



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของแกนกลางและมีเปลือกหุ้มเพื่อการ
สังเคราะห์เชื้อเพลิง

Development of Core-shell catalyst for fuel synthesis

ชื่อนิสิต นางสาวกมลกร บวงสรวง เลขประจำตัว 5932901023

นางสาวณัฐชา เจริญใหญ่ เลขประจำตัว 5932920923

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2306499 Senior Project

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของแกนกลางและมีเปลือกหุ้มเพื่อการสังเคราะห์เชื้อเพลิง

โดย นางสาวกมลกร บวงสรวง

นางสาวณัฐชา เจริญใหญ่

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

บทคัดย่อ

งานวิจัยฉบับนี้ทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซัลฟิดที่มีโครงสร้างเป็นทรงกลมกลวง (Hollow sphere) สำหรับผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Stream reforming) ของเอทานอล โดยทำการศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเตรียมคาร์บอนทรงกลมจากสารละลายไซโลส ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน จากนั้นเคลือบผิวคาร์บอนด้วยซัลฟิดเป็นชั้นเปลือก และเคลือบฝัง นิกเกิลลงบนผิวซัลฟิดด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกและนำไปแคลไซน์ที่ 550 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมงและนำไปทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่ง 0.1 กรัม บรรจุอยู่ตรงกลางเครื่องปฏิกรณ์ โดยเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบเบดนิ่ง รีดิคซ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยา อัตราการป้อนสารตั้งต้นอยู่ที่ 0.04 มิลลิลิตรต่อนาที สัดส่วนระหว่างน้ำกับเอทานอล คือ 9 ต่อ 1 ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 3 ประเด็น ประเด็นแรกคือเปรียบเทียบผลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 แบบ คือ แบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้ม (Core-shell) และแบบทรงกลมกลวง (Hollow sphere) ผลที่ได้คือโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและปริมาณผลิตภัณฑ์ แก๊สไฮโดรเจนมากกว่า จึงเลือกมาศึกษาต่อในประเด็นที่ 2 คือ ประมาณนิกเกิลบนพื้นผิวของตัวเร่งรับซัลฟิด โดยทำการเปรียบเทียบปริมาณนิกเกิล 3 ค่า คือ ร้อยละ 5 , 10 และ 15 โดยมวล พบว่าการเพิ่มปริมาณนิกเกิล ทำให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มมากไปจะเกิดการรวมตัวกันของนิกเกิลประสิทธิภาพจึงลดลง ร้อยละ 10 จึงให้ผลดีที่สุด รองลงมา คือร้อยละ 15 และ ร้อยละ 5 ตามลำดับ ประเด็นสุดท้ายคืออุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 500 และ 700 องศาเซลเซียส ได้ข้อสรุปว่าที่ 700 องศาเซลเซียสให้ผลที่ดีกว่าเนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่ 700 องศาเซลเซียสจึงเหมาะกับการทำปฏิกิริยามากกว่า

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต... กมลกร บวงสรวง

ลายมือชื่อนิสิต... ณัฐชา เจริญใหญ่

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษา... ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

2306499 Senior Project

Development of Core-shell catalyst for fuel synthesis

By Kamolkorn Buangsuang

Natcha Charoenyai

Advisor

Assoc. Prof. Dr. Prasert Reubroycharoen

Abstract

This research studied and developed the nickel - silica catalyst with a hollow spherical structure for the production of hydrogen fuel by steam reforming reaction of Ethanol. To studying the method of preparing catalysts. We prepare Carbon sphere by xylose solution by Hydrothermal Carbonization method. After that, coat Silica as the shell and load Nickel to Silica surface by wetness impregnation method. Next, Calcined at 550 °C for 3 hours. The catalytic performance test in fixed bed reactor use catalyst 1 gram at middle reactor. Catalyst reduced at 700 °C for 1 hour before reaction. To using feed rate is 0.04 ml/min, Water-Ethanol ratio is 9 : 1 for 4 hours. To compare the catalytic performance in 3 points. The first point is to compare the effect of catalytic structure 2 types, core-shell catalyst and hollow sphere catalyst. The result is a hollow sphere catalyst with higher conversion and get more Hydrogen gas products. Therefore, choose to study in second point is to compare amount of Nickel on Silica surface with 5, 10 and 15 wt.%, it was found that Hydrogen gas increasing by increased amount of Nickel, but decreasing when Nickel added too much because Nickel are combined, the efficiency decreases. 10 wt.% of Nickel gives the best result, followed by 15 wt.% and 5 wt.% respectively. The last point is temperature in reactor, 500 and 700 °C. It has been to concluded that at 700 °C provides better results, because Stream reforming reaction is an endothermic reaction. So, at 700 °C is more suitable for reaction.

Department: Chemical Technology

Student's Signature Kamolkorn Buangsuang.....

Student's Signature Natcha Charoenyai.....

Academic Year: 2019

Advisor's Signature Prasert Reubroycharoen.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัยที่ได้คอยให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการทำโครงการวิจัย ตลอดทั้งยังอำนวยความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัยให้สามารถดำเนินการประสบความสำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และนักวิทยาศาสตร์ทุก ๆ ท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์ สารเคมี และสถานที่ตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณพี่ ๆ ปริญาโทและปริญาเอกในกลุ่มงานวิจัยทุกท่านที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาทำงานวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจจนประสบความสำเร็จ

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดามารดาและครอบครัวที่คอยสนับสนุนผู้วิจัยให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียนตลอดจนคอยช่วยเหลือและให้กำลังใจเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ก |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ข |
| กิตติกรรมประกาศ | ค |
| สารบัญ | ง |
| สารบัญตาราง | ฉ |
| สารบัญภาพ | ช |
| | |
| บทที่ | |
| 1. บทนำ | |
| 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 2 |
| 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย | 3 |
| 2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | |
| 2.1 พลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง | 5 |
| 2.2 การเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน | 6 |
| 2.3 การเปลี่ยนรูปแอลกอฮอล์ด้วยไอน้ำ | 9 |
| 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา | 11 |
| 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 19 |

| | |
|---|-----------|
| 3. เครื่องมือและวิธีการดำเนินการวิจัย | |
| 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย | 22 |
| 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย | 22 |
| 3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย | 24 |
| 4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง | |
| 4.1 ผลของโครงสร้างตัวปฏิกิริยาแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้ม และแบบทรงกลมกลวง | 27 |
| 4.2 ผลของปริมาณการเติมโลหะ निकเกิดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา | 28 |
| 4.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา | 29 |
| 4.4 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ | 29 |
| 5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ | |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง | 31 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 31 |
| เอกสารอ้างอิง | 32 |
| ภาคผนวก | 34 |

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 2.1 ประโยชน์ของการพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและระบบเซลล์เชื้อเพลิง | 6 |
| ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน | 8 |
| ตารางที่ 2.3 ความหนาแน่นของพลังงาน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์บางชนิด | 9 |
| ตารางที่ 3.1 ภาวะพื้นฐานสำหรับการเคลือบซิลิกาบนแกนกลาง | 24 |
| ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวปฏิบัติแต่ละชนิดที่สภาวะต่าง ๆ สำหรับปฏิบัติ ESR | 30 |

สารบัญภาพ

| | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ | 11 |
| รูปที่ 2.2 แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของ (ก) การใช้และ (ข) การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา | 12 |
| รูปที่ 2.3 แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ | 13 |
| รูปที่ 2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม | 15 |
| รูปที่ 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก | 17 |
| รูปที่ 3.1 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ | 26 |
| รูปที่ 4.1 กราฟแสดงผลของโครงสร้างตัวปฏิกิริยา ESR: (ก) Blank 700 °C (ข) SiO ₂ shell (ค) Ni@SiO ₂ CS (ง) Ni@SiO ₂ HS สภาวะของปฏิกิริยา: 700 °C, น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที่, N ₂ = 25 มล./นาที่ | 27 |
| รูปที่ 4.2 ผลของการเติมโลหะนิกเกิลสำหรับปฏิกิริยา ESR สภาวะของปฏิกิริยา: 700 °C, น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที่, N ₂ = 25 มล./นาที่ | 28 |
| รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ESR สภาวะของปฏิกิริยา: น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที่, N ₂ = 25 มล./นาที่ | 29 |
| รูปที่ 4.4 กราฟเปรียบเทียบการรวมตัวของคาร์บอนและอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของตัวปฏิกิริยา แต่ละชนิดที่สภาวะต่าง ๆ สำหรับปฏิกิริยา ESR สภาวะของปฏิกิริยา: น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที่, N ₂ = 25 มล./นาที่ | 30 |

บทที่ 1

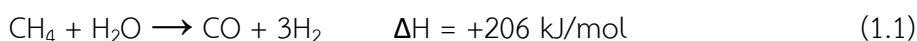
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

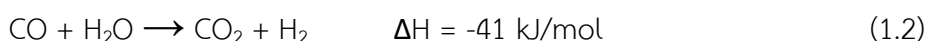
ปัจจุบันโลกเรามีการพัฒนาความรู้ความเจริญมากขึ้น เกิดเป็นนวัตกรรมและเทคโนโลยีต่าง ๆ มากมาย ทั้งเครื่องจักรกลและยานพาหนะ ทำให้มีความต้องการเชื้อเพลิงมากขึ้นตามไปด้วย จากการวิเคราะห์ภาพอนาคตเกี่ยวกับอุปสงค์และอุปทานด้านพลังงานในระยะยาว คาดว่าความจำเป็นต้องใช้พลังงานในโลกจะเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 25 นำโดยประเทศที่ไม่ใช่สมาชิก OECD (เช่น จีน อินเดีย) ซึ่งคาดว่าจะมีความต้องการเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 40 หรือประมาณเกือบเท่ากับที่ใช้ในทวีปอเมริกาในปัจจุบัน อย่างไรก็ตาม ทุกวันนี้มนุษย์เผชิญกับความท้าทายในการแก้ไขปัญหาขาดแคลนพลังงาน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องผลิตเชื้อเพลิงเพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการของตลาดโลก

พลังงานไฮโดรเจน (Hydrogen) ซึ่งถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง, สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ได้รับการคาดการณ์และยอมรับว่าจะเป็นแหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต ทั้งนี้เนื่องจากไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเกิดการเผาไหม้กับก๊าซ ออกซิเจน โดยจะมีเพียงไอน้ำเป็นผลพลอยได้ ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่นๆ ที่ให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gas) ส่งผลกระทบโดยตรงต่อการทำให้โลกร้อนขึ้น (Global warming) นอกจากนี้ยังสามารถนำก๊าซไฮโดรเจนไปผลิตกระแสไฟฟ้าโดยป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ในปัจจุบันนี้กระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ (The ethanol steam reforming; ESR) เป็นกระบวนการที่ใหญ่ที่สุดสำหรับการผลิตพลังงานไฮโดรเจน ก๊าซไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นเชื้อเพลิงอนาคต [1] โดยกระบวนการนี้ ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญ คือ

ขั้นตอนแรก ไอน้ำ (H_2O) ที่อุณหภูมิ 700-1100°C ทำปฏิกิริยาคูดความร้อนกับมีเทน (CH_4) จะได้ซินแก๊ส (syngas) ตามสมการ



ขั้นตอนที่สอง ปฏิกิริยาคายความร้อนที่เรียกว่า water gas shift reaction จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ ต่ำลง ประมาณ 130°C จะได้ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น



จะเห็นได้ว่ากระบวนการแรกคือกระบวนการที่ต้องทำลายพันธะเคมีเดิมของสารตั้งต้น กระบวนการนี้เป็นกระบวนการคูดความร้อน พลังงานที่ต้องใช้ในการทำลายพันธะเคมีเดิมของสารตั้งต้นคือพลังงานกระตุ้น

