

รายงานฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วย
คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

โดย

ผศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

ผศ.ดร.ศิริรัตน์ จิตการคำ

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2548

ธันวาคม 2548

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับการสนับสนุนงบประมาณประจำปี 2548 จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ คณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการอำนวยความสะดวกด้านต่างๆในการทำงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

บทคัดย่อ

นอกจากการใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตสารเคมีแล้ว ก๊าซไฮโดรเจนยังได้รับความสนใจในการใช้เป็นเชื้อเพลิงในเทคโนโลยีฟิวเอลเซลล์ (Fuel cell) ปฏิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำโดยเป็นปฏิริยาหลักในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาปฏิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนเคแอลซีโอไลท์ (KL zeolite) ซึ่งเตรียมโดยวิธีอิมเพรกเนชัน (Impregnation method) และได้ทำการทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิริยาโดยใช้ BET, XRD, TPR และ TPO วัตถุประสงค์หลักในงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณนิกเกิลที่ใช้ สารปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิริยา อัตราส่วนของปริมาณน้ำต่อก๊าซมีเทน และยังได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนเคแอลซีโอไลท์ และตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนแอลฟาอลูมินา จากการทดลองพบว่า ปริมาณนิกเกิลบนเคแอลซีโอไลท์ที่เหมาะสมคือ 7% โดยน้ำหนัก ในการเติมสารปรับปรุงคุณภาพ คือ ซีเรีย พบว่า สามารถช่วยในการเพิ่มการกระจายตัวของนิกเกิล และลดการสะสมตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิริยา แต่ไม่สามารถปรับปรุงด้านการเกิดปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยา ในการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนของปริมาณน้ำต่อก๊าซมีเทนพบว่า ที่อัตราส่วนของน้ำต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 1 ตัวเร่งปฏิริยามีการเสื่อมสภาพเมื่อเวลาในการทำปฏิริยาเพิ่มขึ้น แต่ที่อัตราส่วนของน้ำต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 2 และ 3 พบว่าไม่เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิริยา ในการศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติในการเร่งปฏิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลบนเคแอลซีโอไลท์ มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิริยา และอายุการใช้งานที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิริยาทางการค้า

ABSTRACT

In addition to its use for industrial feed, hydrogen has received a great deal of attention in fuel cell applications with the goal of reducing negative impacts on the environment. Steam reforming of methane using supported Ni catalysts is a major process in hydrogen production. In this work, the steam reforming of methane using Ni supported on KL zeolite catalysts was studied. The catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method (IWI) and characterized using BET, XRD, TPR and TPO techniques. The main purpose of this work was to study the effects of Ni loading, ceria promoter and the H_2O/CH_4 ratio over Ni supported on KL zeolites. A comparison study between Ni/KL zeolite and Ni/ α -alumina catalysts was also studied for the effect of the H_2O/CH_4 ratio. Among the catalysts examined, 7%Ni-3%Ce/KL zeolite exhibited the best catalytic activity and stability. The addition of a ceria promoter enhanced Ni dispersion and reduced carbon deposition on the catalyst. At a H_2O/CH_4 ratio of 1, methane conversion of KL zeolite catalyst slightly decreased with time on stream while at H_2O/CH_4 ratios of 2 and 3, methane conversion remained constant. KL zeolite catalyst was comparable to commercial catalysts in terms of catalytic activity and stability.

สารบัญ

		หน้า
	กิตติกรรมประกาศ	i
	บทคัดย่อภาษาไทย	ii
	บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
	สารบัญ	iv
	สารบัญภาพ	vii
	สารบัญตาราง	xi
บทที่ 1	บทนำ	1
บทที่ 2	วารสารปริทัศน์	4
	2.1 ปฏิกริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming of Methane)	4
	2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming Catalyst)	5
	2.3 การเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่ง ด้วยไอน้ำ (Carbon Formation on Steam Reforming Catalyst)	6
	2.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Catalyst Development for Steam Reforming)	7
	2.5 ตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอล (KL Zeolite Catalyst Support)	10
บทที่ 3	วิธีการดำเนินการวิจัย	13
	3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	13
	3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	13
	3.3 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
	3.3.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
	3.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
	3.3.3 การศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)	15

	หน้า
3.3.4 การศึกษาอุณหภูมิในการออกซิไดซ์คาร์บอนบนพื้นผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature Programmed Oxidation (TPO)	15
3.4 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการเร่ง ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Experimental Apparatus)	16
3.4.1 ระบบผสมก๊าซ	16
3.4.2 เครื่องปฏิกรณ์	16
3.4.3 เครื่องมือวิเคราะห์	16
3.5 ขั้นตอนในการทดลอง	17
3.5.1 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิล	17
3.5.2 อิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพ	17
3.5.3 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน	17
3.5.4 เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่ง ปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล กับตัวรองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์	18
3.5.5 ความเสถียรต่อความร้อน	18
3.6 การคำนวณ (Calculations)	18
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	20
4.1 การตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	20
4.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	20
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (XRD)	21
4.1.3 การศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ด้วย เทคนิค TPR	25
4.2 การศึกษาปริมาณโลหะนิกเกิล	28
4.3 อิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพ	33
4.4 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน	36
4.5 เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่ง ปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล กับตัว รองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์	39

	หน้า
4.6 ความเสถียร	44
บทที่ 5 บทสรุปและคำแนะนำ	47
เอกสารอ้างอิง	48

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า	
2.1	โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดเค-แอล (Jacobs และคณะ 2001)	11
4.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ	21
4.2	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอลที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกัน ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (◆ คือ เฟสของนิกเกิลออกไซด์)	22
4.3	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียในปริมาณที่แตกต่างกัน ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (◆ คือ เฟสของนิกเกิลออกไซด์)	23
4.4	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่ผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้ว 5 ชั่วโมง และที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (◆ คือ เฟสของนิกเกิลออกไซด์ และ ● คือ เฟสของโลหะนิกเกิล)	24
4.5	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียในปริมาณที่แตกต่างกัน ซึ่งผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้ว 5 ชั่วโมง (● คือ เฟสของโลหะนิกเกิล)	25
4.6	TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 0, 3, 5, 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก	26
4.7	TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียด้วยปริมาณที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 0, 1, 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก	27
4.8	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (CH ₄ conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส โดยมีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (◆) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 7 และ (▲) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	28

รูปที่	หน้า
4.9 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (CH_4 conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (♦) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (X) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	29
4.10 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (H_2 yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (♦) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (X) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	30
4.11 ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน (H_2 selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (♦) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (X) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	31
4.12 ร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (♦) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (X) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	32
4.13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	33
4.14 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	34

รูปที่	หน้า
4.15 ร้อยละของการเลือกเกิดของไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	34
4.16 ร้อยละของการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	35
4.17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (♦) 3	37
4.18 ร้อยละของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (♦) 3	37
4.19 ร้อยละของการเลือกเกิดของก๊าซไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (♦) 3	38
4.20 ร้อยละของการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (♦) 3	38
4.21 ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (♦) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	40
4.22 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (♦) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	40
4.23 ร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (♦) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	41

รูปที่	หน้า
4.24 ร้อยละของการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	41
4.25 ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1	42
4.26 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1	43
4.27 ร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1	43
4.28 ร้อยละของการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1	44
4.29 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลาในการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	45
4.30 แสดงร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาในการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	46
4.31 แสดงร้อยละของเลือกเกิดไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาในการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3	46

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา	13
3.2 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียบนตัวเร่งปฏิกิริยา	13
4.1 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลแตกต่างกัน	20
4.2 แสดงปริมาณของซีเรียต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา	35
4.3 ผล TPO ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณ ต่างๆ หลังทำการทดลอง 5 ชั่วโมง	36

บทที่ 1

บทนำ

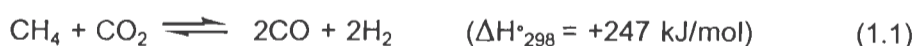
พลังงานมากมายถูกใช้ไปในการตอบสนองความต้องการของมนุษย์ เนื่องจากมนุษย์มีวิวัฒนาการอย่างรวดเร็ว ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงพยายามหาแหล่งพลังงานอื่นทดแทนแหล่งพลังงานเดิมที่เคยใช้กันมาตั้งแต่ในอดีตให้ยังคงอยู่ต่อไป ซึ่งแหล่งพลังงานเดิมนั้นประกอบไปด้วย เชื้อเพลิงจากซากพืชซากสัตว์และพลังงานนิวเคลียร์ ในขณะที่แหล่งพลังงานใหม่ที่นำจะนำมาใช้ทดแทนได้ ได้แก่ พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ และพลังงานความร้อนภายในโลก ซึ่งในอนาคตคาดว่าแหล่งน้ำมันจากปิโตรเลียมนั้นจะไม่เพียงพอต่อความต้องการที่เพิ่มมากขึ้นทุกวัน จึงมีการนำก๊าซธรรมชาติมาใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนอีกทางเลือกหนึ่ง (Basile *et al.*, 2001) ซึ่งองค์ประกอบหลักที่สำคัญของก๊าซธรรมชาติคือมีเทน และการนำมีเทนมาใช้เพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ที่เป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) กลายเป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างมาก (Rostrup-Nielsen, 1984 และ Lee, 1997)

ก๊าซสังเคราะห์หรือการผลิตไฮโดรเจนได้รับความสนใจมากขึ้นทุกวัน เนื่องจากสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เครื่องจักรกลที่ใช้เชื้อเพลิง (Combustion engine) หรือกังหันก๊าซ (Gas turbine) ทั้งนี้ก็เพื่อเป็นการใช้พลังงานจากแหล่งดังกล่าวให้เป็นประโยชน์มากที่สุด นอกจากนี้พลังงานไฮโดรเจนถือว่าเป็นพลังงานที่สะอาดประเภทหนึ่ง เนื่องจากมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อทำการเผาไหม้ไฮโดรเจนแล้วจะไม่ก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือก่อให้เกิดก๊าซพิษอื่น ๆ ออกสู่สิ่งแวดล้อมในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น โดยทั่วไปไฮโดรเจนจะถูกนำไปใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมเคมีต่าง ๆ ได้แก่ การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตเมทานอล เป็นต้น นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังนำไปใช้ในอีกหลายกระบวนการของโรงกลั่นปิโตรเลียมอีกด้วย เช่น กระบวนการแยกสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization) กระบวนการรวมตัวไฮโดรเจนกับธาตุอื่น ๆ (Hydrogenation) กระบวนการแตกตัวโดยการไฮโดรเจน (Hydrocracking) และกระบวนการเปลี่ยนกากหนักด้วยไฮโดรเจน (Heavy residue hydroconversion) ยิ่งไปกว่านั้นไฮโดรเจนยังถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเหล็กกล้าด้วย เช่น ในขั้นตอนการเผาเหล็กกล้าที่อุณหภูมิสูงแล้วทำให้เย็นลงช้า ๆ เพื่อให้โลหะที่เผาอ่อนลงและไม่เปราะง่าย (Annealing of steel) หรือใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อผลิตชิ้นส่วนและอุปกรณ์ต่าง ๆ และยังสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตอาหารปริมาณมาก ๆ อีกด้วย

การผลิตไฮโดรเจนจากมีเทนหรือปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิง (Methane reforming) นั้น สามารถผลิตได้จาก 4 ปฏิกิริยาดังนี้คือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming) ปฏิกิริยาการ

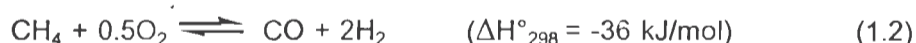
เผาไหม้บางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยความร้อน (Autothermal reforming)

ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming) หรือ ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งแบบแห้ง (Dry reforming) เป็นเทคนิคที่ใช้ผลิตก๊าซสังเคราะห์ให้ได้ อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ตามที่ต้องการ ซึ่งปฏิกริยานี้ถูกเสนอโดย Fischer-Tropsch ในปี ค.ศ.1928



ปฏิกริยานี้ได้รับความสนใจอย่างมากจากมุมมองของการรักษาสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสามารถนำก๊าซอันตรายสองชนิดที่เป็นพิษต่อชั้นบรรยากาศของโลก อันจะก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) และสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global warming) มาใช้ประโยชน์พร้อม ๆ กันได้ เพื่อเปลี่ยนเป็นก๊าซสังเคราะห์ที่มีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมีอื่น ๆ ได้ (Hayakawa et al., 1999) แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้สำหรับปฏิกริยานี้ ยังไม่สามารถใช้ในเชิงพาณิชย์ได้จริง เนื่องจากการรวมตัวกันของคาร์บอน บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยา หรือที่เรียกว่าการเกิดโค้ก (Coke formation) จะทำให้ตัวเร่งปฏิกริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว

ปฏิกริยาการเผาไหม้บางส่วน (Partial oxidation) เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ผลิตไฮโดรเจน



ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาคายความร้อนที่ไม่รุนแรงเท่าปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ดังนั้นจึงไม่ต้องการพลังงานมากนัก และในปฏิกริยานี้มีเทนจะถูกเผาไหม้ ซึ่งโดยธรรมชาติแล้วเป็นปฏิกริยาคายความร้อน ส่งผลให้ปฏิกริยามีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างมาก ดังนั้นจึงเป็นการยากต่อการลดความร้อนที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจากปฏิกริยาได้อย่างปลอดภัย จึงทำให้กระบวนการนี้ยากต่อการควบคุม

ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยความร้อน เป็นการรวมกันระหว่างปฏิกริยาการเผาไหม้บางส่วนและปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ซึ่งรายละเอียดของทั้งสองปฏิกริยาได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น

ไฮโดรเจนยังสามารถผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) อิเล็กโทรไลต์ซิสด้วยน้ำ (Electrolysis of water) อิเล็กโทรไลต์ซิสด้วยแสง

(Photoelectrolysis) และไบโอแมสแก๊สซิฟิเคชัน (Biomass gasification) ซึ่งกระบวนการเหล่านี้ยังไม่เป็นที่นิยมมากนัก เนื่องจากยังมีราคาแพงมากเมื่อเทียบกับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Satterfield 1991)

ปัจจุบันนี้กระบวนการที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์ คือ ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยสารป้อนที่ใช้สำหรับปฏิกริยานี้ คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอัดตัวที่มีจุดเดือดต่ำ ซึ่งเป็นแก๊สที่ได้มาจากแหล่งแก๊สธรรมชาติ หรือโรงแยกแก๊ส แก๊สเชื้อเพลิงแบบเหลว (LPG) และสารประกอบเนฟทาที่มีจุดเดือดต่ำ เป็นต้น ซึ่งสารป้อนเหล่านี้มีแก๊สมีเทนเป็นองค์ประกอบหลักเพื่อใช้ในการป้อนให้กับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยภูมิหลังและวารสารปริทัศน์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกริยานี้ รวมถึงตัวเร่งปฏิกริยาจะได้อีกกล่าวต่อไปในบทที่ 2

วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาใช้ตัวเร่งปฏิกริยานิกเกิลที่มีเคลือบซีโอไลต์ (KL zeolite) เป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ
2. เพื่อศึกษาผลกระทบของตัวรองรับและร้อยละของโลหะนิกเกิลที่ใช้ต่อปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ
3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำและมีเทนที่ใช้เป็นสารป้อน
4. เพื่อศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกริยา ในด้านความสามารถในการเร่งปฏิกริยา ความเฉพาเจาะจงในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และความสามารถในการทนต่อความร้อนของตัวเร่งปฏิกริยา

บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

2.1 ปฏิกริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming of Methane)

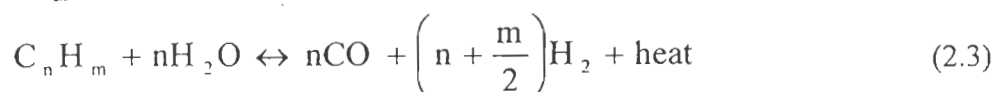
ปฏิกริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่เป็นที่รู้จักเป็นอย่างดีที่ใช้เพื่อผลิตไฮโดรเจน หรือก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้สำหรับปฏิกริยานี้โดยมากจะทำที่อุณหภูมิที่มากกว่า 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป และปฏิกริยานี้ยังมีปฏิกริยาที่สามารถผันกลับได้อีกสองปฏิกริยาหลัก คือสมการที่ 2.1 ซึ่งเป็นปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบดูดความร้อน และปฏิกริยา Water gas shift ดังสมการที่ 2.2 ซึ่งเป็นปฏิกริยาแบบคายความร้อน



จากปฏิกริยาทั้งสองทำให้ทราบว่า ความร้อนทั้งหมดของปฏิกริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นแบบดูดความร้อนอย่างมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานในปริมาณที่มากเพื่อให้อุณหภูมิของปฏิกริยาเป็นไปตามที่ต้องการได้ ปฏิกริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำสามารถผลิตก๊าซธรรมชาติได้ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO ratio) มากกว่า 3 เนื่องจากอิทธิพลของปฏิกริยา Water gas shift ส่งผลให้ความสามารถในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้มีค่าต่ำ

เนื่องด้วยปฏิกริยาดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 สามารถผันกลับได้ที่อุณหภูมิของปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ แสดงว่าเทอร์โมไดนามิกส์เป็นตัวกำหนดสมดุลของการเปลี่ยนแปลง ซึ่งสมดุลของปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเลือกที่จะเกิดที่อุณหภูมิสูง และที่ความดันต่ำเท่านั้น โดยทั่วไปปฏิกริยา Water gas shift จะเข้าใกล้สู่สมดุลก่อนแล้วจึงตามด้วยปฏิกริยาจากไอน้ำ ผลที่ตามมาคือจะได้รับสารประกอบระหว่างไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนที่เหลือจากปฏิกริยา โดยความเข้มข้นของสารประกอบต่าง ๆ ที่ได้รับนั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อมีเทน (Kochloefl 1997)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอย่างหนักก็สามารถนำมาใช้กับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้ ซึ่งปฏิกริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงดังสมการที่ 2.3



