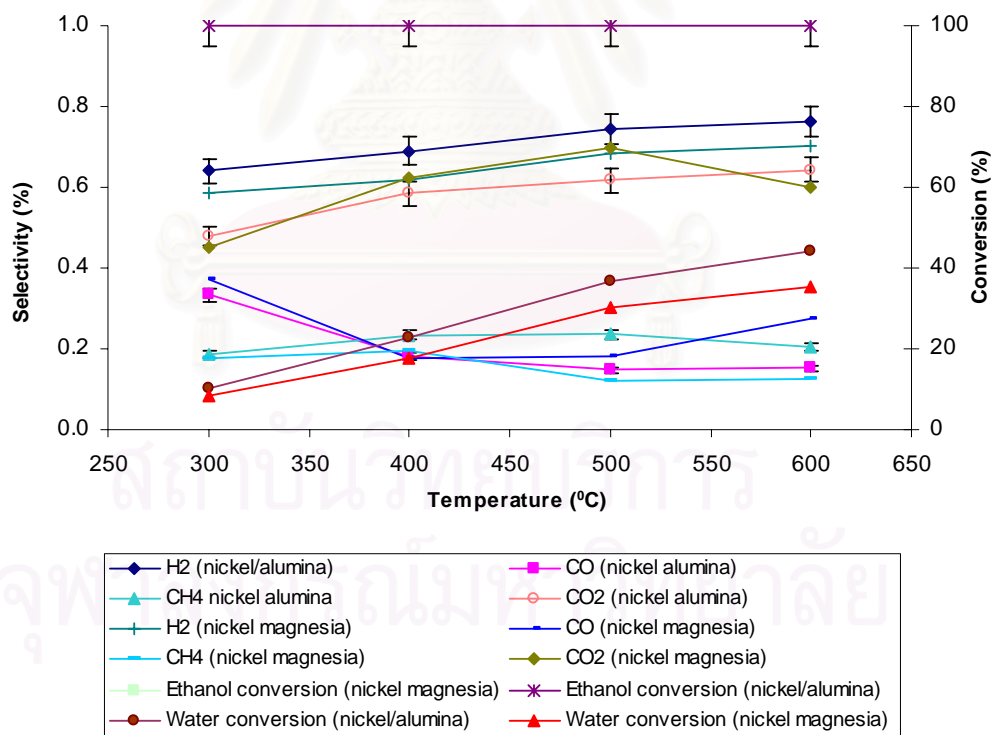
ซึ่งทุกอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลในการศึกษาผลของเวลาสัมผัสที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซีย ได้ผลเหมือนกันกับปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา คือ ในช่วงของเวลาสัมผัส ( $\geq 0.5$  มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร) ที่ศึกษานั้น ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส (คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน) ที่มีสัดส่วนคงที่

#### 4.3.3 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาและนิกเกิลแมกนีเซียที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำที่ภาวะอุณหภูมิเท่ากับ 300-600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร แสดงดังตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.31 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นและค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊สของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาและนิกเกิลแมกนีเซียที่ภาวะอุณหภูมิเท่ากับ 300-600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร

| ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา | อุณหภูมิ (°C) | ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส |       |                 |                 | ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอล | ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำ |
|-------------------------|---------------|------------------------|-------|-----------------|-----------------|----------------------------|------------------------|
|                         |               | H <sub>2</sub>         | CO    | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |                            |                        |
| นิกเกิล/อะลูมินา        | 300           | 0.765                  | 0.294 | 0.211           | 0.496           | 100                        | 34.85                  |
|                         | 400           | 0.786                  | 0.143 | 0.191           | 0.666           | 100                        | 46.31                  |
|                         | 500           | 0.806                  | 0.114 | 0.193           | 0.693           | 100                        | 58.69                  |
|                         | 600           | 0.833                  | 0.140 | 0.179           | 0.681           | 100                        | 62.13                  |
| นิกเกิลแมกนีเซีย        | 300           | 0.702                  | 0.217 | 0.214           | 0.570           | 100                        | 30.84                  |
|                         | 400           | 0.723                  | 0.145 | 0.163           | 0.692           | 100                        | 34.62                  |
|                         | 500           | 0.764                  | 0.178 | 0.134           | 0.688           | 100                        | 52.17                  |
|                         | 600           | 0.783                  | 0.242 | 0.126           | 0.632           | 100                        | 55.84                  |