(activation energy) จึงจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลด พลังงานกระตุ้นที่จำเป็นต้องใช้ในการทำให้ปฏิกิริยาเริ่มเกิดและเพิ่มอัตราการเกิด ดังนั้นประสิทธิภาพของกระบวนการรูปเอทานอลด้วยไอน้ำจึงขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

สำหรับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ นั้นมีหลายปัจจัย เช่น โลหะตัวเร่ง ตัวรองรับ ตัวส่งเสริม วิธีการเตรียมและลักษณะโครงสร้างของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น โดยในปัจจุบันโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มถูกนิยมใช้ในงาน หลากหลายประเภท เนื่องจากความแตกต่างกันของชนิดแกนกลางและเปลือกหุ้มนั้นก่อให้เกิดความ อเนกประสงค์ต่อการใช้งาน

งานวิจัยนี้ให้ความสนใจในการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มแบบกลวงเพื่อผลิตเพื่อผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงแต่เสียค่าใช้จ่ายค่อนข้างต่ำ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน(Endothermic) จึงจำเป็นต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ในปริมาณมาก ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 700-1,100 องศาเซลเซียส จากเหตุผลดังกล่าวส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วยด้วยเพื่อ เพิ่มอัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ลง ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการนี้ลดลงเช่นกัน ซึ่งจากการศึกษาพบว่าโลหะนิกเกิลจะช่วยเร่งการเกิดกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ [3] สำหรับการเลือกใช้ ซิลิกาเป็นตัวรองรับชั้นเปลือกหุ้มนั้นเนื่องจากช่วยให้โลหะกระจายตัวได้ดี มีพื้นที่ผิวสูงและมี เสถียรภาพ [4] นอกจากนี้ปัจจัยด้าน ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ปัจจัยอื่นๆ เช่น อุณหภูมิของปฏิกิริยา ความดันของปฏิกิริยา อัตราการไหลของ แก๊สที่ป้อนเข้าและชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น ก็สำคัญต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเช่นกัน

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา ในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มแบบกลวง
2. ศึกษากระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการสังเคราะห์และการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้มแบบกลวง รวมถึงศึกษาผลของปริมาณโลหะตัวเร่ง และอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลรองรับด้วยโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มกลวงที่เคลือบด้วยซิลิกาที่มีประสิทธิภาพสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจน

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัย และข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลรองรับด้วยโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มแบบกลวงที่เคลือบด้วยซิลิกา โดยทำการศึกษาปริมาณโลหะนิกเกิลต่อชั้นเปลือกซิลิกาซึ่งคิดเป็นร้อยละโดยมวลของตัวรองรับที่ 10 และ 15

- 2.1 สังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมจากสารละลายน้ำตาลไซโลสด้วยวิธีทาง ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal carbonization)

- 2.2 เคลือบซิลิกาบนคาร์บอนทรงกลมที่ทำการเคลือบฝังโลหะเหล็กแล้วด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel) โดยมีเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็น แหล่งของซิลิกา และมีสารกำหนดโครงสร้าง คือ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl trimethyl ammonium bromine, CTAB)

- 2.3 ทำการเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะนิกเกิลลงบนชั้นซิลิกาโดยใช้นิกเกิล (II) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นแหล่งของโลหะนิกเกิล

- 2.4 เผาแกนกลางคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลรองรับด้วยโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มที่เคลือบด้วยซิลิกา โดยทำการศึกษาปริมาณโลหะนิกเกิลต่อชั้นเปลือกซิลิกาซึ่งคิดเป็นร้อยละโดยมวลของตัวรองรับที่ 10

- 3.1 สังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมจากสารละลายน้ำตาลไซโลสด้วยวิธีทาง ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal carbonization)

- 3.2 เคลือบซิลิกาบนคาร์บอนทรงกลมที่ทำการเคลือบฝังโลหะเหล็กแล้วด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel) โดยมีเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็น แหล่งของซิลิกา และมีสารกำหนดโครงสร้าง คือ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl trimethyl ammonium bromine, CTAB)

- 3.3 ทำการเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะนิกเกิลลงบนชั้นซิลิกาโดยใช้นิกเกิล (II) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นแหล่งของโลหะนิกเกิล

4. ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลรองรับด้วยโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มกลวงที่เคลือบด้วยซิลิกา และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลรองรับด้วยโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือก

หุ้มที่เคลือบด้วยซิลิกา ในการเร่งกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ (Steam reforming of hydrocarbons) ในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนก่อนทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราการไหล ของแก๊สไฮโดรเจน 5 มิลลิลิตรต่อนาที และ แก๊สไนโตรเจน 45 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นทำปฏิกิริยากระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่ความดัน บรรยากาศ โดยมีอัตราส่วนของเอทานอลต่อไอน้ำในสารป้อนเท่ากับ 1:9 โดยโมล ที่อัตราการไหล 0.04 มิลลิลิตรต่อนาที

5. วัดปริมาณและ ชนิดผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatograph) โดยมี ตัวตรวจวัด (Detector) คือ Flame ionization detector (FID) สำหรับผลิตภัณฑ์จำพวก สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและ Thermal conductivity detector (TCD) สำหรับ ผลิตภัณฑ์แก๊สจำพวกไฮโดรเจน ไนโตรเจน อาร์กอน ฮีเลียม คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิเจน

6. ศึกษาอิทธิพลของภาวะต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะปฏิกิริยานิกเกิลรองรับด้วยโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มกลวงที่เคลือบด้วยซิลิกา โดยปัจจัยที่ศึกษาประกอบด้วยอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่ 500 และ 700 องศาเซลเซียส และปริมาณโลหะนิกเกิลต่อชั้นเปลือกซิลิกาซึ่งคิดเป็นร้อยละโดยมวลของตัวรองรับที่ 10 และ 15

7. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง สรุปผลการทดลอง และจัดทำรูปเล่มรายงาน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง

พลังงานสะอาดและพลังงานทางเลือกได้เข้ามาเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาการใช้พลังงานอย่างยั่งยืน จึงมีการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนและพัฒนาหน่วยแปรรูปพลังงานสำหรับ เซลล์เชื้อเพลิง แนวทางของงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นไปในการจัดหาแหล่งพลังงานสะอาดมากขึ้น ให้เพียงพอกับความต้องการใช้พลังงานจากปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติที่เพิ่มขึ้นตาม การขยายตัวของเศรษฐกิจและประชากร เพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานพลังงานเพื่อเป็นเชื้อเพลิง และการผลิตกระแสไฟฟ้า และแก้ปัญหาการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกจากผู้ใช้งานปลายทาง [5]

แรงจูงใจสำหรับการพัฒนาการผลิตพลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิงแสดงไว้ใน ตารางที่ 2.1 แก๊สไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายรูปแบบทั้งในอุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมอาหาร และระบบเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง และไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้การใช้พลังงานไฮโดรเจนร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิง ได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วโลก การผลิตไฮโดรเจนเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการพัฒนา การใช้พลังงานไฮโดรเจน พลังงานไฮโดรเจนมีความแตกต่างจากแหล่งพลังงานปฐมภูมิจากปิโตรเลียม ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ คือ ต้องอาศัยการเปลี่ยนรูปเชิงเคมีจากสารตั้งต้นชนิดอื่น ก่อนการศึกษาและพัฒนาเทคโนโลยีสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจึงมีส่วนสำคัญที่ช่วยให้มีการใช้งานพลังงานไฮโดรเจนอย่างมีประสิทธิภาพและการใช้พลังงานสะอาดในอนาคต

การพัฒนาระบบพลังงานที่ใช้พลังงานจากไฮโดรเจนเป็นฐานจำเป็นต้องศึกษาในหลาย แง่มุม ทั้งการจัดการแหล่งไฮโดรเจน กระบวนการผลิตไฮโดรเจน กระบวนการแยกไฮโดรเจน การจัดเก็บไฮโดรเจน การนำไฮโดรเจนไปใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิง เครื่องตรวจสอบไฮโดรเจน มาตรฐานความปลอดภัยในการใช้ไฮโดรเจน รวมถึงการจัดการสาธารณสุขปโภค และกำหนดมาตรฐานทางเทคนิคต่าง ๆ นอกจากนี้การพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิงยังมี บทบาทสำคัญในการลดการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจน เป็นแหล่งพลังงานมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง ทำให้ลดอัตราการปลดปล่อย คาร์บอนไดออกไซด์ต่อหน่วยของแหล่งพลังงานปฐมภูมิ หรือต่อกิโลวัตต์-ชั่วโมงของกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้

ตารางที่ 2.1 ประโยชน์ของการพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและระบบเซลล์เชื้อเพลิง

| ประเภท | ประโยชน์ | หมายเหตุ |
|----------------------|---|--|
| ปฏิกิริยาขั้นพื้นฐาน | $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ $\Delta H = -241.8$ กิโลจูลต่อโมล (Low Heating Value, LHV) $\Delta H = -285.8$ กิโลจูลต่อโมล (High Heating Value, HHV) | LHV คือ การทำปฏิกิริยาแล้ว ได้ผลิตภัณฑ์น้ำในสถานะแก๊ส HHV คือ การทำปฏิกิริยาแล้ว ได้ผลิตภัณฑ์น้ำในสถานะของเหลว |
| วิชาการ | มีประสิทธิภาพสูง – เพิ่มศักยภาพโดยเซลล์เชื้อเพลิง สิ่งแวดล้อม – ไม่มีการปล่อย มลภาวะและคาร์บอนไดออกไซด์ | ก้าวข้ามข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ของระบบเผาไหม้ คือ สามารถเปลี่ยนพลังงานให้อยู่ในรูปพลังงานไฟฟ้าได้สมบูรณ์ |
| ความยั่งยืน | สามารถจัดหาแหล่งไฮโดรเจนได้อย่างยั่งยืนทั้งจากแหล่งพลังงานสิ้นเปลือง (เชื้อเพลิงดีเซลดำบรรพ์) และแหล่งพลังงาน หมุนเวียน (ชีวมวล) | สามารถใช้อะตอมไฮโดรเจน จากโมเลกุลของน้ำเป็นวัตถุดิบได้ |
| การเมือง | เพิ่มความปลอดภัยทางด้านพลังงานลดการพึ่งพาการนำเข้าน้ำมัน | สามารถใช้แหล่งทรัพยากรได้หลากหลาย |
| เศรษฐกิจ | เพิ่มโอกาสทางธุรกิจ เพิ่มช่องทางการใช้งาน และพัฒนาตลาด นักลงทุนหน้าใหม่ให้ความสนใจในการ พัฒนา | ผู้ผลิตแก๊สและอุตสาหกรรม อื่น ๆ |
| การใช้งานเฉพาะทาง | แหล่งพลังงานแบบพกพา แหล่งพลังงานเงียบ แหล่งพลังงานในพื้นที่ห่างไกล การสำรวจอวกาศ การใช้งานทางทหาร | เซลล์เชื้อเพลิงแบบ on-site หรือ on-board สำหรับระบบ แบบพกพา แบบเคลื่อนที่ และ สถานีเซลล์เชื้อเพลิง |

2.2 การเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

หน่วยแปรรูปพลังงานไฮเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปสารตั้งต้นที่มีไฮโดรเจนประกอบประกอบ เช่น น้ำมันเบนซิน แอมโมเนีย หรือเมทานอลให้เป็นกระแสผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณ ไฮโดรเจนสูง ในปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปแก๊สธรรมชาติเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในเชิงอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนซึ่งมีโอกาสมำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วของเซลล์เชื้อเพลิงเสื่อมสภาพได้ เทคโนโลยีการผลิต แก๊สไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในเชิงอุตสาหกรรมที่ใช้ในปัจจุบัน มี 3 วิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2