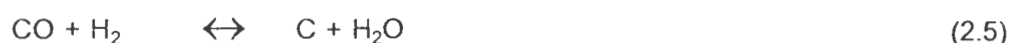
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Reforming Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันหมู่ 8 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยทั่วไปในทางอุตสาหกรรมมักเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นนิกเกิล เนื่องจากสามารถหาได้ง่ายและราคาถูกกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันหมู่ 8 ถึงแม้ว่าโลหะหมู่อื่นจะสามารถนำมาใช้กับปฏิกิริยานี้ได้ แต่ก็ยังมีข้อเสียบางประการ เช่น เหล็ก (Fe) จะถูกออกซิไดซ์อย่างรวดเร็ว โคบอลต์ (Co) ไม่สามารถทนต่อความดันของไอน้ำได้ ส่วนโลหะมีค่าอื่น ๆ ได้แก่ โรเดียม (Rh) รูทีเนียม (Ru) แพลทินัม (Pt) และพลาเดียม (Pd) ก็มีราคาแพงเกินกว่าที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ (Lee 1997) อีกทั้งในเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่จะเลือกใช้ตัวรองรับที่เป็นออกไซด์ของเซรามิกส์ (Ceramic oxide) ซึ่งโดยปกติตัวรองรับที่เป็นเซรามิกส์ที่นิยมใช้ ได้แก่ แอลฟา-อะลูมินา (α -Alumina) จำพวกแมกนีเซียม (Magnesia) แมกนีเซียม-อะลูมินา (Magnesium-aluminate) หรือแคลเซียม-อะลูมินา (Calcium-aluminate) ซึ่งเซรามิกส์เหล่านี้สามารถทนต่อความร้อนสูงได้ (Satterfield 1991)

อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำนั้นขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น ความเป็นพิษของซัลเฟอร์ (Sulfur poisoning) การรวมตัวกันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Sintering) การเกิดโค้ก (Carbon formation) เป็นต้น ดังนั้นสารประกอบซัลเฟอร์จึงเป็นองค์ประกอบแรกที่ต้องกำจัดออกไปจากก๊าซธรรมชาติ หากจะนำก๊าซธรรมชาติมาใช้เป็นสารป้อน ทั้งนี้เพื่อให้แน่ใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอายุการใช้งานที่ยาวนานอย่างที่ต้องการ การรวมตัวกันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้พื้นผิวของนิกเกิลเปลี่ยนเป็นผลึกของนิกเกิล และเป็นเหตุให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวลดลงได้ด้วย ดังนั้นการทำให้นิกเกิลรวมตัวกันให้น้อยที่สุดจึงเป็นสิ่งสำคัญ และเพื่อจะให้นิกเกิลรวมตัวกันให้น้อยที่สุดต้องคำนึงถึงองค์ประกอบของตัวรองรับ และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Satterfield 1991) ส่วนการเกิดโค้กนั้นยังคงเป็นปัญหาใหญ่สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเกิดโค้กจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็วขึ้น และการป้องกันการเกิดโค้กในทางอุตสาหกรรมนั้นสามารถทำได้โดยทำการป้อนไอน้ำให้มากเกินไป แต่การจะทำให้มันกลายเป็นไอน้ำที่มากเกินไปนั้นจะต้องใช้พลังงานมหาศาล ซึ่งเป็นเหตุให้ราคาต้นทุนสูงตามไปด้วย

2.3 การเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Carbon Formation on Steam Reforming Catalyst)

การที่ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำต้องใช้อุณหภูมิสูงนั้น เป็นสาเหตุทำให้โค้กสามารถเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และการเกิดโค้กบนตำแหน่งของโลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยานี้เองยังคงเป็นปัญหาใหญ่ในทางอุตสาหกรรม เนื่องจากการเกิดโค้กสามารถนำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และอาจจะนำไปสู่การอุดตันของเครื่องปฏิกรณ์ หรือการเกิดความร้อนเป็นจุด ๆ ไม่ทั่วถึง ซึ่งประเภทของโค้กที่สามารถเกิดในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้นั้นมี 3 แบบ คือ โค้กแบบ whisker-like (Whisker-like carbon) แบบ encapsulated (Encapsulated carbon) และแบบ pyrolytic (Pyrolytic carbon) ซึ่งปฏิกิริยาที่ 2.4-2.6 แสดงปฏิกิริยาของการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่ง (Trimm 1997)



จากอัตราส่วนที่แน่นอนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน เทอร์โมไดนามิกส์ของการเกิดโค้กสามารถประเมินได้จากความเข้มข้นสมดุลของคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน ไอน้ำ และมีเทน ที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ 2.4 อย่างไรก็ตามการประเมินการเกิดโค้กโดยข้อมูลจากเทอร์โมไดนามิกส์จะให้ค่าสูงกว่าการประเมินจากค่าจริงที่ได้จากปฏิกิริยาที่ 2.4 บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ด้วยอัตราส่วนที่น้อยที่สุดของไอน้ำกับคาร์บอน ซึ่งในปี ค.ศ.1997 Trimm พบว่าเส้นใยคาร์บอนหรือโค้กแบบ whisker อาจเกิดขึ้นบนพื้นผิวของอะตอมนิกเกิลได้ ถ้าความดันย่อยของไอน้ำต่ำ ซึ่งเป็นเหตุให้อะตอมนิกเกิลเสื่อมสภาพ เช่น เส้นใยคาร์บอนมีอิทธิพลอย่างมากต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ pellet ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว และทำให้เกิดการอุดตันของเครื่องปฏิกรณ์ได้ด้วย

ในกรณีที่ไม่มีอากาศหรือออกซิเจน การเกิดโค้กอาจจะเกิดขึ้นจากการแตกตัวของมีเทนด้วยความร้อน (Thermal cracking of methane) ปฏิกิริยาที่ 2.6 เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง (Pyrolytic carbon) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้คาร์บอนหรือโค้กที่เกิดขึ้นสามารถปกคลุมอนุภาคของนิกเกิลได้ (Encapsulated carbon) โดยการเกิดโค้กแบบนี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ และเป็นการเพิ่ม pressure drop ภายในเครื่องปฏิกรณ์อีกด้วย โดยทั่วไปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถแตกตัวได้ที่

อุณหภูมิสูง และที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนต่ำ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนัก จะมีแนวโน้มในการเกิดโค้กมากกว่ามีเทนที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา

2.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Catalyst Development for Steam Reforming)

ที่ผ่านมานักวิจัยได้ทำการศึกษาปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากมีเทน และจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ ซึ่งส่วนมากจะมุ่งเน้นไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยเฉพาะในด้านของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และการยับยั้งการเกิดโค้ก ที่จะสามารถดำเนินการทดลองได้ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำและคาร์บอนที่ต่ำที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ และจากหัวข้อที่ 2.2 ได้อธิบายไปแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำนั้น คือ โลหะนิกเกิลและตัวรองรับประเภทสารประกอบออกไซด์ เช่น แกมมา-อะลูมินา ดังนั้นนักวิจัยส่วนใหญ่จึงพยายามมุ่งเน้นในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้จริง โดยศึกษาถึงอิทธิพลของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ (Promoter) การเปลี่ยนชนิดของโลหะ และการค้นหาตัวรองรับใหม่ ๆ ที่มีประสิทธิภาพดีกว่าหรือเทียบเท่ากับผลการทดลองที่ผ่านมาในอดีต เป็นต้น

การยับยั้งไม่ให้เกิดโค้ก และการรวมตัวกันของโลหะนิกเกิลนั้นได้ทำการศึกษานบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นอะลูมินา ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ ได้แก่ โลหะลิเทียม (Li) โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) หรือ แคลเซียม (Ca) ตามลำดับ (Chen และ Chen 1990) ซึ่งการที่จะยับยั้งไม่ให้โลหะนิกเกิลรวมตัวกันด้วยการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพประเภทโลหะประเภทอัลคาไลน์ หรืออัลคาไลน์เอิร์ทจะทำให้ได้ผลอันเป็นที่พอใจ และยังพบว่า การเติมโลหะโพแทสเซียม (K) จะช่วยลดอัตราการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลได้ดี อีกทั้งโลหะประเภทอัลคาไลน์เอิร์ทจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการลดอัตราการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลได้ดีกว่าโลหะประเภทอัลคาไลน์อีกด้วย (Satterfield 1991)

อิทธิพลของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพประเภทโลหะโพแทสเซียม (K) สำหรับปฏิกริยาไฮโดรจีโนไลซิสของสารประกอบเพนเทนแบบวง (Hydrogenolysis of cyclopentane) และการจำลองการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นอะลูมินา ได้ทำการศึกษาโดย Demicheli และคณะ (1994) พบว่าโพแทสเซียมไอออน (K ion) มีบทบาทสำคัญอย่างมากสำหรับปฏิกริยาไฮโดรจีโนไลซิส และการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งสาระสำคัญของอิทธิพลดังกล่าวสามารถสรุปได้ 3 ประการดังนี้ ประการที่หนึ่ง อันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับมีการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือ อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของโลหะนิกเกิลกับ

เมตริกซ์ของอะลูมินาตกลง ประการที่สองสารเติมแต่งประเภทโลหะอัลคาไลน์ที่เติมลงไปจะไปเหนี่ยวนำให้ความเป็นกรดของอะลูมินาตกลงส่งผลให้เกิดโค๊กน้อยลง นอกจากนี้สารเติมแต่งดังกล่าวยังไม่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย และประการสุดท้ายอัตราส่วนระหว่างโพแทสเซียมและนิกเกิลที่สูง จะทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะมีการบดบังตำแหน่งของโลหะนิกเกิลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสและการเกิดโค๊กบนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกยับยั้งตามไปด้วย

อิทธิพลของสารเติมแต่งประเภทซีเรียมออกไซด์ สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและพลาเตียม โดย Cracuin และคณะ (1999) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเติมแต่งประเภทซีเรียมออกไซด์ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดเนื่องจากมีความใกล้ชิดกันระหว่างโลหะไม่ว่าจะเป็นนิกเกิลหรือพลาเตียมกับตัวรองรับแกมมา-อะลูมินาที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพอยู่ด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็น catalytic synergism ที่ดีระหว่างโลหะและซีเรียมออกไซด์ และหากต้องการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ให้มีความเทียบเท่ากับตัวรองรับแกมมา-อะลูมินาที่มีซีเรียมออกไซด์เป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพด้วยแล้วก็จะพบว่า ตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ไม่ต้องการให้เป็น synergism นอกจากนี้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาพลาเตียมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์นั้นมีความคล้ายคลึงกันอย่างมาก ซึ่งอาจจะสันนิษฐานได้ว่าสิ่งที่เป็นตัวกำหนดความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานั้นเกี่ยวข้องกับความสามารถในการถ่ายโอนออกซิเจนออกจากซีเรียมออกไซด์

ในปี ค.ศ.1999 Kaspar ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวรองรับที่มีผลทำให้เกิดโค๊กในปริมาณน้อยที่สุด โดยนำสารประกอบออกไซด์ของธาตุที่หาได้ยาก (Rare earth oxides) มาศึกษา พบว่าการมีสารประกอบออกไซด์อยู่ด้วยเพียงเล็กน้อยจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้ และทำให้การเกิดโค๊กลดลงอย่างมากเมื่อมีการเพิ่ม carbon gasification ซึ่งซีเรียมออกไซด์เป็นสารประกอบออกไซด์ของธาตุที่หาได้ยาก ที่นิยมนำมาใช้เป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพด้วยเหตุผล 3 ประการคือ ประการที่หนึ่งซีเรียมออกไซด์สามารถทำให้โลหะมีค่า (Noble metal) กระจายตัวได้ในปฏิกิริยา Water gas shift และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ นอกจากนี้ซีเรียมออกไซด์ยังทำหน้าที่เป็นระบบการเก็บออกซิเจนได้โดยเก็บและปล่อยออกซิเจนได้ด้วย Ce^{4+}/Ce^{3+} redox couple

อีกทั้งยังมีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาตัวรองรับอื่น ๆ ที่จะนำมาใช้สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ เช่น Hegarty และคณะ (1998) ได้ทำการศึกษาโลหะต่าง ๆ บนตัวรองรับเซอโคเนียมออกไซด์เพื่อใช้ในการผลิตก๊าซธรรมชาติ โดยโลหะที่นำมาศึกษา ได้แก่ โคบอลต์ (Co) คอปเปอร์ (Cu) เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) พลาเตียม (Pd) แพลทินัม (Pt) ที่มีตัวรองรับเป็นเซอโคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ด้วยปริมาณร้อยละของโลหะเท่ากับ 1 ซึ่งพบว่าความสามารถใน

การเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเซอโคเนียมออกไซด์ลดลงตามลำดับดังต่อไปนี้ แพลทินัม พลาเดียม > นิกเกิล >> โคบอลต์ คอปเปอร์ และเหล็ก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม พลาเดียม และนิกเกิลแสดงผลที่ดีที่สุด และในกรณีที่มีการเติมไอน้ำมากเกินไปพบว่าคอปเปอร์ โคบอลต์ และเหล็กจะเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและนิกเกิลที่ยังคงไม่แสดงถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก็ยังคงมีการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากการเกิดโค้ก เมื่ออัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1:1 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมยังคงรักษาแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยาได้เท่ากับตอนเริ่มต้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $PuZrO_2$ ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming) และปฏิกิริยาการเผาไหม้บางส่วน (Partial oxidation) อีกด้วย

ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลให้มีความเสถียรภาพที่สูง เพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ที่อัตราส่วนของไอน้ำและคาร์บอนที่ต่ำนั้นได้ทำการทดลองโดย Yamazaki และคณะ (1996) พบว่าสารละลายของแข็ง Ni-Mg-O ที่ใช้นิกเกิลในปริมาณที่น้อย ($Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$) จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรภาพที่สูง โดยที่ใช้อัตราส่วนระหว่างไอน้ำและคาร์บอนเท่ากับ 1 อีกทั้งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3-MgO ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงพาณิชย์อีกด้วย

ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 15 บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO ได้ถูกนำมาศึกษาในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดย Dong และคณะ (2001) ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง และมีความเสถียรภาพที่ดี ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำและคาร์บอนเท่ากับ 1 และจากผลการวิเคราะห์จาก TPR และ H_2 pulse chemisorption แสดงให้เห็นว่าอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง NiO และ MgO ส่งผลให้ผลึกนิกเกิลสามารถกระจายตัวได้ดีขึ้น และจากผลของ H_2 pulse chemisorption พบว่ามีเทนและออกซิเจนถูกกระตุ้นบนพื้นผิวของผลึกนิกเกิลที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา และสิ่งที่ตามมาคืออนุภาคคาร์บอนสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกดูดซับที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไป

ในปี ค.ศ.1999 Otsuka และคณะได้ทำการเตรียมสารประกอบออกไซด์ของ CeO_2-ZrO_2 เพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็งด้วยมีเทน (Gas-solid reaction with methane) ในระบบที่ไม่มีสารออกซิแดนซ์ในสถานะก๊าซ และจากการตรวจสอบหาคณะลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า สารละลายของของแข็งมีโครงสร้างของฟลูออไรต์ประกอบอยู่ด้วย โดยเฉพาะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียมเป็นองค์ประกอบต่ำกว่าร้อยละ 50 นอกจากนี้เซอร์โคเนียมออกไซด์ในสารประกอบ CeO_2-ZrO_2 จะส่งผลให้การดึงออกซิเจนออก และการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า สารประกอบของซีเรียออกไซด์ที่ไม่มี

การเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพเซอร์โคเนียออกไซด์ลงไปด้วย เมื่อพิจารณาผลของการเลือกเกิดเป็นก๊าซสังเคราะห์ที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2 ของสารประกอบ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ และสารประกอบของซีเรียออกไซด์ที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพเซอร์โคเนียออกไซด์พบว่าให้ผลที่คล้ายกัน แต่หากมีการเติมเซอร์โคเนียออกไซด์ลงไปด้วยจะทำให้อัตราเร็วในการเกิดเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่พลังงานกระตุ้น (Activated energy) ลดลงอย่างมาก และหากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเป็นแพลทินัม (Pt catalyst) จะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นได้อีกด้วย นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ จะทำให้การเปลี่ยนแปลงของมีเทน (Conversion of methane) ไปเป็นก๊าซธรรมชาติเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียสอีกด้วย