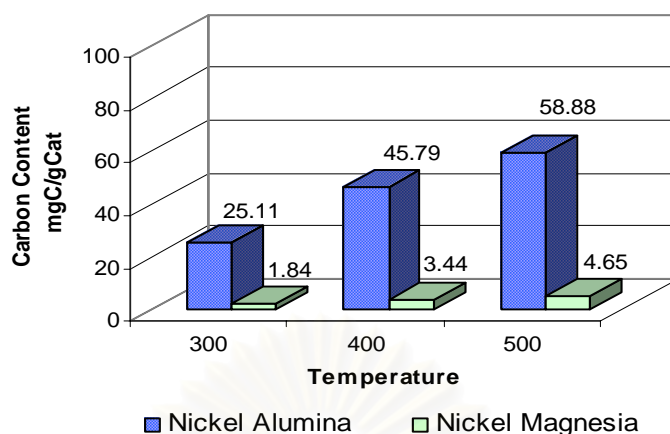
รูปที่ 4.31 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำที่ภาวะอุณหภูมิเท่ากับ 300-600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และมีเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร

จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำให้ค่าการเปลี่ยนของเอทานอลเท่ากับ 100 % โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาให้ค่าการเปลี่ยนของน้ำที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม ซึ่งเป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินามีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมถึง 8 เท่า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่า และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในภาวะการทดลองที่มีอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 83.3% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมในภาวะการทดลองที่มีอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที่/มิลลิลิตร ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 78.3%

#### 4.4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Carbon Deposition)

การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาอัตราการเกิดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสองชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ) ที่ผ่านปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำมาแล้ว ซึ่งการทดลองนี้จะทำการป้อนสารละลายผสมของน้ำกับเอทานอลที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 โมลในภาวะที่มีอุณหภูมิ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส และเวลาสัมผัสคงที่เท่ากับ 1.00 มิลลิลิตร.นาที่/มิลลิลิตร ผ่านอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำมาทำการวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอน (coke) ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสองชนิดด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis; TGA (Perkin Elmer Instruments) ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.32