2.2.1 การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming, SR)

เป็นกระบวนการที่มีองค์ความรู้ในเชิง อุตสาหกรรมมากที่สุด อุณหภูมิที่ใช้สำหรับกระบวนการนี้ มักอยู่ในช่วง 180 – 300 องศาเซลเซียส เมื่อใช้สารละลายเมทานอล ไดมethylอีเทอร์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็น สารตั้งต้น ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นที่ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นจะดำเนินการในช่วง อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นได้ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไม่จำเป็นต้องมีการป้อนแก๊สออกซิเจนเพิ่ม ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จะมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์สูง เมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์แก๊สที่ผลิตด้วยกระบวนการอื่นๆ แต่ปัญหาของกระบวนการนี้ คือ การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่สูง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะไม่มีตระกูล (nonprecious metal) ได้แก่ นิกเกิล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูล (precious metal) ได้แก่ แพลเลเดียม และโรเดียม เป็นต้น จากข้อจำกัดการถายโอนมวลทำให้ประสิทธิภาพของ การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำในอุตสาหกรรมต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีราคาถูกจึงได้รับความสนใจ มากกว่า ภายหลังได้มีการก้าวข้ามข้อจำกัดการถายโอนมวลด้วยการทำปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ แบบ micro channel ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูลได้รับความนิยมนำเพิ่มขึ้น

2.2.2 การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน

การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation Reforming, POX) และ การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วนเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Partial Oxidation Reforming, CPOX) เป็นกระบวนการที่ได้รับการคาดหวังสำหรับการผลิตไฮโดรเจนสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงใน ยานพาหนะ การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยความร้อน ณ ช่วงอุณหภูมิ 1300 – 1500 องศาเซลเซียสเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา สมบูรณ์ โดยจะมีการป้อนออกซิเจนเข้าสู่ระบบเพื่อเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ในกระบวนการเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้ไม่จำเป็นต้องอาศัยแหล่งความร้อนจากภายนอก อีกทั้งยังไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แต่ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อ คาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำในช่วง 1:1 ถึง 2:1 และมีโอกาสเกิดเขม่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย จะช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาได้ แต่ทำให้ควบคุมอุณหภูมิได้ยาก เนื่องจากเกิดโค้กบน ตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดจุดความร้อนขึ้นในเตาปฏิกรณ์จากปฏิกิริยาคายความร้อนสำหรับการเปลี่ยนรูปแก๊สธรรมชาติโดยออกซิเดชันบางส่วนมักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล หรือโรเดียม อย่างไรก็ตามนิกเกิลมีความทนทานต่อการเกิดโค้กสูงกว่า และโรเดียมมีราคาสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง

2.2.3 การเปลี่ยนรูปแบบอโตเทอร์มอล

การเปลี่ยนรูปแบบอโตเทอร์มอล (Autothermal reforming, ATR) เป็นการประยุกต์ กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและกระบวนการเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วนเข้าด้วยกัน กล่าวคือมีการป้อนไอน้ำร่วมกับออกซิเจนช่วยในการทำปฏิกิริยา ทำให้อุณหภูมิของระบบลดต่ำกว่ากระบวนการเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน ดังก็มีข้อจำกัดในการนำไปใช้เพราะต้องมี 9 การร้อนอากาศหรือออกซิเจนบริสุทธิ์เข้าสู่ระบบ ทำให้กระบวนการมีความซับซ้อน การทำงานของ ระบบจะแบ่งเป็น 2 ส่วนหลักๆ คือ ส่วนให้ความร้อน (POX) ทำหน้าที่ให้พลังงานแก่ระบบ เพื่อให้มี ความร้อนมากพอที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงความว่องไวได้ และส่วนเกิดปฏิกิริยาทำหน้าที่เปลี่ยน สารตั้งต้นให้เป็นไฮโดรเจน มีข้อดีคือทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้แหล่งความร้อนจากภายนอก และช่วย ลดเวลาเริ่มต้นทำงานทำให้สามารถเริ่มต้นระบบได้เร็วกว่าการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

| เทคโนโลยี | ข้อดี | ข้อเสีย |
|-----------------------------------|--|---|
| การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ | <ul style="list-style-type: none"> - มีองค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการในเชิงอุตสาหกรรมมากที่สุด - ไม่จำเป็นต้องป้อนแก๊สออกซิเจน - อุณหภูมิในการดำเนินการต่ำที่สุดใน 3 กระบวนการ - มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุด | <ul style="list-style-type: none"> - มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด |
| การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน | <ul style="list-style-type: none"> - ไม่จำเป็นต้องมีหน่วยแยกกำมะถัน - ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา | <ul style="list-style-type: none"> - มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ - อุณหภูมิในการดำเนินการสูงมาก มีโอกาสเกิดเขม่า |
| การเปลี่ยนรูปแบบอโตเทอร์มอล | <ul style="list-style-type: none"> - ลดอุณหภูมิในการดำเนินการได้ต่ำกว่าการเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน | <ul style="list-style-type: none"> - องค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการในเชิงอุตสาหกรรมน้อย จำเป็นต้องมีการป้อนแก๊สออกซิเจน |

2.3 การเปลี่ยนรูปแอลกอฮอล์ด้วยไอน้ำ

สารละลายเมทานอลและเอทานอลได้รับการคาดหมายว่าเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนในอนาคต โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเคลื่อนที่เนื่องจากสารละลายทั้งสองชนิดสามารถจัดหาได้ง่าย ขนส่งได้สะดวก และปฏิกิริยาไม่ซับซ้อน

จากตารางที่ 2.3 แสดงความหนาแน่นของพลังงาน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์บางชนิด จะเห็นว่าแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิดมีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น คือ 4 และ 3 ตามลำดับ อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนอย่างชีวมวล ทำให้เกิดวัฏจักรคาร์บอนสมบูรณ์ได้ ข้อดีของการใช้แอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิงอีกประการหนึ่ง คือ ไม่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนไม่จำเป็นต้องมีหน่วยแยกกำมะถันในหน่วยแปรรูปพลังงาน อีกทั้งเมทานอลยังสามารถเปลี่ยนรูปได้ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทำให้หน่วยแปรรูปพลังงานมีความซับซ้อนน้อยลง นอกจากนี้การใช้เมทานอลและเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงยังมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แก๊สธรรมชาติ คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบหลัก คือ ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้การกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFCs) ได้ง่าย ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFCs มีข้อแอนดที่เมทานอลต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในขณะที่การใช้แก๊สธรรมชาติเป็นสารตั้งต้นสำหรับการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์สูง [6]

ตารางที่ 2.3 ความหนาแน่นของพลังงาน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์บางชนิด

| ชนิดของเชื้อเพลิง | องค์ประกอบหลัก | ความหนาแน่นพลังงาน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C ratio) |
|-------------------|-----------------------------------|---|---|
| ไฮโดรเจน | H ₂ | 142.0 | - |
| แก๊สธรรมชาติ | CH ₄ | 55.5 | 4 |
| แก๊สชีวภาพ | CH ₄ , CO ₂ | 28-45 | 2-3.2 |
| แก๊สหุงต้ม | C ₃ - C ₄ | 50 | 2.5-2.7 |
| เมทานอล | CH ₃ OH | 22.5 | 4 |
| เอทานอล | C ₂ H ₅ OH | 29.37 | 3 |
| น้ำมันเบนซิน | C ₄ - C ₁₂ | 45.8 | 1.6-2.1 |
| น้ำมันดีเซล | C ₉ - C ₂₄ | 45.5 | 1.8-2.3 |

2.3.1 ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง

2.3.1.1 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

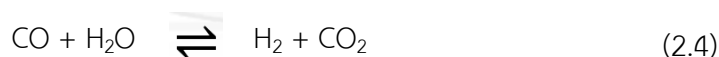
ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาหลักในการเปลี่ยนเอทานอลเป็นไฮโดรเจน โดยเกิดการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำกับเอทานอล และได้วัตถุดิบคือไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาประเภทดูดความร้อน ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของเอทานอล มีเทน และอีทีน ดังสมการ 2.1 , 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ



สำหรับเอทานอลมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้คือ Ni , Rh , Ru , Pt , Pd , Ir , Co เป็นต้น โดยตัวเร่งที่เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Ni

2.3.1.2 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water Gas Shift)

ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส คือ ปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์คือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ 2.4 เป็นปฏิกิริยาประเภทคายความร้อน ในอุตสาหกรรมมักทำให้เกิดหลังจากผ่านเครื่องปฏิกรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเพื่อเพิ่มการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



โดยตัวเร่งที่ใช้ได้มีหลากหลายชนิด เช่น Ni , Rh , Ru , Pt , Fe , Cu , Cr , Zn โดยตัวเร่งที่เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Fe , Cu , Cr , Zn

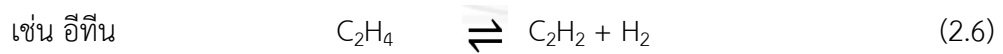
2.3.1.3 ปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking)

ปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนสารตั้งต้นให้มีโมเลกุลเล็กลง เป็นปฏิกิริยาประเภทดูดความร้อน อาจใช้ความร้อนในการทำให้เกิดปฏิกิริยา เรียกว่า ปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal Cracking) หรือปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking) [10]

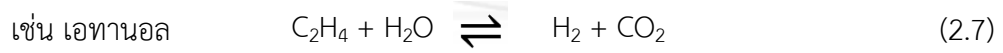
1). ปฏิกิริยาดังน้ำออก (Dehydration)



2). ปฏิกริยาการแตกตัวที่สายโซ่คาร์บอน (C-C Cracking)



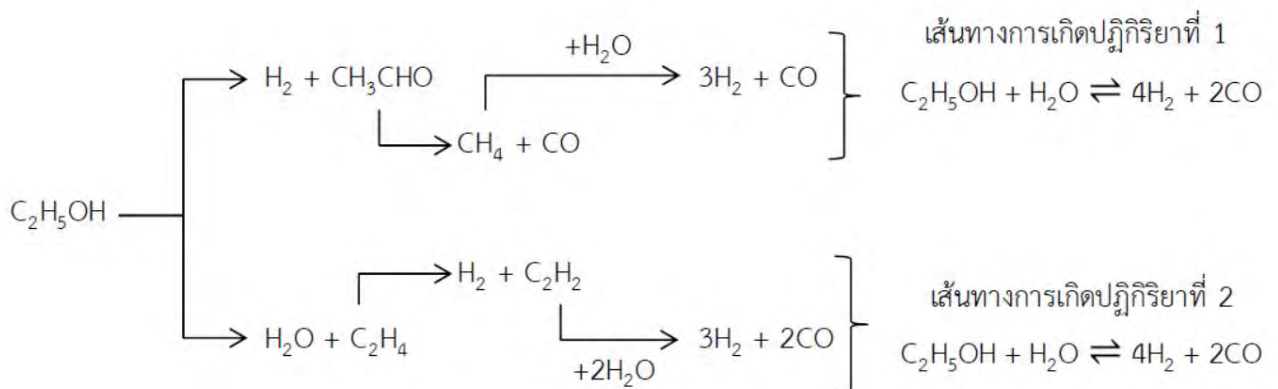
3). ปฏิกริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation)



4). ปฏิกริยาการดึงหมู่คาร์บอนิลออก (Decarbonylation)



5). ปฏิกริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation)



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ [7]