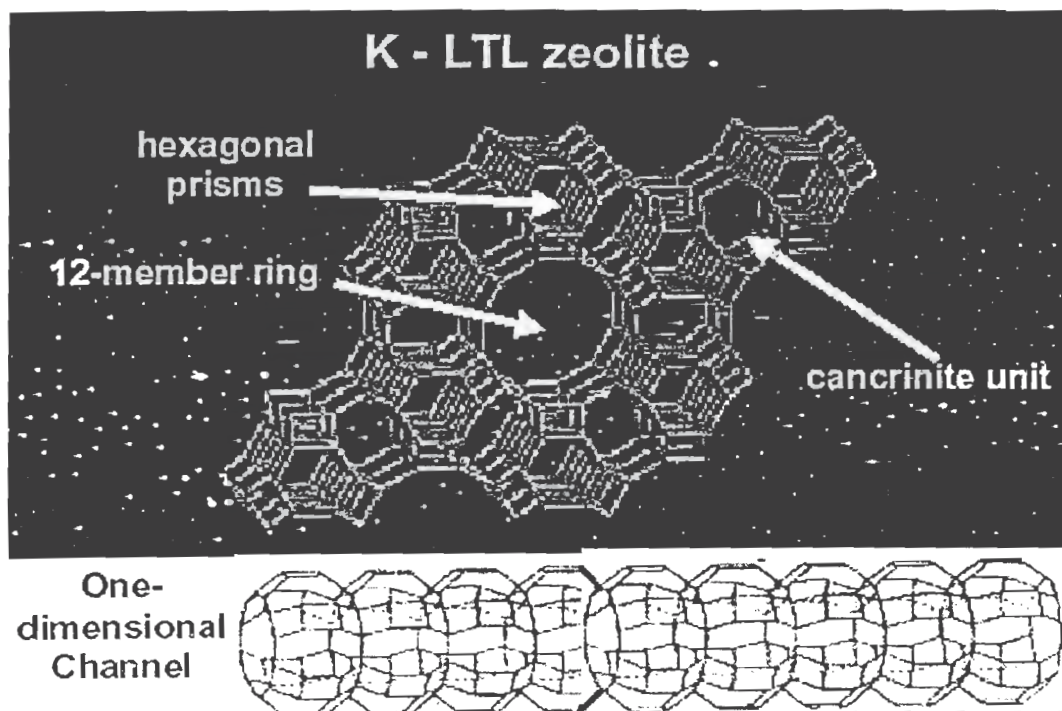
ต่อมาได้มีการศึกษาปริมาณของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-ZrO_2 สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Dong และคณะ 2002) พบว่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 ถึงร้อยละ 15 และจะลดลงเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลมากกว่าร้อยละ 15 และการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-ZrO_2 ที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 15 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรภาพสูงนั้นเป็นผลเนื่องมาจากความสมดุลที่ดีของบริเวณกระตุ้นสองชนิด คือ มีเทนและไอน้ำ (หรือออกซิเจน) และจากผลของ TPR พบว่าอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับและโลหะนั้นแข็งแรงมาก ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการรวมกันบางส่วนของ NiO กับพื้นผิวของ Ce-ZrO_2 -

นอกจากนี้ตัวรองรับยังมีบทบาทที่สำคัญในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดย Roh และคณะ (2002) ได้พยายามพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ๆ ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง ๆ สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ซึ่งพวกเขาได้ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นสารประกอบออกไซด์หลาย ๆ ชนิด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ได้แก่ Ni/Ce-ZrO_2 Ni/ZrO_2 Ni/CeO_2 $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ และ $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-ZrO_2 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรภาพที่ดีที่สุด และยังสามารถในการเก็บออกซิเจนที่ดี มีแรงอันตรกิริยาระหว่างโลหะนิกเกิลและ Ce-ZrO_2 ที่แข็งแรง มีความเป็นเบส และมีความสามารถในการปล่อยไฮโดรเจนได้มาก

2.5 ตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล (KL Zeolite Catalyst Support)

โดยทั่วไปซีโอไลต์ชนิดแอล (L zeolite) เป็นตัวรองรับที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มอลอัลเคน (Aromatization reaction of *n*-alkane) (Jacobs

และคณะ 2001) และโดยส่วนใหญ่ซีโอไลท์ชนิดเค-แอลจะอยู่ในรูปของโพแทสเซียม (K-form) ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ซึ่งประกอบไปด้วยการเรียงตัวของทรงกระบอกขนาดเล็กในระบบทิศทาง 1 มิติ จากรูปที่ 2.1 จะแสดงให้เห็นถึงรายละเอียดเกี่ยวกับลักษณะโครงสร้างของซีโอไลท์ชนิดเค-แอล พบว่าซีโอไลท์ชนิดเค-แอลมี 12 เหลี่ยมเป็นองค์ประกอบหลัก และขนาดช่องของทิศทาง 1 มิติประมาณ 0.75 นาโนเมตร หรือขนาดช่องเท่ากับ $0.48 \times 1.24 \times 1.07$ นาโนเมตร โดยมีโครงสร้างแบบ Hexagonal และ Cancrinite ขนาดเล็กรวมอยู่ด้วย ซึ่งอัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินาโดยปกติเท่ากับ 3.0



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซีโอไลท์ชนิดเค-แอล (Jacobs และคณะ 2001)

สมบัติอื่น ๆ ของซีโอไลท์ชนิดเค-แอลสามารถสรุปได้ดังนี้

- มีความสามารถในการทนต่อความร้อนหรือทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี
- มีพื้นที่ผิวสูง (280 ตารางเมตรต่อกรัม) ส่งผลให้โลหะสามารถกระจายตัวได้ดี จึงมีความสามารถในการดูดซับน้ำที่ดี และ
- มีความเป็นกรดเพียงเล็กน้อยทำให้หลีกเลี่ยงการเกิดโค้กในระหว่างปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้

และจากรายงานของ Roh และคณะ (2002) พบว่าตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ นั้นควรจะมีความเป็นกรดต่ำเพื่อป้องกันการเกิดโค้ก และควรมีความเสถียรต่อความ

ร้อนหรือทนอุณหภูมิสูง ๆ ได้ดีด้วย ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำซีโอไลต์ชนิดเค-แอลมาใช้สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีสมบัติเป็นไปตามที่ต้องการ

ซึ่งในงานวิจัยนี้มุ่งที่จะศึกษาถึงการนำซีโอไลต์ชนิดเค-แอลมาใช้เป็นตัวรองรับ สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยจะศึกษาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล เพื่อหาปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เหมาะสมที่สุด จากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เหมาะสมมาทำการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ ในที่นี้คือ ซีเรียมออกไซด์ เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ต่อจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดจากการศึกษาผลของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพไปเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะ (Characterization) ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น BET XRD TPR และ TPO ทั้งนี้เพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ (Materials)

3.1.1 สารเคมี (Catalyst Preparation Materials)

นิกเกิลไนเตรด เฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Fluka Co., Ltd.
ซีเรียมไนเตรด เฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Aldrich Chemical Co., Ltd.

ซีโอไลท์ชนิดเค-แอล (K-LTL zeolite, HSZ-500) ของบริษัท Tosoh เมืองโตเกียว ประเทศญี่ปุ่น อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนไดออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio) เท่ากับ 6 พื้นที่ผิวเท่ากับ 280 ตารางเมตรต่อกรัม

3.1.2 ก๊าซ (Gases)

ก๊าซที่ใช้ในการทดลองใช้ของบริษัทอุตสาหกรรมแก๊สไทย (มหาชน) จำกัด (Thai Industrial Gas Public Co., Ltd.) ได้แก่

- ก๊าซมีเทนบริสุทธิ์ 99.99%
- ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ 99.99%
- ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.99%
- ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99%

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Preparation Procedure)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลท์ชนิดเค-แอลในวิจัยนี้ ใช้วิธีการเตรียมแบบการฝังตัวแบบเปียก หรือ IWI (Incipient Wetness Impregnation Method) โดยนำตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอลไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงนำสารละลายนิกเกิลไนเตรด เฮกซะไฮเดรตละลายด้วยน้ำกลั่นผสมให้เข้ากันบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอล แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อีกครั้ง แล้วจึงเผาในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพลงไป จะทำการเติมสารละลายซีเรียมไนเตรด เฮกซะไฮเดรตลงบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอลก่อนที่จะนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปใส่ในสารละลายนิกเกิลไนเตรด เฮกซะไฮ

เตรต แล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยกำหนดให้ปริมาณของนิกเกิลในสารละลายนิกเกิลในเตรต เฮกซะไฮเตรตมีปริมาณเท่ากับร้อยละ 3, 5, 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ส่วนปริมาณของซีเรียมในสารละลายซีเรียมในเตรต เฮกซะไฮเตรตมีปริมาณเท่ากับร้อยละ 1, 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 3.1 -3.2

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

Wt% Ni	Wt% Ce	Notation
3	-	3%Ni/KL
5	-	5%Ni/KL
7	-	7%Ni/KL
10	-	10%Ni/KL
15	-	15%Ni/KL

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

Wt% Ni	Wt% Ce	Notation
7	1	7%Ni-1%Ce/KL
7	3	7%Ni-3%Ce/KL
7	5	7%Ni-5%Ce/KL
7	7	7%Ni-7%Ce/KL

3.3 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Characterization)

3.3.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface Area Measurement)

การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ โดยเครื่อง Autosorp-1 ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดเฉลี่ยรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโดยใช้หลักการของ Brunauer-Emmett-Teller equation (BET) ที่อาศัยการคำนวณจากการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนแบบกายภาพหลายชั้น โดยให้ความร้อนภายใต้สุญญากาศเพื่อไล่สารปนเปื้อนบนพื้นที่ผิวและรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งพื้นที่ที่ตัดขวางของโมเลกุลไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 16.2×10^{-20} ตารางเมตรต่อโมเลกุล จะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุดเดือดของไนโตรเจนเหลวเท่ากับ -196 องศาเซลเซียส โดยจะทำการดูดซับด้วยไนโตรเจนทั้งหมด 22 จุดในการคำนวณหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนคำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่าง P/P_0

3.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (X-Ray Diffraction: XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเครื่องมือ X-ray Diffraction ยี่ห้อ Rigaku รุ่น RINT-2200

3.3.3 การศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)

การศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) โดยใช้เครื่องมือ Thermo Finigan TPDR0 1100 ซึ่งจะทำการทดลองภายในเครื่องปฏิกรณ์แก้วควอตซ์ที่มีการไหลของก๊าซไฮโดรเจนเข้มข้นร้อยละ 5 ในไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหลของก๊าซ 30 มิลลิลิตรต่อนาที พร้อมทั้งเพิ่มอุณหภูมิจาก 40 ไปถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที จากนั้นปริมาณไฮโดรเจนก่อนและหลังการรีดิวซ์จะวัดและแสดงผลออกมาเป็น TPR pattern ต่อไป

3.3.4 การศึกษาอุณหภูมิในการออกซิไดซ์คาร์บอนบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature Programmed Oxidation (TPO)

การศึกษาปฏิกิริยาออกซิไดซ์ของคาร์บอนบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค Temperature programmed oxidation (TPO) ซึ่งจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว 30 มิลลิกรัมมาทำการทดลองภายในเครื่องปฏิกรณ์แก้วควอตซ์ ที่มีการไหลของก๊าซออกซิเจนเข้มข้นร้อยละ 2 ในฮีเลียม เป็นเวลา 30 นาทีก่อนที่จะทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของออกซิเจนในขณะที่มีการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 12 องศา

เซลเซียสต่อนาที จากนั้นคาร์บอนที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และเปลี่ยนไปเป็นมีเทนโดยผ่านมีเทนเนเตอร์ (Methanator) แล้วแสดงผลออกมาเป็นปริมาณโด๊กหรือคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการสังเกตตำแหน่งหรือโครงสร้างที่แตกต่างกันของคาร์บอนที่ถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ

3.4 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Experimental Apparatus)

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้สามารถแบ่งได้เป็น 3 ส่วน ได้แก่

3.4.1 ระบบผสมก๊าซ (Gas Mixing Section)

ก๊าซที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คือ มีเทน และอีเลียม ซึ่งจะถูกรองเอาเศษฝุ่นละอองออก และจะถูกผสมให้ได้อัตราส่วนและอัตราการไหลที่ต้องการ ส่วนน้ำจะถูกฉีดโดย syringe pump ไปสู่เครื่องสร้างไอน้ำ (Steam generator) เพื่อเปลี่ยนน้ำให้กลายเป็นไอน้ำ และไอน้ำจะถูกฮีเลียมพาไปผสมกับมีเทนที่มีการวัดและควบคุมอัตราการไหลโดยเครื่องควบคุม 840 Sierra Instruments model ก่อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหลรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ

3.4.2 เครื่องปฏิกรณ์ (Catalytic Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แก้วควอทซ์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร ถูกนำมาวางในเตาปฏิกรณ์ไฟฟ้าแนวตั้ง เพื่อศึกษาปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ในการทดลองจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.2 กรัมบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แก้วควอทซ์ดังกล่าว โดยให้อยู่ระหว่างใยควอทซ์เพื่อป้องกันการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาขณะทำการทดลอง และมีเทอร์โมคอปเปิลชนิด K บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อวัดอุณหภูมิของปฏิกิริยา โดยเครื่องปฏิกรณ์จะได้รับความร้อนจากเตาปฏิกรณ์ไฟฟ้าที่ถูกควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ โดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิที่มีค่าความผิดพลาดประมาณ ± 2 องศาเซลเซียส

3.4.3 เครื่องมือวิเคราะห์ (Analytical Instrument)

ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟรุ่น Hewlett Packard 5890 series II โดยคอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์เป็นชนิดแพคคอลัมน์ที่มี carbosphere ขนาด 80/100 mesh บรรจุอยู่และคอลัมน์มีขนาด 10 ฟุต \times 1/8 นิ้ว ใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 เป็นก๊าซพา และดีเทคเตอร์ที่ใช้คือ TCD Detector ซึ่งสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์มีดังนี้

อุณหภูมิของส่วน Injector : 110 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิของส่วน Oven :	110 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิของส่วน Detector:	175 องศาเซลเซียส

3.5 ขั้นตอนในการทดลอง (Experimental Procedure)

ในการทดลองจะทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.2 กรัม และจะทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปิดไฮโดรเจนแล้วเปิดให้ซีเลียมไหลแทนด้วยอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที โดยปริมาณก๊าซที่ใช้เป็นสารตั้งต้นด้วยอัตราการไหลรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที จะถูกวัดและควบคุมก่อนทำการทดลอง ทั้งนี้สารตั้งต้นที่เหลือและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะผ่านเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟีเพื่อนำไปวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนแปลงต่อไป

3.5.1 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิล (Effect of Nickel Loading)

ในการทดลองนี้จะศึกษาอิทธิพลของปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 3, 5, 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 โดยจะเปรียบเทียบในเชิงร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลเหมาะสมไปศึกษาปริมาณของสารเพิ่มประสิทธิภาพต่อไป

3.5.2 อิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพ (Effect of Ceria Content)

ในส่วนนี้จะศึกษาผลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลท์ชนิดเค-แอล โดยปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียมร้อยละ 1, 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนักจะถูกเติมลงไปด้วยวิธีการเตรียมแบบอิมเพรกเนชัน จากนั้นทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 โดยจะเปรียบเทียบในเชิงร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพที่เหมาะสมไปศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนต่อไป

3.5.3 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน (Effect of Steam to Methane Ratio)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิล และสารเพิ่มประสิทธิภาพที่เหมาะสมมาทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1, 2 และ 3 ในเชิงร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และความเสถียรต่อความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.4 เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลท์ชนิดเค-แอล กับตัวรองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ (Comparison between KL Zeolite Catalyst and Commercial Catalyst)

ในส่วนนี้จะเปรียบเทียบตัวรองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ คือ แอลฟา-อะลูมินา (Lee 1997) กับซีโอไลท์ชนิดเค-แอล ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1 และ 3 ในเชิงเชิงร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

3.5.5 ความเสถียรต่อความร้อน (Stability Test)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดมา มาทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 เพื่อเปรียบเทียบความเสถียรต่อความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

3.6 การคำนวณ (Calculations)

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของมีเทน ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ และปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 3.1-3.4 ดังนี้

$$X = \frac{CH_4(\text{in}) - CH_4(\text{out})}{CH_4(\text{in})} \times 100\% \quad (3.1)$$

เมื่อ X = ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (%)

$CH_4(\text{in})$ = จำนวนโมลของมีเทนเริ่มต้น (mol)

$CH_4(\text{out})$ = จำนวนโมลของมีเทนที่เหลือจากปฏิกิริยา (mol)

$$Y_{H_2} = X \cdot S_{H_2} \quad (3.2)$$

เมื่อ Y_{H_2} = ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (%)

X = ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (%)

S_{H_2} = ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน (%)

$$S_{H_2} = \frac{H_2}{H_2 + CO + CO_2} \times 100\% \quad (3.3)$$

- เมื่อ S_{H_2} = ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน (%)
 H_2 = จำนวนโมลของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (mol)
 CO = จำนวนโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น (mol)
 CO_2 = จำนวนโมลของคาร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น (mol)

$$S_{CO} = \frac{CO}{H_2 + CO + CO_2} \times 100\% \quad (3.4)$$

- เมื่อ S_{CO} = ร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (%)
 H_2 = จำนวนโมลของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (mol)
 CO = จำนวนโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น (mol)
 CO_2 = จำนวนโมลของคาร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น (mol)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 การตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Characterizations)

ในส่วนนี้จะแสดงผลการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่มีซีโอไลท์ชนิดเค-แอลเป็นตัวรองรับ ซึ่งเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface Area Measurement) การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (XRD) การศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)

4.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface Area Measurement)