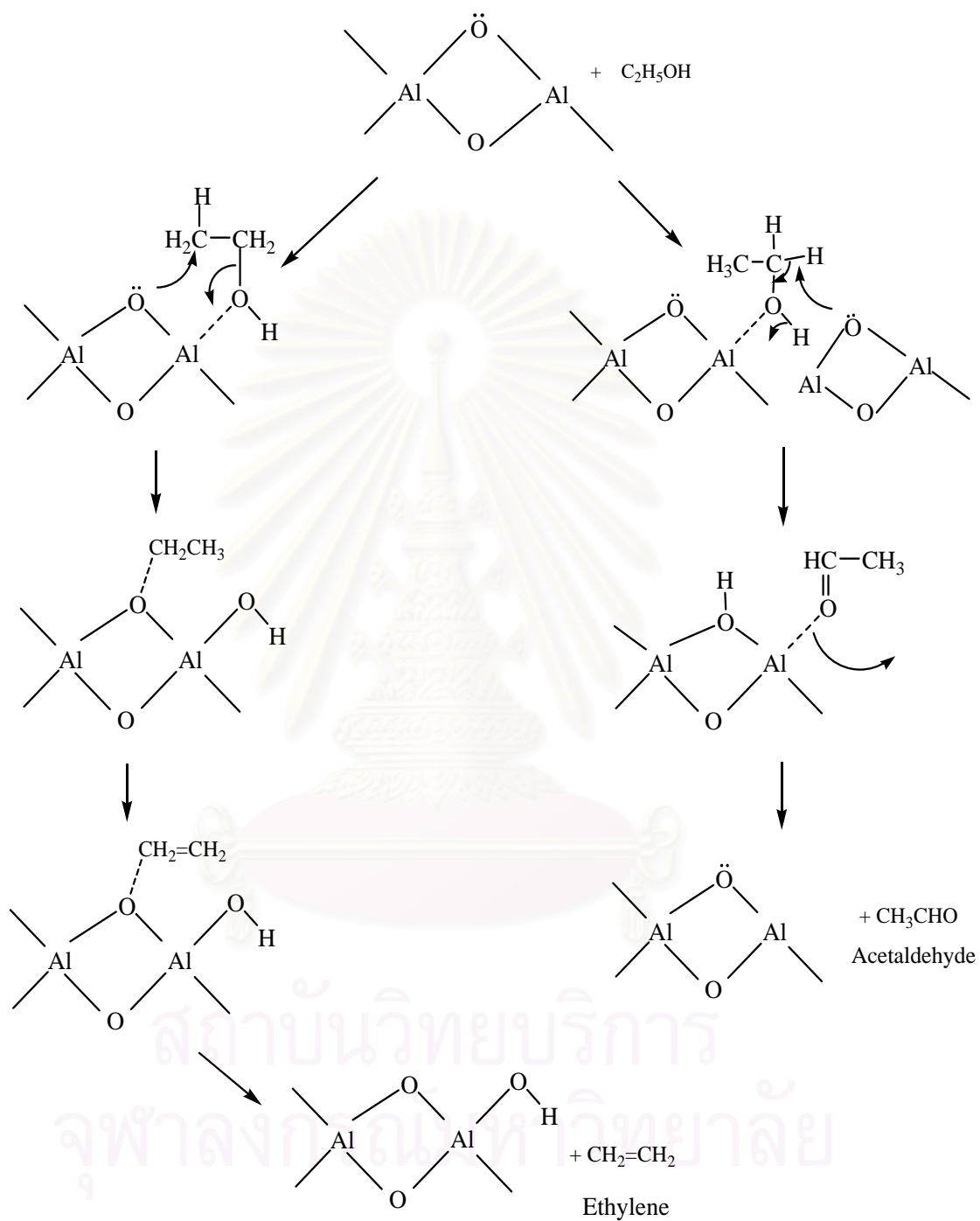
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.32 ปริมาณของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะที่มีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 เวลาสัมผัสคงที่เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร. นาทีต่อมิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียสในระยะเวลา 1 ชั่วโมง