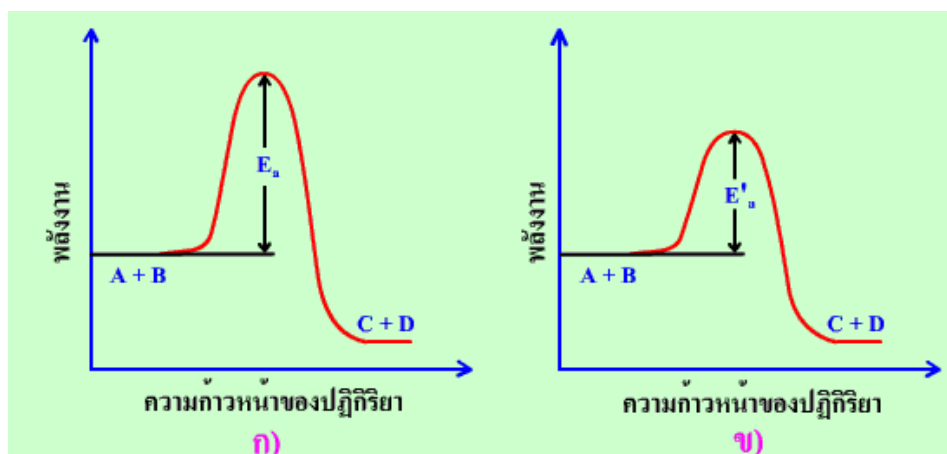
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเคมีหรือโลหะที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง

เมื่อทำการเปรียบเทียบพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา แต่พลังงานสุทธิของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม ดังแสดงในภาพที่ 2.2 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง ไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงไป

2.4.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับสถานะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์สามารถแบ่งได้ 2 ประเภทหลัก คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์



รูปที่ 2.2 แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของ (ก) การใช้และ (ข) การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

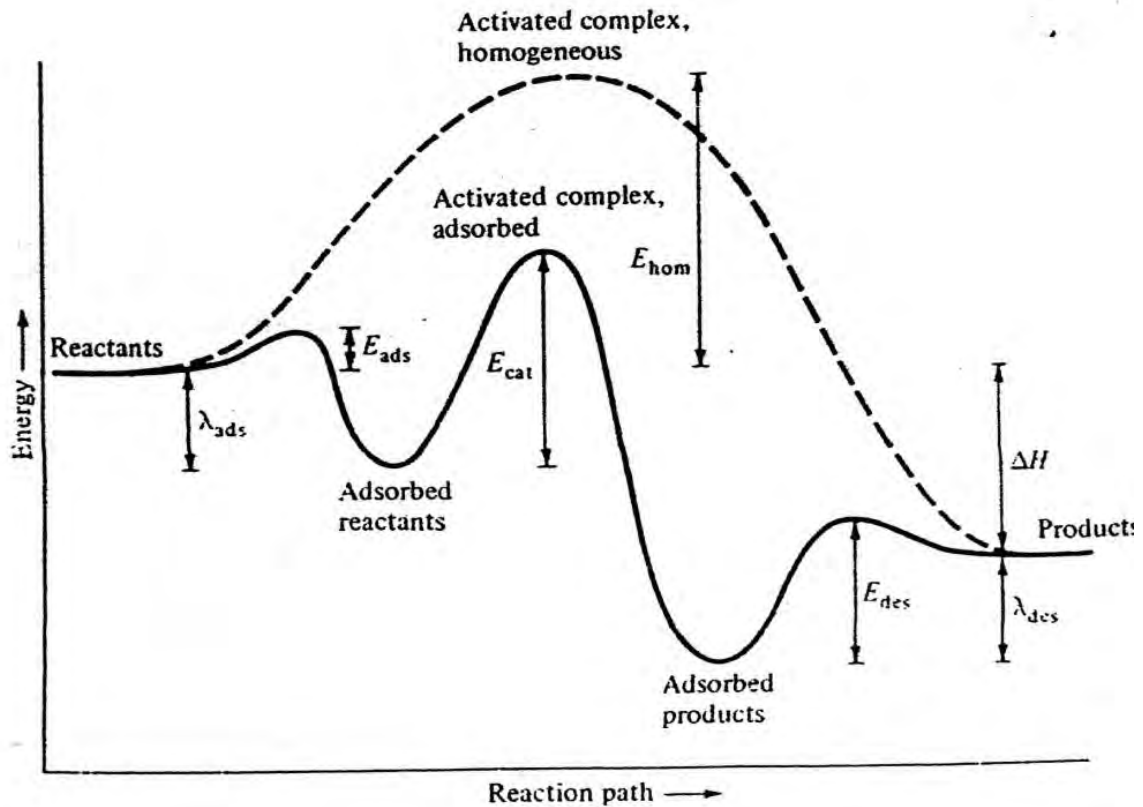
2.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสถียรภาพในสถานะที่ใช้ความร้อน หรือความดันสูง

2.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยาหมายความว่าปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเท่านั้น ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจะแสดงในภาพที่ 2.2 จะเริ่มจากการที่สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการดูดซับลงบนพื้นผิว จะเกิดการสร้างพันธะระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งของพื้นที่ผิว

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นการคายพลังงานออกมาส่วนหนึ่ง ต่อมาคือปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นจริงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวลดพลังงานก่อกัมมันต์ในขั้นตอนนี้ และโดยปกติการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย และเมื่อเกิดปฏิกิริยาเสร็จแล้วผลิตภัณฑ์จะถูกคายซับออกมา ซึ่งเป็นการดูดพลังงานส่วนหนึ่ง เพื่อสลายพันธะของผลิตภัณฑ์กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วแพร่ออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.3 แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Satterfield, 1991)

และเป็นที่ยอมรับกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ การกระจายตัวของพื้นผิวที่จะเกิดปฏิกิริยาถือว่าเป็นสิ่งสำคัญ ความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่ามีความสำคัญเช่นเดียวกัน เนื่องจากจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่มาก แต่ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กเกินไป ก็จะทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนได้เช่นกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เพราะเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงขอกล่าวองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ต่อไป

2.4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลักคือ สารรองรับ ตัวรองรับหรือตัวพา และโปรโมเตอร์

2.4.2.1 สารว่องไว (Active component)

สารว่องไวเป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

ก. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดงและเงิน

ข. โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจนปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

ง. โลหะและกรด อาจเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

2.4.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา (Support)

มักเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยา สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

- ก. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- ข. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีดหรือการบีบอัด
- ค. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- ง. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการทำงานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง

จ. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

2.4.2.3 โพรโมเตอร์ (Promoter)

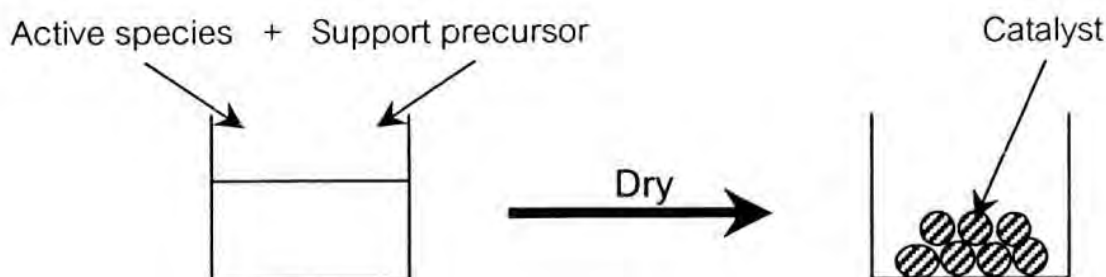
โพรโมเตอร์เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใส่ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ

2.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.3.1 การเตรียมสารตั้งต้นและสารว่องไว มีหลายวิธี ได้แก่วิธีการตกตะกอนร่วมวิธีการเคลือบฝัง วิธีโซล-เจล และวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน

2.4.3.1.1 วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ในวิธีการนี้สารละลายของเกลือของโลหะในน้ำจะสัมผัสกับสารละลายของอัลคาไลน์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งเราสามารถทำการเปลี่ยนเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้ ให้กลายเป็นออกไซด์ได้ โดยการเผาให้ร้อน ก็จะได้เป็นผงของตัวเร่งปฏิกิริยาดังเช่นแสดงในภาพที่ 2.4 เกลือของโลหะที่นำมาใช้ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้น ควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี ที่ใช้กันมากคือเกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูกเกลือที่ใช้รองลงไปคือเกลือของกรดอินทรีย์ เช่นเกลือออกซาเลตและเกลือฟอร์มเมท



รูปที่ 2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมขึ้นโดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกมา ซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์ นั้นเมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา

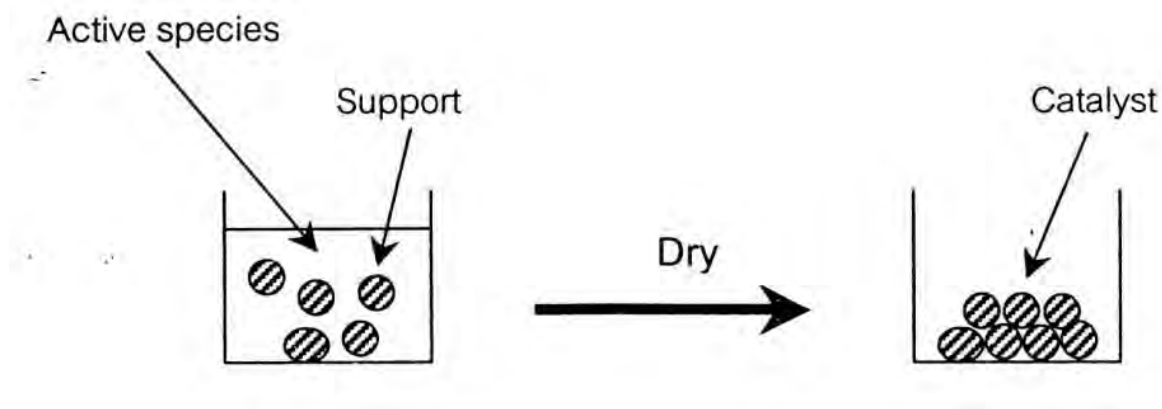
จุดเด่นของวิธีการนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีการกระจายตัวของสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอในระดับโมเลกุล แต่จะมีสารว่องไวบางส่วนฝังอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นการสูญเสียไปว่า วิธีการนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือโลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารว่องไวตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป สิ่งที่ยังระวังในการเตรียมคือเกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ การควบคุมการตกตะกอนกระทำได้โดยการเลือกใช้เกลือที่เหมาะสม ปรับค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิของสารละลาย

2.4.3.1.2 วิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในวิธีการนี้จะนำเอาตัวรองรับซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารว่องไวละลายอยู่ วิธีการนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธีคือชนิดเปียก (Wet impregnation) และชนิดแห้ง (Dry impregnation หรือ Incipient wetness)

ในวิธีการเตรียมแบบชนิดเปียกนั้น ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่เหมาะสมที่มีสารละลายว่องไวละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆ ทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารว่องไวตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยนี้อาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรด-เบส สารละลายไปพร้อมกันจากนั้นเมื่อนำไปผ่านการเผาให้ร้อนก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพที่ 2.5 ข้อดีของวิธีการนี้คือ ตัวรองรับแต่ละตัวจะได้รับสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันที่เกลือของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกลือที่ตกตะกอนบนตัวรองรับมักจะแตกต่างไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้ อาจเกิดการละลายของตัวรองรับขึ้นได้

การควบคุมที่ดีกว่าทำได้โดยการใช้วิธีการเคลือบฝังแบบแห้ง ซึ่งในที่นี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารว่องไวในปริมาณที่เหมาะสมลงบนตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย สิ่งที่ยังควรระวังในที่นี้คือความสม่ำเสมอที่จะได้ ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดีเพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลายจากนั้นก็ปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในตัวรองรับ ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอ ก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง



รูปที่ 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก

ตัวรองรับที่เป็นสารประกอบออกไซด์บางชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์หลายชนิดที่มีชั้นของออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว สามารถเปียกน้ำได้ ทำให้เกิดแรงแคปิลลารีที่จะดึงน้ำเข้าไปในรูพรุน แม้ว่ารูพรุนนั้นจะเป็นรูปลายตัน แต่ปริมาณสารละลายที่เข้าไปได้ก็สามารถที่จะเข้าไปได้เกือบเต็มรูพรุน การละลายของแก๊สในสารละลายก็มีส่วนช่วยในการซึมเข้าไปของสารละลายด้วย ในกรณีของตัวรองรับที่ไม่เปียกน้ำหรือไม่มีออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว เช่นคาร์บอนที่มีความเป็นแกรไฟต์สูงอาจต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แทนการใช้น้ำ และ/หรือใช้การทำสุญญากาศช่วยด้วยวิธีเคลือบฝังนี้ เราสามารถควบคุมการกระจายตัวของสารร่องไวบนตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมากจนสารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าไปถึงตอนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในที่นี้เราไม่จำเป็นต้องมีสารร่องไวอยู่ในบริเวณตอนกลางของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการเลือกช่วงเวลาที่เหมาะสมเราก็สามารถควบคุมให้สารร่องไวตกค้างอยู่เพียงแค่ปากทางเข้ารูพรุนได้

2.4.3.1.3 วิธีโซลเจล (Sol-gel)

โซล คือ การกระจายอนุภาคของแข็ง (ขนาดประมาณ 0.1 - 1 ไมโครเมตร) ในของเหลว โดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นแบบบราวน์เนียนเท่านั้น

เจล คือ ลักษณะที่ของเหลวและของแข็งกระจายตัวเข้าหากัน แสดงให้เห็นว่าของเหลวแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของของแข็ง โดยกระบวนการทั่วไปของโซลเจล ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่

ก. การทำให้อนุภาคของคอลลอยด์กระจายตัวในของเหลว คือ การเกิดโซล

ข. การตกตะกอนของโซลเพื่อการเคลือบลงบนตัวรองรับโดยการสเปรย์ การแช่ หรือการกวาด

ค. อนุภาคในโซลถูกทำให้เกิดปฏิกิริยาจากการเตรียมพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการกำจัดองค์ประกอบบางตัว เพื่อให้เกิดความเสถียรและการเกิดของเจลในลักษณะที่เป็นโครงร่างตาข่าย

ง. ขั้นตอนสุดท้ายใช้ความร้อนในการบำบัดโดยการไพโรไลส์ ยังคงเหลือส่วนที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ และเกิดเป็นรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือผลึกที่ผ่านการเคลือบแล้ว

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโซล-เจลมีข้อดี คือ ช่วยให้ส่วนของสารว่องไวและตัวรองรับเกาะกันได้ดีซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาและป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัวของส่วนโลหะซึ่งเป็นสารว่องไว ได้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังช่วยในการกระจายตัวของส่วนที่เป็นสารว่องไวบนตัวรองรับอีกด้วย

2.4.3.1.4 วิธีพอกพูนกับการตกตะกอน (Deposition-precipitation)

วิธีนี้เป็นวิธีใหม่ที่ได้ได้รับความนิยมในปัจจุบัน เนื่องจากผลดีคือสารว่องไวจะอยู่ที่ผิวของตัวรองรับเท่านั้นทำให้ใช้ปริมาณสารว่องไวน้อย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ จะทำการตกตะกอนของสารว่องไวด้วยวิธีตกตะกอนร่วมให้อยู่บนผิวของตัวรองรับ แต่มีข้อเสียในเรื่องของความซับซ้อนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มีการตกตะกอนร่วมของตัวรองรับและสารว่องไวถึงสองครั้ง

2.4.3.2 ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การอบแห้ง การเผาให้เป็นเถ้า

และการรีดิวซ์

2.4.3.2.1 การอบแห้ง (Drying)

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้ควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวได้ ถ้าหากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆเกลือของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากรูพรุน แต่ถ้าต้องการใช้สารว่องไวมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมาก เพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น

2.4.3.2.2 การเผา (Calcinations)

การเผาเป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารว่องไวให้อยู่ในรูปของออกไซด์นอกจากนี้เป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานในรูปแบบของโลหะมักจะเตรียมขึ้นในสภาพนี้ก่อน เพราะสภาพออกไซด์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำในขณะที่สภาพที่เป็นโลหะจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศสูง ดังนั้นการเผาให้เป็นเถ้าจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความปลอดภัยในการขนย้ายและบรรจุ

ในระหว่างการเผาให้เป็นถ่านนี้จะมีแก๊สหลายชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวของรีเอเจนต์ที่ใช้ในการเตรียม เช่นอาจเกิดกรดไฮโดรคลอริกจากเกลือคลอไรด์ หรือไนโตรเจนออกไซด์จากเกลือไนเตรท ซึ่งแก๊สเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน การระบายอากาศและออกแบบระบบปล่อยแก๊สทั้งจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย

สิ่งที่ต้องระวังในระหว่างการสลายตัวของรีเอเจนต์กลายเป็นออกไซด์ คือการสลายตัวอาจคายความร้อนสูง เช่น ในกรณีของการสลายตัวของเกลือของสารอินทรีย์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องประสบกับอุณหภูมิที่สูงเกินไปในขณะเตรียมการเผาให้เป็นถ่านมักทำให้ช่วงอุณหภูมิประมาณ 500–600 องศาเซลเซียส

2.4.3.2.3 การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารว่องไวจากออกไซด์ให้เป็นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้จะทำเฉพาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดิวซ์มักจะทำกันในสถานที่ใช้งานแก๊สที่นิยมใช้ในการรีดิวซ์คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติแล้วเราต้องการให้อุณหภูมิการรีดิวซ์ต่ำสุดเท่าที่จะทำได้เพื่อลดการเกิดการหลอมรวมตัว (Sintering) และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวของโลหะมากที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนั้นจะทำขึ้นรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เรียบร้อยแล้วจึงค่อยทำการรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะก่อนการใช้งาน เหตุผลที่ต้องทำเช่นนี้เพราะความปลอดภัยในการขนส่งและจัดเก็บ ทั้งนี้เพราะโลหะเกือบทุกชนิดสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศได้

การรีดิวซ์ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์อาจทำได้ยากกว่าการรีดิวซ์ออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาให้เป็นถ่าน ไอออนของโลหะที่เดิมเข้าไปอาจไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ที่รีดิวซ์ได้ยากขึ้น [6]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ishihara และคณะ [8] ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ นิกเกิล, โคบอลต์ และเหล็กเป็นตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel) สำหรับสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของเอทานอลด้วยไอน้ำ ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ อัตราส่วนเอทานอลต่อไอน้ำเท่ากับ 12 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่เผาด้วยอุณหภูมิสูง (calcination) 500 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเลือกเกิดของแก๊สไฮโดรเจนมากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์ที่เผาด้วยอุณหภูมิสูง (calcination) 700 องศาเซลเซียส

Majewski และคณะ [9] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแกนกลางเป็นซิลิกาและเปลือกหุ้มเป็นโลหะนิกเกิล (nickel-silica core@shell) จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $11\%Ni@SiO_2$ สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของมีเทนด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ

อัตราส่วนมีเทนต่อไอน้ำเท่ากับ 1:3 พบว่ามีค่าการเลือกเกิดของแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 85 นอกจากนี้การยึดเกาะที่แข็งแรงของโลหะบนแกนกลางทำให้ลดการเกิดถ่านหินซึ่งทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ด้วยเหตุนี้ทำให้กระบวนการเสถียรใน 4 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยา จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแกนกลางเป็นซิลิกาและเปลือกหุ้มเป็นโลหะนิกเกิล เพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนรูปของมีเทนด้วยไอน้ำ

Xiao และคณะ [10] ทำการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแกนกลางเป็นคาร์บอนมีรูพรุนและ เปลือกหุ้มเป็นซิลิกา (Core-shell carbon@silica, CS-PFS) ด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel) โดย สารตั้งต้น (Precursor) ของแกนกลางคือ ไพโร-ฟอร์มัลดีไฮด์ (Pyrrole-formaldehyde polymer, PF) และสารตั้งต้นของเปลือกหุ้มคือ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) สำหรับการสังเคราะห์วัสดุ CS-PFS สามารถทำได้โดยนำส่วนผสมของสารตั้งต้นไปแคลไซน์ (Calcination) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าวัสดุดังกล่าวมีพื้นที่ผิว 410 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้เมื่อนำ CS-PFS ไปแคลไซน์ภายใต้อากาศจะทำให้ได้โครงสร้างซิลิกาทรงกลมกลวง (Spherical hollow silica, CS-HS) ที่มีพื้นที่ผิวสูงถึง 740 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อนำ CS-PFS ไปทำการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) จะได้โครงสร้างคาร์บอนที่มีรูพรุน (CS-PF) ซึ่งพื้นที่ผิวเท่ากับ 330 ตารางเมตรต่อกรัม จากการทำเอกซ์สเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ของ CS-PF พบว่ามีองค์ประกอบ ไนโตรเจนในโครงสร้างแกนกลางคาร์บอน ซึ่งส่วนใหญ่คือไนโตรเจนประเภทไพริดีนิก (Pyridinic-N) และไพโรลิก (Pyrrolic-N) จากนั้นทำการหาไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจน พบว่า CS-PFS และ CS-HS เป็นไอโซเทิร์มประเภทที่ 4 แสดงถึงการมีรูพรุนขนาดกลาง ในขณะที่ CS-PF เป็นประเภทที่ 1 แสดงถึงการมีรูพรุนขนาดเล็ก นอกจากนี้สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 เคลวิน และความดัน 1 บาร์ พบว่า CS-PF มีค่าการดูดซับสูงสุด ที่ร้อยละ 12.3 โดยมวล ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการมีองค์ประกอบไนโตรเจนและการมีรูพรุนขนาดเล็ก

คุณรัชพรรณ [11] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ใช้ซิลิกาทรงกลมแบบกลวงเป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ เนื่องจากปกติโดยทั่วไปปัญหาหลักของการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาทางการค้าทั่วไปให้ผลิตภัณฑ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มักมีช่วงกว้าง งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว เนื่องจากตัวรองรับซิลิกาทรงกลมแบบกลวงมีผนังของช่องว่างตรงกลางในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของสายโซ่ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยนำมาผ่านวิธีการโพลด์โลหะโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (wetness impregnation method) เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ โดยเตรียมตัวรองรับซิลิกาแบบทรงกลมกลวงด้วยวิธีอิมัลชัน (Emulsion) ของน้ำในชั้นน้ำมัน และในชั้นน้ำ (W/O/W) ซึ่งใช้โซเดียมซิ

ลิกเตต (Sodium silicate) เป็นแหล่งของซิลิกา และใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH_4HCO_3) สำหรับรูพรุนชนิดเมโซพอร์สของตัวรองรับซิลิกาแบบทรงกลมกลวง และได้ลักษณะของตัวรองรับชนิดซิลิกาแบบทรงกลมกลวงที่เหมาะสมคือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า 500 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวรองรับ และมีพื้นที่ผิวของรูพรุนขนาดไมโครเมตรน้อยกว่า 20 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงมากกว่าร้อยละ 90 เปอร์เซ็นต์ โดยให้ค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากกว่าหรือเท่ากับ 12 ที่ต่ำ และให้ค่าการกระจายของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงแคบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า นอกจากนี้ได้ศึกษาการเคลือบซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่รองรับด้วยตัวรองรับซิลิกาแบบทรงกลมกลวงด้วย 2 วิธี ได้แก่ วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis) และวิธีการใช้ไอน้ำช่วยในการตกผลึก (Steam-assisted crystallization; SAC) พบว่าให้ผลิตภัณฑ์ในช่วงที่แคบเพิ่มมากขึ้น และเกิดผลิตภัณฑ์ของไอโซพาราฟิน และโอเลฟินเพิ่มขึ้นเนื่องจากซีโอไลต์มีความเป็นกรดช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามวิธีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเคลือบซีโอไลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ายังมีปัญหาต่างๆ เช่น การสลายตัวของตัวรองรับซิลิกา การหลุดออกของโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา และการที่ซีโอไลต์ไม่เคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำ

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซิลิกาแบบแกน-เปลือกและแบบแกนกลางที่มีเปลือกหุ้มแบบกลาง

1. ไซโลส (D-(+)-Xylose, 98%, TCI)
 2. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98.0%, Sigma-Aldrich)
 3. เอทานอล (Ethanol, 99.5%, Sigma-Aldrich)
 4. นิกเกิลไนเตรต (Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, QRëC New Zealand)
 5. ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB, 96.0%, Sigma-Aldrich)
 6. สารละลายแอมโมเนีย (Ammonia solution, AR grade, QRëC New Zealand)
 7. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, 99.99%, Big gas)
 8. น้ำกลั่น (Deionized water)
 9. ไยแก้ว (Quartz wool)
- 3.1.2 สารเคมีในการศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ
1. เอทานอล (Ethanol, 99.5%, Sigma-Aldrich)
 2. แก๊สอากาศ (Air zero gas, Big gas)
 3. แก๊สไนโตรเจน (N_2 , 99.99%, Big gas)
 4. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas, 99.99%, Big gas)
 5. แก๊สฮีเลียม (Helium gas, 99.99%, Praxair)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 80 100 250 600 และ 1000 มิลลิลิตร
2. กระบอกตวง (Graduated cylinder)
3. กระดาษชั่งสาร (Weighing paper)
4. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 20-200 ไมโครลิตร
5. ไมโครปิเปตทิว (Micropipette tip)
6. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
7. แผ่นฟรอยด์อลูมิเนียม (Aluminium foil)

8. ขวดลดความดัน (Suction flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร และกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)
 9. กระดาษกรอง (Filter paper)
 10. โถดูดความชื้น (Desiccator)
 11. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (Crucible)
 12. กระดาษลิตมัส (Litmus paper)
 13. ช้อนตักสาร (Spatula) และเหล็กคีบ (Forceps)
 14. ออโตเคลฟ (Autoclave)
 15. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
 16. ตู้อบ (Oven)
 17. เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
 18. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hot-plate stirrer)
 19. หลอดปั่นเหวี่ยง (Centrifuge tube) และเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
 20. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
 21. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)
 22. ตู้ดูดควัน (fume hood)
- 3.2.2 เครื่องมือสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
1. Scanning electron microscope (SEM), ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7610F
 2. Field emission electron microscope (FE-TEM), ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-3100F
 3. N₂ physisorption measurement, ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020
 4. X-ray diffractometer (XRD), ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance
 5. Chemisorption measurement, ยี่ห้อ MicrotracBEL รุ่น Belcat II
- 3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ
1. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
 2. เครื่องมือวัดการไหล (Mass flow controller)
 3. เทอร์มอคัปเปิล (Thermocouple)
 4. แก๊สโครมาโทกราฟี Gas chromatography
 5. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor)
 6. ตัวควบคุมความดันด้านกลับ (Back pressure regulator)

3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซิงก์แบบแกนกลางที่มีเปลือกหุ้มแบบกลวง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซิงก์แบบแกนกลางที่มีเปลือกหุ้มแบบกลวง สามารถเตรียมได้จากกระบวนการ 4 ขั้นตอน คือ

- 1) การเตรียมคาร์บอนทรงกลมจากสารละลายไซโลสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน
- 2) การเคลือบซิงก์บนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมเพื่อสร้างชั้นเปลือก
- 3) การเคลือบฟังก์นิกเกิลบนซิงก์
- 4) แคลไซน์ด้วยออกซิเจนเพื่อเปลี่ยนไปเป็นแบบกลวง

3.3.1.1 การเตรียมคาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)

คาร์บอนทรงกลมซึ่งใช้เป็นตัวรองรับในส่วนของแกนกลางสามารถเตรียมได้จากสารละลายไซโลสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน โดยไซโลส 20 กรัมจะถูกละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 40 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายไซโลสที่ได้มาเทใส่อโตเคลฟขนาด 100 มิลลิลิตรและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยในขั้นตอนนี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีดำซึ่งจะต้องนำไปกรองล้างด้วยเอทานอลจนได้สารละลายใสตามด้วยการกรองล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมี pH เท่ากับ 7 สุดท้ายนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งของแข็งดังกล่าวก็คือคาร์บอนทรงกลมนั่นเอง

3.3.1.2 การเคลือบซิงก์บนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมเพื่อสร้างชั้นเปลือก

วัสดุส่วนที่เป็นแกนกลาง 0.1 กรัมจะถูกกระจายตัวในสารละลายผสมระหว่างน้ำ 40 มิลลิลิตร เอทานอล 30 มิลลิลิตร CTAB 0.15 กรัมและสารละลายแอมโมเนีย 568 ไมโครลิตรโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นจึงทำการเติม TEOS 150 ไมโครลิตรลงไปพร้อมทั้งทำการกวนผสมด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารเป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง โดยแกนกลางที่ถูกเคลือบด้วยซิงก์จะได้เป็นผงของแข็งซึ่งจะถูกนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนของของแข็งและล้างด้วยสารละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำในอัตราส่วน 2:1 2รอบ และเอทานอลอย่างเดียวนกว่า pH จะเป็นกลาง จากนั้นนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศา

ตารางที่ 3.2 ภาวะพื้นฐานสำหรับการเคลือบซิงก์บนแกนกลาง

| ภาวะ | น้ำหนักของแกนกลาง (กรัม) | น้ำ (มล.) | เอทานอล (มล.) | CTAB (กรัม) | แอมโมเนีย (มล.) | TEOS (ไมโครลิตร) | เวลาที่ใช้เคลือบ (ชั่วโมง) |
|------|--------------------------|-----------|---------------|-------------|-----------------|------------------|----------------------------|
| 2 | 0.1 | 40 | 30 | 0.15 | 0.568 | 150 | 6 |

3.3.1.3 การเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะนิกเกิลบนชั้นเปลือกซิลิกา

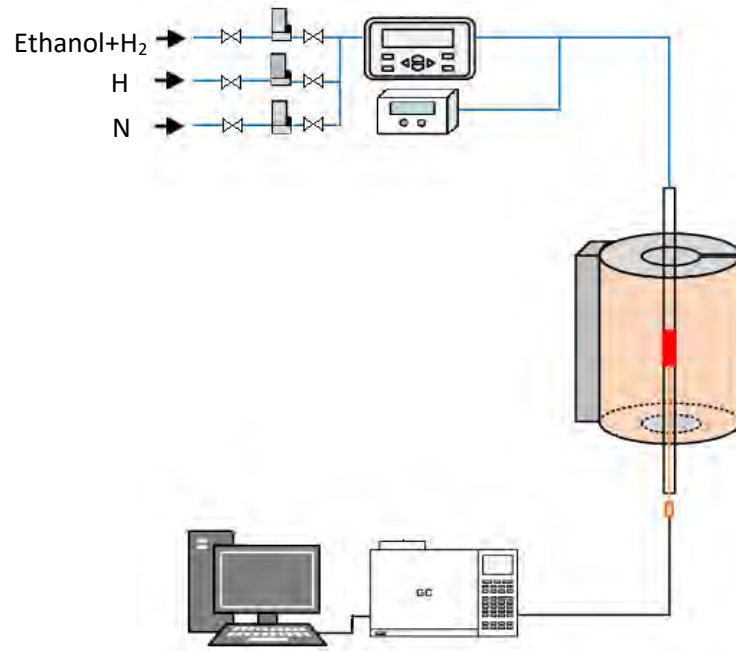
การเคลือบฝังโลหะนิกเกิลลงบนชั้นเปลือกซิลิกานั้นสามารถทำได้โดยนำนิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตมาละลายในน้ำกลั่น จากนั้นจึงนำตัวรองรับสำหรับในขั้นตอนนี้ซึ่งก็คือ $CS@SiO_2$ มาผสมลงในสารละลายดังกล่าวและนำไปเคลือบฝังโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 90 นาที นำสารที่ได้ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

3.3.1.4 แคลไซน์ด้วยออกซิเจนเพื่อเปลี่ยนไปเป็นแบบกลวง

นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้ตัวเร่งแบบกลวง เช่นเดียวกับแบบแกนและเปลือกให้นำไปแคลไซน์ด้วยไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง

3.3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซิลิกาแบบแกนกลวงที่มีเปลือกหุ้มแบบกลวงในปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Stream reforming) สามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัมจะถูกบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาทีด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนก่อนนำมาทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราการไหลของไฮโดรเจน คือ 5 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของไนโตรเจน คือ 45 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นจึงเริ่มทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 9:1 โดยปริมาตร และอัตราการไหล 0.04 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวัดปริมาณด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) ทุกๆ 30 นาทีตลอดระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาทั้งหมด 4 ชั่วโมง โดยตัวตรวจวัด (Detector) ที่ใช้ได้แก่ Flame ionization detector (FID) สำหรับผลิตภัณฑ์จำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และ Thermal conductivity detector (TCD) สำหรับผลิตภัณฑ์จำพวกไฮโดรเจน ไนโตรเจน อาร์กอน ฮีเลียม คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิเจน[11]



รูปที่ 3.1 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ [12]

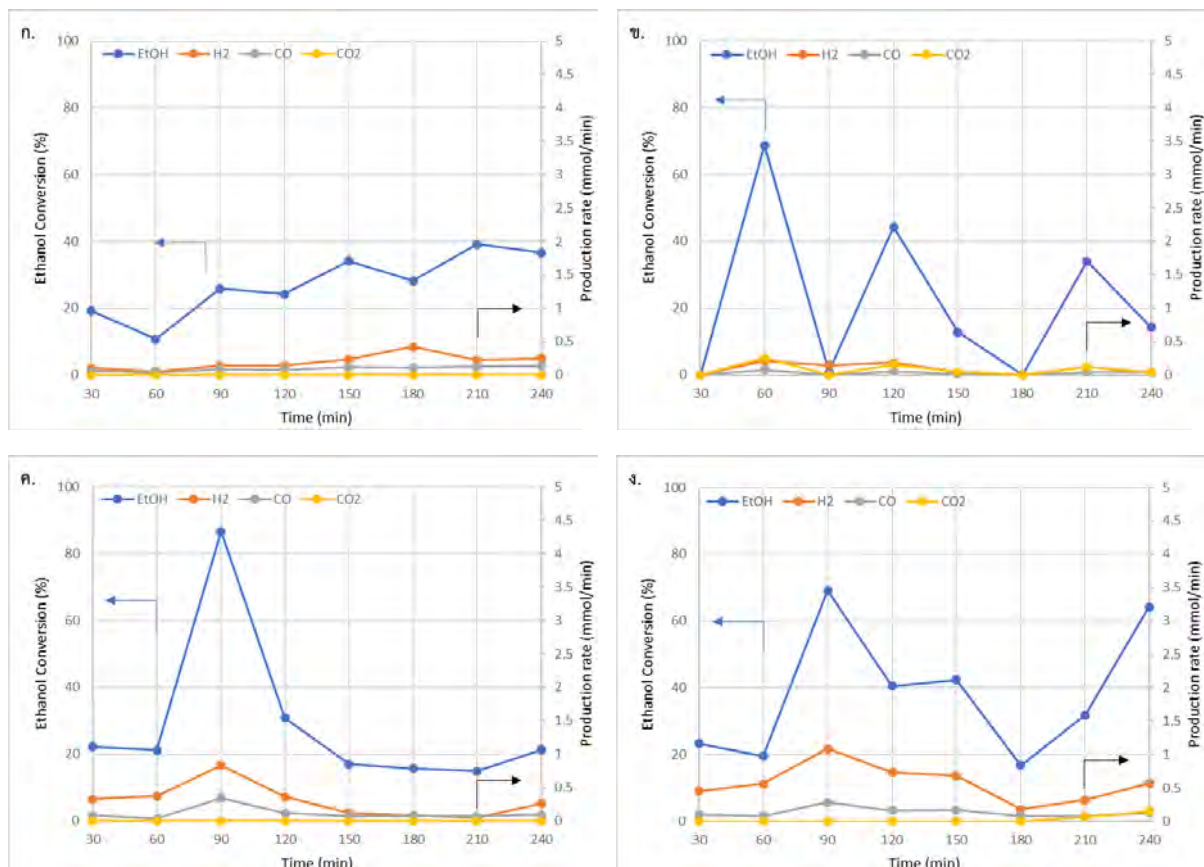
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้มสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ โดยได้เปรียบเทียบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 แบบคือ โครงสร้างแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้ม (Core-Shell) และโครงสร้างแบบทรงกลมกลวง (Hollow Core-Shell) เพื่อเลือกโครงสร้างที่ดีกว่ามาใช้ในการศึกษาผลของปริมาณการเติมโลหะนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้มาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด

4.1 เปรียบเทียบผลของโครงสร้างตัวปฏิกิริยาแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้ม และแบบทรงกลมกลวง

ผลที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างต่างกันคือ โครงสร้างแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้ม กับโครงสร้างแบบทรงกลมกลวง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจน มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้ม อาจเป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบกลวงเป็นโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อนเมื่อปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจึงช่วยส่งเสริมให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ดังนั้นจึงตัดสินใจศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวง

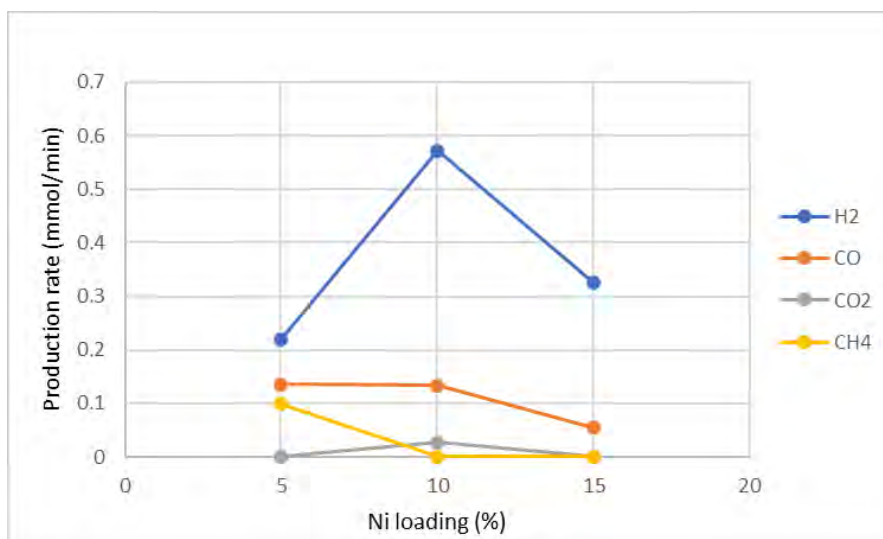


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงผลของโครงสร้างตัวปฏิกิริยา ESR: (ก) Blank 700 °C (ข) SiO₂ shell (ค) Ni@SiO₂ CS (ง) Ni@SiO₂ HS

สภาวะของปฏิกิริยา: 700 °C, น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที, N₂ = 25 มล./นาที

4.2 เปรียบเทียบผลของปริมาณการเติมโลหะนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา

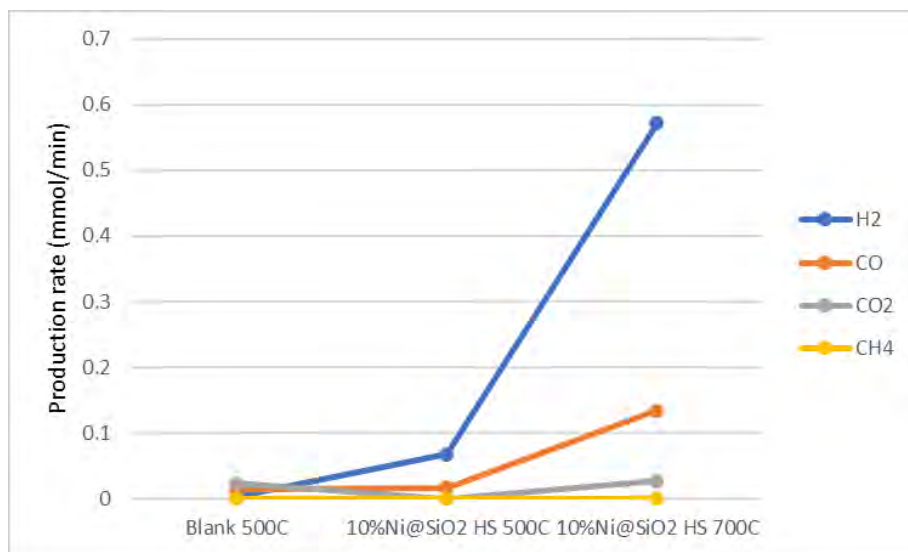
รูปที่ 4.2 แสดงผลของการเติมโลหะนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการผลิตแก๊สแต่ละชนิด จะเห็นได้ว่าเมื่อร้อยละการเติมโลหะนิกเกิล 10% ส่งผลให้อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะสูงขึ้นจาก 0.22 มิลลิโมล/นาที่ เป็น 0.57 มิลลิโมล/นาที่ หรือประมาณ 2.6 เท่าของการเติมโลหะนิกเกิล 5% ดังนั้นเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลมากขึ้นบริเวณเร่งปฏิกิริยา (active site) จะมากขึ้นจึงเร่งให้กระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลเกิดได้มากขึ้น สังเกตได้จากปริมาณที่ลดลงของแก๊สมีเทนเนื่องจากไปทำปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ ได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นไปเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water Gas Shift) อีกด้วยทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างคงที่ ได้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นเป็น 15% อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 0.32 มิลลิโมล/นาที่ ซึ่งเพิ่มขึ้นเพียง 1.5 เท่าของการเติมโลหะนิกเกิล 5% เท่านั้น อาจเนื่องมาจากเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลมากเกินไปทำให้โลหะนิกเกิลเกิดการหลอมรวมกันเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิสูงทำให้บริเวณเร่งลดลง กระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลจึงลดลงด้วย ส่งผลให้ในเครื่องปฏิกรณ์มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊สจึงเกิดขึ้นได้น้อยกว่าที่นิกเกิล 10 % สังเกตได้จากปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่น้อยกว่า ดังนั้นจึงตัดสินใจศึกษาตัวแปรอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Ni@SiO_2$ HS ในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 4.2 ผลของการเติมโลหะนิกเกิลสำหรับปฏิกิริยา ESR สภาวะของปฏิกิริยา: 700 °C, น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที่, N₂ = 25 มล./นาที่

4.3 เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา

ผลที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่างกัน ดังรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาลดลงอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนลดลงมาก เนื่องจากปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดพลังงานเข้าไปเพื่อสลายพันธะจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จึงมีอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

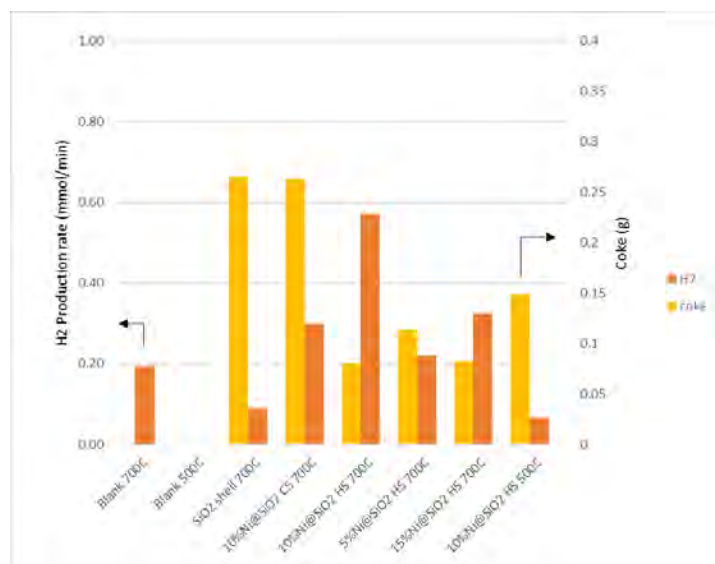


รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ESR สภาวะของปฏิกิริยา: น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที,

$N_2 = 25$ มล./นาที

4.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ

จากการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ เพื่อผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาคือการรวมตัวของคาร์บอน (Coke) หากระหว่างกระบวนการเกิดการรวมตัวของคาร์บอนซึ่งจะไปปิดบริเวณเร่งทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จากรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.1 พบว่าโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงและอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสามารถลดการรวมตัวของคาร์บอนได้



รูปที่ 4.4 กราฟเปรียบเทียบการรวมตัวของคาร์บอนและอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนของตัวปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่สภาวะต่างๆ

สำหรับปฏิกิริยา ESR สภาวะของปฏิกิริยา: น้ำหนัก = 0.1 กรัม, เอทานอล = 0.04 มล./นาที, N₂ = 25 มล./นาที

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่สภาวะต่าง ๆ สำหรับปฏิกิริยา ESR

| Catalysts | Avg. | Avg. Production rate (mmol/min) | | | Coke (g) |
|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|------|-----------------|----------|
| | Ethanol Conversion (%) | H ₂ | CO | CO ₂ | |
| Blank 700C | 27.24 | 0.19 | 0.09 | 0.00 | - |
| Blank 500C | 8.09 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | - |
| SiO ₂ shell 700C | 21.85 | 0.09 | 0.03 | 0.08 | 0.27 |
| 10%Ni@SiO ₂ CS 700C | 28.70 | 0.30 | 0.11 | 0.00 | 0.26 |
| 10%Ni@SiO ₂ HS 700C | 38.41 | 0.57 | 0.13 | 0.03 | 0.08 |
| 5%Ni@SiO ₂ HS 700C | 38.16 | 0.22 | 0.14 | 0.00 | 0.11 |
| 15%Ni@SiO ₂ HS 700C | 38.16 | 0.32 | 0.05 | 0.00 | 0.08 |
| 10%Ni@SiO ₂ HS 500C | 4.12 | 0.07 | 0.02 | 0.00 | 0.15 |

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล และอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้ม
- การเติมโลหะนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุด เรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ 10% 15% และ 5%
- เมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลมากขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water Gas Shift) ก็เพิ่มขึ้นด้วย แต่ถ้าเพิ่มขึ้นมากเกินไปโลหะนิกเกิลเกิดการหลอมรวมกัน ทำให้ประสิทธิภาพลดลง
- ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเหมาะกับการทำปฏิกิริยามากกว่า เนื่องจากมีอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส
- ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของเอทานอลเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงเรียงจากมากไปน้อย คือ $10\%Ni@SiO_2$ HS $700^{\circ}C$ > $5\%Ni@SiO_2$ HS $700^{\circ}C$ = $15\%Ni@SiO_2$ HS $700^{\circ}C$ > $10\%Ni@SiO_2$ CS $700^{\circ}C$ > Blank $700^{\circ}C$ > SiO_2 Shell $700^{\circ}C$ > Blank $500^{\circ}C$ > $10\%Ni@SiO_2$ HS $500^{\circ}C$
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเรียงจากมากไปน้อย คือ $10\%Ni@SiO_2$ HS $700^{\circ}C$ > $15\%Ni@SiO_2$ HS $700^{\circ}C$ > $10\%Ni@SiO_2$ CS $700^{\circ}C$ > $5\%Ni@SiO_2$ HS $700^{\circ}C$ > Blank $700^{\circ}C$ > SiO_2 Shell $700^{\circ}C$ > $10\%Ni@SiO_2$ HS $500^{\circ}C$ > Blank $500^{\circ}C$
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงมากแต่ให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน อย่าง $5\%Ni@SiO_2$ HS $700^{\circ}C$ แสดงว่าเอทานอลมีการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมมากกว่า
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและมีเปลือกหุ้มมีการเกิดโค้กมากกว่า
- การทำปฏิกิริยาที่ 700 องศาเซลเซียส เกิดโค้กน้อยกว่า ที่ 500 องศาเซลเซียส