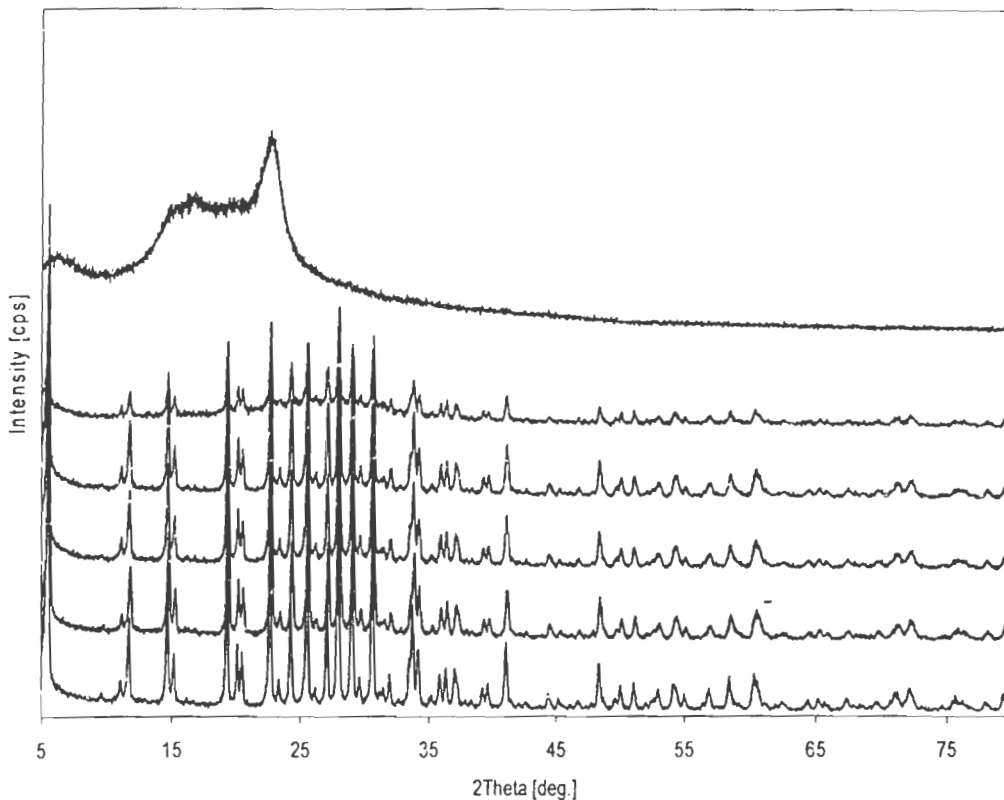
ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการวิเคราะห์โดยใช้หลักการของ Brunauer-Emmet-Teller equation (BET) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีปริมาณนิกเกิลแตกต่างกัน คือ ร้อยละ 3, 5, 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับเป็นซีโอไลท์ชนิดเค-แอล จะถูกวิเคราะห์โดยอาศัยการคำนวณจากการดูดซับแบบกายภาพหลายชั้นของก๊าซไนโตรเจน ซึ่งผลการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลแตกต่างกัน

ร้อยละของปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอล	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ccต่อกรัม)
0	322	0.25
3	228	0.19
5	217	0.17
7	214	0.13
10	178	0.14
15	166	0.14

จากตารางที่ 4.1 พบว่าพื้นที่ผิวของซีโอไลท์ชนิดเค-แอลที่ไม่มีการเติมโลหะนิกเกิลจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีซีโอไลท์ชนิดเค-แอลเป็นตัวรองรับ ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อย ๆ ลดลง

ทั้งนี้เนื่องจากโลหะนิกเกิลไปปกคลุมพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ชนิดเค-แอล จึงทำให้พื้นที่ผิวโดยรวมลดลง นอกจากนี้ปริมาณนิกเกิลที่ต่างกันยังส่งผลต่อปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยพบว่าปริมาณโลหะนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้ปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากอนุภาคนิกเกิลกระจายอยู่ภายในรูพรุนที่เป็นบริเวณกระดุนของตัวเร่งปฏิกิริยา



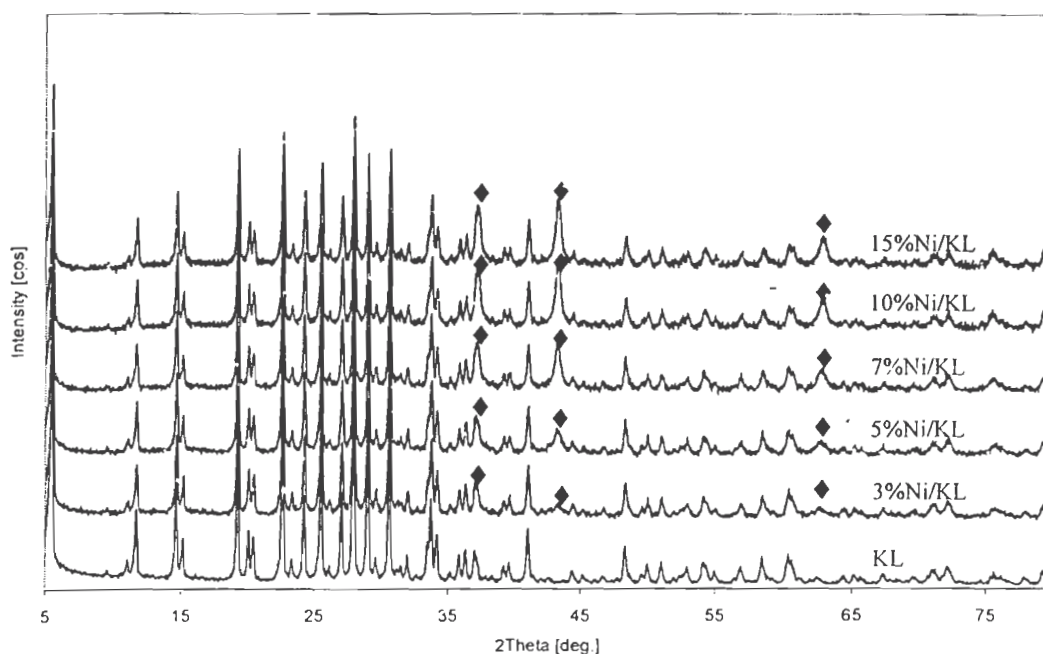
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (X-Ray Diffraction: XRD)

ผลการทดสอบความเสถียรต่อความร้อนของซีโอไลต์ชนิดเค-แอล โดยการนำซีโอไลต์ชนิดเค-แอลไปเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้แก่ 750, 800, 850, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส แล้ววิเคราะห์โครงสร้างหลังการเผาด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดเค-แอลที่ผ่านการเผาในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 750-850 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างเหมือนกับซีโอไลต์ชนิดเค-แอลที่ไม่ได้เผา แต่เมื่อนำซีโอไลต์ชนิดเค-แอลไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าความสูงของพีก (Intensity) ลดลงเมื่อเทียบ

กับความสูงของฟีกซีโอไลท์ชนิดเค-แอลที่ไม่ได้ผ่านการเผา และเมื่อนำซีโอไลท์ชนิดเค-แอลไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าโครงสร้างที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD เปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก กล่าวคือไม่มีรูปแบบใด ๆ ของโครงสร้างซีโอไลท์ชนิดเค-แอลปรากฏ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าซีโอไลท์ชนิดเค-แอลสามารถทนต่อความร้อนได้มากที่สุดเท่ากับ 850 องศาเซลเซียส

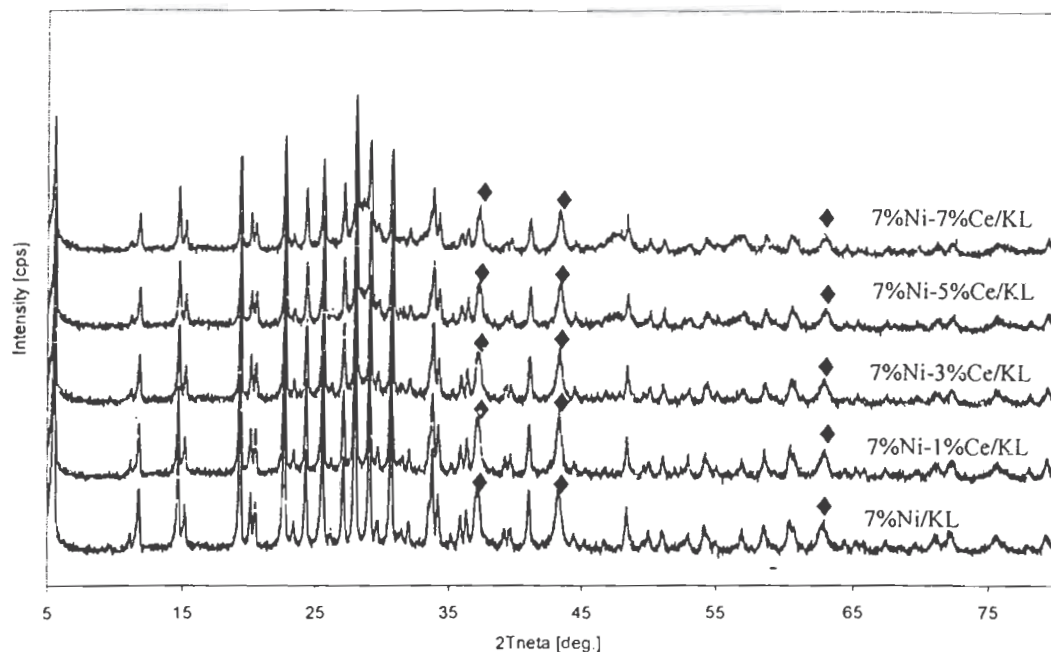
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอลที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 4.2 จากรูปพบว่าที่ค่า 2θ เท่ากับ 37.3 องศาและ 43.3 องศา คือตำแหน่งของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ในระนาบ 111 และ 200 ตามลำดับ (Matsumura และ Nakamori 2004) และที่ค่า 2θ เท่ากับ 63 องศา เป็นตำแหน่งของนิกเกิลในเดรตที่สลายตัวหลังจากการเผา (Oh และคณะ 2003) นอกจากนี้ตำแหน่งของนิกเกิลออกไซด์จะมีความสูงของฟีกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณนิกเกิลออกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอลที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกัน ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (◆ คือ เฟสของนิกเกิลออกไซด์)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite มาเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรีย ด้วยปริมาณที่ต่างกัน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ พบว่าลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

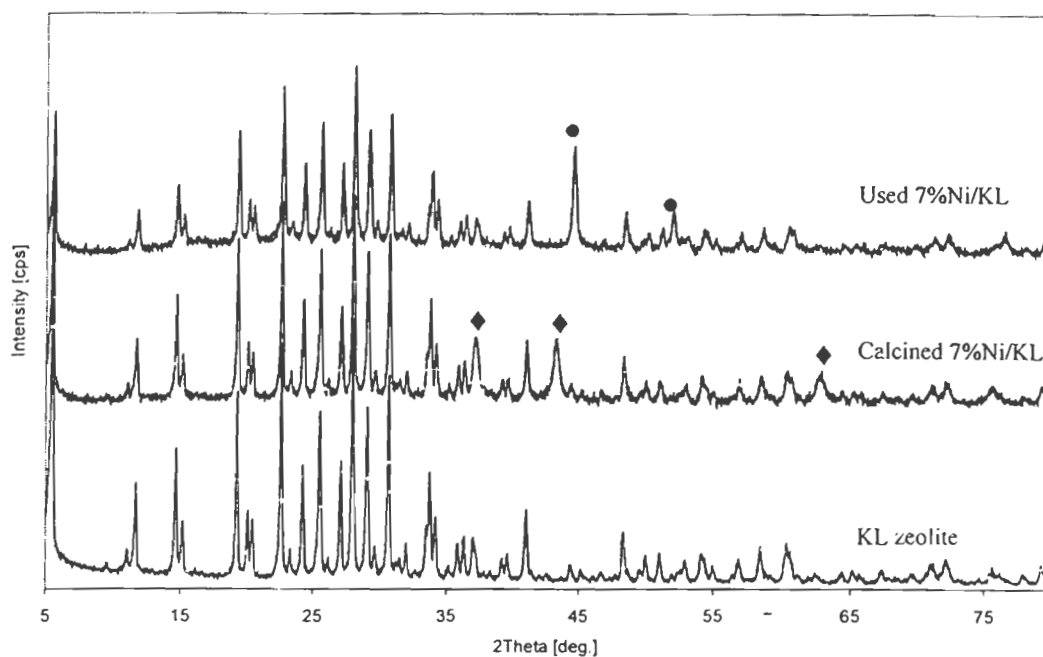
ทั้งหมดที่ได้มีความคล้ายคลึงกันดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งจากรูปที่ 4.3 จะสังเกตได้ว่าไม่มีพีคของซีเรียปรากฏขึ้นแสดงซีเรียที่เติมลงไปอาจจะอยู่ในรูปอสัณฐาน (Amorphous-like) หรือผลึกขนาดเล็ก (Micro-crystalline state) บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีโลหะนิกเกิล (Ni) ในรูปของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ค่า 2θ เท่ากับ 37.3 และ 43.3 องศา ซึ่งเป็นผลมาจากการที่นิกเกิลในเตตราไฮโดรซิลอกไซด์กลายเป็นนิกเกิลออกไซด์ และจากรูปพบว่าปริมาณซีเรียที่เพิ่มมากขึ้นมีผลทำให้ความสูงของพีคนิกเกิลออกไซด์ลดลง เป็นการชี้ให้เห็นว่าซีเรียทำให้โลหะนิกเกิลกระจายตัวได้ดีขึ้น



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียในปริมาณที่แตกต่างกัน ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (◆ คือ เฟสของนิกเกิลออกไซด์)

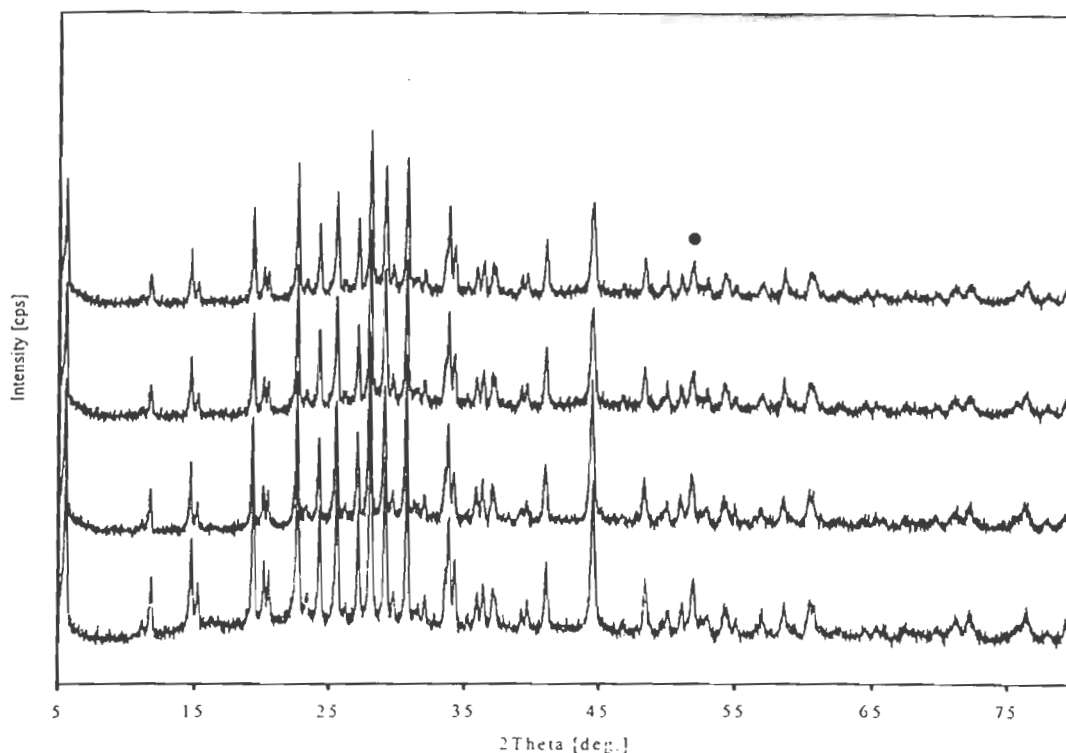
หลังจากทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล แล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดใน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite จึงถูกนำมาศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้ว 5 ชั่วโมง ซึ่งรูปที่ 4.4 จะแสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่ผ่านการเผาและที่ผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้ว โดยพบว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite หลังจากการทำปฏิกิริยาจะไม่มีพีคของนิกเกิลออกไซด์ปรากฏ แต่พบว่าจะมีพีคที่ค่า 2θ เท่ากับ

44.5 และ 51.8 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งของโลหะนิกเกิลในระนาบ 111 และ 200 ตามลำดับ แสดงว่าโลหะนิกเกิลสามารถถูกรีดิวซ์ได้สมบูรณ์ในระหว่างที่ทำปฏิกิริยา (Matsumura และ Nakamori 2004, Zhang และคณะ 2003 และ Roh และคณะ 2003) ยิ่งไปกว่านั้นผลจาก XRD ยังสามารถหาขนาดของผลึกนิกเกิลที่ผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้วได้เท่ากับ 28 นาโนเมตร ซึ่งถือว่าเป็นขนาดที่ใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับที่ได้รายงานโดย Roh และคณะ ในปีค.ศ.2003



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่ผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้ว 5 ชั่วโมง และที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (◆ คือ เฟสของนิกเกิลออกไซด์ และ ● คือ เฟสของโลหะนิกเกิล)

จากรูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเดิมซีเรีย ที่ผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้ว 5 ชั่วโมง โดยพบว่าแนวโน้มความสูงของพีคโลหะนิกเกิลจะลดลงและฐานของพีคจะกว้างมากขึ้นเมื่อปริมาณซีเรียเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเดิมซีเรียมากขึ้นจะมีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลมากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเดิมซีเรียในปริมาณที่น้อย ๆ

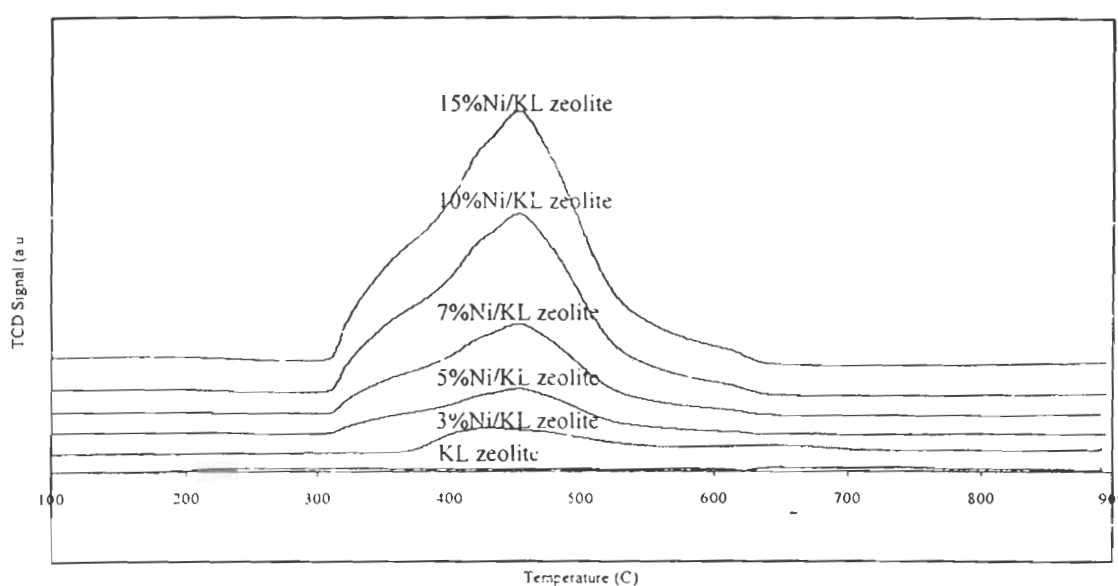


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียในปริมาณที่แตกต่างกัน ซึ่งผ่านการทำปฏิกิริยามาแล้ว 5 ชั่วโมง (● คือ เฟสของโลหะนิกเกิล)