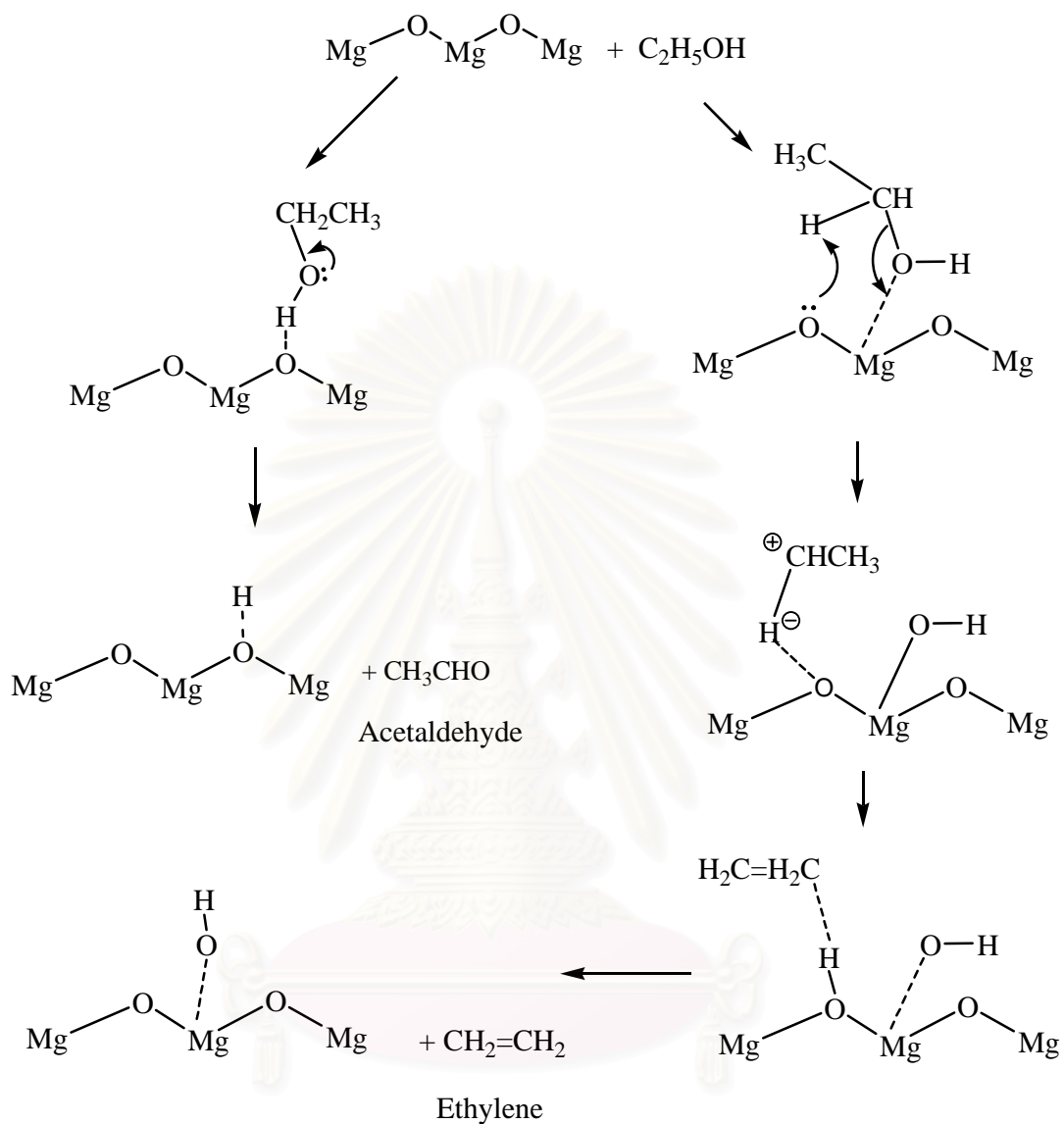
จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมีความสามารถในการต้านทานการเกิดของคาร์บอนจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำมากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ในภาวะของการทดลองที่มีอุณหภูมิเท่ากับ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาจะพบปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นเท่ากับ 25.11 45.79 และ 58.88 มิลลิลิตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียพบปริมาณของคาร์บอนเท่ากับ 1.84 3.44 และ 4.65 ตามลำดับ จะเห็นว่าอัตราการเกิดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียจะช้ากว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลชันได้ง่ายที่อุณหภูมิไม่สูงมากทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นกรดลิวอิสจำนวนมาก จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลได้เร็วและรุนแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียจึงน่าจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สผ่านสารมัธยันตร์ที่เป็นเอทีลินได้ง่ายกว่าอะซิทาลดีไฮด์แสดงดังรูปที่ 4.33 ซึ่งเอทีลินที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อจำนวนของคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ ขณะที่บนตัวรองรับแมกนีเซียจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลชันที่อุณหภูมิสูง (600 องศาเซลเซียส) ซึ่งจะทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis acid sites) มีจำนวนน้อยจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมีความเป็นเบสมากกว่า เมื่อเกิดปฏิกิริยากับเอทานอลจึงมีความรุนแรงที่น้อยกว่าและน่าจะเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สผ่านสารมัธยันตร์ที่เป็นอะซิทาลดีไฮด์มากกว่าเอทีลิน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมีความสามารถในการต้านทานการเกิดของคาร์บอนมากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาแสดงดังรูปที่ 4.34

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวรองรับนิกเกิล/อะลูมินา



รูปที่ 4.33 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวรองรับอะลูมินา

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวรองรับแมกนีเซียม



รูปที่ 4.34 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลบนตัวรองรับแมกนีเซียม



#### 4.5 การเปรียบเทียบผลกับงานวิจัยอื่น

เมื่อทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะในการทำปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำที่แตกต่างกัน ซึ่งผลการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 การเปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นที่ใกล้เคียงกัน

|                                 | ชนิดของ<br>ตัวเร่งปฏิกิริยา             | ปริมาณ<br>นิกเกิล<br>(%W/W) | อุณหภูมิ<br>(°C) | อัตราส่วน<br>ของน้ำต่อ<br>เอทานอล | ค่าการเลือกเกิด<br>ของไฮโดรเจน |
|---------------------------------|---|-----------------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Comas <sup>[20]</sup> (2004)    | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 35                          | 500              | 6                                 | 91%                            |
| Frusteri <sup>[16]</sup> (2004) | Ni/MgO                                  | 21                          | 650              | 4.2                               | >95%                           |
| Sun <sup>[19]</sup> (2004)      | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | -                           | 380              | 3                                 | 55%                            |
| งานวิจัยนี้                     | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 7.37                        | 600              | 6                                 | 83.3%                          |
| งานวิจัยนี้                     | Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O | 11.62                       | 600              | 6                                 | 78.3%                          |

จากตารางที่ 4.11 Comas<sup>[19]</sup> ศึกษาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาที่มีปริมาณนิกเกิลเท่ากับ 35% ที่อุณหภูมิเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 มีค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 91% ขณะที่งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองที่ภาวะใกล้เคียงกัน คือ ที่อุณหภูมิเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาที่มีปริมาณนิกเกิลเท่ากับ 7.37% ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน 83.3% และเมื่อเทียบกับ Frusteri<sup>[16]</sup> ที่ศึกษาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมที่มีปริมาณนิกเกิลเท่ากับ 21% ที่อุณหภูมิเท่ากับ 650 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4.2 ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน >95% ขณะที่งานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมที่มีปริมาณนิกเกิลเท่ากับ 11.62 % ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเท่ากับ 78.3% จากการเปรียบเทียบการงานวิจัยของ Comas และ Frusteri จะเห็นว่าภาวะในการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำที่ใช้ใกล้เคียงกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่งานของ Comas และ Frusteri ใช้มีปริมาณของนิกเกิลมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้จึงทำให้มีค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนมากกว่า

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 ข้อสรุปผลการวิจัย

จากงานวิจัยเรื่องการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา สรุปผลการทดลองได้ดังนี้ คือ

##### 5.1.1 การออกแบบการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองเบื้องต้น

จากการออกแบบการทดลองเบื้องต้นพบว่าปัจจัยทั้งสามในการทดลองคือ อุณหภูมิ (ก) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล (ข) และ เวลาสัมผัส (ค) มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำอย่างมีนัยสำคัญ แต่ไม่มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างมีนัยสำคัญในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาและนิกเกิลแมกนีเซียม

5.1.2 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม ( $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ )

1. ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล กล่าวคือ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำ (300 องศาเซลเซียส) สามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอล และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอล และมีผลของปฏิกิริยามิเทนรีฟอร์มมิงมาเกี่ยวข้องด้วย ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมที่อุณหภูมิต่ำ สามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอล ที่อุณหภูมิสูงขึ้นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นอธิบายด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอล เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 500 องศาเซลเซียส มีผลของปฏิกิริยามิเทนรีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ด้วย และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 500 เป็น 600 องศาเซลเซียส สามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงของมีเทนกับคาร์บอนไดออกไซด์

2. ผลของอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา คือ เมื่อสารที่ป้อนมีอัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลสูงขึ้นจะทำให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย ขณะที่

เดียวกันก็ทำให้ค่าการเลือกเกิดของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ซึ่งเป็นผลทำให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนลดลง เนื่องจากการเกิดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งมาจากการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน

3. ผลของเวลาสัมผัส เมื่อศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินาในช่วงของเวลาสัมผัส ( $\geq 0.5$  มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร) จะเกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส (คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน) ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของแก๊สแต่ละชนิดในปริมาณคงที่

4. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาและนิกเกิลแมกนีเซียมสามารถทำให้เอทานอลมีค่าการเปลี่ยนเท่ากับ 100 % แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาให้ค่าการเปลี่ยนของน้ำที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม ซึ่งเป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินามีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมถึง 8 เท่า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่า และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในภาวะการทดลองที่มีอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 83.3% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมในภาวะการทดลองที่มีอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6 และเวลาสัมผัสเท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร.นาที่ต่อมิลลิลิตร ให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 78.3%