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ใช้งานเครื่องมือและอุปกรณ์อย่างระมัดระวัง เนื่องจากการทดลองมีความร้อนและทำที่อุณหภูมิสูง
2. ควรตรวจสอบชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองทุกครั้ง ทั้งก่อนและหลังการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

- [1] พลังงานไฮโดรเจน [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : https://tv11.prd.go.th/ewt_news.php?nid=212&filename=gov [24 ธันวาคม 2562]
- [2] กระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : https://en.wikipedia.org/wiki/Steam_reforming#cite_note-6 [24 ธันวาคม 2562]
- [3] ตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : https://books.google.co.th/Book?id=qBknDwAAQBAJ&pg=PA429&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false [24 ธันวาคม 2562]
- [4] Saeidi S, Amin NAS, Rahimpour MR. Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments. *Journal of CO₂ Utilization*. 2014;5:66-81.
- [5] รัชนิกร วันจันทิก, ความคาดหวังเพื่อเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืน. วิทยานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์.(2554),มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
- [6] ยุทธพันธ์ พงศ์บุญชู, การผลิตไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงรองรับด้วยซิลิกา. วิทยานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์.(2554), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [7] สุขเชษฐ วิบูลย์สถิลธรรา, Equilibrium model of Hydrogen production from hydrocarbon and alcohol. วิทยานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์.(2557), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [8] Ishihara A, Andou AD, Hashimoto T, Nasu H. Steam reforming of ethanol using novel carbon-oxide composite-supported Ni, Co and Fe catalysts. *Fuel Processing Technology* .Volume 197,2020;106203
- [9] Majewski J, Wood JS, Bujalski W. Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 38, Issue 34, 13 November 2013, Pages 14531-14541
- [10] Xiao PW, Zhao L, Sui ZY, Han BH. Synthesis of Core-Shell Structured Porous Nitrogen-Doped Carbon@Silica Material via a Sol-Gel Method. *Langmuir*. 2017;33(24):6038-45.
- [11] ชัยพรรณ อัจจิมารังสี, การสังเคราะห์ฟิชเซอร์-ทรอปซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์รองรับด้วยซิลิกาทรงกลมแบบกลวง. วิทยานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์.(2559), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- [12] ปราณปรียา ไตรโชค, ไฮโดรจิเนชั่นของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co แบบโครงสร้างแกน-เปลือก. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิตปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์.(2561), จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

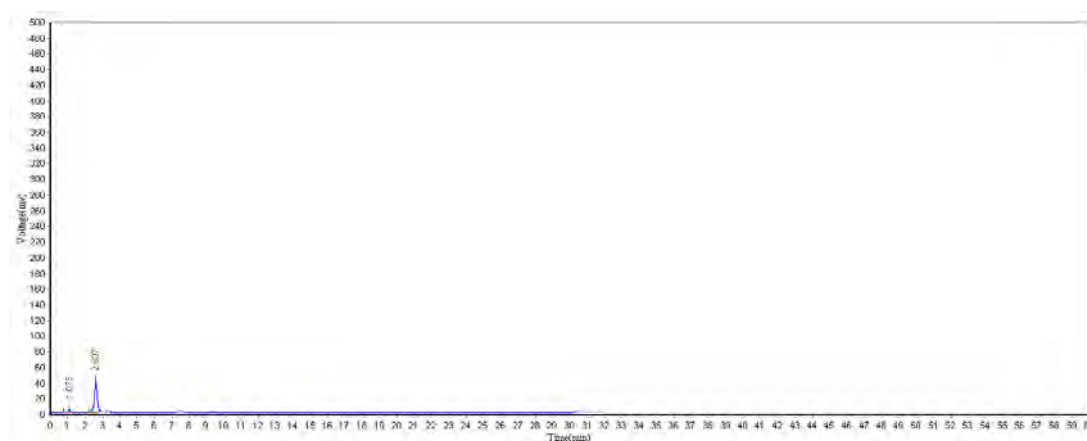
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

Standard Gas

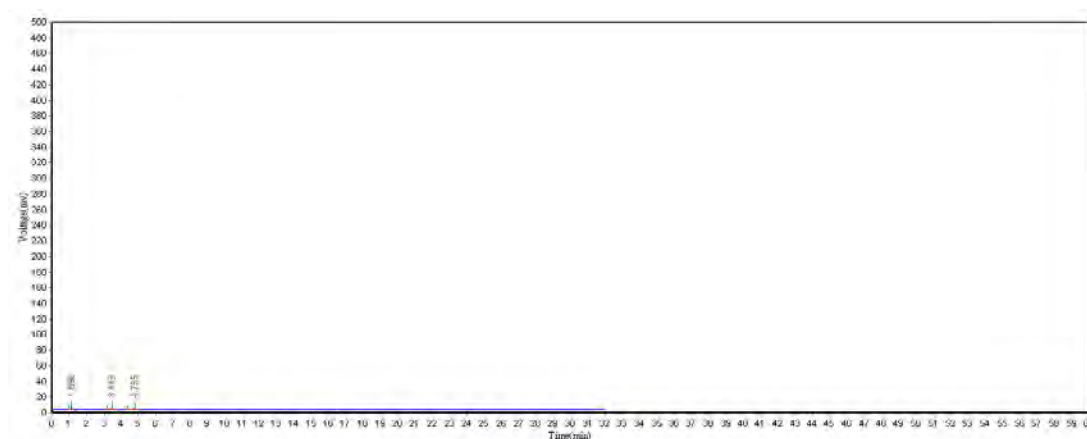
ก-1 Standard Gas

Thermal conductivity detector (TCD)



| Peak No. | Ret Time | Height | Area | Conc. |
|--------------|----------|----------|----------|---------|
| 1 | 1.073 | 3186.719 | 20055 | 4.4333 |
| 2 | 2.607 | 37428.42 | 432313.8 | 95.5667 |
| Total | | 40615.14 | 452368.8 | 100 |

Flame ionization detector (FID)



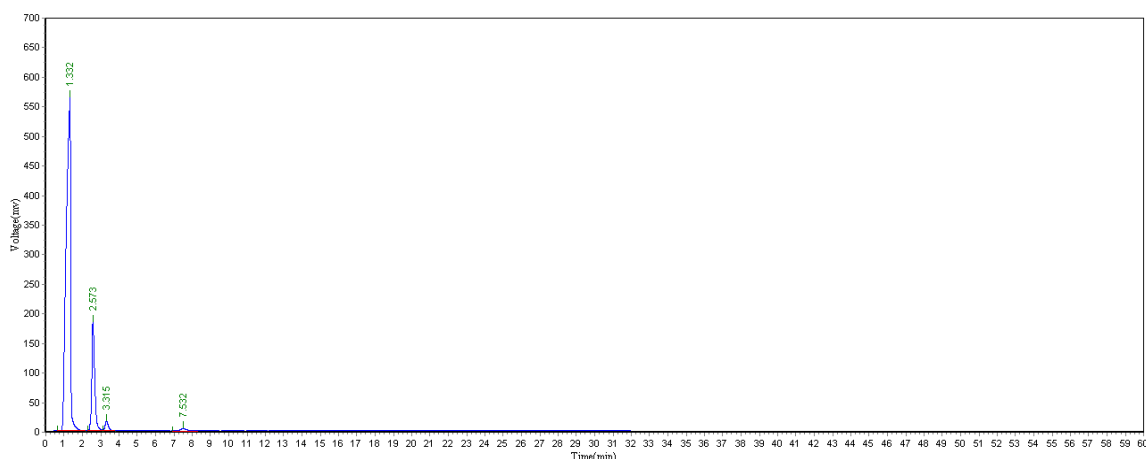
| Peak No. | Ret Time | Height | Area | Conc. |
|--------------|----------|----------|----------|---------|
| 1 | 1.098 | 1787.222 | 6754.45 | 22.2393 |
| 2 | 3.448 | 1018.286 | 12170 | 40.0703 |
| 3 | 4.765 | 685.624 | 11447.2 | 37.6904 |
| Total | | 3491.132 | 30371.65 | 100 |

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

ข-1 การคำนวณอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (Production rate)

ข้อมูลการทดลอง



| Peak No. | Ret Time | Height | Area | Conc. |
|--------------|----------|------------|-------------|---------|
| 1 | 1.332 | 568681.25 | 9316521 | 80.0724 |
| 2 | 2.573 | 182590.563 | 2032937.125 | 17.4724 |
| 3 | 3.315 | 15745.768 | 196219.016 | 1.6864 |
| 4 | 7.532 | 3615.235 | 89449.297 | 0.7688 |
| Total | | 770632.8 | 11635126 | 100 |

สูตรที่ใช้คำนวณ

$$\%H_2 = (\text{Area } H_2 * \%std / \text{Area std } H_2)$$

โดยที่ %H = ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนใน Product Gas

Area H_2 = พื้นที่ใต้พีคของแก๊สไฮโดรเจน

Area std H_2 = พื้นที่ใต้พีคของแก๊สไฮโดรเจนใน Standard gas

%std = ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนใน Standard gas เท่ากับ 1%

$$H_2 = \frac{9316521}{389713.7035} \times 1\% = 23.91\%$$

ข-2 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลง (% Conversion)

ข้อมูลการทดลอง

| | |
|---------------------------------|---------|
| Time (min) | 30 |
| mmol/min | |
| N ₂ | 1.18586 |
| H ₂ | 0.45343 |
| CO | 0.10363 |
| CO ₂ | 0.00000 |
| CH ₄ | 0.00000 |
| C ₂ H ₄ | 0.00353 |
| C ₂ H ₆ | 0.00274 |
| C ₃ H ₆ O | 0.00000 |
| water/ethanol (mol) | 9:1 |
| weight used (g) | 11.78 |
| Density mix. | 0.9442 |
| Mw mix. | 46 |
| Vmix. | 12.4760 |
| V EtOH used | 3.2987 |

สูตรที่ใช้คำนวณ

$$\% \text{ carbon conversion} = C_{\text{out}}/C_{\text{in}} * 100$$

$$\text{โดยที่ } C_{\text{out}} = \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + 2 \times \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \times \text{C}_2\text{H}_6 + 3 \times \text{C}_3\text{H}_8 \quad [\text{mmole/min}]$$

$$C_{\text{in}} = 2 * \rho_{\text{EtOH}} * 1000 / 240 * \text{Mw}_{\text{EtOH}} \quad [\text{mmole/min}]$$

*สำหรับปฏิกิริยา 240 นาที

$$C_{\text{out}} = 0.10363 + 0.00353 + 0.00274 = 0.1099 \text{ mmole/min}$$

$$C_{\text{in}} = [2 \times 1000 \times (0.9442 \text{ g/ml} \times 12.4760 \text{ ml})] / (46 \text{ g/mol} \times 240 \text{ min}) = 0.4715 \text{ mmole/min}$$

$$\% \text{ carbon conversion} = (0.1099/0.4715) \times 100 = 23.31\%$$