4.1.3 การศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)

ผล TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลท์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 0, 3, 5, 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.6 จากรูปพบว่าเฉพาะซีโอไลท์ชนิดเค-แอลไม่ปรากฏพีกใด ๆ ตลอดช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอล จะปรากฏพีกฐานกว้างที่อุณหภูมิประมาณ 300-620 องศาเซลเซียส และเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นกราฟของ TPR จะปรากฏค่าการรีดักชันที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 450 และ 620 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และจากรายงานของ Dong และคณะ (2001 และ 2002) กล่าวว่าสารประกอบนิกเกิลออกไซด์บริสุทธิ์จะปรากฏพีกรีดักชันที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 420 องศาเซลเซียส ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟเป็นการแสดงถึงปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์ ไปเป็นโลหะนิกเกิล โดยการทำโลหะนิกเกิลมีปริมาณมากขึ้น จะทำให้พื้นที่ใต้กราฟมีค่าเพิ่มขึ้น และจากการวิเคราะห์

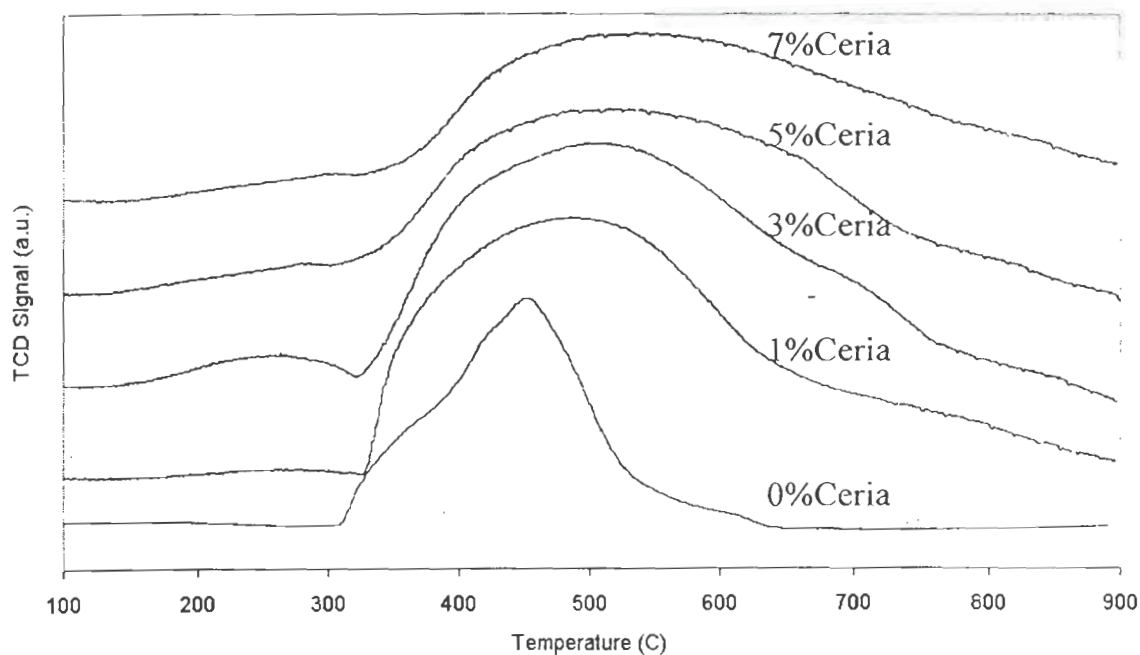
พบว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นกลุ่มของนิกเกิลออกไซด์ที่มีแรงอันตรกิริยากับตัวรองรับแบบอ่อน ๆ ซึ่ง Dong และคณะ (2002) ได้แนะนำว่าการรีดักชันของนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณนิกเกิลที่ใส่ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยามีมากขึ้น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลน้อย ๆ จะส่งผลให้แรงอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับและโลหะแข็งแรงมากขึ้น และที่อุณหภูมิในการรีดิวซ์เท่ากับ 620 องศาเซลเซียส จะมีการปรากฏของกลุ่ม NiO_x ซึ่งทำให้เกิดแรงอันตรกิริยาที่แข็งแรงกับตัวรองรับ (Roh และคณะ 2003) และลักษณะกราฟในส่วนของ NiO_x จะเห็นชัดเมื่อนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณมากกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.6 TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 0, 3, 5, 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก..

สำหรับผล TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียด้วยปริมาณที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 1, 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite จะมีการรีดักชันที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เนื่องจากนิกเกิลออกไซด์ถูกรีดิวซ์มากที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียด้วยปริมาณที่แตกต่างกัน จะแสดงผลเป็นพีคฐานกว้างกว่าและอุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรีย และอิทธิพลของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียจะทำให้เริ่มพบการใช้ออกซิเจนที่อุณหภูมิประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส โดยที่ความกว้างของพีคดังกล่าวเป็นการชี้ให้เห็นว่ามีการกระจายขนาดของอนุภาคที่กว้าง (Montaya และคณะ 2000) จึง

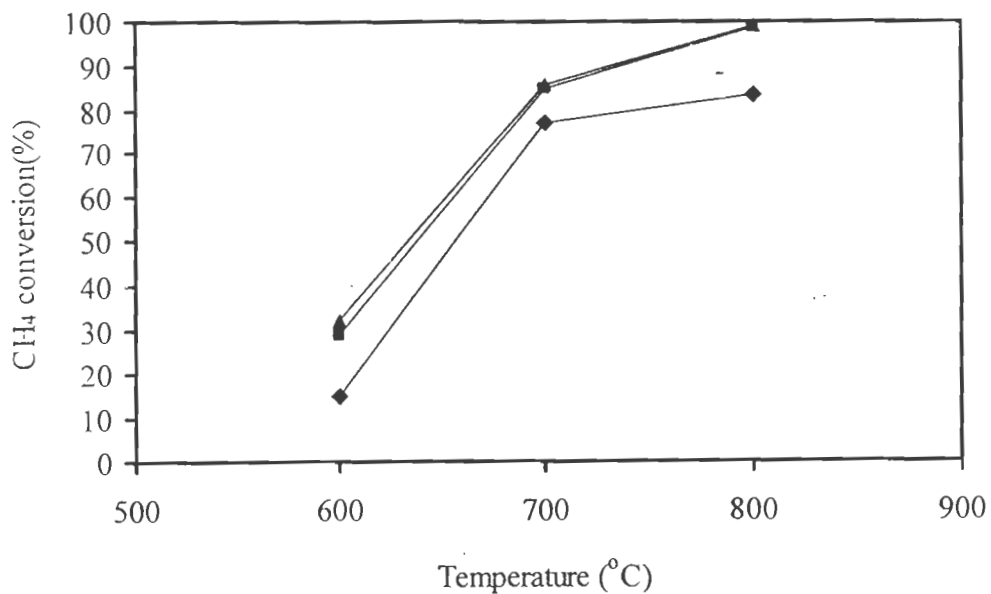
สามารถสรุปได้ว่าการกระจายขนาดของอนุภาคที่กว้างเกี่ยวข้องกับการกระจายตัวของนิกเกิลออกไซด์ที่มาก ส่งผลให้เกิดแรงอันตรกิริยาระหว่างนิกเกิลออกไซด์และตัวรองรับที่แข็งแรง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณซีเรียเพิ่มขึ้น จะทำให้กราฟเกิดการเบี่ยงไปทางขวามากขึ้น กล่าวคืออุณหภูมิในการรีดิวซ์ที่สูงที่สุดจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณซีเรียเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลทำให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่ของนิกเกิลออกไซด์มีแรงอันตรกิริยาต่อตัวรองรับแบบอ่อน ๆ และจากตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก จะสังเกตเห็นพีกเล็ก ๆ ที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส และพีกที่ใหญ่ที่สุดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียจะทำให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเป็น 880 องศาเซลเซียส (Dong และคณะ 2002) นอกจากนี้ซีเรียที่มีการกระจายตัวดี กล่าวคือมีปริมาณซีเรียน้อย ๆ จะทำให้เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าซีเรียที่มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน กล่าวคือมีปริมาณซีเรียมาก ๆ (Loong และ Ozawa 2000)



รูปที่ 4.7 TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียด้วยปริมาณที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 0, 1, 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก

4.2 การศึกษาปริมาณโลหะนิกเกิล (Effect of Nickel Loading)

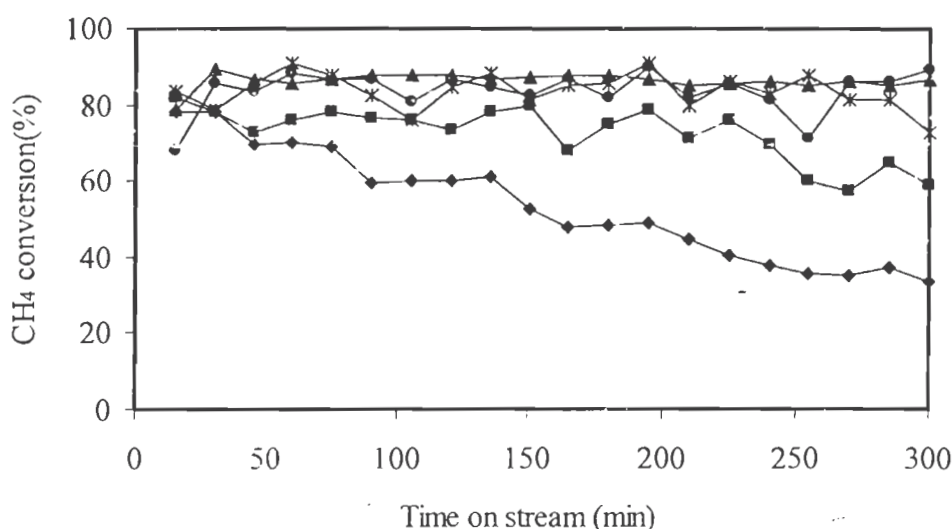
อิทธิพลของปริมาณโลหะนิกเกิลที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 3, 7 และ 15 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล จะถูกนำมาศึกษาโดยปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีแนวโน้มเหมือนกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.8 และจะสังเกตเห็นได้ชัดว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มจาก 600 ไปยัง 800 องศาเซลเซียส ด้วยปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (CH_4 conversion) ค่อนข้างต่ำ (ประมาณร้อยละ 11-31) แต่จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิในการทดลองเพิ่มเป็น 700 องศาเซลเซียส (ประมาณร้อยละ 75-85) และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลร้อยละ 7 และ 15 โดยน้ำหนักเท่านั้นที่มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนเท่ากับ 100 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนเท่ากับ 80



รูปที่ 4.8 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (CH_4 conversion) บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส โดยมีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (◆) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 7 และ (▲) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

อุณหภูมิที่มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนเท่ากับ 50 ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลร้อยละ 3, 7 และ 15 โดยน้ำหนัก คือ 670, 630 และ 625 ตามลำดับ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล จะมีอุณหภูมิที่มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ถึงแม้ว่าปริมาณนิกเกิลจะเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนก็ไม่มี ความแตกต่างกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าปริมาณนิกเกิลที่เหมาะสมที่สุด คือ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก

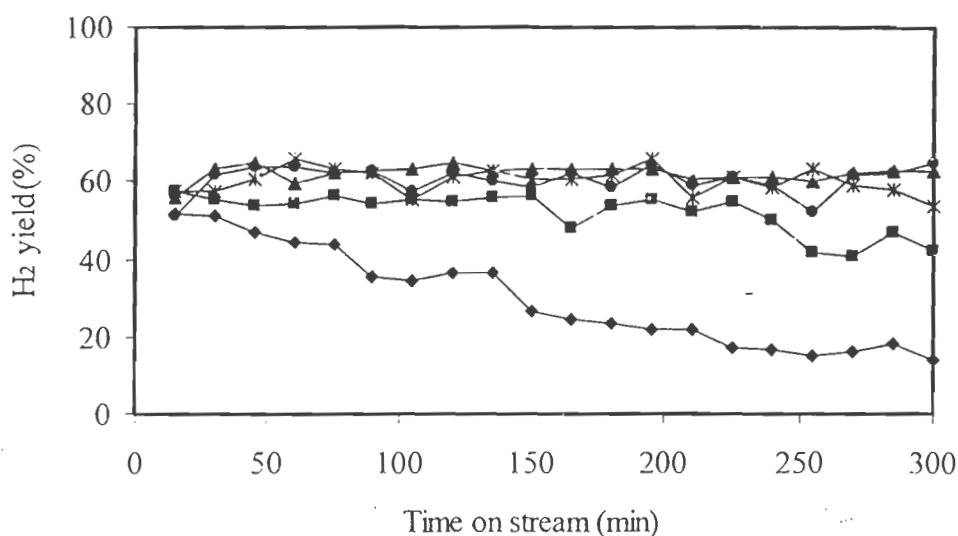
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลแตกต่างกัน คือ ร้อยละ 3, 5, 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล จะถูกนำมาศึกษาโดยปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งผลของปริมาณนิกเกิลที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนด้วยเวลาที่เพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (CH_4 conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (◆) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (X) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอลจะมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนค่อนข้างสูง คือ ประมาณร้อยละ 78 ณสภาวะแรกเริ่ม แต่ต่อมาพบว่าจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น กล่าวคือที่เวลา 300 นาที ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวลดลงเหลือร้อยละ 34 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา

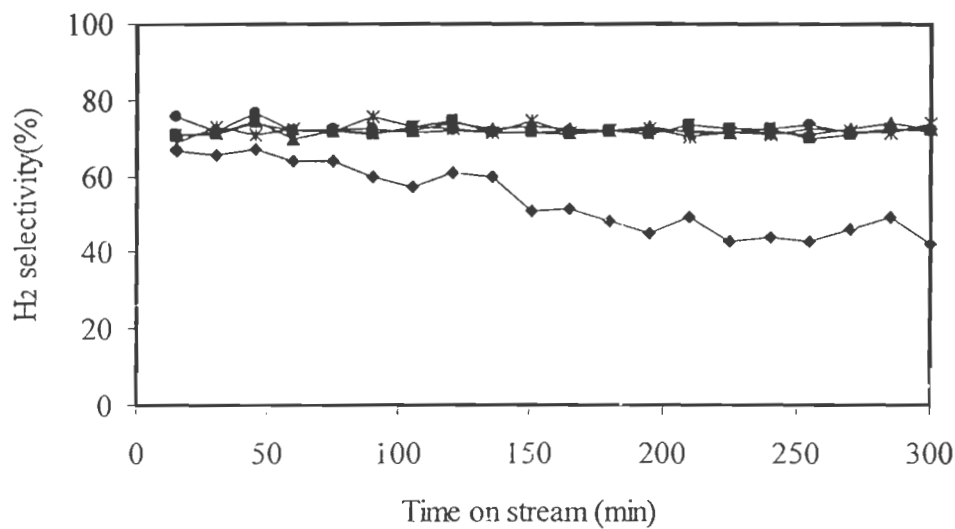
นิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอลก็มีแนวโน้มของร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ลดลงเรื่อย ๆ โดยพบว่า ณ สภาวะแรกเริ่มจะมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนประมาณ 82 แต่ที่เวลา 300 นาที ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวลดลงเหลือ 59 และเมื่อพิจารณาเฉพาะ ณ สภาวะแรกเริ่มจะพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 3 ไปถึงร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือส่วนใหญ่จะคงที่ ถึงแม้ว่าปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 7, 10 และ 15 โดยน้ำหนักจะมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ไม่แตกต่างกันมากนักตลอดการทดลอง ถึงแม้ว่าปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามจะไม่ค่อยมีแนวโน้มลดลงเมื่อเวลาผ่านไป 300 นาที



รูปที่ 4.10 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (H_2 yield) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (◆) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (x) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.10 พบว่าปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น (H_2 yield) เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นนั้นมีแนวโน้มเดียวกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นถูกกำหนดโดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน (CH_4 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน (H_2 selectivity) ซึ่งร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนเทียบกับเวลาที่เพิ่มขึ้นจะแสดงในรูปที่

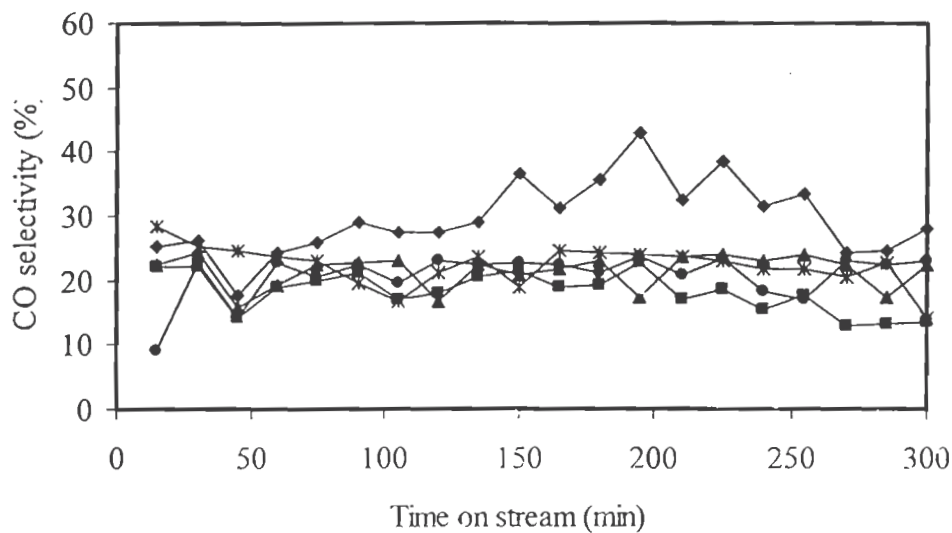
4.11 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอลจะแสดงแนวโน้มของปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น และร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เหมือนกับแนวโน้มของร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล จะมีปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะค่อนข้างคงที่เมื่อเวลาเปลี่ยนไป และหากปริมาณโลหะนิกเกิลยิ่งเพิ่มขึ้น จะทำให้ได้แนวโน้มของปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น และร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนที่ค่อนข้างคงที่



รูปที่ 4.11 ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน (H₂ selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (◆) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (×) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

แนวโน้มของร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO selectivity) เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.12 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลตั้งแต่ร้อยละ 5 ถึง 15 โดยน้ำหนัก จะมีแนวโน้มของร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์คงที่เมื่อเวลาผ่านไป 300 นาที ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีแนวโน้มของร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามที่เวลา 270-300 นาที แนวโน้มของร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะลดลงเล็กน้อย เนื่องจากร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ

แกมมา-อะลูมินา (Zhang และคณะ 2003) ซึ่งปริมาณนิกเกิลที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวคือ มากกว่าร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก

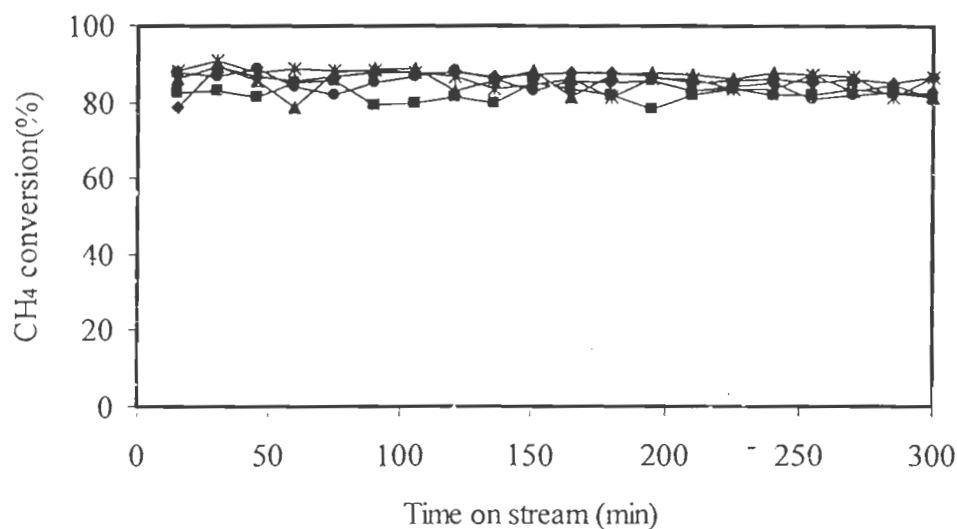


รูปที่ 4.12 ร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอล ที่มีปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกันดังนี้ (◆) ร้อยละ 3, (■) ร้อยละ 5, (▲) ร้อยละ 7, (●) ร้อยละ 10 และ (x) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

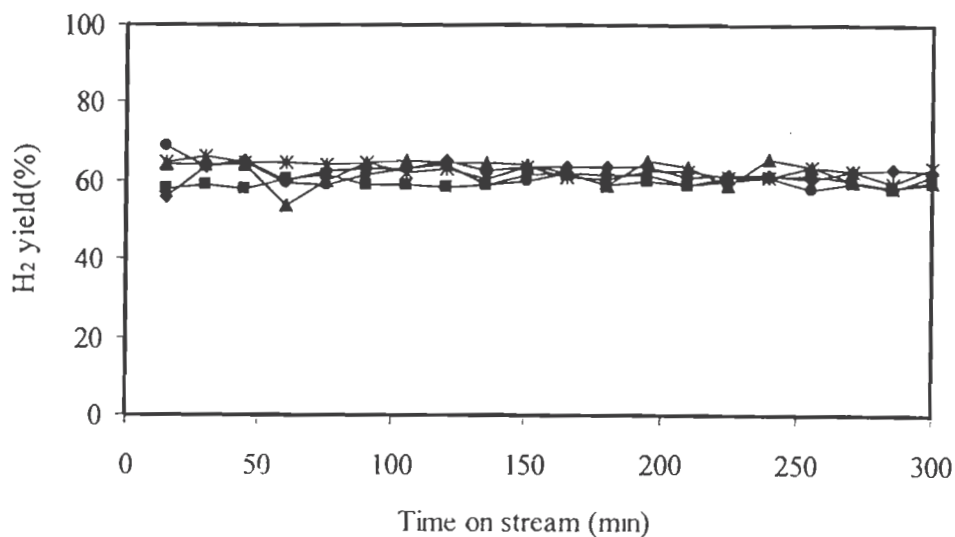
ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดเค-แอลจะถูกนำไปศึกษาผลของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรีย (Effect of Ceria Content) ต่อไป

4.3 อิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพ

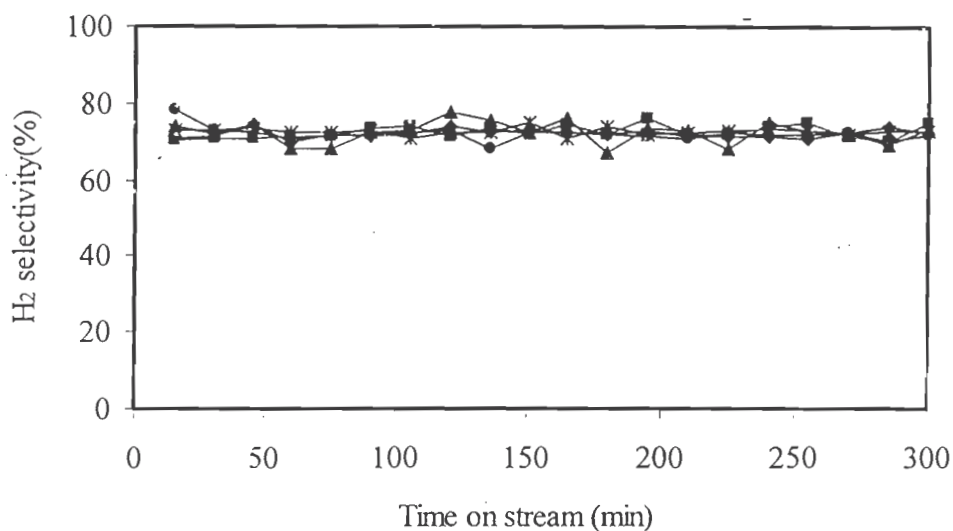
ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรีย (CeO_2) โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ซึ่งปริมาณของซีเรียเท่ากับร้อยละ 0, 1, 3, 5 และ 7 โดยน้ำหนัก มาทดสอบกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 โดยจะเปรียบเทียบในเชิงร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนกับเวลา ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.13-4.16



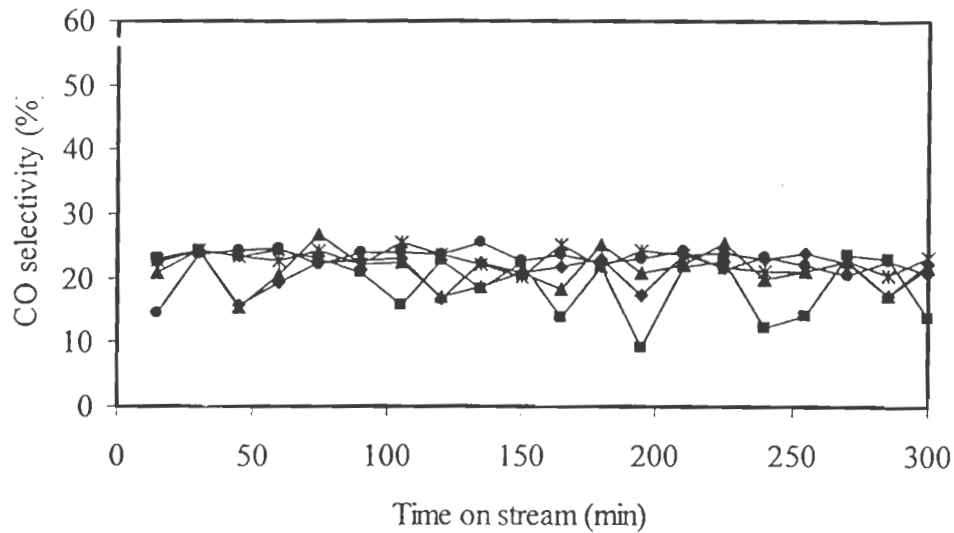
รูปที่ 4.13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.



รูปที่ 4.14 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.



รูปที่ 4.15 ร้อยละของการเลือกเกิดของไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.



รูปที่ 4.16 ร้อยละของการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียในปริมาณต่างๆ; ร้อยละของซีเรีย: (♦) 0, (■) 1, (▲) 3, (●) 5 and (X) 7 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

จากผลการทดลองแสดงการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทน ปริมาณร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น และร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนที่ปริมาณร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น และร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ คงที่ เพื่อให้ง่ายต่อการประเมินผลการทดลองจึงแสดงผลเป็นตัวเลขดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณของซีเรียต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา

การทดลอง	CeO ₂ (%)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ yield (%)	H ₂ selectivity (%)	CO selectivity (%)
1	0	85.5	61.8	72.2	21.4
2	1	82.4	60.0	72.7	19.4
3	3	85.7	62.1	72.4	21.3
4	5	84.5	60.8	72.0	23.1
5	7	86.1	62.6	72.7	22.8

Reaction conditions: 700°C, 1 atm, H₂O:CH₄ = 3

จากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าการเติมซีเรียมลงไปไม่มีความแตกต่างที่ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเติมซีเรียมในระยะเวลาที่ทดสอบทั้งสิ้น 300 นาที ทั้งในเชิงร้อยละการเปลี่ยนแปลง และร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และจากตัวเลขในตารางแสดงให้เห็นว่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ขึ้นกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของมีเทน

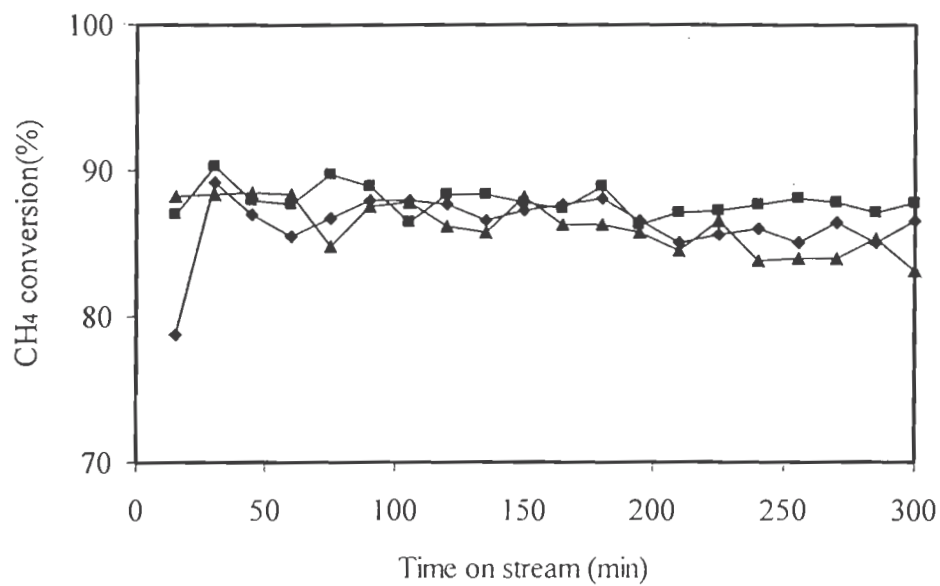
ถึงแม้ว่าการเติมซีเรียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ไม่ได้แสดงผลให้เห็นความแตกต่างในเชิงของความไวในการเกิดปฏิกิริยา อาจเนื่องมาจากสภาวะที่ใช้ในการศึกษานั้น มีอัตราส่วนของไอน้ำต่อมีเทนสูง แต่กลับแสดงผลในแง่การลดปริมาณของคาร์บอนที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากวัตถุประสงค์ในการศึกษาการเติมซีเรียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite เพื่อลดปริมาณคาร์บอน และผลการทดลองโดยใช้เครื่อง TPO แสดงให้เห็นว่าการเติมซีเรียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite มีผลลดปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผล TPO ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่มีปริมาณซีเรียมในปริมาณต่างๆ หลังทำการทดลอง 5 ชั่วโมง

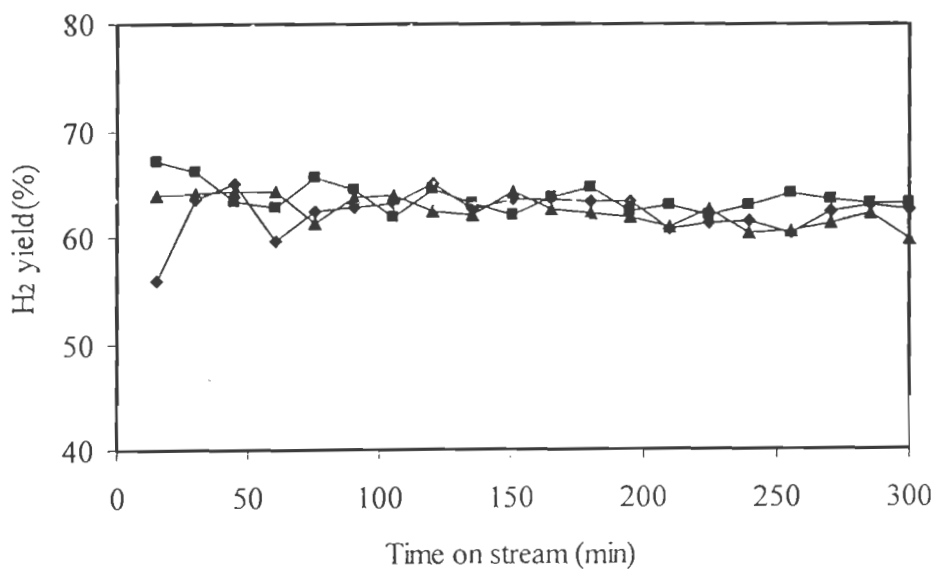
การทดลองที่	ปริมาณซีเรียม (%)	ปริมาณคาร์บอน (%)
1	0	0.35
2	1	0.31
3	3	0.29
4	5	0.25
5	7	0.24

4.4 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน

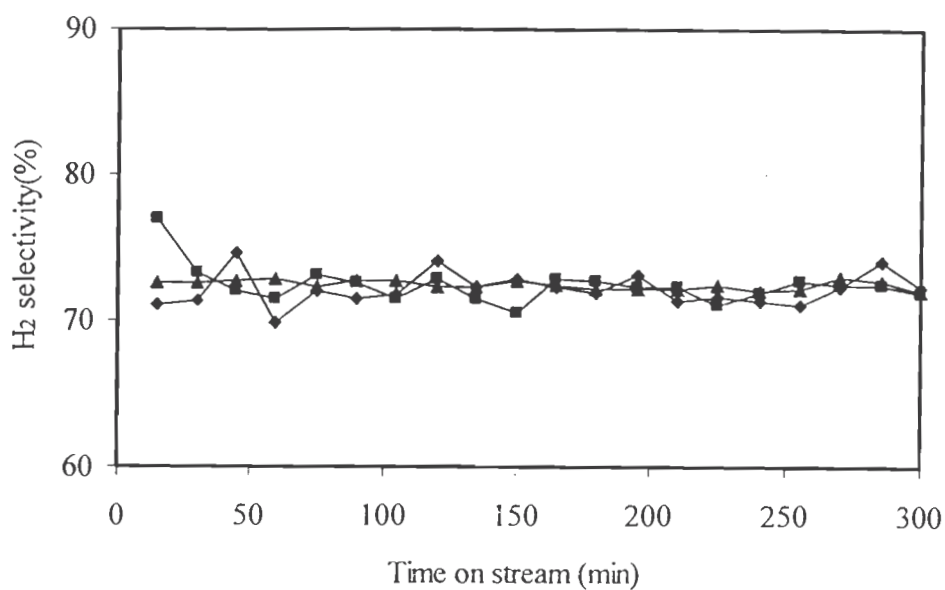
ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน ต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนกับเวลา ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite มาทดสอบกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1, 2 และ 3 โดยผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.17-4.20



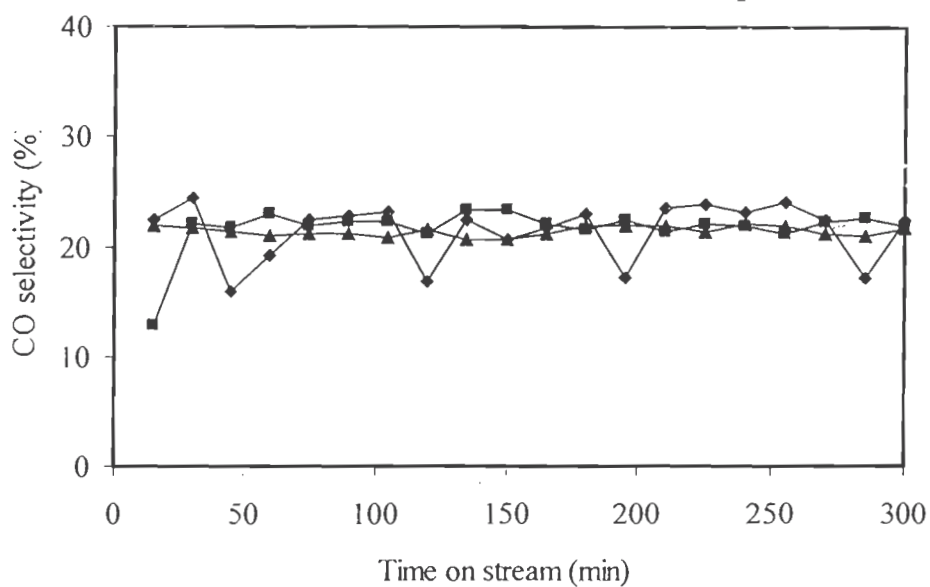
รูปที่ 4.17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (◆) 3.



รูปที่ 4.18 ร้อยละของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (◆) 3.



รูปที่ 4.19 ร้อยละของการเลือกเกิดของก๊าซไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (◆) 3.



รูปที่ 4.20 ร้อยละของการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ (▲) 1, (■) 2 และ (◆) 3.

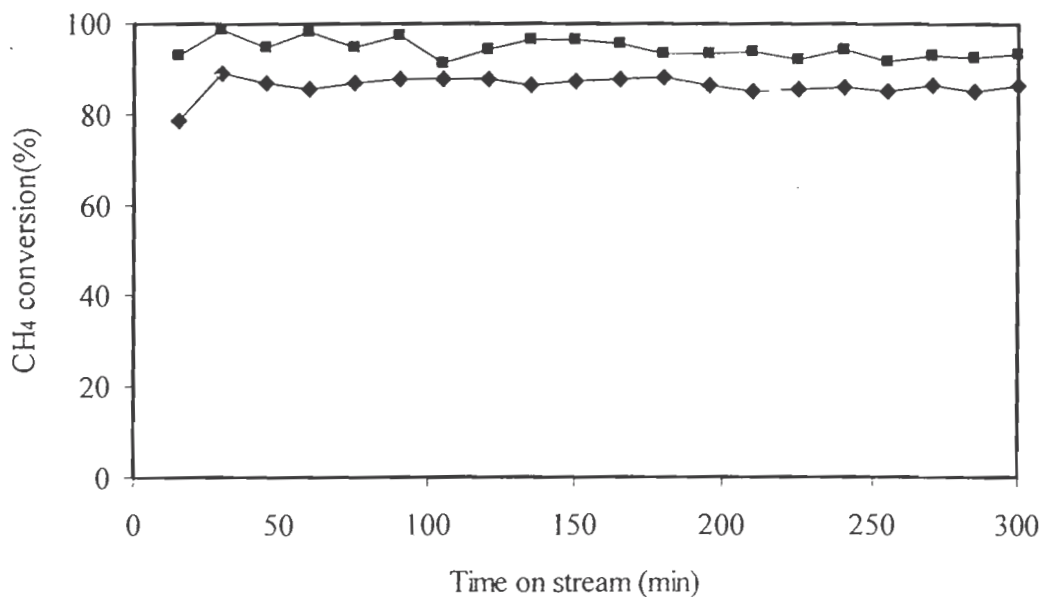
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าในตอนเริ่มต้นตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนต่างๆ แสดงร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของมีเทนในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน (ร้อยละ 89) แต่เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นที่ 300 นาที ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของมีเทนที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1 จะค่อยๆลดลงเหลือประมาณร้อยละ 84 ในขณะที่ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเพิ่มขึ้นจาก 2 ถึง 3 ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของมีเทนไม่ได้ลดลงมากนัก ส่วนร้อยละของการเกิดไฮโดรเจน ร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนต่างๆ ก็แสดงผลเหมือนกับร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของมีเทน โดยค่าเฉลี่ยของร้อยละการเลือกเกิดไฮโดรเจนที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน 1, 2 และ 3 เป็น 72.14, 72.46 และ 72.48 ตามลำดับ ในขณะที่ค่าเฉลี่ยของร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน 1, 2 และ 3 เป็น 21.67, 21.45 และ 21.41 ตามลำดับ และเป็นที่น่าสนใจว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเพิ่มขึ้น ร้อยละของการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นในขณะที่ร้อยละของการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง เป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยา Water gas shift ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้เมื่อมีการทดลองเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนที่อัตราส่วนต่างๆ

4.5 เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นซีโอไลต์ชนิดเค-แอล กับตัวรองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์

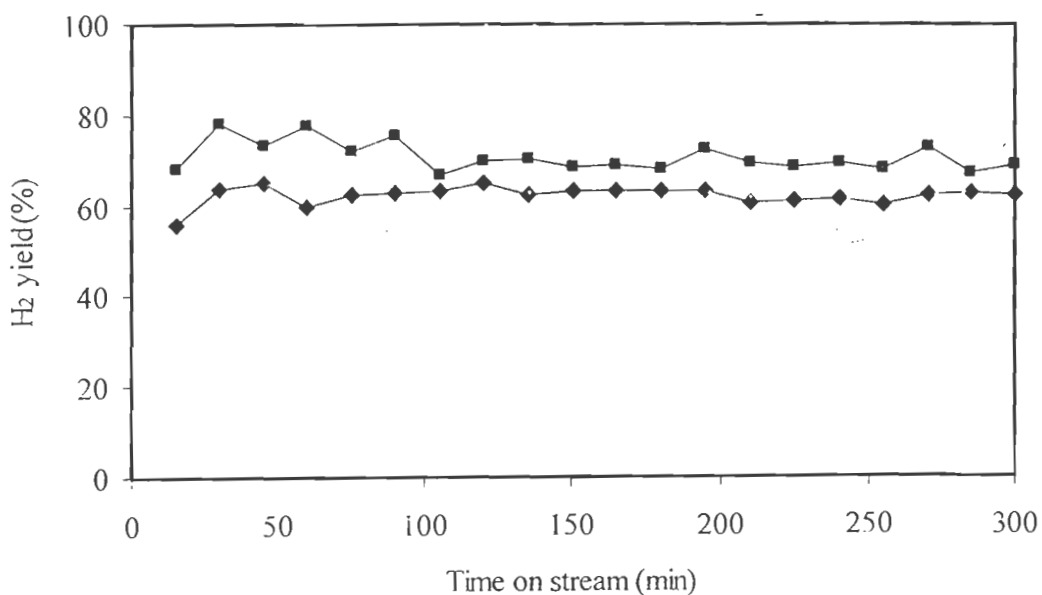
ในการทดลองส่วนนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite กับตัวรองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้แอลฟาอะลูมินา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1 และ 3

4.5.1 อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

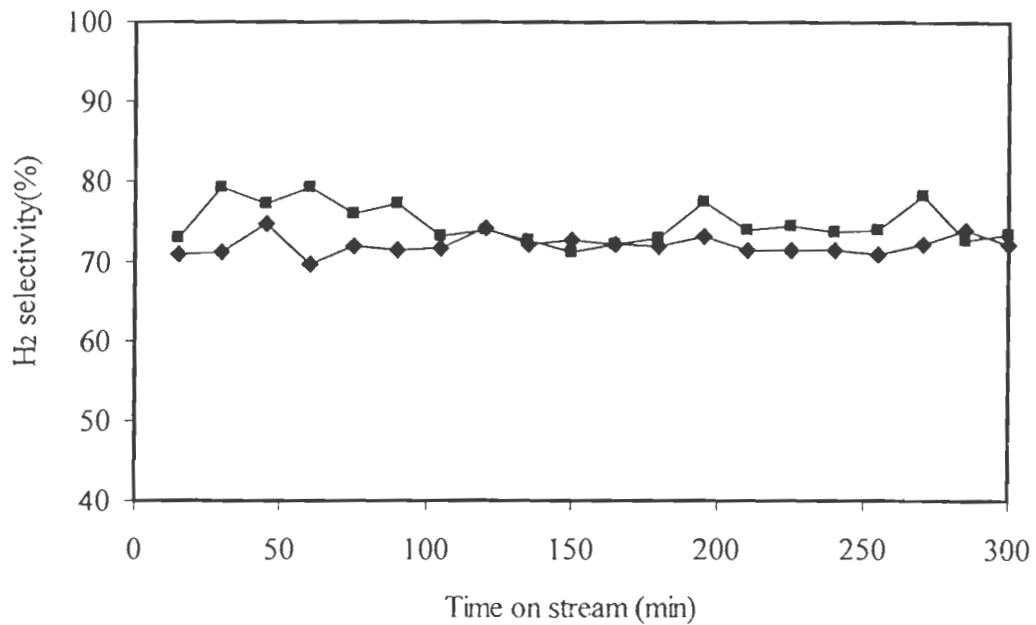
ในการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite กับตัวรองรับที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 แสดงในรูปที่ 4.21 แสดงให้เห็นว่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ สูงกว่า 7%Ni/KL zeolite และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองไม่แสดงการเสื่อมสภาพตลอดระยะเวลาในการทดลอง 300 นาที



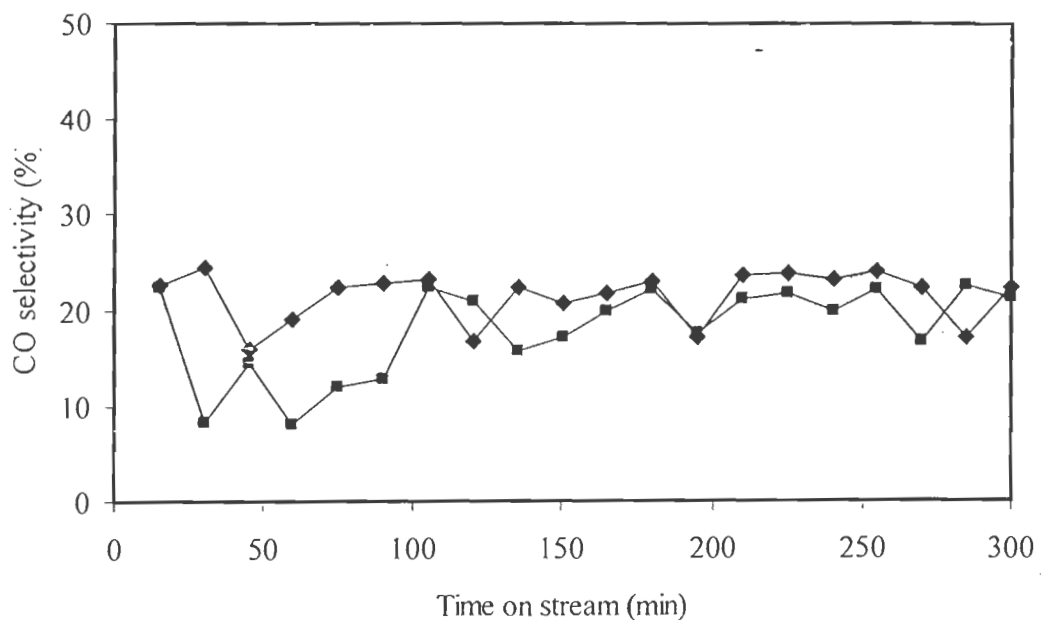
รูปที่ 4.21 ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.



รูปที่ 4.22 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.



รูปที่ 4.23 ร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.

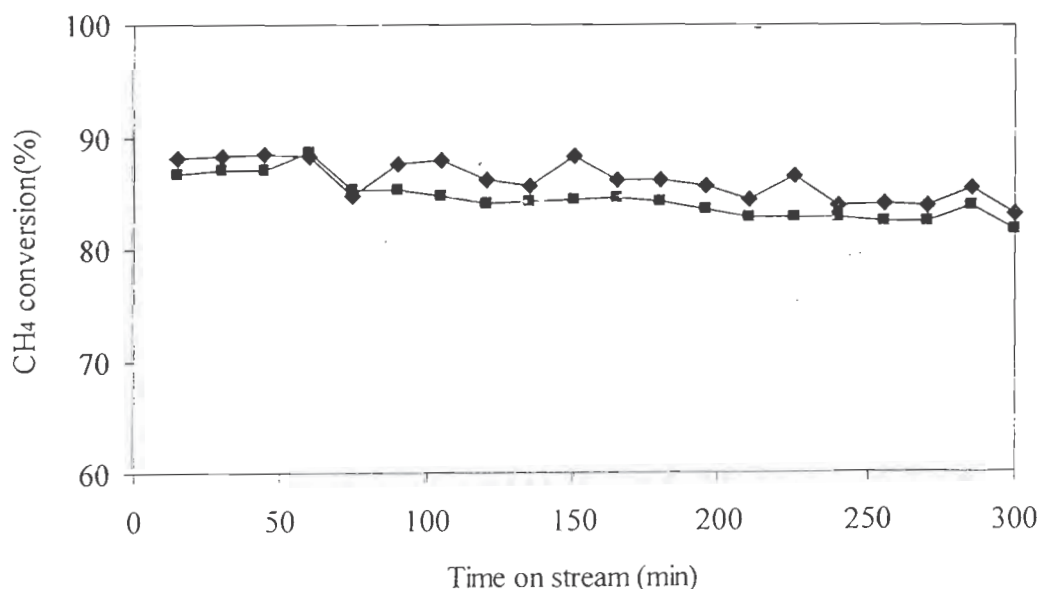


รูปที่ 4.24 ร้อยละของการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.

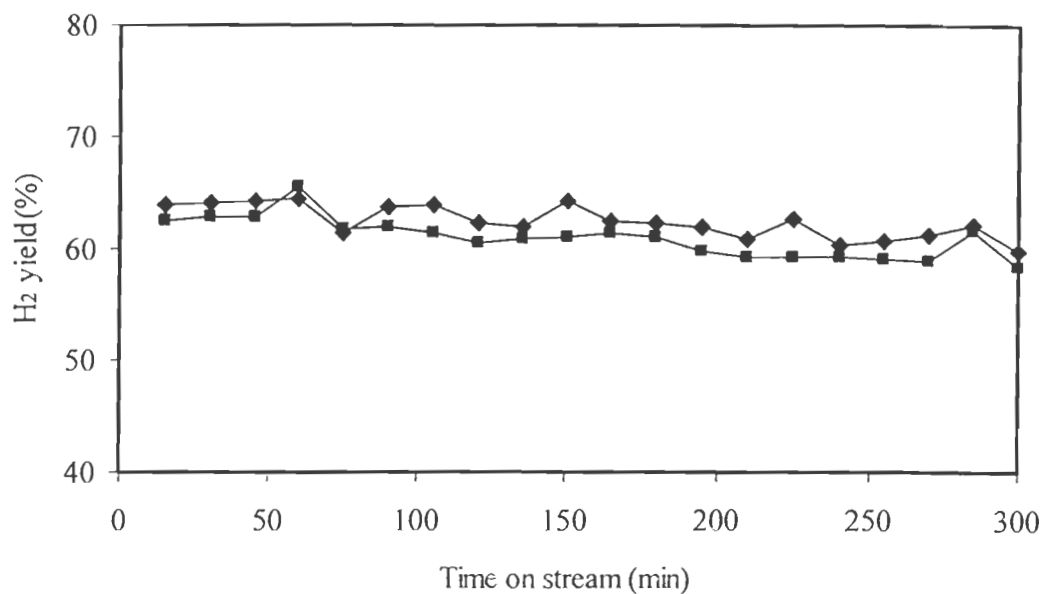
รูปที่ 4.22 แสดงปริมาณของไฮโดรเจนกับเวลา จากผลการทดลองก็แสดงแนวโน้มเหมือนกับร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลา และผลของความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในรูปที่ 23-24 ตามลำดับ โดยค่าเฉลี่ยของร้อยละความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/ α - Al_2O_3 และ 7%Ni/KL zeolite เป็นร้อยละ 74.87 และ 72.48 ตามลำดับ และร้อยละความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/ α - Al_2O_3 และ 7%Ni/KL zeolite เป็นร้อยละ 18.02 และ 21.41 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/ α - Al_2O_3 สามารถทำให้มีผลต่อปฏิกิริยา Water gas shift มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite เนื่องจากทำให้เกิดการสลายตัวของมีเทนเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนมากกว่า

4.5.2 อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1

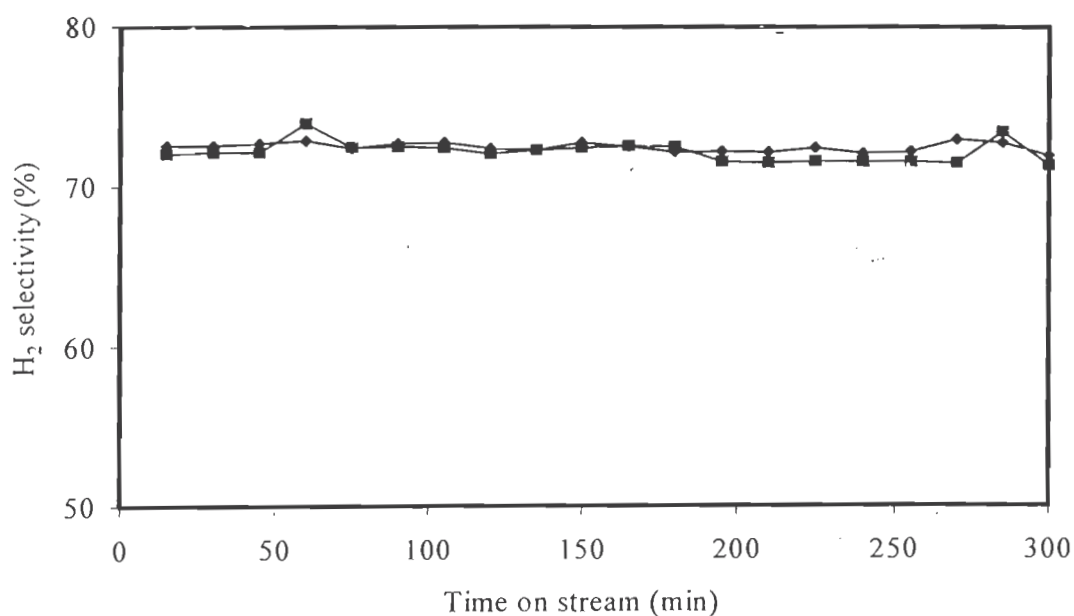
ในการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7% Ni/KL zeolite กับ 7%Ni/ α - Al_2O_3 ที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1 แสดงในรูปที่ 4.25 -4.28 แสดงให้เห็นว่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/ α - Al_2O_3 เล็กน้อย และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแสดงการเสื่อมสภาพเล็กน้อยตลอดระยะเวลาในการทดลอง 300 นาที



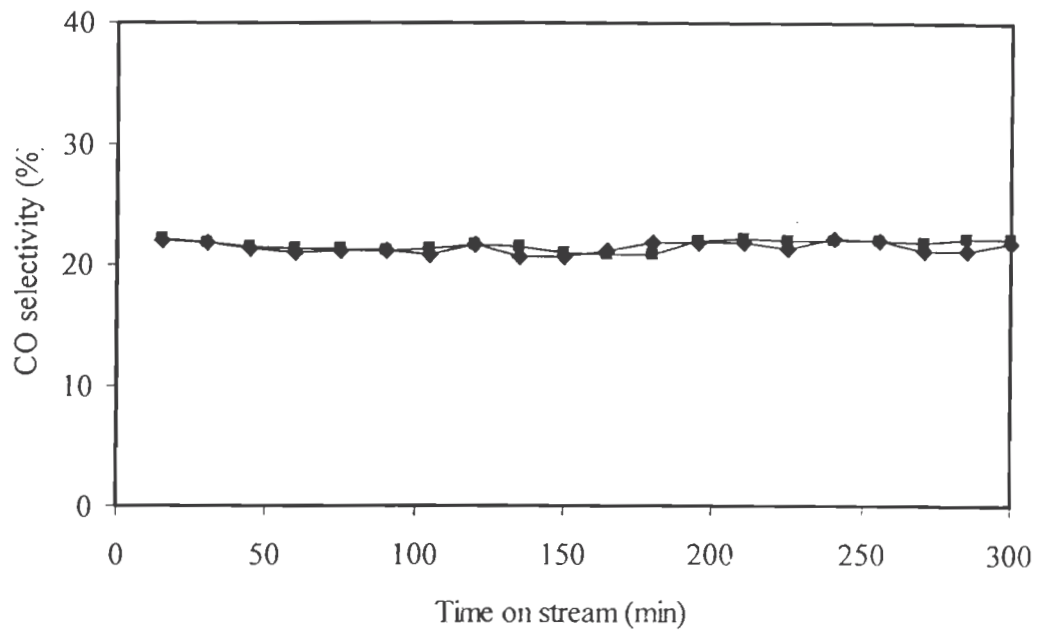
รูปที่ 4.25 ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/ α -alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1.



รูปที่ 4.26 ร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1.



รูปที่ 4.27 ร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1.



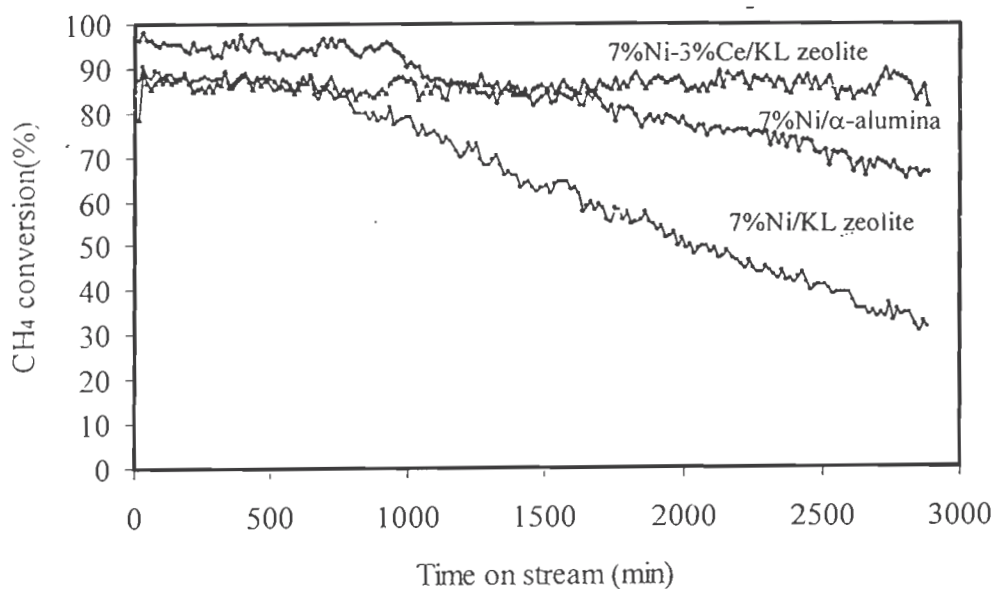
รูปที่ 4.28 ร้อยละของการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite (◆) และ 7%Ni/α-alumina (■) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 1.

จากผลการทดลองแสดงปริมาณของไฮโดรเจนกับเวลา แสดงแนวโน้มเหมือนกับร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลา และผลของความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าคงที่ และใกล้เคียงกันมาก โดยค่าเฉลี่ยของร้อยละความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/α-Al₂O₃ และ 7%Ni/KL zeolite เป็นร้อยละ 72.18 และ 72.48 ตามลำดับ และร้อยละความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/α-Al₂O₃ และ 7%Ni/KL zeolite เป็นร้อยละ 20.88 และ 21.41 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ให้ร้อยละของการเลือกเกิดไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่า 7%Ni/α-Al₂O₃ เล็กน้อย

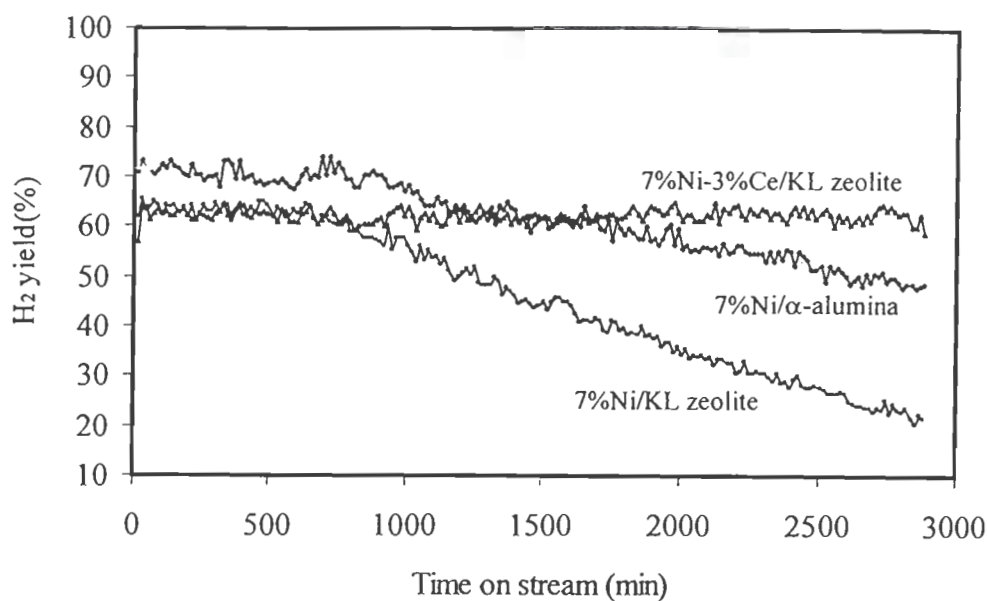
4.6 ความเสถียร

ในการทดลองทดสอบ Stability Test นี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด คือ 7%Ni/KL zeolite, 7%Ni/α-Al₂O₃ และ 7%Ni-3%Ce/KL zeolite มาทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 เป็นเวลา 48

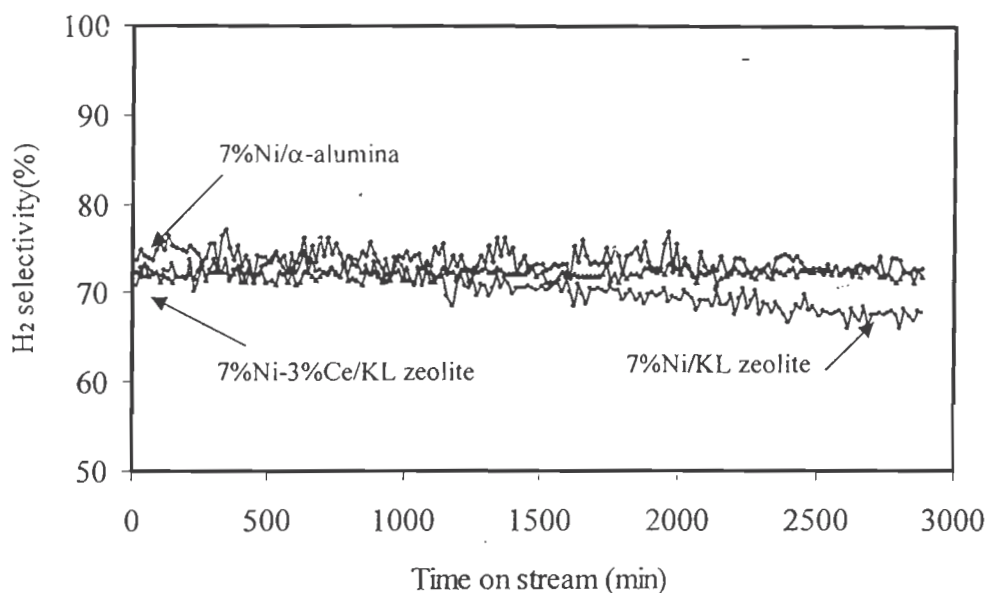
ชั่วโมง จากผลการทดลองในรูปที่ 4.29 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/KL zeolite ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของมีเทนในตอนเริ่มต้นที่คงที่จนกระทั่งที่เวลาประมาณ 800 นาที ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไฮโดรเจนจะค่อยๆลดลงเหลือประมาณร้อยละ 30 เมื่อสิ้นสุดการทดลองที่ 48 ชั่วโมง แสดงให้เห็นถึงความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับผลจาก XRD ในรูปที่ 4.4 ที่พบพีคของ Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว ดังนั้นความไม่เสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้อาจเนื่องมาจากการรวมตัวของโลหะ Ni สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/ α -Al₂O₃ ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของมีเทนที่ในตอนเริ่มต้นคงที่จนกระทั่งที่เวลาประมาณ 960 นาที ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไฮโดรเจนจะค่อยๆลดลงเหลือประมาณร้อยละ 67 เมื่อสิ้นสุดการทดลองที่ 48 ชั่วโมง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni-3%Ce/KL zeolite ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของมีเทนที่ในตอนเริ่มต้นคงที่จนกระทั่งสิ้นสุดการทดลองที่เวลาประมาณ 48 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการเติมซีเรียเป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพจะช่วยให้เรื่องของความเสถียรเมื่อเวลาในการทดลองที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน รูปที่ 4.30 ร้อยละการของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มเช่นเดียวกับร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทน ในขณะที่รูปที่ 4.31 แสดงความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนมากกับเวลา ซึ่งให้แนวโน้มในลักษณะเดียวกันแต่ไม่แตกต่างกันมากนัก



รูปที่ 4.29 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีเทนกับเวลาในการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.



รูปที่ 4.30 แสดงร้อยละของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาในการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.



รูปที่ 4.31 แสดงร้อยละของเลือกเกิดไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับเวลาในการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3.

บทที่ 5

บทสรุปและคำแนะนำ

5.1 สรุปผล

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite สำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของมีเทนด้วยไอน้ำ โดยได้ศึกษาผลกระทบของการเพิ่มปริมาณโลหะนิกเกิล การเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ และอัตราส่วนของไอน้ำต่อมีเทนการทำปฏิกิริยา และได้เปรียบเทียบความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ข้อสรุปหลักของงานวิจัยนี้ได้แก่

ปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่ากับร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก โดยแสดงผลทั้งในด้านเร่งปฏิกิริยาและความเสถียร ถ้ามีปริมาณโลหะนิกเกิลมากกว่านี้จะมีแนวโน้มทำให้ความสามารถในการหลอมรวมตัวกันของโลหะนิกเกิลเพิ่มมากขึ้น และทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะสูง ๆ จะทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ช้าลง

ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มขึ้นโดยการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ ในที่นี้คือ ซีเรียออกไซด์ หรือซีเรีย โดยซีเรียออกไซด์ช่วยยับยั้งการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะโดยการปกคลุมของซีเรียออกไซด์บางส่วนบนอนุภาคของโลหะนิกเกิล เป็นผลทำให้อันตรกิริยาของตัวรองรับโลหะแข็งแรงขึ้น จากผลการทดลองพบว่า การเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพไม่มีผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาในระยะเวลายาว แต่เห็นผลชัดเจนขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเติมช่วยลดปริมาณของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับในการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของน้ำต่อมีเทน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite มีประสิทธิภาพดีแม้ว่าจะทำการทดลองที่อิทธิพลของอัตราส่วนของน้ำต่อมีเทนต่ำ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับ Ni/Al₂O₃ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ แล้วตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/KL zeolite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจตัวหนึ่ง

เอกสารอ้างอิง

- Armor, J.N. (1999) The multiple roles for catalysis in the production of H₂. Applied Catalysis A: General, 176(2), 159-176.
- Basile, A., Paturzo, L., and Laganà, F. (2001) The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor : simulation and experimental studies. Catalyst Today, 67, 65-75.
- Chen, I., and Chen, F. (1990) Effect of alkali and alkaline-earth metals on the resistivity to coke formation and sintering of nickel-alumina catalysts. Ind. Eng. Chem. Res., 29, 534-539.
- Cracuin, R., and Gorte, R.J. (1999) Steam reforming of methane on CeO₂ promoted Pd and Ni catalysts. Revue Roumaine de Chimie, 44, 1085-1089.
- Demicheli, M., Duprez, C.D., Barbier, J., Ferretti, O.A., and Ponzi, E.N. (1994) Deactivation of steam reforming model catalysts by coke formation, II. Promotion with potassium and effect of water. Journal of Catalysis, 145, 437-449
- Dick, A.L. (1996) Hydrogen production from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. Journal of Power Source, 61, 113-245.
- Dong, W.S., Roh, H.S., Liu, Z.W., Jun, K.W., and Park, S.E. (2001) Hydrogen production from methane reforming reactions over Ni/MgO catalyst. Bull. Korean. Chem. Res., 22(12), 1323-1327.
- Dong, W.S., Roh, H.S., Jun, K.W., Park, S.E., and Oh, Y.S. (2002) Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts : effect of nickel content. Applied Catalysis A: General, 226, 63-72.
- Hegarty, M.E.S., O'Connor, A.M., and Ross, J.R.H. (1998) Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals. Catalysis Today, 42, 225-232.
- Jacobs, G., Alvarez, W.E., and Resasco, D.E. (2001) Study of preparation parameters of powder and palletized Pt/KL catalysts for n-hexane aromatization. Applied Catalysis B:General, 206, 267-282.
- Kaspar, J., Fornasiero, P., and Graziani, M. (1999) Use of CeO₂-based oxides in the

- three-way catalysis. Catalysis Today, 50, 285-298.
- Ko, Y.S. and Ahn, W.S. (1999) Synthesis and characterization of zeolite L. Bulletin of the Korean Chemical Society, 20, 1-6.
- Kochloefl, K. (1997) Steam reforming, in Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol.4, Weinheim: Wiley-VCH.
- Lee, S. (1997) Methane and Its Derivatives. New York : Marcel Dekker.
- Leprince, P. (2001) Conversion Processes. Paris: Technip.
- Loong, C.K. and Ozawa, M. (2000) The role of rare earth dopants in nanophase zirconia catalysts for automotive emission control. Journal of Alloys and Compound, 303-304, 60-65.
- Matsumura, Y., and Makamori, T. (2004) Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. Applied Catalysis A: General, 258, 107-114.
- Montoya, J.A., Romeo-Pascual, E., Gimon, C., Del-Angel, P., and Monzon, A. (2000) Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel. Catalysis Today, 63, 71-85.
- Oh, Y.S., Roh, H.S., Jun, K.W., and Baek, Y.S. (2003) A highly active catalyst, Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃, for on-site H₂ generation by steam methane reforming: pretreatment effect. International Journal of Hydrogen Energy, 28, 1387-1392.
- Otsuka, K., Wang, Y., and Nakamura, M. (1999) Direct conversion of methane to synthesis gas through gas-solid reaction using CeO₂-ZrO₂ solid solution at moderate temperature. Applied Catalysis A: General, 183(2), 317-324.
- Roh, H.S., Jun, K.W., Dong, W.S., Chang, J.S., Park, S.E., and Joe, Y.I. (2002) Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. Journal of Molecular Catalyst A, 181, 137-142.
- Roh, H.S., Jun, K.W., and Park, S.E. (2003) Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General, 251, 275-283.
- Rostrup-Nielsen, J.R. (1984) Catalytic Steam Reforming. Berlin: Mercedes-Duck.
- Satterfield, C.N. (1991) Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd ed. New York: McGraw-Hill.

- Trimm, D.L. (1997) Coke formation and minimization during steam reforming reactions. Catalysis Today, 37, 233-238.
- Trimm, D.L. (1999) Catalysts for control of coking during steam reforming. Catalysis Today, 49, 3-10.
- Xu, H., Shi, K., Shang, Y., Zhang, Y., Xu, G., and Wei, Y. (1999) A study on the reforming of natural gas with steam, oxygen and carbon dioxide to produce syngas for methanol feedstock. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 147, 41-46.
- Yamazaki, O., Tomishige, K., and Fujimoto, K. (1996) Development of highly stable nickel catalyst for methane steam reaction under low steam to carbon ratio. Applied Catalysis A: General, 136, 39-46.
- Zhang, J., Wang, Y., Ma, R., and Wu, D. Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons. Applied Catalysis A: General, 243, 251-259.