#### 5.1.3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

อัตราการเกิดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมจะช้ากว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชันได้ง่ายที่อุณหภูมิไม่สูงมากทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นกรดลิวอิสจำนวนมาก จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลได้เร็วและรุนแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม จึงน่าจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สผ่านสารมัธยันตร์ที่เป็นเอทีลินได้ง่ายกว่าอะซิทาลดีไฮด์ ซึ่งเอทีลินที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ ขณะที่บนตัวรองรับแมกนีเซียมมีความเป็นเบสมากกว่า เมื่อเกิดปฏิกิริยากับเอทานอลจึงมีความรุนแรงที่น้อยกว่าและน่าจะเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สผ่านสารมัธยันตร์ที่เป็นอะซิทาลดีไฮด์มากกว่าเอทีลิน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมมีความสามารถในการต้านทานการเกิดของคาร์บอนมากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา

5.1.4 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ แล้วจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินานี้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียม แต่ที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมมีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนสะสมที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา จึงอาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์เซลล์เชื้อเพลิง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาที่ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มากนัก (0.5-1.0 ชั่วโมง) ซึ่งในการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินาในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในเครื่องยนต์เซลล์เชื้อเพลิงนั้นควรจะศึกษาที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากเกินพอ และอาจต้องปรับปรุงหรือเพิ่มอุปกรณ์บางชนิดเข้าไป เช่น อุปกรณ์สำหรับวัดความดันหรืออัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊สออกจากเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ผลการทดลองที่ได้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

## รายการอ้างอิง

1. Bond, G.C. Heterogeneous Catalysis Principle and Applications. Second Edition. Oxford: Clarendon Press, 1987.
2. Bruce, C.G. Catalyst Chemistry. New York: John Wiley and Sons, 1992.
3. Hagen, Jens. Industrial Catalysts: A Practical Approach. New York: Wiley-VCH, 1999.
4. Jacques, K.A., Lyons, T.P. and Kelsall, D.R. The Alcohol Textbook. 4<sup>th</sup> Edition. A reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries. Nottingham: Nottingham University Press, 2003.
5. Larminie James and Dicks Andrew. Fuel Cell System Explained. UK: John Wiley & Sons, 2000.
6. Montgomery, Douglas C. Design and Analysis of Experiments. 5<sup>th</sup> Edition. New York: John Wiley & Sons, 2001.
7. Satterfield, Charles N. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York: McGraw-Hill, 1980.
8. ปารเมศ ชูติมา. การออกแบบการทดลองทางวิศวกรรม. บริษัทด้านสุทธาการพิมพ์ จำกัด : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
9. ธรรม มงคลศรี. เอกสารสอนวิชา 2105445 หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง (Catalyst Reaction Engineering Fundamentals).
10. ลาวัลย์ เขียวถาวร. รีฟอร์มมิ่งของก๊าซมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล อะลูมินาในฟลูอิดไดซ์เบด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.
11. Athansios N Fatsikostas and Xenophon E. Verykios. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. Journal of Catalysis 225 (2004): 439-452.
12. Athanasios N. Fatsikostas, Dimitris. I. Kondarides, Xenophon E. Verykios. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. Catalysis Today 75 (2002): 145-155.
13. Bellow J. Richard, Marucchi-Soos P. Elise, Buckley D. Terence. Analysis of Reaction Kinetics for Carbon Monoxide and carbon Dioxide on

- Polycrystalline Platinum Relative to Fuel Cell Operation. Ind.Eng.Chem Res 1996: 1235-1242.
14. E.C. Wanat, K. Venkataraman and L.D. Schmidt. Steam reforming and water gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. Applied Catalysis A 276 (2004): 155-162.
  15. Fabien Aupretre, et.al. Ethanol steam reforming over  $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$  spinel oxide-supported Rh catalysts. Journal of Catalysis 233(2005): 464-477.
  16. F.Frusteri,et.al.  $H_2$  production for MC fuel by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. Catalysis Communications 5 (2004): 611-615.
  17. F.Frusteri, et.al. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. Journal of Power Sources 132 (2004): 139-144.
  18. Keiichi Tomishige, Yang-guang Chen and Kaoru Fujimoto. Studies on Carbon Deposition in  $CO_2$  Reforming of  $CH_4$  over Nickel-Magnesia Solid Catalysts. Journal of Catalysis 181 (1999): 91-103.
  19. Jie Sun, et.al. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004): 1075-1081.
  20. Jose' Comas, et.al. Bio-ethanol steam reforming on  $Ni/Al_2O_3$ . Chemical Engineering Journal 98 (2004): 61-68.
  21. Marcelo S., et.al. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. Journal of Power Sources 134 (2004): 27-32.
  22. S.Freni, et.al. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysis:  $H_2$  production for MCFC. Journal of Power Sources 108 (2002): 53-57.
  23. V. Mas, et.al. Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. International Journal of Hydrogen Energy 31(2006): 21-28.
  24. Yang-Guang Chen, et.al. Catalytic Performance and Catalyst Structure of Nickel-Magnesia Catalysts for  $CO_2$  Reforming of Methane. Journal of Catalysis 184 (1999): 479-490.

25. Cheremisinoff NP. Gasohol for energy production. Michigan USA: ANN Arbor science publishers, 1979.
26. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. การผลิตเอทานอล. Available from: [www.dede.go.th/dede/index.php?id=518](http://www.dede.go.th/dede/index.php?id=518) (2006, April 17).



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ก

### สูตรการคำนวณ

ในงานวิจัยเรื่องการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา สามารถคำนวณค่าต่างๆ ได้ดังสมการต่อไปนี้

ค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้น ( $X_{\text{reactant}}$ ) สามารถคำนวณจากสมการ

$$X_{\text{reactant}} = \frac{n_{\text{reactant-in}} - n_{\text{reactant-out}}}{n_{\text{reactant-in}}} * 100 \quad (1ก)$$

ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ( $Y_{\text{product}}$ ) คำนวณจากสมการ

$$Y_{\text{product}} = \frac{n_{\text{product-out}}}{n_{\text{ethanol-in}} - n_{\text{ethanol-out}}} \quad (2ก)$$

ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ( $S_{H_2}$ ) คำนวณจาก

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{\text{ethanol-in}} - n_{\text{ethanol-out}}} \quad (3ก)$$

ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบคำนวณจาก

$$S_{i \text{ carbon-containing product}} = \frac{n_{i \text{ carbon-containing product}}}{n_{\text{ethanol-in}} - n_{\text{ethanol-out}}} \quad (4ก)$$

โดยที่  $n_{\text{reactant-in}}$  = จำนวน โมลของสารตั้งต้นขาเข้า

$n_{\text{reactant-out}}$  = จำนวน โมลของสารตั้งต้นขาออก

$n_{\text{product-out}}$  = จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์แก๊สขาออก

$n_{\text{ethanol-in}}$  = จำนวน โมลของเอทานอลขาเข้า

$n_{\text{ethanol-out}}$  = จำนวน โมลของเอทานอลขาออก

$n_{i \text{ carbon-containing product}}$  = จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ

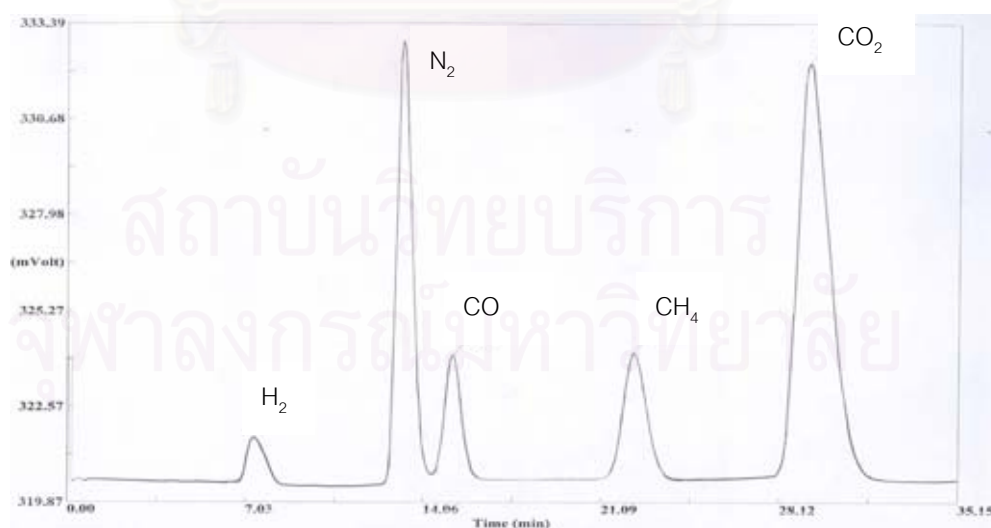
## ภาคผนวก ข

### แก๊สโครมาโตกราฟ

ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 1ข และ 2ข

ตาราง 1ข ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา

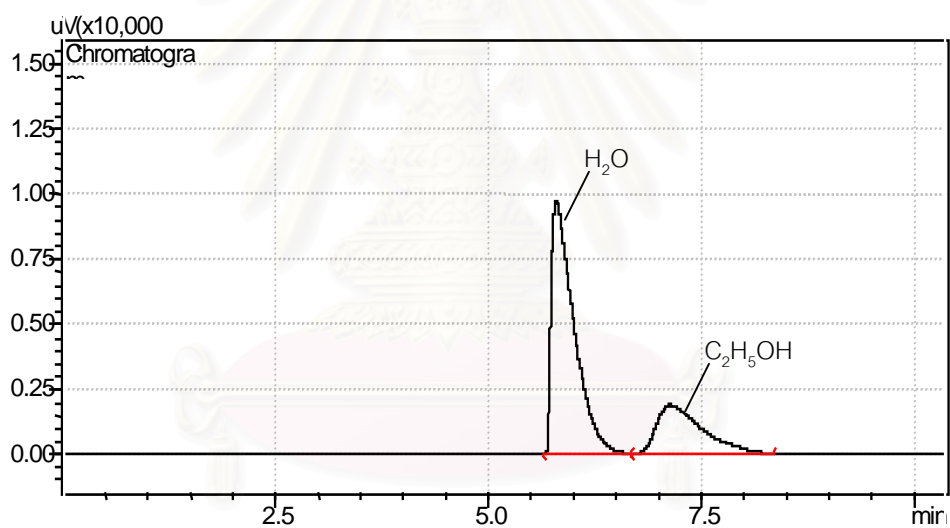
|                             |                                  |
|-----------------------------|----------------------------------|
| แก๊สพา                      | ฮีเลียม 99.99%                   |
| อุณหภูมิอินเจกเตอร์         | 60 องศาเซลเซียส                  |
| อุณหภูมิคอลัมน์             |                                  |
| เริ่มต้น                    | 150 องศาเซลเซียส                 |
| สิ้นสุด                     | 200 องศาเซลเซียส                 |
| อุณหภูมิของดีเทคเตอร์ (TCD) | 200 องศาเซลเซียส                 |
| ชนิดของคอลัมน์              | คาร์บอกเซน -1000 (Carboxen-1000) |
| อัตราการไหลของแก๊สพา        | 30 มิลลิลิตรต่อนาที              |



รูปที่ 1ข แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์แก๊สที่วิเคราะห์ได้

ตาราง 2x ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟสำหรับวิเคราะห์น้ำและเอทานอล

|                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| แก๊สพา                      | ฮีเลียม 99.99%           |
| อุณหภูมิอินเจกเตอร์         | 70 องศาเซลเซียส          |
| อุณหภูมิคอลัมน์             |                          |
| เริ่มต้น                    | 70 องศาเซลเซียส          |
| สิ้นสุด                     | 150 องศาเซลเซียส         |
| อุณหภูมิของดีเทกเตอร์ (TCD) | 200 องศาเซลเซียส         |
| ชนิดของคอลัมน์              | พอร่าแพก คิว (Porapak Q) |
| อัตราการไหลของแก๊สพา        | 25 มิลลิลิตรต่อนาที      |



รูปที่ 2x แสดงโครมาโตแกรมของการวิเคราะห์น้ำและเอทานอล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

เกิดเมื่อวันที่ 14 กันยายน พุทธศักราช 2525 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) วิชาเอกเคมี เกียรตินิยมอันดับสอง จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2546 และเข้าศึกษาต่อในปีการศึกษา 2547 หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย