

การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของโทลูอีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนทัลค์



นางสาว สุธาร์ตน์ พัวเจริญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STEAM REFORMING OF TOLUENE USING NiO/TALC CATALYST



Miss Sutharud Phuajarean

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของโทลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล  
ออกไซด์บนทัลค์

โดย

นางสาว สุธาร์ตน์ พัวเจริญ

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

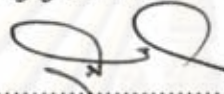
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

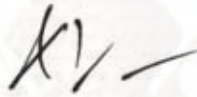
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

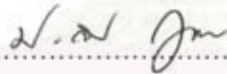


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

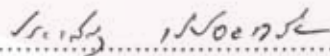
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิศานต์)




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



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)



..... กรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(อาจารย์ ดร. สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช)

สุธารัตน์ พัวเจริญ : การรีฟอร์มด้วยไอน้ำของโทลูอีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนทัลค์. (STEAM REFORMING OF TOLUENE USING NiO/TALC CATALYST) อ.ที่ปรึกษา  
วิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ประพันธ์ คูณลธาธา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ. ดร. ประเสริฐ  
เจียรน้อยเจริญ ,92 หน้า.

การกำจัดสารในแก๊สเชื้อเพลิงจากระบบการแกซิฟิเคชันชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบดเป็นการทำความสะอาดแก๊สและเพิ่มร้อยละผลที่ได้ของแก๊สเชื้อเพลิง งานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกตหรือทัลค์ สำหรับใช้ในกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวล เพื่อกำจัดสารในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบดได้ โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและศึกษาความสามารถในการกระตุ้นปฏิกิริยา โดยใช้ปฏิกิริยารีฟอร์มโทลูอีนด้วยไอน้ำเป็นแบบจำลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ภาวะบรรยากาศและอุณหภูมิระหว่าง 600-800 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/ทัลค์ ได้แก่อุณหภูมิในการแคลไซน์นิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ ร้อยละของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวรองรับ ได้แก่ ทัลค์ ไดโลไมต์ นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับทัลค์และนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับไดโลไมต์ จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกตเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ อุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยภาวะที่เหมาะสมในการทดลองคือ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/ทัลค์ คือ 300 องศาเซลเซียส ร้อยละของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5 โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนอย่างสมบูรณ์และให้ค่าประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงถึงร้อยละ 70.4

ศูนย์วิทยทรัพยากร

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต..... สุธารัตน์ พัวเจริญ.....  
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... ผศ.ดร. ประพันธ์.....  
ปีการศึกษา.....2552..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม..... สุธารัตน์ พัวเจริญ.....



# # 4972539823: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : Ni/TALC CATALYST / TOLUENE STEAM REFORMING / TAR REMOVAL

SUTHARUD PHUAJAREAN : STEAM REFORMING OF TOLUENE USING NiO/TALC CATALYST. THESIS ADVISOR : ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., CO-THESIS ADVISOR : ASST.PROF.PRASERT REUBROYCHAREON, Ph.D.,92 pp.

Catalytic elimination of tars contained in the produced gas is crucial to improve the process of biomass gasification in circulating fluidized bed gasifier-permitting gas clean up and increasing syngas yield. This work developed a catalyst from hydrous magnesium silicate or talc for biomass gasification and tar removal during fluidized bed steam gasification of biomass. The prepared catalysts were tested in a fixed bed reactor. In which steam reforming of toluene as a tar-model compound took place at atmospheric pressure. The effect of reaction temperatures between 600 to 800°C and catalyst preparation were investigated. The influence of temperature calcination of the nickel/talc catalyst, the percentage of nickel loading on catalyst and types of the catalyst support, which were talc and dolomite. It was found that the nickel/talc catalyst gave high performance and high activity for the reaction and gave high carbon conversion to gas. The optimum condition was found to be the reaction temperature of 700°C and the percentage of nickel loading of 5 wt%. At this condition, the complete carbon conversion was attained and the hydrogen production efficiency is 70.4.

Department : Chemical Technology  
Field of Study : Chemical Technology  
Academic Year : 2009

Student's Signature : Sutharud Phujarean  
Advisor's Signature : Prapan Kuchonthara  
Co-advisor's Signature : Prasert Reubroychareon

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชดฐา อาจารย์ที่ปรึกษา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมา รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์ สำหรับนิสิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน ประศาสน์สารกิจ และอาจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการอำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจ อย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ทุกคนที่ให้กำลังใจช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

ศูนย์วิทยุทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....                          | ง    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....                       | จ    |
| กิตติกรรมประกาศ.....                          | ฉ    |
| สารบัญ.....                                   | ช    |
| สารบัญตาราง.....                              | ฅ    |
| สารบัญภาพ.....                                | ญ    |
| บทที่   |      |
| 1 บทนำ.....                                   | 1    |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....          | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์.....                         | 2    |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....                    | 2    |
| 1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....           | 3    |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย..... | 3    |
| 2 ทฤษฎี.....                                  | 4    |
| 2.1 กระบวนการแกซีพีเคชั่น.....                | 4    |
| 2.2 กระบวนการรีฟอร์มมิง.....                  | 6    |
| 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....             | 9    |
| 2.4 แก๊สไฮโดรเจน.....                         | 10   |
| 2.5 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....                 | 11   |
| 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.....                 | 12   |
| 2.7 ทัลค์.....                                | 26   |
| 2.8 โดโลไมต์.....                             | 29   |
| 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....                | 32   |
| 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....              | 37   |
| 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....         | 37   |
| 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....                 | 40   |
| 3.3 วิธีการทดลอง.....                         | 40   |

| บทที่   | หน้า |
|---|------|
| 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....  | 45   |
| 4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....   | 47   |
| 4.2 การรีฟอร์มโทลูอีนด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง...                                       | 50   |
| 4.2.1 ผลของตัวรองรับทัลค์.....  | 50   |
| 4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....  | 61   |
| 4.2.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาทัลค์และตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์.....  | 66   |
| 4.2.4 ผลของร้อยละของร้อยละของนิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์.....   | 69   |
| 4.3 การตรวจสอบประสิทธิภาพของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆโดยการศึกษา<br>สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว..... | 72   |
| 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....   | 73   |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง.....   | 74   |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ.....   | 75   |
| รายการอ้างอิง.....  | 76   |
| ภาคผนวก.....  | 79   |
| ภาคผนวก ก.....  | 80   |
| ภาคผนวก ข.....  | 83   |
| ภาคผนวก ค.....  | 85   |
| ภาคผนวก ง.....  | 89   |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....   | 92   |



## สารบัญตาราง

| ตาราง  | หน้า |
|--|------|
| 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของทาร์.....  | 6    |
| 2.2 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ .....  | 16   |
| 2.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม.....  | 19   |
| 2.4 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ.....   | 20   |
| 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....   | 40   |
| 4.1 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากภาวะการณที่ต่างกัน.....  | 46   |
| 4.2 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำ<br>ปฏิกิริยา.....  | 47   |
| 4.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สค่าการเลือกเกิดและค่าประสิทธิภาพในการ<br>ผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ที่อุณหภูมิในการ<br>แคลไซน์..... | 60   |
| 4.4 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สและค่าองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์.....   | 70   |

## สารบัญภาพ

| ภาพประกอบ   | หน้า |
|---|------|
| 2.1 แสดงทิศทางการไหลของอากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....   | 10   |
| 2.2 แผนภาพเปรียบเทียบพลังงานปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งและมีพลังงานก่อกัมมันต์สูงและ<br>ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำ.....                                      | 13   |
| 2.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง .....   | 18   |
| 2.4 แสดงขั้นตอนการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับด้วยวิธีเคลือบฝัง โดยใช้<br>สารละลายเจือจางและเข้มข้นของเกลือโลหะ.....   | 25   |
| 2.5 ทัลค์ หรือ ไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต.....   | 27   |
| 2.6 โดโลไมต์ หรือ แคลเซียมคาร์บอเนต.....  | 30   |
| 3.1 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....   | 38   |
| 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง .....  | 39   |
| 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....  | 39   |
| 3.4 (ก) เครื่องอัดขึ้นรูป (ข) ชุดอุปกรณ์อัดขึ้นรูป.....   | 41   |
| 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ด้วยเทคนิค XRD: แร่ทัลค์ก่อน<br>การแคลไซน์.....   | 48   |
| 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ด้วยเครื่อง XRD: (ก) T900 และ<br>(ข) T1200.....   | 49   |
| 4.3 ผลของกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวรองรับทัลค์ (without<br>catalyst , T900 และ T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....  | 51   |
| 4.4 ผลของเปรียบเทียบกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา<br>นิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์และตัวรองรับทัลค์ (T1200 และ 5%NiO600/T1200) ต่อ<br>ผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด..... | 52   |
| 4.5 ผลของการเปรียบเทียบคุณสมบัติในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัว<br>รองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200และ5%NiO900/T1200) ต่อ<br>ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน.....             | 54   |
| 4.6 ผลของการเปรียบเทียบคุณสมบัติในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัว<br>รองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อ<br>ผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....   | 56   |

|   | หน้า |
|---|------|
| ภาพประกอบ   |      |
| 4.7 ก. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ ก่อน<br>ทำปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD.....   | 57   |
| 4.7 ข. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์<br>หลังทำปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD.....  | 57   |
| 4.8 ผลของการเปรียบเทียบคุณสมบัติในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัว<br>รองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อ<br>ผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....   | 58   |
| 4.9 ผลของการเปรียบเทียบคุณสมบัติในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัว<br>รองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อ<br>ผลิตภัณฑ์แก๊สผลิตภัณฑ์.....  | 59   |
| 4.10 การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา Temperature<br>Programmed-Reduction (TPR) (ก) 5%NiO300/T1200 (ข) 5%NiO600/T1200<br>และ (ค) T1200 ก่อนทำปฏิกิริยา .....  | 61   |
| 4.11 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน   | 62   |
| 4.12 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊ส<br>คาร์บอนมอนอกไซด์.....  | 63   |
| 4.13 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊ส<br>คาร์บอนไดออกไซด์.....  | 64   |
| 4.14 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทน.....   | 65   |
| 4.15 ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทัลค์และตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ (T1200 และ<br>D850) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....   | 66   |
| 4.16 ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (นิกเกิลปริมาณนิกเกิลร้อยละ 5 โดย<br>น้ำหนัก) ผ่านการแคลไซน์นิกเกิลที่อุณหภูมิ 300 และ 600 องศาเซลเซียส บนตัว<br>รองรับทัลค์ (NiO300/T1200 และ NiO600/T1200) และตัวรองรับโดโลไมต์<br>(NiO300/D850 และ NiO600/D850) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด..... | 68   |

ภาพประกอบ

หน้า

4.17 ผลของการเปรียบเทียบปริมาณของนิกเกิลร้อยละ 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ผ่านการเคลือบนิกเกิลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส บนตัวรองรับทัลค์ (3%NiO/T1200, 5%NiO/T1200 และ10%NiO/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด..... 69

4.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง XRD..... 71

4.19 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง XRD..... 73



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

จากวิกฤตการณ์น้ำมันที่เกิดขึ้นทั่วโลก ส่งผลกระทบต่ออย่างยิ่งต่อหลายประเทศที่ไม่มีแหล่งทรัพยากรน้ำมันเพียงพอ ซึ่งเป็นสาเหตุให้ประเทศของเราต้องสูญเสียเม็ดเงินไปกว่าปีละหกแสนล้านบาท (กระทรวงพลังงาน) เพื่อนำเข้าน้ำมันให้เพียงพอต่อการอุปโภคบริโภคภายในประเทศ ทำให้หลายฝ่ายตระหนักและพยายามแสวงหาแหล่งพลังงานใหม่ขึ้นมาใช้ทดแทนแหล่งพลังงานน้ำมันที่ใช้แล้วหมดไป อีกทั้งยังต้องเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้ภายในประเทศ และใช้ได้อย่างยั่งยืน

ตามยุทธศาสตร์พลังงานทดแทนของประเทศไทยได้ตั้งเป้าหมายในการเพิ่มสัดส่วนใช้พลังงานทดแทนของประเทศจากร้อยละ 0.5 ในปี 2546 เป็นร้อยละ 8 ในปี 2554 แหล่งพลังงานที่ได้รับความสนใจคือ แหล่งพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) อันได้แก่ พลังงานลม น้ำ แสงอาทิตย์ และชีวมวล โดยเฉพาะแหล่งพลังงานชีวมวล เนื่องจากประเทศไทยนับเป็นประเทศเกษตรกรรมที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลก ประชากรมากกว่าร้อยละ 50 ประกอบอาชีพเกษตรกรรม ผลพลอยได้จากผลผลิตการเกษตรก็คือ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว แกลบ กากอ้อย กาก ใบเป็นต้น ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทนได้

กระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification) เป็นกระบวนการที่ให้ค่าความร้อนได้สูงถึง 90% (กรมพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน) สามารถใช้ในการเผาทำลายเชื้อเพลิงได้หลากหลายประเภทสามารถรองรับได้ทั้งกากของแข็งและของเหลวโดยเผาทำลายร่วมกันหรือแยกกัน ดังนั้นกระบวนการแกซิฟิเคชันจึงเป็นกระบวนการที่น่าสนใจ ในขั้นตอนของกระบวนการกลั่นสลายหรือที่เรียกว่าไพโรไลซิส (pyrolysis) ชีวมวลจะสลายตัวด้วยความร้อนเกิดเป็นสารระเหยเช่น มีเทน และส่วนที่เหลือยังคงสภาพของแข็งอยู่เรียกว่า ทาร์ สารระเหยจะทำปฏิกิริยาดันดาแบบไม่สมบูรณ์ต่อที่อุณหภูมิสูงหรือปฏิกิริยาทุติยภูมิ (secondary reaction) ในขณะที่ทาร์จะถูกแกซิฟายด้วยอากาศ ออกซิเจน หรือไอน้ำ ได้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง ซึ่งปัญหาในการผลิตนี้เกิดขึ้นเมื่อทำการเผา มีทาร์เกิดขึ้นจำนวนมาก จึงจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อลดปริมาณทาร์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากเชื้อเพลิงแข็ง มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งแตกตัวทาร์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอย่างแพร่หลายและพบได้ในบ้านเราคือ โดโลไมต์ ซึ่งโดโลไมต์มีองค์ประกอบของแคลเซียม

ออกไซด์ (CaO) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ทำให้มีความสามารถในการแตกตัวทาร์ได้ดี แต่จากข้อมูลของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ชี้ให้เห็นว่าโดโลไมต์เป็นแร่ที่สามารถหาได้ในประเทศไทยและสามารถสร้างเม็ดเงินในการส่งออกและใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เป็นมูลค่าถึง 219.9 ล้านบาท (กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่) ในขณะที่มีแร่อีกชนิดซึ่งสามารถผลิตได้ในประเทศไทยคือแร่ทัลค์ (talc) หรือรู้จักกันในชื่อหินสบู่ (soapstone) หรือเรียกว่าไฮดรรัสแมกนีเซียมซิลิเกต (hydrous magnesium silicate) มีองค์ประกอบของแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO<sub>2</sub>) ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวทาร์ได้และยังทนความร้อนสูง ส่วนใหญ่แร่ดังกล่าวจะใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก เนื่องจากในอุตสาหกรรมเซรามิกที่ใช้แร่ทัลค์เป็นตัวช่วยเสริมความแข็งแรงแต่เมื่อเผาแร่ทัลค์ที่ผลิตได้ในประเทศไทยแล้วได้สีเทาแก่ แร่ทัลค์จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกที่ต้องการเนื้อวัสดุสีขาว ดังนั้นแร่ทัลค์ในประเทศไทยจึงเป็นแร่ที่สามารถหาได้ง่ายและราคาถูก ซึ่งจากองค์ประกอบและคุณสมบัติของแร่ได้มีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของแมกนีเซียมซิลิเกตและโดโลไมต์พบว่าแมกนีเซียมซิลิเกตมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าโดโลไมต์จึงมีแนวโน้มที่จะพัฒนาเป็นตัวรองรับ (catalyst support) ที่ดีได้

โครงการวิจัยนี้ศึกษามุ่งศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากไฮดรรัสแมกนีเซียมซิลิเกตที่มีเสถียรภาพสูงสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อแตกตัวทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน โดยอาศัยกระบวนการเปลี่ยนรูปโทลูอินด้วยไอน้ำเพื่อให้เห็นพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังศึกษาแนวทางปรับปรุงประสิทธิภาพในการแตกตัวของน้ำมันทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมโลหะนิกเกิลลงบนตัวรองรับที่เตรียมได้จากไฮดรรัสแมกนีเซียมซิลิเกตอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน
2. ศึกษาหาภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรรัสแมกนีเซียมซิลิเกตให้มีประสิทธิภาพสูงสุด

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกคือ ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากไฮดรรัสแมกนีเซียมซิลิเกตและผลของการปรับปรุงประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ด้วยโลหะนิกเกิล ต่อการแตกตัวของน้ำมันทาร์และปริมาณแก๊สชนิดต่างๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยใช้โทลูอีนซึ่งเป็นสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์

ส่วนที่สองคือ ศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของร้อยละของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อประสิทธิภาพด้านการการแตกตัวทาร์ สัดส่วนผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นในกระบวนการ

#### 1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน
2. สร้างชุดทดลองสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวทาร์โดยใช้โทลูอีนเป็นสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์
3. ศึกษาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมซิลิเกต จากไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต และนิกเกิล/แมกนีเซียมซิลิเกตด้วยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation method) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 300 600 และ 900 องศาเซลเซียส
4. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งด้วยปฏิกิริยาการแตกตัวทาร์โดยใช้โทลูอีนเป็นสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์
6. วิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph)
7. วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทดลอง
  - วิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวทั้งหมดด้วยเครื่อง BET (BET surface area)
  - วิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)
  - วิเคราะห์หาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray fluorescence (XRF)
  - วิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลและเขียนวิทยานิพนธ์

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวล และของเหลือทิ้งอื่น ๆ ที่มีปัญหา ด้านน้ำมันทาร์ ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเลือกช่วยในการแตกตัวทาร์ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซิฟิเคชันได้ต่อไป

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 กระบวนการแกซีฟิเคชัน

##### 2.1.1 นิยาม

กระบวนการแกซีฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนรูปพลังงานจากชีวมวล ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สโดยให้ความร้อน โดยใช้เตาผลิตแก๊สผ่านตัวกลางของกระบวนการเช่น อากาศ ออกซิเจนหรือไอน้ำ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ กระบวนการแกซีฟิเคชันจะมีความแตกต่างจากกระบวนการเผาไหม้ (combustion) โดยสิ้นเชิง โดยการเผาไหม้เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ในหนึ่งกระบวนการ แต่สำหรับกระบวนการแกซีฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนรูปพลังงานเคมีภายในของคาร์บอนในชีวมวลไปเป็นแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ (combustible gas) โดยอาศัยปฏิกิริยา 2 กระบวนการ โดยแก๊สที่ผลิตได้จะมีคุณภาพที่ดีกว่าและง่ายต่อการใช้ชีวมวลโดยตรง กระบวนการแกซีฟิเคชันเป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปทางด้านเคมีความร้อน (thermochemical conversion process) โดยอาศัยอากาศ ออกซิเจน หรือไอน้ำ ที่มีอุณหภูมิสูงกว่า โดยสามารถสรุปเป็นปฏิกิริยาต่างๆ ได้ดังนี้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation)



ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยสมบูรณ์ (complete oxidation)



ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊ส (water gas reaction)





โดยปฏิกิริยาที่ 2.1 และ 2.2 เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ส่วนปฏิกิริยาที่ 2.3 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการปลดปล่อยพลังงานออกมาจากกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของคาร์บอนไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งพลังงานดังกล่าวมีค่าถึงร้อยละ 65 ของพลังงานที่ปลดปล่อยออกมาในระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยสมบูรณ์ ซึ่งกระบวนการแกซิฟิเคชันจะแตกต่างจากกระบวนการเผาไหม้ตรงที่การเผาไหม้จะปลดปล่อยผลิตภัณฑ์แก๊สร้อนคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจนและไอน้ำซึ่งจะนำไปสู่ปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการแกซิฟิเคชัน ดังนี้

ปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction)



ปฏิกิริยาเมทานเนชัน (methanation reaction)



แก๊สที่ผลิตได้จากกระบวนการผลิตแก๊สนั้นจะเรียกว่า “แก๊สผลิตภัณฑ์” ซึ่งประกอบด้วย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 20–30 แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 5–15 แก๊สมีเทนร้อยละ 2–4 แก๊สไนโตรเจนร้อยละ 50–60 นอกจากนี้ยังได้ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 5–15 และไอน้ำร้อยละ 6–8 โดยคุณภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จะขึ้นอยู่กับตัวแทนในการเกิดปฏิกิริยา (gasifying agent) วิธีการในการดำเนินการผลิตแก๊สและเงื่อนไขของการเกิดปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่แล้วตัวแทนในการเกิดปฏิกิริยามักจะเป็นอากาศ ออกซิเจนหรือไอน้ำ การผลิตแก๊สโดยอาศัยอากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ นั้นจะทำให้แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้ มีปริมาณของแก๊สไนโตรเจนในปริมาณที่สูง ทำให้ค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิงที่ผลิตได้มีค่าต่ำประมาณ 4-6 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร แต่ถ้าใช้ไอน้ำหรือออกซิเจน เป็นตัวออกซิไดซ์จะทำให้ได้แก๊สเชื้อเพลิงที่มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง ซึ่งทำให้ค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิงมีค่าความร้อนสูงกว่าการใช้อากาศเป็นสารออกซิแดนท์ โดยมีค่าความร้อนประมาณ 10-20 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตรซึ่งนอกจากผลิตภัณฑ์ในส่วนของแก๊สแล้วกระบวนการแกซิฟิเคชัน ชีวมวลยังได้ผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นของแข็ง โดยมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้ อาทิเช่น ถ่านกัมมันต์ แนนทาสีน แอนทราซีนและสารประกอบ ไฮยาโนเจนและส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำ สารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวนแนพทาลินเชื่อมด้วยหมู่เอทิลีน หรือสารประกอบเชิงซ้อนของอะโรมาติก โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ จากตารางที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึงสัดส่วนของโพลีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon)

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของทาร์ (R. Coll, 2001)

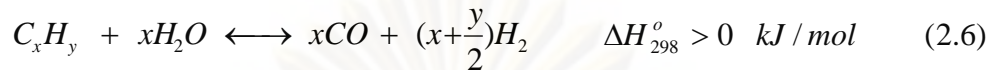
| Compound                             | Percentage weight |
|--------------------------------------|-------------------|
| Benzene                              | 37.9              |
| Toluene                              | 14.3              |
| Other one-ring aromatic hydrocarbons | 13.9              |
| Naphthalene                          | 9.6               |
| Other two-ring aromatic hydrocarbons | 7.8               |
| Three-ring aromatic hydrocarbons     | 3.6               |
| Four-ring aromatic hydrocarbons      | 0.8               |
| Phenolic compound                    | 4.6               |
| Heterocyclic compounds               | 6.5               |
| Others                               | 1.0               |

## 2.2 กระบวนการรีฟอร์มมิง

### 2.2.1. นิยาม

นิยามกระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการในการแปรรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นแก๊สผสมหรือแก๊สสังเคราะห์โดยอาศัยสารอื่นร่วมทำปฏิกิริยาด้วย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือน้ำ กระบวนการที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายและใช้การอุตสาหกรรมปฏิกิริยาพื้นฐานของการผลิตแก๊สสังเคราะห์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา หรือกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงเสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในทางการค้าอย่างแพร่หลาย โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊สเช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวภาพ

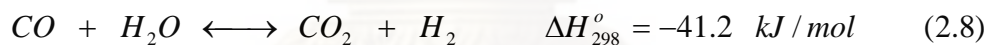
และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำและสารไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังสมการที่ 2.6



ปฏิกิริยาการเปลี่ยนของโทลูอินด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.7 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลทางขวามือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การที่จะเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของโทลูอินต้องทำให้กระบวนการมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 800 ถึง 900 องศาเซลเซียสและใช้ไอน้ำมากเกินไปที่ความดันบรรยากาศ



นอกจากปฏิกิริยาข้างต้นแล้วยังมีปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยไอน้ำไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.8



เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยในกระบวนการนี้จะใช้ปริมาณไอน้ำมากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยที่ระบบนั้นจะมีค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุด (maximum conversion) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจากนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกรบกวนจากการเปลี่ยนแปลงค่าความดันในขณะดำเนินการผลิตตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier's Principal) ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์นั้นในทางอุตสาหกรรมจะมีแบ่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

2.2.1.1 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (high temperature water gas shift reaction, H.T shift )

โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงโดยภาวะที่ทำการดำเนินการคือ ที่อุณหภูมิ 350-475 องศาเซลเซียส และมีร้อยละการแปรสภาพแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นสาร

ผลิตภัณฑ์ประมาณร้อยละ 90 ถึง 95 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ  $Fe_3O_4$  และมีการเติมโครเมียมเล็กน้อยเพื่อเป็นตัวโปรโมเตอร์ โดยองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยเหล็กร้อยละ 55 และโครเมียมร้อยละ 6 และอาจมีการเติมกำมะถัน (sulfur) เล็กน้อยเพื่อป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง (impregnation) ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะมีการเติมน้ำด้วยปริมาณมากเกินไปเพื่อที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากและยังป้องกันการเกิดถ่านโค้ก (coking)

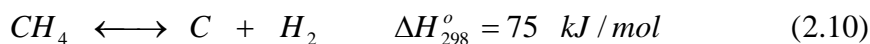
2.2.1.2 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature water gas shift reaction, L.T shift)

ในขั้นตอนนี้จะดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ 200-250 องศาเซลเซียส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาคือทองแดงและซิงค์ออกไซด์ (copper and zinc oxide) โดยที่ทองแดงจะเป็นองค์ประกอบหลักในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนสังกะสีที่เติมไปเพื่อที่จะป้องกันการเกิดพิษชั้นหนึ่ง (poisoning) ของโลหะทองแดงจากการดูดซับกำมะถัน ที่มาพร้อมกับแก๊สสังเคราะห์ และซิงค์ออกไซด์ยังทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ (supporter) ให้กับโลหะทองแดงอีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะสามารถเกิดการหลอมตัวกัน (sintering) ได้ง่ายกว่าเหล็กเนื่องจากทองแดงมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่โดยปกติไม่เกิน 250 องศา เมื่อผ่านปฏิกิริยานี้จะมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่ประมาณร้อยละ 0.2-0.4 ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างดี

โดยจากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาที่ 2.7 จะเกิดขึ้นก่อนที่ปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุล และสมการที่ 2.8 จะเกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเข้าใกล้สมดุล สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming) นี้ต้องระวังการเกิดถ่านโค้ก (coking) ภาวะที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีคาร์บอนเกิดขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุของการอุดตันรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดการเสื่อมสภาพเป็นผลให้การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งการแก้ไขคือต้องมีการป้อนไอน้ำต่อมีเทน ให้มีอัตราส่วนที่สูงอยู่ตลอดเวลา โดยทั่วไปนั้นจะทำการป้อนที่อัตราส่วน 3:1 โดยการเกิดถ่านโค้ก (coking) นั้นโดยทั่วไปพบว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งที่ภาวะสมดุลจะมีคาร์บอนเกิดขึ้นจากคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน ปฏิกิริยาจะเป็นดังสมการที่ 2.9 และ 2.10







ปฏิกิริยาข้างต้นเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (reversible reaction) และมีความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) มีค่าเป็นบวกซึ่งหมายความว่าตามทฤษฎีแล้วปฏิกิริยานี้ต้องการความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและจะเกิดขึ้นได้ดีที่ภาวะอุณหภูมิสูง โดยทั่วไปกระบวนการนี้จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส โดยอาจจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นได้ (catalytic gasification) ซึ่งจะส่งผลต่อสมรรถนะและประสิทธิภาพโดยรวมของระบบ

## 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

คำว่า “เบตนิ่ง” ที่ใช้ในเครื่องแกซิฟิเคชันคือเม็ดของแข็งจะพักอยู่บนตะแกรงรองรับปล่อยให้ของไหลไหลคดเคี้ยวผ่านไปตามช่องว่างที่มีอยู่ในเบต ซึ่งกระบวนการแบบเบตนิ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามทิศทางการไหลของอากาศ คือ การไหลแบบสวนทางกัน (updraft gasifier) และการไหลแบบทางเดียวกัน (downdraft gasifier) ดังแสดงในรูปที่ 2.1

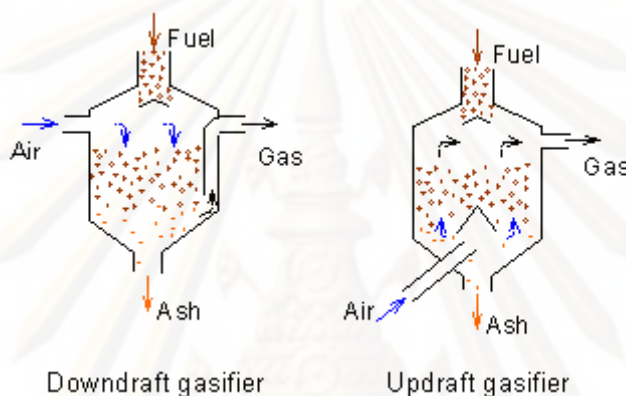
### 2.3.1 การไหลแบบสวนทางกัน

วัตถุดิบจะเข้าสู่เตาผลิตแก๊สโดยการนำเข้าทางด้านบนและจะเคลื่อนตัวตลอดเวลาในแนวของเตา ไอน้ำและอากาศที่เข้าทางด้านล่างจะเคลื่อนตัวขึ้นด้านบน บริเวณส่วนล่างของเบตคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ต่อจากช่วงนี้ปฏิกิริยาดูดความร้อนทั้งหลายก็เกิดขึ้น แก๊สร้อนจากปฏิกิริยาเหล่านี้ลอยตัวขึ้นผ่านเบตของคาร์บอนคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น โดยปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์กับคาร์บอน ซึ่งพอสรุปได้ว่าขณะที่วัตถุเคลื่อนตัวลงมา สิ่งที่จะเกิดขึ้นคือ

- การ Drying เมื่อสัมผัสกับแก๊สร้อนที่ลอยตัวขึ้น
- การ Devolatilization สารระเหยในวัตถุดิบจะระเหยออกมาแตกตัวให้แก๊สไฮโดรเจน มีเทน และไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลหนักอื่นๆ ลอยปะปนไปกับแก๊สผลิตภัณฑ์
- การเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนมีทั้งออกซิเดชันและรีดักชัน ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาที่เหลือจะถูกปล่อยออกมาทางส่วนล่างของเบต

### 2.3.2 การไหลแบบทางเดียวกัน

กระบวนการการไหลแบบทางเดียวกันหลักการคล้ายกับการไหลแบบสวนทางกันต่างกันตรงที่วัตถุดิบจะเข้าสู่เตาผลิตแก๊สโดยการนำเข้าทางด้านบนและจะเคลื่อนตัวตลอดเวลาในแนวของเตา ไอน้ำและอากาศที่เข้าทางด้านบนจะเคลื่อนตัวลงด้านล่าง ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ออกทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาที่เหลือจะถูกปล่อยออกมาทางส่วนล่างของเบด ซึ่งระบบนี้ได้รับการพัฒนาโดยมีจุดมุ่งหมายที่เปลี่ยนน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้นในเตาผลิตแก๊สเชื้อเพลิงไปเป็นแก๊สที่มีความสำคัญมาก



**รูปที่ 2.1** แสดงทิศทางการไหลของอากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย, 2538)

### 2.4 แก๊สไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีอยู่มากมาย โดยใช้วัตถุดิบเริ่มต้นต่างๆ กันซึ่งขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์และปริมาณแก๊สที่ต้องการผลิต ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ด้วยเช่น ราคาและความเหมาะสม วิธีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนอย่างง่ายคือ การแยกสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (electrolysis of an aqueous solution) เช่น การแยกน้ำเกลือด้วยไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้โดยการผ่านไอน้ำไปบนเหล็กสปองจ์ ที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศและในปัจจุบันพบว่าแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยพลังงานนิวเคลียร์ ส่วนในอุตสาหกรรมที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นนั้นจะนิยมใช้กระบวนการรีฟอร์มมิง

ในปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์แก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการต่างๆ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนียเมานิยมใช้กระบวนการฮาเบอร์ (haber process) โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิห้องและจากหลักของเลอชาเตอลีแยร์ (Le Chatelier's Principal) พบว่าควรทำที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำๆ และยังมีการใช้โปรโมเตอร์เหล็กออกไซด์ ( $Fe_2O_4$ ) ร่วมกับออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูงขึ้นการนำแก๊สไฮโดรเจนไปใช้ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม ใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันและผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีอื่นๆ โดยใช้กระบวนการไฮโดรซัลฟิวไรซิง (hydrosulfurizing) และกระบวนการไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) และในปัจจุบันได้มีการนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงไปใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นในเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าซึ่งต้องมีการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีปริมาณต่ำกว่า 10 ppm

## 2.5 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

นอกจากการใช้ประโยชน์แก๊สสังเคราะห์ในลักษณะรวมแล้วนั้น ยังสามารถแยกแต่ละแก๊สมาใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารเคมีตัวอื่นๆ ได้อีกจึงจำเป็นต้องพิจารณาถึงประโยชน์ของแก๊สแต่ละชนิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นแก๊สพิษที่ติดไฟได้ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดขึ้นได้จากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ สามารถที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย สามารถที่จะแยกออกจากแก๊สสังเคราะห์ได้โดยวิธีการดูดซับด้วยทองแดงหลอมเหลว โดยมากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะนำไปใช้ในปฏิกิริยาพื้นฐานที่สำคัญ 2 ปฏิกิริยา คือ คาร์บอนิเลชัน (carbonylation) และไฮโดรฟอร์มมิเลชัน (hydroformylation) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชันนั้นอาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยาออกซิ (oxo reaction) ในกระบวนการโอเลฟิน คาร์บอนิเลชัน โดยทำปฏิกิริยากับน้ำแอลกอฮอล์ เอมีนและกรดคาร์บอกซิลิก โดยใช้โลหะหมู่ VIII เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สารประกอบตัวใหม่ที่สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ เช่น การผลิตกรดอะคริลิก (acrylic acid) โดยใช้อะเซทิลีนทำปฏิกิริยากับน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้  $Ni(CO)_4$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ จะได้ปริมาณร้อยละผลได้ของกรดอะคริลิกมากกว่าร้อยละ 90

## 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst)

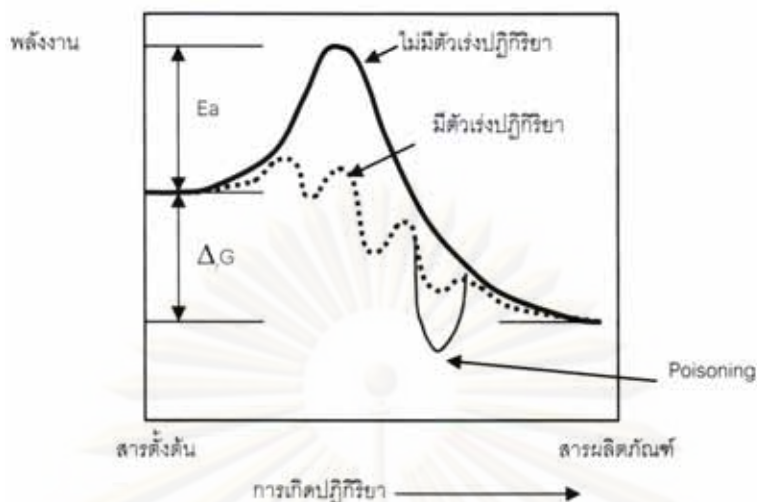
### 2.6.1 นิยาม

มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาในต้นศตวรรษที่ 19 เริ่มจากการค้นพบว่ากรดปริมาณน้อยๆ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) หรือปฏิกิริยาย่อยสลายแบ่ง และต่อมา ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) แสดงให้เห็นว่า แพลทินัมพูน (Pt-sponge) สามารถช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ต่อเอทานอล (ethanol) ที่มีสภาพเป็นไอ หลังจากนั้น เดอเบอไรเนอร์ (J.W. Döbereiner) ค้นพบว่าโลหะแพลทินัม (Pt) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อแก๊สไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามได้มีการนำเอาแพลทินัมพูนผสมดินใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างกว้างขวาง ซึ่งแพลทินัมพูนผสมดินนั้นนับว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวยึดเกาะหรือตัวรองรับ (support) ที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นครั้งแรก ลักษณะทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับนั้น พบว่าตัวรองรับสามารถเป็นตัวสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยาหรือเพิ่มความสามารถในปฏิกิริยาให้สูงขึ้น ดังนั้นจึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับเพิ่มมากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเคลือบบนผิวของซีโอไลต์ (zeolite) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจึงไวต่อปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ในปี ค.ศ. 1831 เพเรกรีนฟิลิปส์ (Peregrine Philips) ได้ทำการทดลองโดยใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ซึ่งต่อมาสารตัวนี้ได้กลายเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญสำหรับการผลิตกรดซัลฟูริกในทางอุตสาหกรรม ในปี ค.ศ. 1836 เบอริลเซียส (J.J. Berzelius) ได้กล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาว่าเป็นพลังงานตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถแยกส่วนต่างๆ ของสารประกอบโดยแรงทางเคมี (วิทยา เรื่อง พรวิสุทธิ์, 2547)

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 2.2 แผนภาพเปรียบเทียบพลังงานปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งและมีพลังงานก่อกัมมันต์สูง และปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำ (จตุพร วิทยาคูณ , 2547)

คำว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คะตะ (cata) หมายถึง หัก (down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยวิธีใหม่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกิบส์ (Gibbs energy of activation,  $\Delta G$ ) แสดงดังรูปที่ 2.2 คือตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง จะเห็นว่าระดับพลังงานของวิธีใหม่ไม่สูง แต่ต้องไม่ต่ำกว่าค่าพลังงานของสารผลิตภัณฑ์เพราะสารผลิตภัณฑ์ต้องมีเสถียรภาพในเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลักความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ซึ่งมีอิทธิพลโดยตรงจาก ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสภาวะทรานสิชัน (transition-state theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเอง ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

## 2.6.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

### 2.6.2.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (Active Species)

ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่ สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

### 2.6.2.2 ตัวรองรับ (Support)

มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับ คือการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ สปีชีส์ที่ว่องไว นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยา (interaction) กันระหว่างตัวรองรับและสปีชีส์ที่ว่องไวซึ่งทำให้สปีชีส์ที่ว่องไวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ แต่ในบางกรณี ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย

### 2.6.2.3 ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยให้สปีชีส์ที่ว่องไวทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น ไปลดการหลอมรวมตัว (sintering) และ การเสียพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา (fouling) ลง

## 2.6.3 ตัวรองรับ (Catalyst Supports)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาช่วยทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่ช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที

นิยมทำกันคือนำเอาสปีชีส์ที่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ซึ่งนอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่องไวแล้ว ในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสปีชีส์ที่องไวด้วยและลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่องไวด้วย

คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับมีดังนี้

1. เชื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. คุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่น ถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ฯลฯ ที่เกิดขึ้นในเบดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบดหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างของเบดจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบดและความดันลุดที่เกิดขึ้นได้
3. เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการ regenerate ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิที่สูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะไม่ต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา ราคาไม่ควรจะแพงเกินไป

#### 2.6.4 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นสารช่วยควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

2.6.4.1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว ( Homogeneous catalyst ) หรือเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งชนิดเอกพันธ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นโดยทั่วไปจะอยู่ในสถานะของเหลวการเกิดปฏิกิริยาเร่งชนิดเอกพันธ์แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

2.6.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส ได้แก่ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์

2.6.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว ได้แก่ กรดและเบส ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการมิวทาโรเตชัน (mutarotation) ของน้ำตาลกลูโคส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นทั้งชนิดที่รวมเป็นเนื้อเดียวหรือชนิดไม่รวมเป็นเนื้อเดียว

สาเหตุเนื่องจากเอนไซม์เป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีขนาดใหญ่ โดยปกติแล้วเป็นสารประกอบโปรตีน ลักษณะของเอนไซม์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ก้ำกึ่งระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดรวมเป็นเนื้อเดียวกันและชนิดไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เอนไซม์จึงมีความแตกต่างไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดโดยสิ้นเชิง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์จึงเป็นวิชาสำคัญที่รวมไว้ในวิชาชีวเคมี

2.6.4.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม ( Heterogeneous catalyst ) หรือเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดิจิตัล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของผิว ซึ่งเกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จึงมีบทบาทสำคัญยิ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะกล่าวต่อไปในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (วิทยา เรื่องพรวินสุทธิ, 2547)

| ประเภท                           | ปฏิกิริยา  | ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา  |
|----------------------------------|--|---|
| โลหะ                             | ไฮโดรจีเนชัน<br>ดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation)<br>ไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis)<br>ออกซิเดชัน* | Fe, Ni, Pd, Pt, Ag  |
| ออกไซด์และซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ | ออกซิเดชัน<br>ดีไฮโดรจีเนชัน<br>ดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (desulphurization)<br>ไฮโดรจีเนชัน*              | NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> , WS <sub>2</sub> |
| ออกไซด์ของสารฉนวนไฟฟ้า           | ดีไฮเดรชัน (dehydration)   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO   |
| กรด**                            | แคตริกัลลิเซชัน  | SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zeolites   |

\* ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้แต่ไม่คืน

\*\* กรดที่เป็นของเหลว ได้แก่ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> และ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและไอโซเมอไรเซชัน (isomerization)

แสดงให้เห็นถึงประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ประเภทที่เป็นของแข็ง โดยแบ่งตามชนิดของของแข็งหรือตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับระบบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทาง



เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวต้องเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (adsorption) เท่านั้น

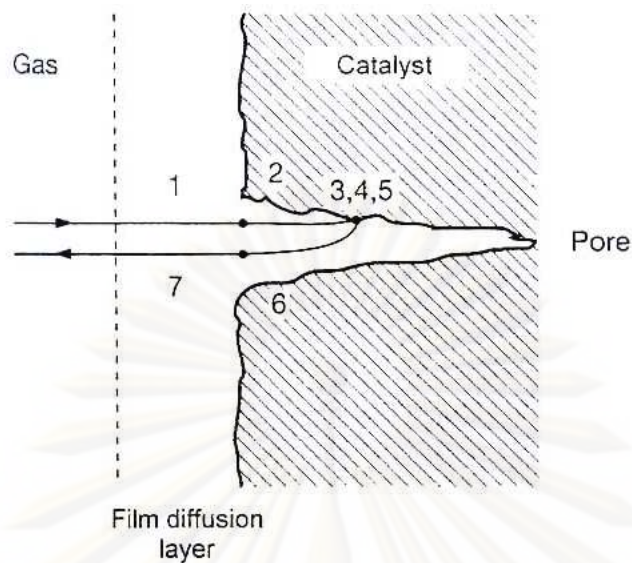
สำหรับข้อสังเกตที่ได้จากตารางที่ 2.2 อาจสรุปการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นข้อๆ ดังนี้

1. โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับอะตอมไฮโดรเจนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันสาเหตุเนื่องจากโลหะส่วนใหญ่ถูกออกซิไดซ์ได้ ยกเว้นโลหะโนเบล (nobel) ซึ่งได้แก่ โลหะพัลเลเดียม (Pd), แพลทินัม (Pt), และ เงิน (Ag) ซึ่งโลหะโนเบลเหล่านี้ถูกออกซิไดซ์ได้ยาก ดังนั้นโลหะโนเบลจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่ดี

2. ออกไซด์ของโลหะหลายชนิด ส่วนมากทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ยกเว้นสารประกอบคอปเปอร์โครไมต์ ( $\text{CuCr}_2\text{O}$ ) สาเหตุเนื่องจากโลหะในสารประกอบออกไซด์ของโลหะชนิดนี้สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและดีไฮโดรจีเนชันซึ่งขึ้นกับคุณสมบัติของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ด้วยไฮโดรเจน สำหรับสารประกอบซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ

3. ออกไซด์ที่เป็นอะลูมินา (alumina) ซิลิกา (silica) และแมกนีเซีย (magnesia) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยออกซิเจนได้แต่เกิดได้ไม่ดี สารประกอบเหล่านี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แย่มาก แต่จะเป็นสารประกอบดูดซับน้ำได้ดีมาก ดังนั้นสารประกอบออกไซด์เหล่านี้ จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ดีกรดแก่และสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) เป็นสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแตกตัว (cracking)

โดยนิยมนำใช้กันมากในอุตสาหกรรมการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีแบบเนื้อผสมนี้เนื่องจากความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นผิวต่อปริมาตรมาก โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบบนวัสดุ (support) ที่มีรูพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่ใช้ไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเสื่อมสภาพลง จะต้องมีการบวนการปรับสภาพเดิมอีกเป็นระยะ ๆ เรียกว่า activation สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง (high porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ และสามารถที่จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง (Jens Hagen , 2000)

1. การถ่ายเทมวลสารจากของไหลภายนอกไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mass transfer through external boundary layer)
2. การแพร่มวลสารเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion into pores)
3. การดูดซับสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorption)
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction)
5. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดหลุดจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of products)
6. ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน (Diffusion of products out of pores)
7. การถ่ายเทมวลสารของผลิตภัณฑ์ออกสู่ของไหล (Mass transfer back to bulk fluid)

ดังนั้นประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) จึงสามารถจำแนกตามชนิดของเฟส ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม ( Heterogeneous catalyst ) (วิชา เรื่อง พรวินุทธิ์, 2547)

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | สารตั้งต้น        | ตัวอย่างปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา  |
|------------------|-------------------|---|
| ของเหลว          | แก๊ส              | พอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของอัลคีน (alkene) โดยมีกรดฟอสฟอริก (phosphoric) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา                                       |
| ของแข็ง          | ของเหลว           | การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) โดยมีทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  |
| ของแข็ง          | แก๊ส              | การสังเคราะห์แอมโมเนีย โดยมีเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา   |
| ของแข็ง          | ของเหลวผสมกับแก๊ส | ไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ของสารประกอบไนโตร-เบนซีน (nitrobenzene) เพื่อทำให้เกิดสารประกอบอะนิลีน (aniline) โดยมี Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา |

ในการกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ ซึ่งส่วนมากมักเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง โดยที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือของเหลว หรือแก๊สรวมอยู่กับของเหลว

### 2.6.5 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งกับตัวสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ในกรณีที่เป็นระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้เรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent) และแก๊สเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate) การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) การดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีความแตกต่างกันอย่างมาก ทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นการดูดซับ ซึ่งแสดงในตารางที่

2.4

### 2.6.5.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals Forces) แรงแม่เหล็กไฟฟ้าระหว่างประจุ (electrostatic Attraction) แรงแม่เหล็กที่เกิดจากแรงของความเป็นขั้วถาวร (dipole moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงแม่เหล็กที่เกิดเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนเกิดเป็นขั้ว จากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (non-polar atoms or molecules) เรียกแรงเหล่านี้ว่า แรงแม่เหล็กของขั้วเหนี่ยวนำ (induced dipolar attraction) แรงแม่เหล็กที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล ทำให้เกิดแรงแม่เหล็กทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ทำให้เกิดแรงแม่เหล็กทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ซึ่งเป็นเพียงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น

**ตารางที่ 2.4** ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ (วิทยา เรื่องพร วิสุทธิ์, 2547)

| ลักษณะ  | การดูดซับทางเคมี                            | การดูดซับทางกายภาพ                       |
|---|---|--|
| เอนทาลปีของการดูดซับ<br>( $-\Delta H_{ads}$ ) (กิโลจูลต่อโมล) | 400-800                                     | 8-20                                     |
| พลังงานกระตุ้น (E)  | มีค่าน้อย                                   | มีค่าเป็นศูนย์                           |
| อุณหภูมิการดูดซับ   | ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น<br>โดยปกติมีค่าต่ำ | ขึ้นกับจุดเดือดของสาร<br>โดยปกติมีค่าต่ำ |
| จำนวนชั้นการดูดซับ  | ไม่เกิน 1 ชั้น                              | เกิน 1 ชั้นได้                           |

### 2.6.5.2 การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยช่องว่างของอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวสัมผัสของตัวดูดซับ จะดึงดูดโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ทำให้ตัวถูกดูดซับเกาะติดบนตัวดูดซับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ของโมเลกุล (rearrangement) โดยอิเล็กตรอน



การดูดซับทางเคมีสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด ตามลักษณะการเกาะของตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับ คือการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล (associative chemisorption) และการดูดซับทางเคมีแบบแยกโมเลกุล (dissociative chemisorption) พิจารณาการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินา บนโลหะทองแดง และบนโลหะนิกเกิล พบว่าไม่เกิดพันธะเคมีขึ้น ระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแอลฟาอะลูมินา แต่เกิดการดูดซับทางกายภาพ เนื่องจากตัวรองรับอะลูมินาไม่สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเกิดการดูดซับทางกายภาพขึ้นแทน พลังงานของการดูดซับระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์เหลวบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ โดยปรากฏการณ์นี้เกิดที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น การเกิดการดูดซับทางเคมีระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะทองแดง เป็นการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะทองแดงมีพลังงานมากกว่าพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ แต่ไม่มากพอที่จะทำลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O) ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกรณีการดูดซับระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะนิกเกิล อันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะมากพอพอที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกทำให้พันธะของคาร์บอนกับออกซิเจนแตกออกดังสมการ



จากการเกิดการดูดซับทางเคมีแบบแตกโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนนิกเกิล นำไปสู่การเตรียมมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนดังสมการข้างล่าง



#### 2.6.5.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported metal catalysis)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความมีรูพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นผิว ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยเหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียวอาจไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกสารเหล่านี้ว่า ตัวรองรับ (Support)

ข้อดี หรือข้อได้เปรียบของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีตัวรองรับ ได้แก่

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการ หรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
2. สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และถ้าในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวแล้วตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถนำมาใช้ได้อีก โดยวิธีการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้เป็นอย่างดีโดยการกรองแบบซินเทอริง (Sintering)
4. ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมขึ้นโดยการนำเอาตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ไปต่อติดเข้ากับโลหะ

สำหรับข้อดีอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับนั้นขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นธรรมชาติของโลหะและสารที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบมากในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

#### 2.6.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม

สิ่งที่จำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งที่ดีนั้น ต้องมีคุณสมบัติ 2 ประการ กล่าวคือ

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิและความดัน ณ ขณะทำการทดลอง อย่างไรก็ตามเงื่อนไขอุณหภูมิและความดันของการทดลองที่สภาวะไม่ปกตินั้นสามารถควบคุมได้ดีกว่าในอดีต เนื่องจากเทคโนโลยีทางเคมีในปัจจุบันมีความก้าวหน้ามากจนทำให้สามารถทำการทดลอง ณ อุณหภูมิสูงถึง 7600 เคลวิน และความดันสูงถึง 350 บรรยากาศ หรือเท่ากับ 35 เมกะปาสคาล ได้โดยไม่ยากนัก อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์หลายชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาเร่งได้ดี ณ อุณหภูมิและความดันต่ำ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถนำมาใช้ในงานตามเงื่อนไขแบบง่าย ๆ และธรรมดามากที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ หากต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามเงื่อนไขที่ยุ่ยาก กล่าวคือภายใต้อุณหภูมิและความดันที่สูงมาก ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายจำนวนมากในการควบคุมสภาวะการทดลองที่ยุ่ยากดังกล่าว และมักทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ร่วมอยู่ด้วย โดยหลักการสำคัญของกระบวนการเร่งปฏิกิริยานั้น ปฏิกิริยาข้างเคียง

ต้องไม่เกิดขึ้น หรือเกิดขึ้นน้อยที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งต้องไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาพิษต่อตัวเร่ง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอนทำให้เกิดการเกาะติดผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยา สามารถใช้ได้ในช่วงเวลาที่ยาวนาน ตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดอาจมีอายุการใช้งานได้หลายปีซึ่งมีราคาแพง แต่การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอายุการใช้งานสั้นซึ่งราคาถูกนั้นทำให้ต้องเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาบ่อยครั้ง ซึ่งอาจทำให้สิ้นเปลืองมากกว่าการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอายุการใช้งานยาวนาน

สาเหตุของการเสื่อมสภาพในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากปฏิกิริยา 2 แบบ คือ

1. ปฏิกิริยาผันกลับโดยสารเจือปนที่ปนอยู่กับสารตั้งต้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ปฏิกิริยาการผันกลับของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (physical change) และการสึกกร่อนของพื้นที่ผิวอันเนื่องจากการเผาตามกระบวนการหลอมรวม (sintering) อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาผันกลับดังกล่าวอาจได้รับการแก้ไขได้โดยวิธีง่ายๆ เช่น การทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยไม่ต้องเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากเครื่องปฏิกรณ์

#### 2.6.6.1 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับ

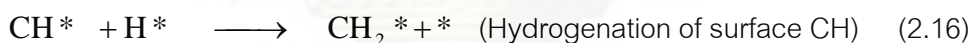
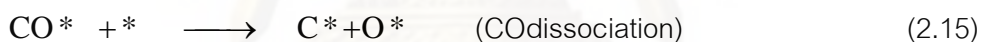
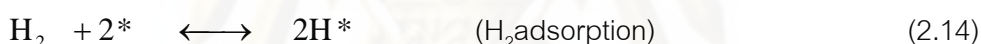
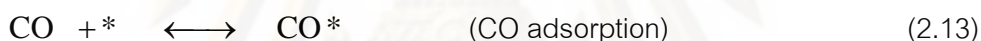
จากความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับการแพร่ของแก๊สพบว่า หากการแพร่ของแก๊สไม่มีข้อจำกัด จะทำให้อัตราเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ผิวของส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยา ดังนั้นในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องทำให้อนุภาคของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ซึ่งเป็นการทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีมากขึ้น หรือทำให้สัดส่วนของอะตอมบนผิวมีจำนวนสูงสุด สัดส่วนนี้เรียกว่า ค่าการกระจายตัว หรือค่าสัดส่วนพื้นที่ผิว

สำหรับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญๆ ได้แก่ โลหะไนเบล หรือโลหะกลุ่ม 8 ซึ่งเป็นโลหะที่มีราคาแพง แต่มีความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้แก่ อนุภาคของแพลทินัมซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร โดยมีค่าการกระจายตัว 0.6 ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของแพลทินัมจำนวน 230 อะตอมโดยประมาณ

### 2.6.6.2 โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกันกับโลหะโนเบล เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม 28 น้ำหนักอะตอม 58.69 ความหนาแน่น 8.910 กรัม/มิลลิเมตร จุดหลอมเหลว 1445 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 2900 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกทีวิตี (electron negativity) 1.8 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2.3 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Ar)  $3d^8 4s^2$  นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนของแข็งไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟเองได้ ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลจะสามารถที่จะติดไฟได้ด้วยตัวเองเมื่อสัมผัสอากาศ

โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจนหรือกำจัดไฮโดรเจน เช่น ในการศึกษาการเตรียมมีเทน จากคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (Rajiv and Robert, 1992)



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

### 2.6.6.3 การเคลือบโลหะด้วยวิธีเคลือบฝัง

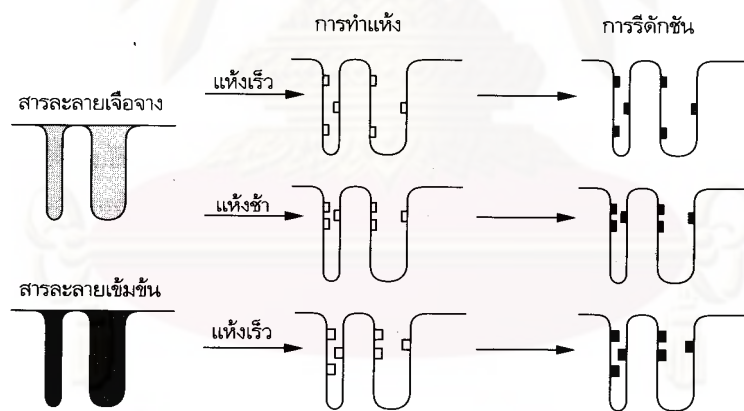
การเคลือบโลหะด้วยวิธีเคลือบฝัง เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับ โดยทั่วไปแบ่งเป็นขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว (precursor) ของตัวรองรับ โดยการทำให้สะอาดด้วยสารละลายน้ำ ตัวรองรับได้แก่ สารประกอบอะลูมินา
- ขั้นตอนการทำแห้ง
- ขั้นตอนการตัดแต่งรูปร่างตัวรองรับ
- ขั้นตอนการฝังตัวโดยสารละลายเกลือของโลหะบนตัวรองรับ
- ขั้นตอนการทำแห้ง



- ขั้นตอนการทำแคลซิเนชัน (calcination) โดยการเผาเพื่อทำความสะอาด
- ขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) เพื่อเปลี่ยนโลหะที่มีประจุให้เป็นโลหะที่เป็นกลางโดยทำปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่เจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจน หรือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบอ่อนๆ โดยทำปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่เจือจางด้วยไอแอลกอฮอล์

สำหรับขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะเคลือบโลหะไปบนตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการฝังตัวนั้น โลหะและไอออนในสารละลายต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ใช้เป็นตัวรองรับ ตัวอย่างที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ได้แก่ สารละลาย  $[PtCl_6]^{2-}$  กับการใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ การเตรียมเริ่มจากการเติมสารละลาย  $[PtCl_6]^{2-}$  แทนที่โพรงของซิลิกา จากนั้นระเหยเอาตัวทำละลายที่มากเกินไปออกออกไป ผลึกขนาดเล็กของเกลือแพลทินัมจะเกาะติดกับผนังของซิลิกา หลังจากการทำปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ 470 เคลวิน ในที่สุดอนุภาคของโลหะเท่านั้นที่เกาะติดกับผนังโพรงของซิลิกา



รูปที่ 2.4 แสดงขั้นตอนการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับด้วยวิธีเคลือบฝังโดยใช้สารละลายเจือจางและเข้มข้นของเกลือโลหะ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคโลหะนั้นขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ หากใช้โลหะที่มีความเข้มข้นสูงแนวโน้มจะทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งใหญ่กว่าการใส่โลหะที่เป็นสารละลายเจือจาง พื้นที่ผิวของโพรงซึ่งเป็นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเป็นสัดส่วนกับปริมาตรของโพรง ซึ่งปริมาตรของแต่ละโพรงมักมีขนาดไม่เท่ากัน

ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับ หากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้เกิดลือของโลหะถูกเคลื่อนย้ายมาอยู่บริเวณปากโพรง ซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอบนตั้งพวยง จะต้องระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนของการทำให้แห้ง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดตัวรองรับนั้น ขั้นตอนที่สำคัญที่สุดได้แก่ การทำปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งเป็นขั้นตอนการเปลี่ยนสารประกอบโลหะให้เป็นโลหะ และขั้นตอนก่อนหน้านี้เป็นการทำแคลซิเนชัน ที่ทำให้ตัวรองรับเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์และทำให้ง่ายต่อการรีดักชันออกไซด์ของโลหะ โลหะในเบ็ดส่วนใหญ่สามารถถูรีดิวซ์ได้ง่าย และสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยสารละลายไฮดราซีน (hydrazine) ไฮดรอกซีลามีน (hydroxylamine) หรือฟอร์มเมตไอออนสำหรับสารประกอบคลอไรด์ของโลหะเหล่านี้สามารถรีดิวซ์ได้ด้วยแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งสามารถทำไปพร้อมกับขั้นตอนของการทำให้แห้ง โดยใช้อุณหภูมิระหว่าง 370 และ 470 เคลวิน แต่การทำปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบอะมีนของโลหะเหล่านี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่ามาก สำหรับการทดสอบลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีที่ง่าย และถูกที่สุด ซึ่งได้แก่ วิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ออกซิเจน หรือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของโลหะเหล่านี้

## 2.7 ทัลค์

ทัลค์ หรือเรียกว่าทัลค์ม แสดงในรูปที่ 2.5 มีชื่อทางเคมีว่าไฮดรรัสแมกนีเซียมซิลิเกต (Hydrous magnesium silicate:  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) รูปผลึกระบบโมโนคลินิก ลักษณะของผลึกเป็นแผ่นหนารูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนและรูปหกเหลี่ยม เป็นสารประกอบของ แมกนีเซียมซิลิเกตและน้ำ เป็นวัตถุดิบแมกนีเซียมตามธรรมชาติที่มีราคาถูก แมกนีเซียมบริสุทธิ์หรือแมกนีเซียมสังเคราะห์จะมีราคาแพงกว่ามาก แผ่นแร่มีเนื้อสमानแน่น บางทีก็มีลักษณะแผ่เป็นรูปรัศมี แนวแตกเรียบสมบูรณ์ ลักษณะที่เป็นแผ่นบางๆ จะโค้งงอได้แต่กลับไม่ได้ ความถ่วงจำเพาะ 2.7-2.8 วาวแบบมุกและแบบน้ำมันฉาบ สีเขียวแอมเปิด เทา ขาว หรือสีน้ำเงิน สำหรับหินสบู่ (soapstone) จะมีสีเทาแก่หรือสีเขียว ลื่นมือทัลค์มักจะเป็นแร่ทุติยภูมิ ซึ่งเกิดจากการผุสลายแปรสภาพของแร่แมกนีเซียมซิลิเกต เช่น โอลิวีน ไพรอกซีนและแอมฟิโบล ทัลค์อาจพบเกิดเป็นส่วนประกอบของหินแปรพวกชีสต์ เช่น ทัลค์ชีสต์ ในประเทศไทยมีการกำเนิดสัมพันธ์กับหินเซอร์เพนทีไนต์และแร่คลอไรต์ในบริเวณที่มีหินอัลตราเมฟิก ทัลค์ หรือแมกนีเซียมซิลิเกตนิยม ใช้เป็นวัตถุดิบผสมในเนื้อ

ดิน ซึ่งเผาในอุณหภูมิสูง แมกนีเซียมมีคุณสมบัติพิเศษ คือ มีอัตราขยายตัวต่ำเมื่อโดนเผาผ่านความร้อน ดังนั้นจึง สามารถสะท้อนความร้อนได้ดี (thermal shock resistance) เหมาะสำหรับผสมเนื้อดินที่ทำผลิตภัณฑ์ ประเภทหม้ออบและภาชนะถ้วยชามที่ใช้ในเตาอบ แต่ทัลก์มีข้อเสีย คือ มีอุณหภูมิในการเผาจำกัด หรือ มีช่วงอุณหภูมิในการเผาแคบ ถ้าเผาเกินอุณหภูมิผลิตภัณฑ์จะยุบตัวเสียรูปทรงได้ง่าย และการที่เนื้อดินมีอัตราการขยายตัวต่ำมาก ทำให้หาคเลือบมาเข้ากันได้ยาก เนื้อดินที่ผสมทัลก์ที่เผาในอุณหภูมิต่ำ 1100 องศาเซลเซียส มีการขยายตัวต่ำแต่มีความพรุนตัวสูง เมื่อใช้งานไปนานๆ เคลือบจะเกิดรอยแตกช้าๆ ได้ (delay crazing) โดยปกติในเนื้อดินที่เผาในอุณหภูมิต่ำ จะใช้ทัลก์คู่กับหินปูนเล็กน้อย เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับเนื้อดิน ลดการแตกรานของน้ำเคลือบ และการดูดซึมน้ำของเนื้อดิน ถ้าเผาต่ำกว่าอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส (จุมพล คีนตัก และธงชัย พึ่งรัศมี, 2530)



#### องค์ประกอบทางเคมี

|                  |             |
|------------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub> | ร้อยละ 63.5 |
| MgO              | ร้อยละ 31.7 |
| H <sub>2</sub> O | ร้อยละ 4.8  |



รูปที่ 2.5 ทัลก์ หรือ ไฮดรรัสแมกนีเซียมซิลิเกต (Hydrous magnesium silicate :  $Mg_3 Si_4O_{10}(OH)_2$ ) (ที่มา : wikipedia.org/wiki/Talc)

### สมบัติทางเคมี

1. อาจมีนิกเกิลปนบ้างเล็กน้อย หลอมด้วยยากขึ้นที่ 5
2. ไม่มีปฏิกิริยากับกรด ถ้าทำให้ชุ่มด้วยโคบอลต์ไนเตรด (cobalt nitrate) แล้วเผาจะมีสีม่วงอ่อน

### สมบัติทางกายภาพ

1. สีขาว สีเทา สีเขียว และสีฟ้า ผิวมันใสเหมือนแก้ว
2. รูปแบบผลึกเป็นแบบรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนและรูปหกเหลี่ยม
3. สีผงสีขาว
4. ความถ่วงจำเพาะ 2.5 - 2.8
5. รูปผลึกอยู่ในระบบโมโนคลินิก

#### 2.7.1 แหล่งแร่

ในประเทศไทยนั้นพบอยู่ในหินแปรพวกหินซิสต์ทั่วไป มีผลผลิตอยู่ในเขตอำเภอท่าปลาและอำเภอเมือง จังหวัดอุตรดิตถ์

ในต่างประเทศพบตามเทือกเขาอัปป์ปาเลเซียน หินสบู่พบที่เวอร์จิเนีย

#### 2.7.2 ประโยชน์การใช้งานของทัลค์

1. ใช้ผสมในเนื้อดิน ประเภทกระเบื้องบุผนังประมาณ 80% เพื่อป้องกันการขยายตัว ของเนื้อดินเมื่อโดนความชื้น และป้องกันไม่ให้เคลือบเกิด การร้าวตัว เมื่อใช้ไปนานๆ โดยใช้คู่กับหินปูน

2. ใช้ผสมในเนื้อดินที่ต้องการขยายตัวต่ำ เมื่ออบด้วยความร้อนสูง ผสมดินทำหม้ออบ ที่ใช้ในเตาอบหรือ ทำภาชนะหุงต้มที่วางบน เบลูไฟโดยตรงได้ เพราะมีแรงต้านทานจากความร้อนได้ดีไม่แตกร้า

3. ใช้เป็นส่วนผสม ในเนื้อดินที่ทำวัตถุทนไฟ เช่นเนื้อดินคอร์เดียไรท์ สามารถเผาในอุณหภูมิสูงๆ โดยขยายตัวต่ำ ทำแผ่นรองเตาเผา และอุปกรณ์ในเตาเผา



4. ใช้ผสมในน้ำเคลือบ มีคุณสมบัติเป็นตัวหลอมละลาย ในน้ำเคลือบ คุณหมุมิสูง และทำให้เคลือบมีผิวเนียนลื่นมือ

นอกจากนี้ตัลค์ยัง ใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น อุตสาหกรรมเกษตร ผสมยาฆ่าแมลง เคลือบเมล็ดปุย อุตสาหกรรมกระดาษ ให้ความขาวละเอียดลื่นมือ และอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ใช้ผสมทำแป้ง เป็นต้น

## 2.8 โดโลไมต์

โดโลไมต์ หรือเรียกว่าแคลเซียมแมกนีเซียมคาร์บอเนต (calcium magnesium carbonate:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) แสดงในรูปที่ 2.6 เป็นแร่โลหะชนิดหนึ่ง ซึ่งจะอยู่ร่วมกับแร่แคลไซต์ ( $\text{CaCO}_3$ ) เสมอ และจัดเป็นหินคาร์บอเนต (carbonate rock) พบโดยทั่วไปในบริเวณที่มีหินชั้นหรือหินตะกอน และหินแปรในหินปูนโดโลมิติก (dolomitic limestone) หรือในหินอ่อนโดโลมิติก (dolomitic marble) แร่โดโลไมต์ส่วนใหญ่จะเป็นการเกิดแบบทุติยภูมิ (secondary) ซึ่งเกิดจากหินปูนที่มีอยู่เดิมถูกแทนที่ด้วยธาตุแมกนีเซียม (ภักดี ทรงเจริญ และคณะ, 2547)

**สูตรเคมี**  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

**องค์ประกอบทางเคมี**

$\text{CaCO}_3$  ร้อยละ 54.35

$\text{MgCO}_3$  ร้อยละ 45.56

หรือ  $\text{MgO}$  ร้อยละ 21.7

$\text{CaO}$  ร้อยละ 30.4

$\text{CO}_2$  ร้อยละ 47.9



**รูปที่ 2.6** โดโลไมต์ หรือ แคลเซียมแมกนีเซียมคาร์บอเนต (calcium magnesium carbonate:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (ที่มา : [wikipedia.org/wiki/Dolomite](http://wikipedia.org/wiki/Dolomite))

โดยปกติโดโลไมต์จะมีสัดส่วนของ  $\text{CaCO}_3$  ต่อ  $\text{MgCO}_3$  ประมาณ 1:1 มีธาตุเจือปนที่พบอยู่เสมอคือ เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) โคบอลต์ (Co) ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn)

#### สมบัติทางเคมี

1. ทำปฏิกิริยาในกรดเกลือเจือจางที่อุณหภูมิละลายได้ดีเกิดปฏิกิริยาเป็นฟองเล็กๆ
2. เป็นผงละลายน้ำให้ค่าความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) 9.0 - 10.71

#### สมบัติทางกายภาพ

1. สีขาว สีเหลือง สีชมพู สีเทาอมน้ำตาล ผิวมันใสเหมือนแก้ว
2. ไม่โปร่งใสและทึบแสง
3. สีผงสีขาว
4. ความถ่วงจำเพาะ 2.82 – 2.95
5. รูปผลึกอยู่ในรูปผลึกหกเหลี่ยม (hexagonal) ปกติพบอยู่ในรูปผลึกของ rhombohedral ที่มีผิวหน้าโค้ง
6. ความพูน 8.6

แต่เนื่องจากแร่โดโลไมต์และแร่แคลไซต์จะเกาะเกี่ยวอยู่ร่วมกัน ถ้ามาดูรูปแบบทางเคมี  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ซึ่งถ้าแยกออกตามการจัดตัวตามสภาพทางเคมีก็จะได้แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) และแมกนีเซียมคาร์บอเนต ( $\text{MgCO}_3$ ) นั่นเอง เมื่อจะแยกแร่โดโลไมต์ออกจากแร่แคลไซต์ ก็จะใช้คุณสมบัติของการละลายด้วยกรดเกลือเจือจางและการข่มสี

### 2.8.1 แหล่งแร่

ในประเทศไทยนั้นพบอยู่ในในประเทศไทยนั้นพบอยู่ทั่วไปในทุกๆ ภาค ดังนี้

- ภาคกลาง : พบที่ เขาแรด อ.ท่าม่วง เขาถ้ำ  
 ภาคตะวันออก : พบที่ อ.เกาะสีชัง จังหวัดชลบุรี  
 ภาคเหนือ : พบที่ อ.ร้องกวาง จังหวัดแพร่ อ.อุ้มผาง จังหวัดตาก  
 ภาคใต้ : พบที่ อ.ดอนสัก จังหวัดสุราษฎร์ธานี  
 อ.ขนอน จังหวัดนครศรีธรรมราช

ในต่างประเทศ พบที่ สหรัฐอเมริกา อังกฤษ สเปน ฝรั่งเศส ไอร์แลนด์ นอร์เวย์  
 กรีซ สวิตเซอร์แลนด์และอินเดีย

### 2.8.2 ประโยชน์การใช้งานของโดโลไมต์

ใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมเซรามิก อุตสาหกรรมแก้ว อุตสาหกรรมกระจก  
 อุตสาหกรรมถลุงเหล็ก ใช้ปรับสภาพความเป็นกรดต่างในดิน ปรับสภาพดินให้ร่วนซุย ปรับสภาพ  
 น้ำ ใช้ทำปุ๋ยเพื่อเพิ่มแร่ธาตุให้แก่พืชในอุตสาหกรรมการเกษตร

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

F. Pinto และคณะ (2007) ทำการศึกษาวิเคราะห์ความเป็นไปได้ของเทคโนโลยีแกซีฟิเคชันแบบร่วมใช้ในกระบวนการถ่านหินร่วมกับของเสียเพื่อใช้ในการผลิตพลังงานและให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด โดยใช้ถ่านหินผสมกับวัสดุต่าง ๆ ร่วมกัน เช่น สิ่งเหลือใช้จากไม้สน ถ่านหินปิโตรเลียม และพอลิเอทิลีน จากการศึกษาผลของแก๊สที่ได้มีปริมาณที่น่าพอใจ แต่กลับมีปริมาณคาร์บอนที่ค่อนข้างสูง ทีมวิจัยจึงทำการศึกษาต่อโดยการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไป คือ โดโลไมต์ โอลิวีน นิกเกิล-แมกนีเซียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และโคบอลต์-โมลลิบดีนัมออกไซด์ จากการวิเคราะห์ได้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปช่วยลดการเกิดคาร์บอนที่องค์ประกอบของแอมโมเนียลดลงอีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นปริมาณการเกิดคาร์บอนคือ นิกเกิล-แมกนีเซียมออกไซด์และทำให้เกิดการลดลงของแอมโมเนียในแก๊สเชื้อเพลิง จากการศึกษาทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพในการทำลายแอมโมเนียได้โดยตรง

S. Boxiong และคณะ (2006) ศึกษาอิทธิพลของเกลือแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ตต่อการเผาไหม้ของขยะมูลฝอยชุมชนทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ตทำให้เกิดการเผาไหม้ของขยะมูลฝอยชุมชนได้ดีกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านการเปรียบเทียบที่อุณหภูมิต่าง ๆ CRCM (อัตราส่วนร้อยละที่ได้ของสารไหม้ไฟ) เป็นร้อยละ 5 เมื่ออุณหภูมิสูง 1123 เคลวินความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการไหม้ไฟและมอดไฟของขยะมูลฝอยชุมชน ตามพลังงานศักย์กระตุ้นของการเผาไหม้ผลตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลำดับความสำคัญของการบวกรวมการเผาไหม้ลำดับที่หนึ่ง (อุณหภูมิต่ำ) อธิบายได้ดังนี้

$KOH > K_2CO_3 > NaOH > CaO-CaCl_2 > Na_2CO_3 > MgO > KCl > BaCO_3 > CaO$   
ผลตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลำดับความสำคัญของการบวกรวมการเผาไหม้ลำดับที่สอง (อุณหภูมิสูง) อธิบายได้ดังนี้

$KOH > MgO > NaOH > CaO-CaCl_2 > Na_2CO_3 > CaO > KCl > K_2CO_3 > BaCO_3$

G. Hu และคณะ (2006) ศึกษาแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำของเปลือกเมล็ดแอปเปิลคอกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโอลิวีนและโดโลไมต์ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิกเบดที่ภาวะความดันบรรยากาศ โดยศึกษาอุณหภูมิของปฏิกิริยาอัตราส่วนระหว่าง S/B (ไอน้ำ/ชีวมวล) ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเคลือบชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโอลิวีนและโดโลไมต์ที่ผ่านการเคลือบชั้นจะสูงกว่าที่ยังไม่ผ่านการเคลือบชั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ที่ผ่านการเคลือบชั้นที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสจะได้ผลร้อยละของการผลิตแก๊ส



ไฮโดรเจน 130.9 กรัมต่อกิโลกรัมชีวมวลซึ่งจะเท่ากับร้อยละ 86.61 ของผลที่ได้ตามทฤษฎีแก๊ส ไฮโดรเจน 152 กรัมต่อกิโลกรัมชีวมวล อัตราส่วนของ S/B เท่ากับ 0.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาโอลิวีนที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของ S/B เป็น 0.8 ได้แก๊สไฮโดรเจน 67.7 กรัมต่อกิโลกรัมชีวมวลซึ่งจะเท่ากับร้อยละ 44.5 ของผลที่ได้ตามทฤษฎี ซึ่งพบว่าการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาโอลิวีนจะทำให้  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  สลายไปและจะสร้าง  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ขึ้น ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์จะกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ออกและสร้าง  $\text{CaO-MgO}$  ขึ้นมาแทนซึ่งมีผลทำให้มีความว่องไวแตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์จะเปราะมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาโอลิวีนที่ผ่านการแคลไซน์แล้วจะมีสมบัติเชิงกลในด้านความทนทานที่ดีกว่าโดโลไมต์

C. Courson และคณะ (2002) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โอลิวีนถูกใช้ในการเพิ่มผลิตภัณท์ไฮโดรเจนของกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์ฟูลอีไดซ์เบดซึ่งสมรรถนะเป็นที่น่าพอใจซึ่งฟังก์ชันที่พิจารณาคือปริมาณนิกเกิล precursor salt และอุณหภูมิในการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากนิกเกิลไนเตรดและประกอบด้วยร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของนิกเกิลออกไซด์บนโอลิวีน หลังจากการแคลไซน์ที่ 1100 องศาเซลเซียส ศึกษาการกระทำระหว่างกันของนิกเกิลและตัวรองรับโดยใช้วิธีการ XRD SEM TEM-EDXS และ TPR นิกเกิลออกไซด์และ โอลิวีนมีการเชื่อมโยงที่แข็งแรงอย่างมากมีการจัดรูปแบบกึ่งและสามารถคืนรูปเดิมได้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยอัตราส่วนมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1 การเปลี่ยนแปลงของมีเทนและร้อยละผลที่ได้ของไฮโดรเจนเท่ากับร้อยละ 95 ภายหลัง 80 ชั่วโมงทำการทดสอบที่ 800 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากเมื่อทดสอบประสิทธิภาพเมื่อเวลาผ่านไปสามารถอธิบายได้โดยการสลายตัวของอนุภาคนิกเกิลที่ยึดเกาะและมีปริมาณคาร์บอนที่ต่ำโดยสังเกตภายหลังการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยานี้แสดงให้เห็นว่าเป็นที่ต้องการทั้งในด้านความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามีความเสถียรภาพและสามารถทนต่อแรงต้านทานเพื่อใช้ในกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์ฟูลอีไดซ์เบดได้

J.Srinakruang และคณะ (2005) ศึกษากระบวนการแกซิฟิเคชันของทาร์ด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนโดโลไมต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะแสดงความสามารถในการกระตุ้นและความเสถียรที่สูง ซึ่งทำการตรวจสอบโดยการใช้โทลูอินสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์ นอกจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนโดโลไมต์ยังมีประสิทธิภาพในแง่ของการเกิดการเกาะของคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย ขณะที่  $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  จะมีคาร์บอนเกาะอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวนมาก และยังพบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์มี

ผลต่อคุณสมบัติและความสามารถในการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับโดโลไมต์ ซึ่งคุณสมบัติในการแคลไซน์ที่ดีที่สุด เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส

ปรารงค์เนตร เฟื่องฟูง (2007) ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ร้อยละของไอน้ำ อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน ร้อยละของนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์และผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจากกระบวนการแกซิฟิเคชันของขยะพลาสติกด้วยไอน้ำและออกซิเจน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยพลาสติกที่นำมาศึกษา ได้แก่ พอลิสไตรีน (PS) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และพอลิโพรพิลีน (PP) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์และนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับโดโลไมต์จะช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของทาร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเมื่ออุณหภูมิ ร้อยละของไอน้ำ อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและร้อยละของนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าสูงขึ้น โดยพลาสติกทั้ง 4 ชนิด พบว่าพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงจะให้ผลการทดลองดีที่สุด รองลงมาคือ พอลิโพรพิลีน พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ และพอลิสไตรีน โดยร้อยละการเปลี่ยนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ คือ 94 74 และ 59 ตามลำดับ ที่ภาวะการทดลอง คือ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ร้อยละของไอน้ำ 52 โดยปริมาตร อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 15 มิลลิลิตรต่อนาที (ร้อยละ 12.5 โดยปริมาตร) และร้อยละของนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 5 โดยน้ำหนัก

กนกรส คงเถื่อน (2007) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลด้วยไอน้ำ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ชีวมวลที่นำมาศึกษา ได้แก่ แกลบ ตัวแปรที่ทำการศึกษา คือ อุณหภูมิ ร้อยละของโพแทสเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โดโลไมต์ นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับโดโลไมต์ โพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับโดโลไมต์ และโพแทสเซียมคาร์บอเนต-นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับโดโลไมต์ ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อศึกษาผลของโลหะแอลคาไลน์ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิเคราะห์ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดและองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ จากผลการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนต-นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับโดโลไมต์ช่วยเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเมื่ออุณหภูมิ ร้อยละของโพแทสเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าสูงขึ้น ภาวะที่เหมาะสมในการทดลองคือ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ร้อยละของโพแทสเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 9 โดยผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีร้อยละความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 57.37

R. Coll และคณะ (2001) ศึกษาผลการทำแก๊สสังเคราะห์ของอนุพันธ์ที่มวลทำให้บริสุทธิ์โดยการลดการเกิดทาร์ด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเบนซีน โทลูอิน แนฟทาลิน แอนทาซีนและไพลีนถูกใช้เป็นตัวแทนของโมเลกุล พบว่าผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) ซึ่งมีผลต่อสัดส่วนร้อยละผลได้และแนวโน้มที่มีผลต่อการเกิดถ่านโค้กซึ่งทั้งหมดนั้นถูกตรวจสอบด้วยสารประกอบจำลอง (model compound) แต่ละชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทางการค้าสองชนิดคือ UCI G90-C และ IGI 46-1 ถูกทดสอบ สารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์ทั้ง 5 ชนิดมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน แนฟทาลินเป็นสารประกอบที่ยากที่สุดที่จะทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ให้สัดส่วนร้อยละผลได้ที่อุณหภูมิ 790 องศาเซลเซียส เท่ากับ  $0.008 \text{ g/g}_{\text{cat}} \text{ min}$  ที่อุณหภูมิ 890 องศาเซลเซียส สัดส่วนร้อยละผลได้มีค่าเท่ากับ  $0.022 \text{ g/g}_{\text{cat}} \text{ min}$  ที่อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 4.2 สารประกอบที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดคือสารประกอบเบนซีนที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 4.3 สัดส่วนร้อยละผลได้มีค่าเท่ากับ  $1.1 \text{ g/g}_{\text{cat}} \text{ min}$  แนวโน้มการเกิดถ่านโค้กวัดได้จากน้ำหนักโมเลกุลของอะโรมาติกที่เพิ่มขึ้น อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) ที่น้อยที่สุดสำหรับโทลูอินคือ 2.5 ที่อุณหภูมิ 725 องศาเซลเซียส และสำหรับไพรีนที่อุณหภูมิ 790 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) คือ 8.4 โดยทั่วไปอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) มีความสำคัญมากกว่าสำหรับแนฟทาในการป้องกันการเกิดถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

สุพจน์ พัฒนศรี (1987) ศึกษาผลของการเผาที่อุณหภูมิสูงที่มีต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก โดยวิธีซับแห้งบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมด 8.1, 32.2, 67.4 และ 342.5 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิสูงภายใต้ภาวะต่างๆ พบว่า ชุดของ 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมด 8.1 ตารางเมตรต่อกรัม จะให้พื้นที่ผิวส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงสุด คือ 0.70 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 15 องศาเซลเซียส ต่อนาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ส่วนชุดของร้อยละ 8 Ni บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมด 32.2, 67.4 และ 342.5 ตารางเมตรต่อกรัม นั้นจะให้พื้นที่ผิวส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงสุด คือ 1.87, 3.76 และ 7.81 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ กรัม เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการหาสมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินาทั้ง 4 ชุด ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่า พบว่า ชุดของร้อยละ 8 Ni บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมด 8.1 ตารางเมตรต่อกรัม จะมีอันดับของสมการเท่ากับ 7 และมีค่าคงที่ของการรวมตัว



เนื่องจากความร้อน เท่ากับ  $0.28 \text{ เมตร}^{-12} \text{ กรัม}^6 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$  ส่วนชุดของ 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา ที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมด 32.2, 67.4 และ 342.5 ตารางเมตรต่อกรัม จะมีอันดับของสมการเท่ากับ 6, 4 และ 2 และมีค่าคงที่ของการรวมตัวเนื่องจากความร้อน เท่ากับ  $1.66 \times 10^{-13} \text{ เมตร}^{-10} \text{ กรัม}^5 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$ ,  $6.35 \times 10^{-4} \text{ เมตร}^{-6} \text{ กรัม}^3 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$  และ  $4.17 \times 10^{-3} \text{ เมตร}^{-2} \text{ กรัม} \text{ ชั่วโมง}^{-1}$  ตามลำดับ

D.Swierczynski และคณะ (2007) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/olivine ในงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้มีการพัฒนาสำหรับการแกซีฟิเคชันชีวมวล และการกำจัดทาร์ในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบด ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยรีฟอร์มมิงโทลูอีนด้วยไอน้ำโดยโทลูอีนเป็นสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์ โดยทำการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/โอลิวีน (ความเป็นเกลือของนิกเกิล อุณหภูมิการแคลไซน์และปริมาณของนิกเกิล) และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา โดยจากผลของการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/olivine พบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส หรือตัวเร่งปฏิกิริยา N900 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนโทลูอีน (toluene conversion) สูงถึงร้อยละ 99 แต่เมื่อทำการศึกษา N900 ภายหลังโดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมงพบว่าร้อยละการเปลี่ยนโทลูอีน (toluene conversion) ลดลงจากร้อยละ 99 เป็นร้อยละ 86 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส หรือตัวเร่งปฏิกิริยา N1100 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนโทลูอีน (toluene conversion) ร้อยละ 62 และเมื่อทำการศึกษา N1100 ภายหลังโดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมงพบว่าร้อยละการเปลี่ยนโทลูอีน (toluene conversion) มีค่าคงที่ซึ่งอธิบายได้ด้วยผลของความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature Programmed-Reduction (TPR))



## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

##### 3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซลิเกต

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซลิเกต ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง โดยมีวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

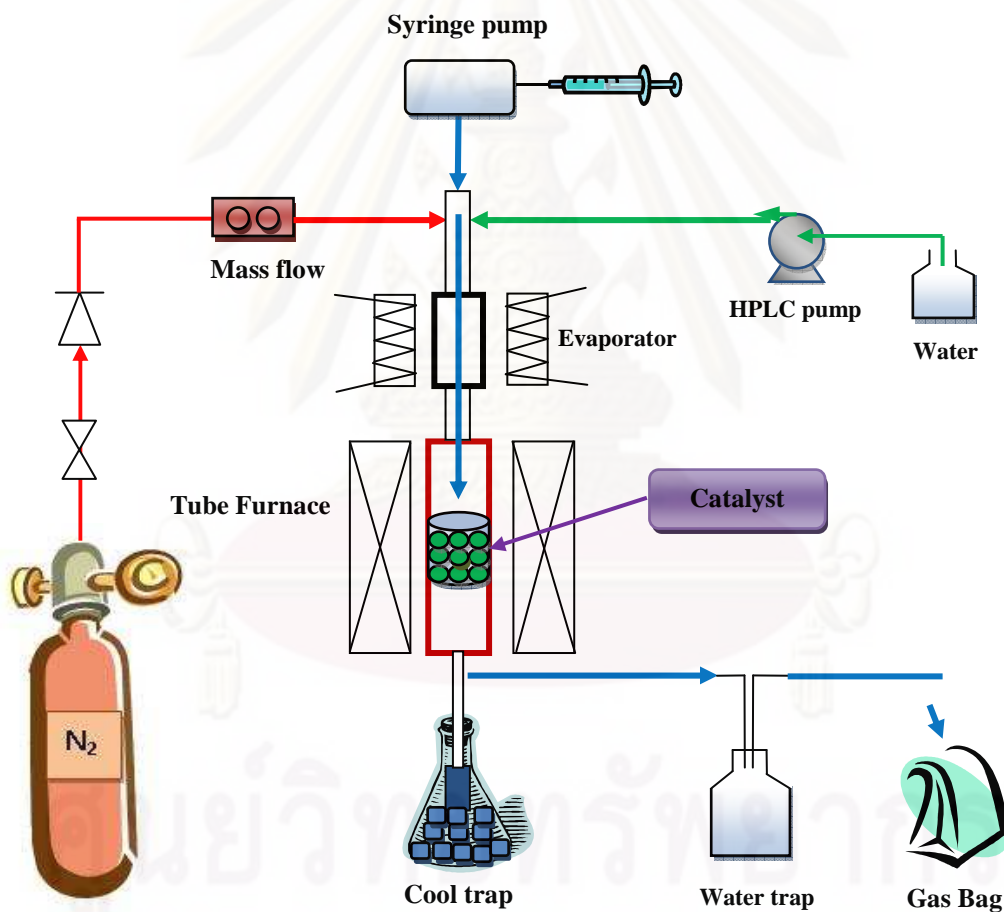
- 1) crucible
- 2) beaker ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 3) แท่งแก้วคน
- 4) volumetric flask
- 5) mortar
- 6) ช้อนตักสาร
- 7) muffle furnace
- 8) oven
- 9) เครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 3.1.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

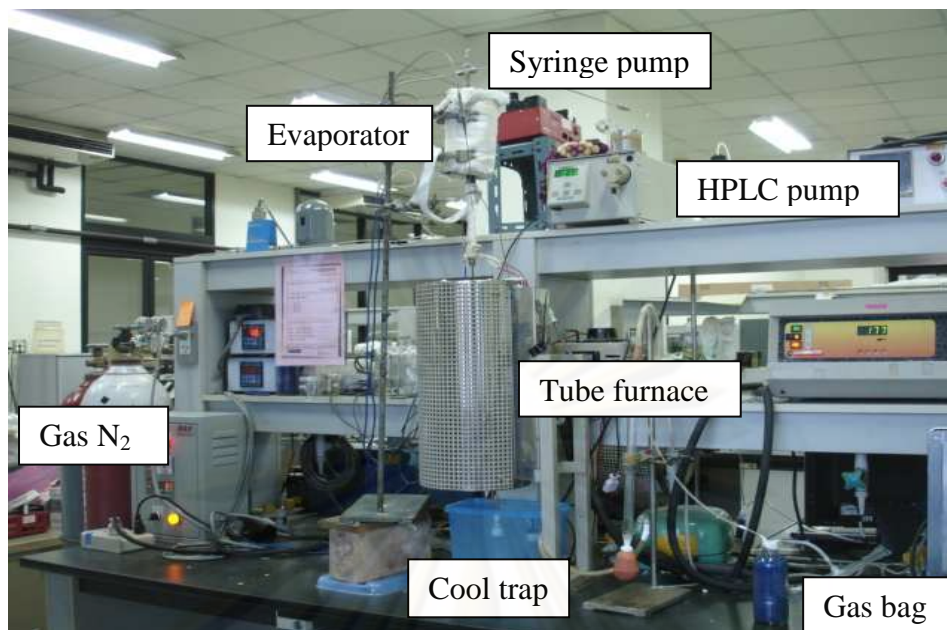
เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

- 1) เครื่องปฏิกรณ์ทำจากแก้วควอทซ์ (quartz) ทนความร้อน สูง 45 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 8 มิลลิเมตร โดยที่บริเวณกึ่งกลางมีการอัดใยแก้ว (quartz wool) เพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน โดยควบคุมอัตราการไหลให้คงที่ 35 มิลลิลิตรต่ออนาที
- 3) เครื่องปั๊ม (HPLC pump) ทำหน้าที่ดูดจ่ายน้ำเข้ามาในระบบ ด้วยอัตราการไหล 0.13 มิลลิลิตรต่ออนาที

- 4) Syringe pump ทำหน้าที่ดูดจ่ายโทลูอีนเข้ามาในระบบด้วยอัตราการไหล 0.03158 มิลลิลิตรต่อวินาที
- 5) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) สำหรับทำให้น้ำและโทลูอีนกลายเป็นไอ
- 6) เครื่องให้ความร้อน (tube furnace) ในการเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ต้องการ ( 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส )
- 7) อุปกรณ์ควบคุมแรงดัน
- 8) อุปกรณ์วัดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล
- 9) ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



รูปที่ 3.1 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

#### 3.1.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

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



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

### ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

|                                       |                                |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| แก๊สพา (carrier gas)                  | แก๊สฮีเลียม (He)               |
| ชนิดคอลัมน์                           | Unibeads C packed column       |
| อุณหภูมิการฉีด (injector temperature) | 120 องศาเซลเซียส               |
| อุณหภูมิกอลัมน์                       | 60, 120 และ 140 องศาเซลเซียส   |
| ระบบตรวจวัด (detector)                | ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD) |

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

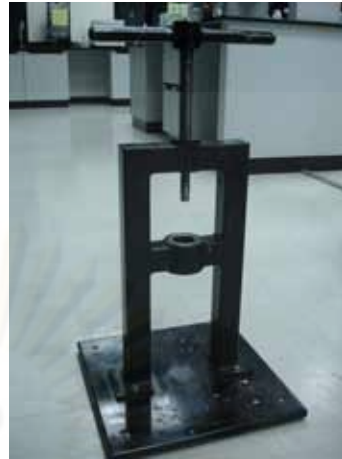
- 1) โทลูอิน ( $C_7H_8$ ) จากบริษัท Merck
- 2) ไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) จากบริษัท SR Lab
- 3) นิกเกิลไนเตรต ( $Ni(NO_3)_2$ ) จาก บริษัท Fluka
- 4) ซิลิกาเจล จาก บริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
- 5) แก๊สไนโตรเจน 99.5% จาก บริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมตัวรองรับไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต

1. นำไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกตหรือแร่ทัลค์ธรรมชาตินำไปแคลไซน์ในเตาเผา ความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 900 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
2. นำตัวรองรับมาอบให้ละเอียดและขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่ง ปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.4 หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง





(ก)

(ข)

รูปที่ 3.4 (ก) เครื่องอัดขึ้นรูป (ข) ชุดอุปกรณ์อัดขึ้นรูป

- นำตัวรองรับที่ได้ไปเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้ตัวรองรับที่ใช้ในการทดลองแล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

### 3.3.2 การเตรียมตัวรองรับโดโลไมต์

- นำโดโลไมต์ธรรมชาติไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- นำตัวรองรับมาบดให้ละเอียดและขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- นำตัวรองรับที่ได้ไปเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้ตัวรองรับที่ใช้ในการทดลองแล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

### 3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลออกไซด์บนไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต และนิกเกิลออกไซด์บนโดโลไมต์โดยวิธีเคลือบฝัง (impregnation method)

#### 3.3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกตโดยวิธีเคลือบฝัง (impregnation method)

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรท เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (นิกเกิลร้อยละ 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก)
2. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาที่อัตราเร็ว 300 รอบต่อนาทีตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
3. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.
4. จากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ตามอุณหภูมิ 300 600 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาบดให้ละเอียดอีกครั้งและขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Talc แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)

#### 3.3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนโดโลไมต์โดยวิธีเคลือบฝัง (impregnation method)

1. นำโดโลไมต์ไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
2. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรท เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตาม

- ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (นิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก)
3. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับโดโลไมต์ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาที่อัตราเร็ว 300 รอบต่อนาทีตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
  4. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.
  5. จากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ตามอุณหภูมิ 300 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
  6. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาบดให้ละเอียดอีกครั้งและขึ้นรูป ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูป ตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
  7. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Dolomite แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ วิเคราะห์ ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)

### 3.3.3 การเปลี่ยนรูปโพลูอินด้วยไอน้ำโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมตัวรองรับอะลูมินาบอลชนิดแกรมมา บรรจุบริเวณกึ่งกลางเครื่อง ปฏิกรณ์ที่รองด้วย quart wool บริเวณปลายท่อ จะได้ความสูงเบดประมาณ 10 เซนติเมตร
2. เครื่องให้ความร้อน (tube furnace) เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึง อุณหภูมิที่ต้องการ (600 - 800 องศาเซลเซียส) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่
3. เปิด HPLC pump ดูดจ่ายน้ำเข้ามาในระบบที่อัตราการไหล 0.13 มิลลิลิตร ต่อนาที
4. Syringe pump ทำหน้าที่ดูดจ่ายโพลูอินเข้ามาในระบบด้วยอัตราการไหล 0.03158 มิลลิลิตรต่อนาที ทำให้ได้อัตราส่วน ไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 3 รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่อีกครั้ง
5. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 17 นาที เป็นเวลา 170 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 2 ลิตร แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาชนิดของแก๊สและสัดส่วนของแก๊สแต่ละ ชนิดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

6. เมื่อครบ 170 นาที ในการดำเนินปฏิบัติการปิดเครื่องปั้มน้ำ ปั้มโทลูอิน เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเครื่องให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา
7. เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงปิดแก๊สไนโตรเจน และเก็บตัวอย่าง ปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว เก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

### 3.3.4 การเปลี่ยนรูปโทลูอินด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งตัวอย่างปฏิกิริยาน้ำหนัก 1.8 กรัม บรรจุบริเวณกึ่งกลางเครื่องปฏิกรณ์ที่รองด้วย quart wool บริเวณปลายท่อ จะได้ความสูงเบดประมาณ 10 เซนติเมตร
2. เครื่องให้ความร้อน (tube furnace) เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (600 - 800 องศาเซลเซียส) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่
3. เปิด HPLC pump ดูดจ่ายน้ำเข้ามาในระบบที่อัตราการไหล 0.13 มิลลิลิตรต่อนาที
4. Syringe pump ทำหน้าที่ดูดจ่ายโทลูอินเข้ามาในระบบด้วยอัตราการไหล 0.03158 มิลลิลิตรต่อนาที ทำให้ได้อัตราส่วน ไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 3 รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่อีกครั้ง
5. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 17 นาที เป็นเวลา 170 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 2 ลิตร แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาชนิดของแก๊สและสัดส่วนของแก๊สแต่ละชนิดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
6. เมื่อครบ 170 นาที ในการดำเนินปฏิบัติการปิดอุปกรณ์ดูดจ่ายน้ำและอุปกรณ์ดูดจ่ายน้ำและโทลูอิน เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเครื่องให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา
7. เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงปิดแก๊สไนโตรเจนและเก็บตัวอย่าง ปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว เก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยโทลูอินซึ่งถูกใช้เป็นสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์อย่างแพร่หลายในงานวิจัยที่ผ่านมา (R.Coll et al.,2001, S.Takenaka et al.,2008 และ S.Bona et al.,2008) เพื่อศึกษาพฤติกรรมและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของทาร์อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น โดยการทดลองได้ศึกษา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกตหรือทัลค์และประสิทธิภาพของปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำได้แก่ ผลของตัวรองรับ (support) ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์นิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ได้ศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (XRD) และการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (TPR)

โดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วนดังนี้ ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา ได้แก่ talc, NiO/talc และ NiO/dolomite ส่วนที่ 2 คือผลการศึกษาระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยจะแสดงประสิทธิภาพของกระบวนการดังกล่าวด้วยค่าร้อยละขององค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ (carbon conversion to gas) ส่วนที่ 3 คือผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ทัลค์ โดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทั้ง 2 ชนิด ส่วนที่ 4 คือผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา

การแสดงผลและวิเคราะห์ผลการทดลองในงานวิจัยนี้ ได้กำหนดสัญลักษณ์ของตัวรองรับที่เตรียมได้จากทัลค์และตัวรองรับที่เตรียมได้จากโดโลไมต์ด้วยอุณหภูมิการแคลไซน์ที่แตกต่างกัน โดยสัญลักษณ์อักษรภาษาอังกฤษตัวแรกคือตัวแทนของชนิดของตัวรองรับ อาทิเช่น “T” แสดงถึงตัวรองรับทัลค์และอักษร “D” แสดงถึงตัวรองรับโดโลไมต์ ตัวเลขต่อมามีหมายถึงอุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์ตัวรองรับนั้นๆ อาทิเช่น “T900” แสดงถึงตัวรองรับทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900

องศาเซลเซียส และ “D850” แสดงถึงตัวรองรับโดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ ขอยกตัวอย่างการกำหนดสัญลักษณ์ดังนี้ อาทิเช่น “5%NiO300/T1200” แสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสบนตัวรองรับทัลคที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส หรือ สัญลักษณ์ “5%NiO600/D850” แสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสบนตัวรองรับโดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นทั้งหมดแสดงสัญลักษณ์ไว้ในตารางที่ 4.1

**ตารางที่ 4.1** สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากสภาวะการเตรียมที่ต่างกัน

| สัญลักษณ์        | องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา | อุณหภูมิการแคลไซน์ (°C) |
|------------------|-------------------------------|-------------------------|
| T1200            | talc                          | 1200                    |
| D850             | dolomite                      | 850                     |
| 5% NiO300/T1200  | 5 wt% Ni                      | 300                     |
| 5% NiO600/T1200  | 5 wt% Ni                      | 600                     |
| 5% NiO900/T1200  | 5 wt% Ni                      | 900                     |
| 5% NiO300/D850   | 5 wt% Ni                      | 300                     |
| 5% NiO600/D850   | 5 wt% Ni                      | 600                     |
| 3% NiO300/T1200  | 3 wt% Ni                      | 300                     |
| 10% NiO300/T1200 | 10 wt% Ni                     | 300                     |

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

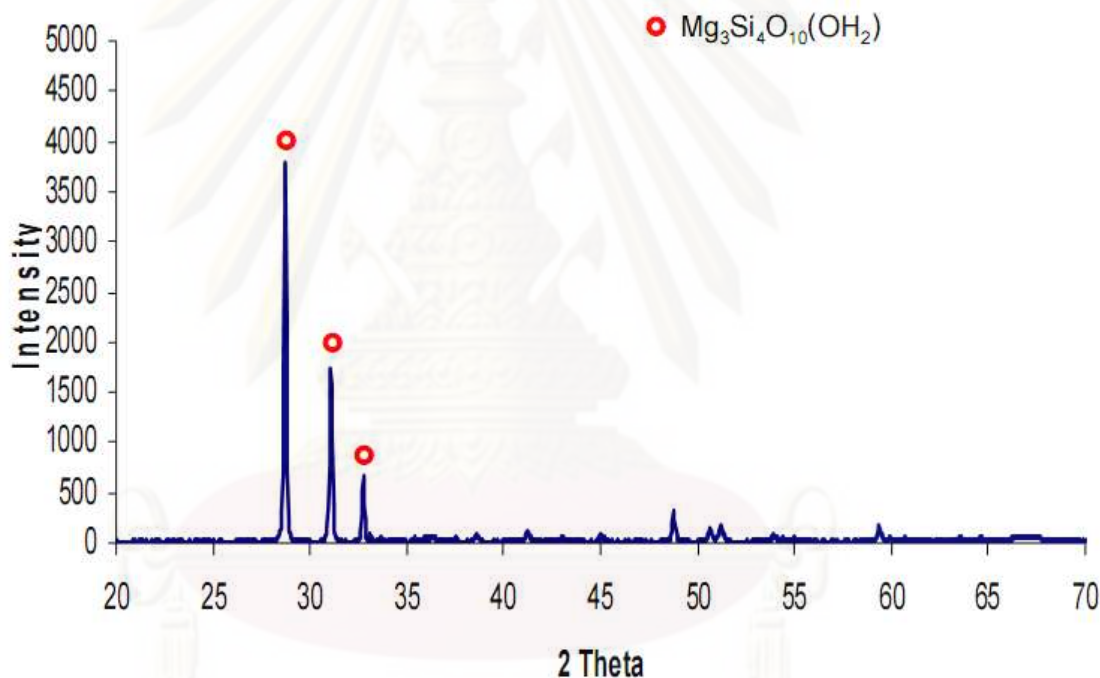
#### 4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา

| สารตัวอย่าง               | พื้นที่ผิวจำเพาะ<br>(ตารางเมตร/กรัม) | ปริมาณรูพรุน<br>(ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม) |
|---------------------------|--------------------------------------|--|
| Natural talc              | 7.10                                 | 0.0143                                   |
| Calcined talc (1200°C)    | 70.58                                | 0.2999                                   |
| Calcined dolomite (850°C) | 20.75                                | 0.1260                                   |
| 5% NiO300/T1200           | 43.56                                | 0.2033                                   |
| 5% NiO600/T1200           | 37.22                                | 0.2586                                   |
| 5% NiO900/T1200           | 31.31                                | 0.1406                                   |
| 5% NiO300/D850            | 5.88                                 | 0.1245                                   |

จากการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET) แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่า ทดลัทธิธรรมชาติเมื่อผ่านการแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก 7.10 เพิ่มเป็น 70.58 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะทำให้ทลัทธิเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างที่มีความหนาแน่นของผลึกไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต กลายเป็นโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุนสูงขึ้น เมื่อมีการเติมโลหะนิกเกิลลงไปพบว่าค่าพื้นที่ผิวจะมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับทลัทธิที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการปกคลุมผิวด้วยโลหะนิกเกิล ส่งผลให้ปริมาณรูพรุนมีจำนวนลดลงด้วย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทลัทธิ เมื่อแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลง ในทำนองเดียวกันจากงานวิจัยที่ผ่านมาในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จะทำให้มีพื้นที่ผิวลดลงเช่นกัน (สุพจน์พัฒนศรี, 2530) ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ทั้งนี้ผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้กล่าวไว้ในส่วนถัดไป

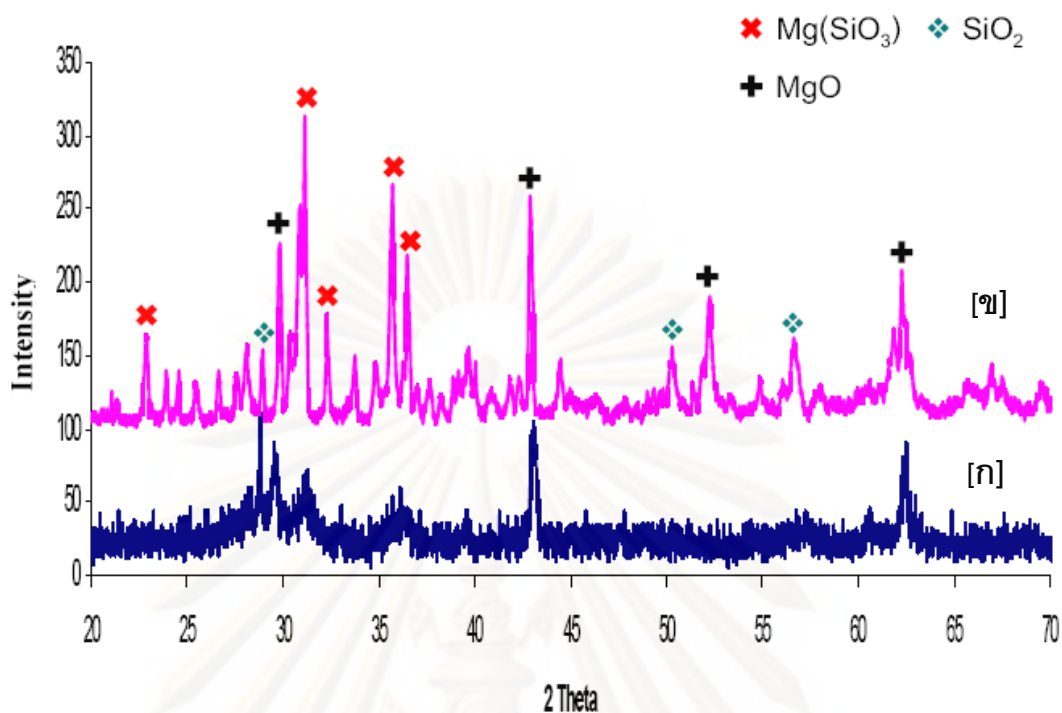
นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับทัลค์ (T1200) และโดโลไมต์ (D850) พบว่า D850 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกทัลค์มาใช้ในการทดลอง เพื่อพัฒนาเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆต่อไป อย่างไรก็ตามแต่ในการศึกษานี้จะมีการศึกษาผลของโดโลไมต์ด้วยเช่นเดียวกันเพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด เพราะเนื่องจากมีงานวิจัยพบว่าโดโลไมต์มีคุณสมบัติในการช่วยให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์เกิดการแตกตัวได้ดี (Sutton et al., 2001) และยังมีการใช้โดโลไมต์ในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงทาร์ด้วยไอน้ำอย่างแพร่หลายอีกด้วย ทั้งนี้ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด จะได้กล่าวไว้ในส่วนถัดไป



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของแร่ทัลค์ก่อนการแคลไซน์ ด้วยเทคนิค XRD

การวิเคราะห์โครงสร้างของแร่ทัลค์ก่อนการแคลไซน์ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.1 แร่ทัลค์ก่อนการแคลไซน์จะพบองค์ประกอบของไฮดรอกซิลแมกนีเซียมซิลิเกต ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) อย่างชัดเจนพบพีคเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $28.8^\circ$   $31.5^\circ$  และ  $32.8^\circ$





**รูปที่ 4.2** ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (ทัลค์) ก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง XRD: (ก) T900 และ (ข) T1200

การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไม่ปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่แสดงองค์ประกอบของไฮดรอกไซด์แมกนีเซียมซิลิเกต ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง (T1200) ปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของแมกนีเซียมซิลิเกต ( $\text{Mg}(\text{SiO}_3)$ ) โดยพบพีกเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $23^\circ$ ,  $31.2^\circ$ ,  $32.5^\circ$ ,  $36.8^\circ$ ,  $37.9^\circ$  ปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของซิลิคอนไดออกไซด์ โดยพีกเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $28.5^\circ$ ,  $50.8^\circ$ ,  $56.5^\circ$  และปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โดยพีกเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $29.8^\circ$ ,  $43.9^\circ$ ,  $53.2^\circ$ ,  $62.7^\circ$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ (T900) ปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของซิลิคอนไดออกไซด์ โดยพบพีกเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $28.5^\circ$  ปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โดยพีกเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $29.8^\circ$ ,  $43.9^\circ$  และ  $62.7^\circ$  และพีกเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของแมกนีเซียมซิลิเกต ( $\text{Mg}(\text{SiO}_3)$ ) โดยพบพีกเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $31.2^\circ$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ

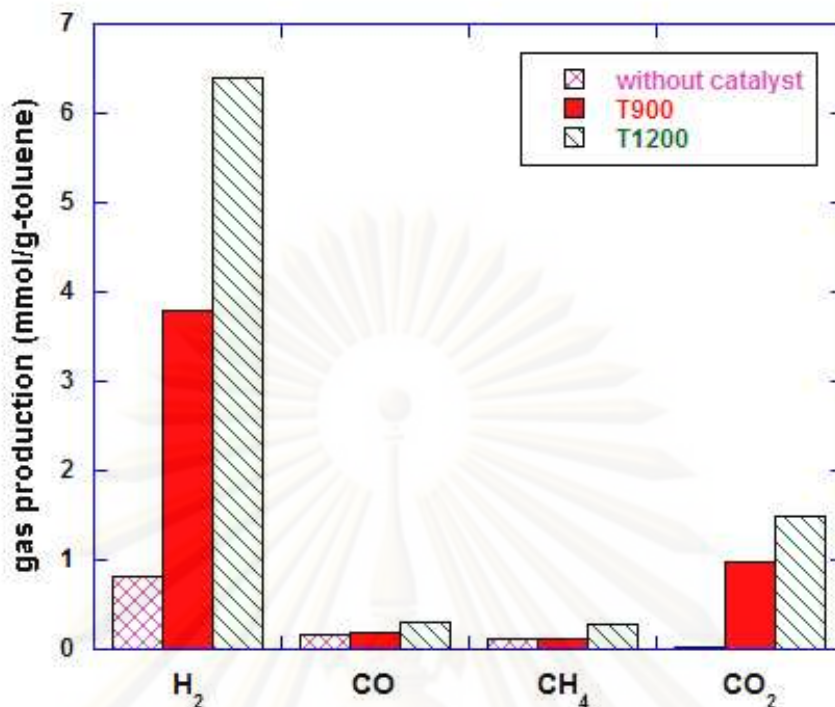
ต่ำ (900 องศาเซลเซียส (T900)) มีความเป็นผลึกน้อยกว่า สังเกตได้จากพีคเอกลักษณะที่มีลักษณะฐานกว้างและมีความเข้มของพีคต่ำ

#### 4.2 กระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

ในการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำได้ศึกษาผลของตัวรองรับ (support) อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คือ ทัลค์ (talc) นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับทัลค์ (NiO/talc) โดโลไมต์ (dolomite) และนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับโดโลไมต์ (NiO/dolomite) พร้อมทั้งศึกษาผลของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอิน

##### 4.2.1 ผลของตัวรองรับทัลค์

การศึกษาค่าผลของตัวรองรับทัลค์ที่มีต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด กรณีที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที แสดงดังรูปที่ 4.3 เปรียบเทียบกรณีมีและไม่มีตัวรองรับทัลค์ พบว่าทัลค์สามารถแสดงประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยา หรือกล่าวได้ว่าทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วสามารถเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำได้ และเมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 และ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าตัวรองรับทัลค์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ให้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มากกว่าตัวรองรับทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะปริมาณแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่ารองรับทัลค์ T1200 สามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ (tar cracking) ดีกว่าตัวรองรับ T900 โดยช่วยให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์สลายตัวเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีความหลากหลายขององค์ประกอบในโครงสร้างของตัวรองรับ T1200 มากกว่า T900 ซึ่งเห็นได้ชัดจากผลของการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา (ทัลค์) ก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง XRD ดังที่ได้อธิบายในส่วนก่อนหน้า

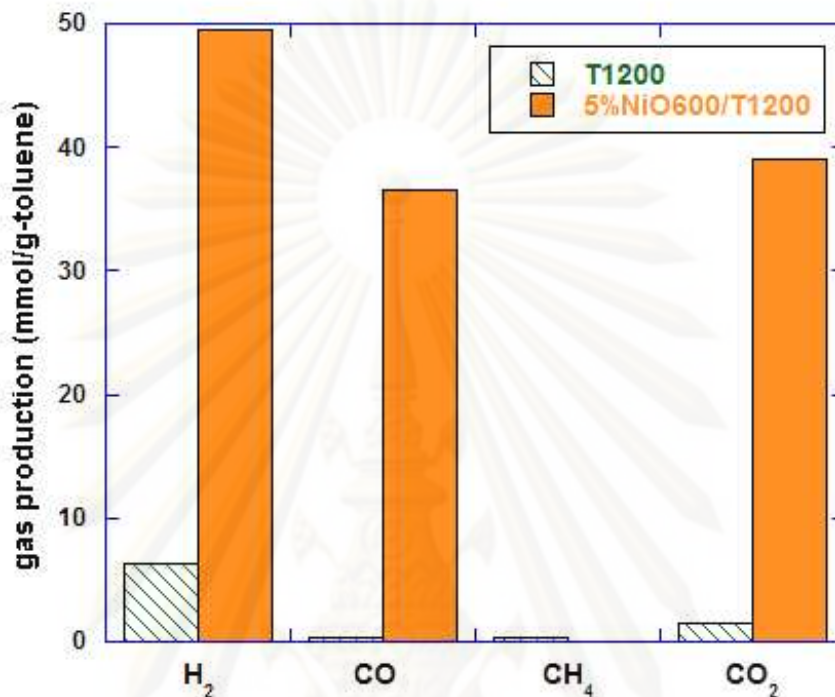


รูปที่ 4.3 ผลของกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวรองรับทัลค์ (without catalyst , T900 และ T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่ออนาที

#### 4.2.1.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์

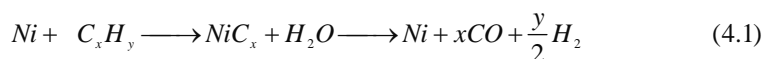
จากผลการทดลองข้างต้นทำให้เราทราบว่าทัลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ มีคุณสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำได้และเพื่อเป็นการเพิ่มปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ให้สูงขึ้น การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการนำโลหะที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเช่น โลหะนิกเกิล มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากในงานวิจัยที่ผ่านมาโลหะนิกเกิลถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอย่างกว้างขวาง สำหรับการเปลี่ยนทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันเพราะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา(P.A.Smell et al.,1997, T.Furusawa et al.,2005 และ T.Wang et al.,2006) โดยในงานวิจัยของ T.Furusawa et al.,2005 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถลดปริมาณของ NO<sub>x</sub> ในผลิตภัณฑ์แก๊สของกระบวนการแกซิฟิเคชัน (D.Dayton et al.,2006 และ J.Corella et al.,2005) อีกทั้งยังมีราคาถูกดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้สนใจศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ที่มีต่อประสิทธิภาพของกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำ แสดงผลด้วยปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด แสดงได้ดังรูปที่ 4.4 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวรองรับ

T1200 และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 พบว่ากรณีที่มีโลหะนิกเกิลจะช่วยให้มีแก๊สผลิตภัณฑ์ทุกชนิดสูงขึ้นซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้



รูปที่ 4.4 ผลของเปรียบเทียบกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลคัมและตัวรองรับทัลคัม (T1200 และ 5%NiO600/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่ออนาที

จากสมการ (4.1) จะเห็นได้ว่านิกเกิลจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้เป็นนิกเกิลคาร์ไบด์ (NiC<sub>x</sub>) และไฮโดรเจน จากนั้นนิกเกิลคาร์ไบด์จะทำปฏิกิริยาต่อกับไอน้ำได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ (บุปผา พุทธสวัสดิ์, 2549) กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.1) ซึ่งได้อธิบายเหตุผลดังกล่าวมาก่อนหน้านี้แล้วว่านิกเกิลจะช่วยให้การเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาน์ได้ดี





ดังนั้นเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ลงบนตัวรองรับทัลด์ (5%NiO/T1200) จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการรีฟอร์มมิง โทลูอินด้วยไอน้ำได้ดีขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันนาร์ จะเพิ่มขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น และอีกทั้งยังช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction) จึงส่งผลให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วยดังสมการที่ 4.2

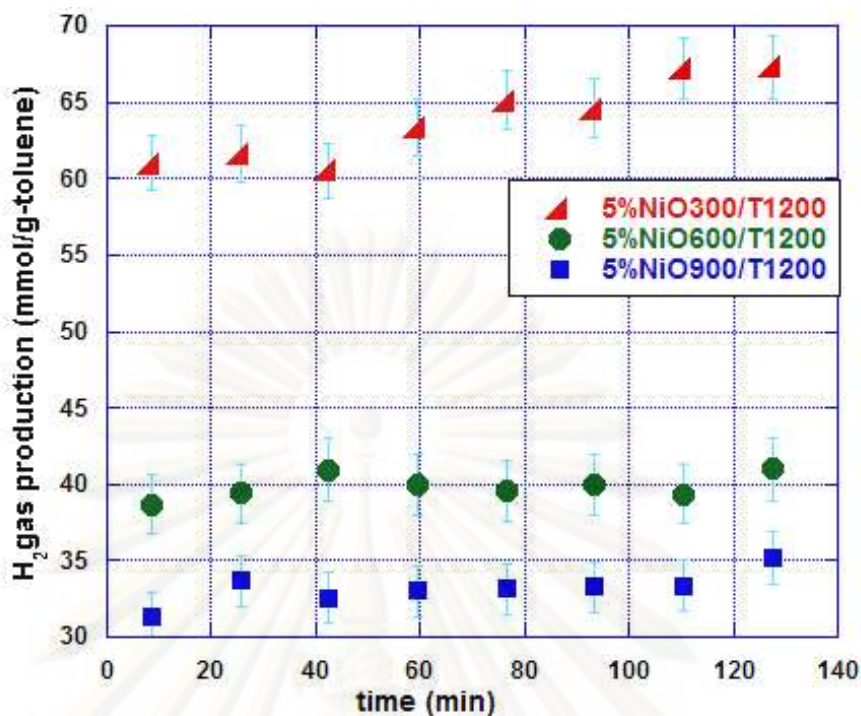


#### 4.2.1.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลด์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาอุณหภูมิของการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลสำคัญต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ (D.Swierczynski et al.,2007) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลด์โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลผ่านการแคลไซน์นิกเกิลที่อุณหภูมิ 300 600 และ 900 องศาเซลเซียส ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่ออนาที แสดงดังรูปที่ 4.5

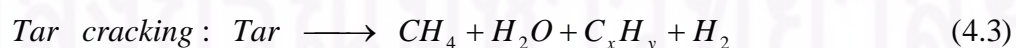
ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.5 ผลของการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 600 และ 900 องศาเซลเซียส ในกระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์สูงขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิต่ำ โดยปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์สามารถเรียงลำดับตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้  $5\%NiO900/T1200 < 5\%NiO600/T1200 < 5\%NiO300/T1200$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดจะช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ (tar cracking) (Wang et al., 2005) ให้เปลี่ยนไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ดี ทำให้ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์แตกตัวเป็นแก๊สได้เพิ่มขึ้น แสดงดังปฏิกิริยาที่ 4.3

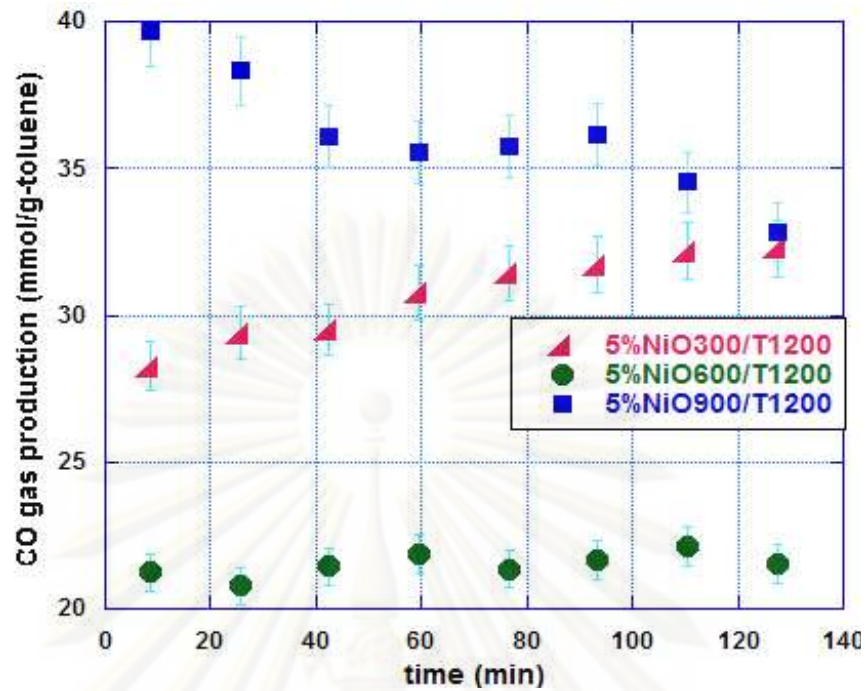


หากอธิบายโดยใช้โทลูอินเป็นสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์ สามารถอธิบายผลของปริมาณแก๊สดังกล่าวได้ดังในสมการที่ 4.4 (S.Bona et al., 2008)



สำหรับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 จะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ การแคลไซน์ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแตกตัวของทาร์ลดลง จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะมีพื้นที่ผิวลดลงจาก 43.56 เป็น 37.22 และ 31.31 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของพื้นที่ที่ว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยา (active sites) ลดลง ทั้งนี้อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยายังมีผลต่อความสามารถในการรีดักชันขององค์ประกอบนิกเกิลอีกด้วย ซึ่งจะได้กล่าวในส่วนถัดไป

จากการศึกษาผลของการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลผ่านการแคลไซน์นิกเกิลที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (5%NiO900/T1200) ให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด รองลงมาคือ 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ตามลำดับ แต่เมื่อระยะเวลาในการดำเนินปฏิกิริยาผ่านไปตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO900/T1200 ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยผลของการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยา โดยจะกล่าวในส่วนถัดไปและตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างคงที่

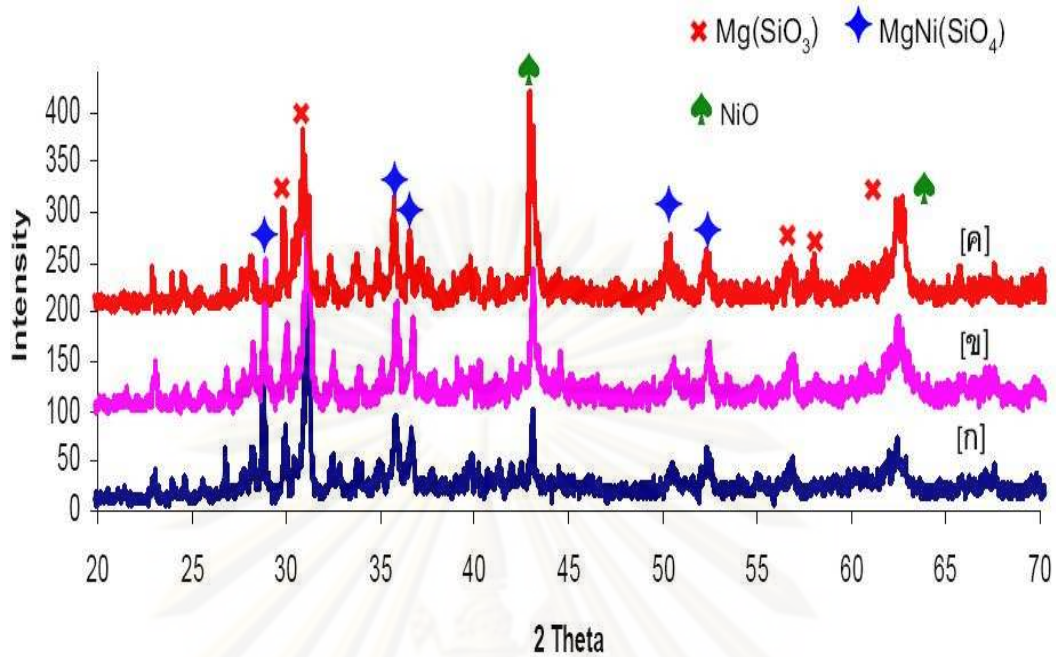


รูปที่ 4.6 ผลของการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

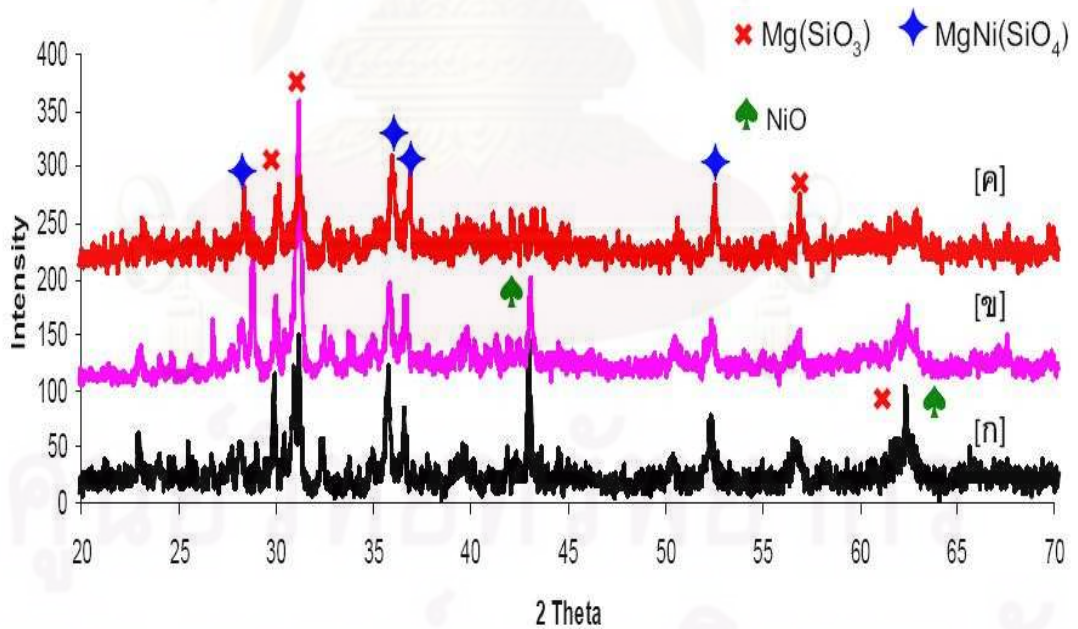
ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



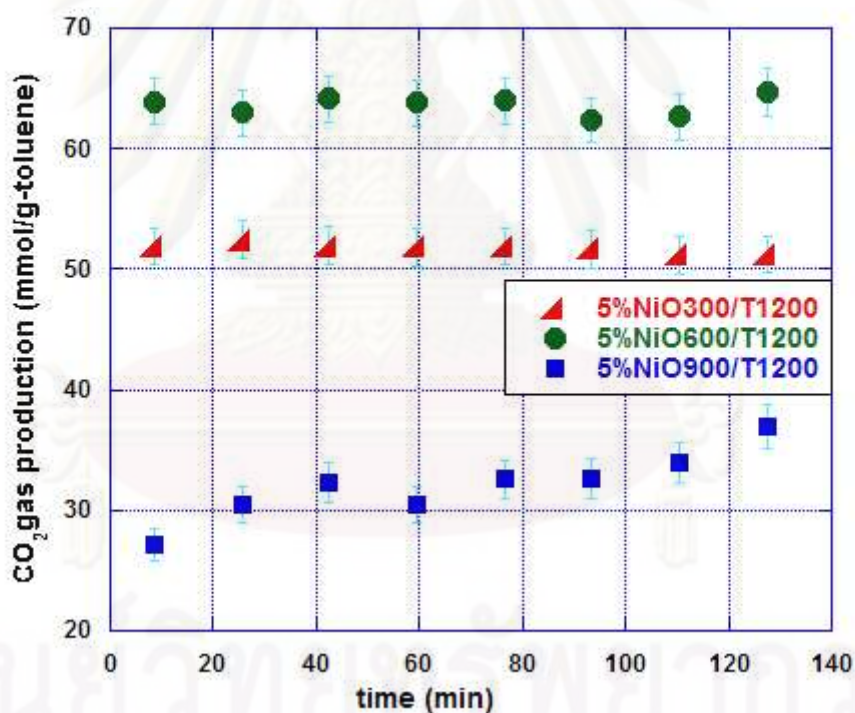


รูปที่ 4.7 ก. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกริยานิกเกิดบนตัวรองรับทัลคัมก่อนทำปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD: (ก) 5%NiO300/T1200 (ข) 5%NiO600/T1200 และ (ค) 5%NiO900/T1200



รูปที่ 4.7 ข. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกริยานิกเกิดบนตัวรองรับทัลคัมหลังทำปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD: (ก) 5%NiO300/T1200 (ข) 5%NiO600/T1200 และ (ค) 5%NiO900/T1200

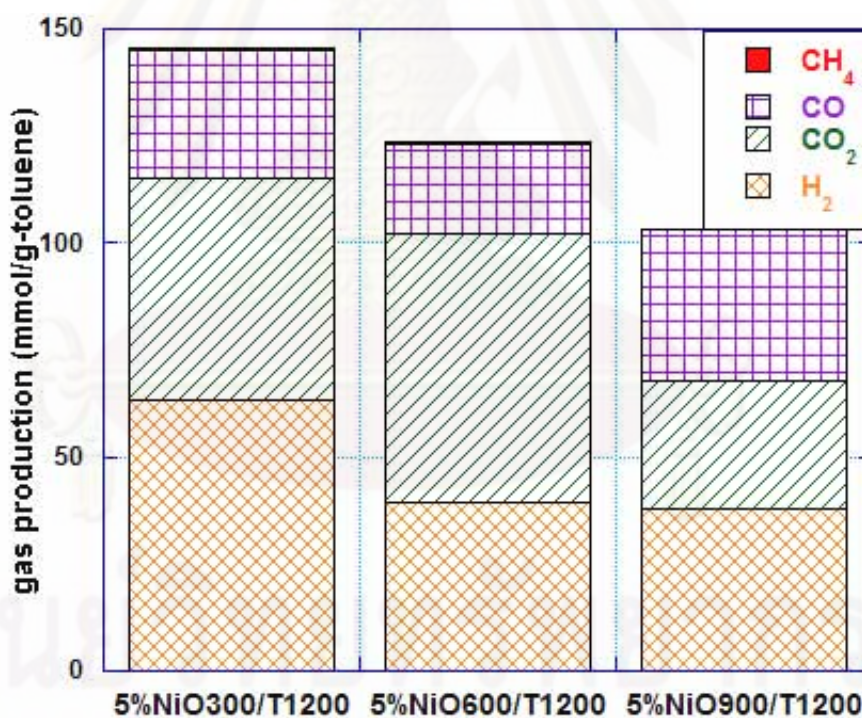
เมื่อพิจารณาผลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.7 ก. พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้ง 3 ชนิดปรากฏพีกเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $43.8^\circ$  และ  $63.5^\circ$  จึงเป็นผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมีความสามารถจะช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ (tar cracking) (Wang et al., 2005) ให้เปลี่ยนไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ดี แต่เมื่อพิจารณาผลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.7 ข. กลับพบว่าพบตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 ไม่ปรากฏพีกเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $63.5^\circ$  เป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (แสดงดังปฏิกิริยาที่ 4.1) ลดลง ส่งผลให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้ในระบบมีค่าลดลงเมื่อระยะเวลาในการดำเนินปฏิกิริยาผ่านไป



รูปที่ 4.8 ผลของการเปรียบเทียบคุณสมบัติในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

รูปที่ 4.8 แสดงผลของผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 ให้ผลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดรองลงมาคือ 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ตามลำดับ ซึ่งปริมาณแก๊สดังกล่าวให้ค่าสอดคล้องกับผลของปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่พบในระบบ ซึ่งอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 มีความสามารถในการสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction) ดังในสมการที่ 4.2 ได้กล่าวไปแล้วในเบื้องต้นโดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เพื่อให้เห็นอิทธิพลของอุณหภูมิของการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอย่างชัดเจนจึงนำค่าผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมดนำมาหาค่าเฉลี่ยแสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์ทำให้ได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลงตามอุณหภูมิการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.9 ผลของการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่ออนาที



ตารางที่ 4.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊ส ค่าการเลือกเกิดและค่าประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลคที่อุณหภูมิการแคลไซน์ต่างๆ (5%NiO300/T1200, 5%NiO600/T1200 และ 5%NiO900/T1200)

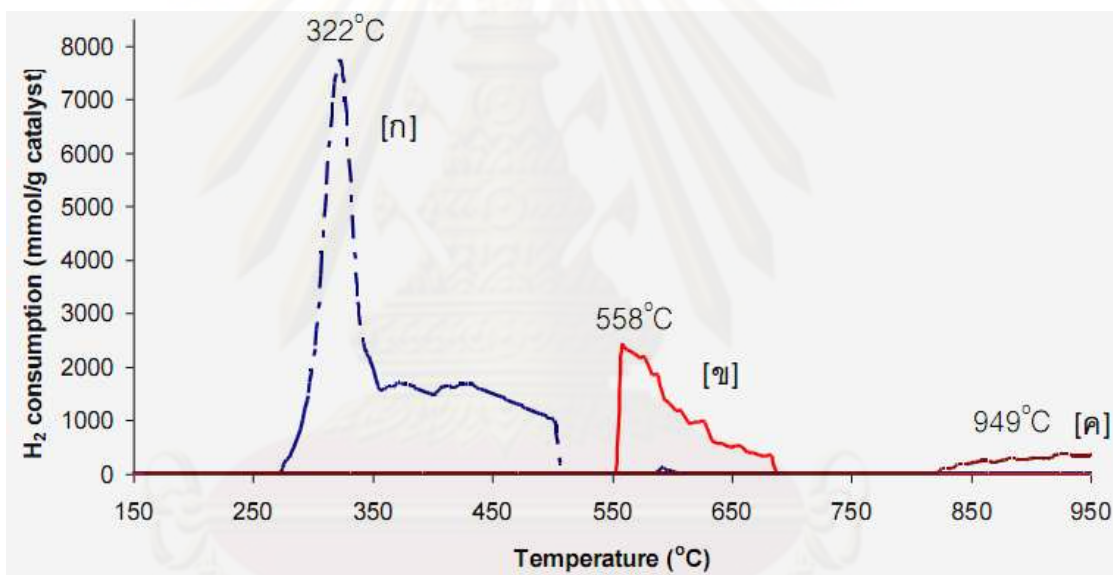
| ตัวเร่งปฏิกิริยา                         | 5%NiO300/T1200 | 5%NiO600/T1200 | 5%NiO900/T1200 |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Carbon conversion to gas (%)             | 100            | 100            | 89             |
| H <sub>2</sub> production efficiency (%) | 70.4           | 44             | 38.4           |
| Selectivity (%)                          |                |                |                |
| H <sub>2</sub>                           | 43.6           | 31.9           | 38.5           |
| CO                                       | 20             | 16.5           | 32.7           |
| CH <sub>4</sub>                          | 0.3            | 0.1            | 0.3            |
| CO <sub>2</sub>                          | 36.1           | 51.1           | 28.5           |

ตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สและค่าการเลือกเกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลคที่อุณหภูมิการแคลไซน์ต่างๆ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ที่ให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 ให้ค่าประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงถึงร้อยละ 70.4 ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO900/T1200 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนลดลงเหลือร้อยละ 89 เนื่องจากการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงและเกิดการพังทลายของรูพรุน อีกทั้งยังเกิดการหลอมรวมกันขององค์ประกอบของโลหะนิกเกิลและตัวรองรับ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อยู่ในรูปขององค์ประกอบที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (สุพจน์ พัฒนศรี, 2530)

เมื่อวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ด้วยเทคนิค Temperature Programmed-Reduction (TPR) แสดงดังรูปที่ 4.10 จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 [ก] จะปรากฏพีคของการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำ คือที่อุณหภูมิ 322 องศาเซลเซียส แสดงถึงการรีดักชันนิกเกิลออกไซด์ที่มีแรงกระทำอย่างอ่อนกับตัวรองรับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 [ข] ปรากฏพีคของการรีดักชันที่อุณหภูมิสูง คือที่อุณหภูมิประมาณ 558 องศาเซลเซียส และ T1200 [ค] ไม่ปรากฏพีคของการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิเดียวกับโลหะนิกเกิล ซึ่งมีการปรากฏพีคของการรีดักชันเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 949 องศาเซลเซียส จากพีคของการรีดักชันที่ปรากฏแสดงให้เห็น



เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 มีความสามารถในการรีดิวซ์ (reducibility) ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงมีอันตรกิริยา (interaction) ที่แข็งแกร่งกับตัวรองรับทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์และเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของตัวเร่งทั้งสองชนิดซึ่งแสดงถึงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดักชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 มีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 มีองค์ประกอบของนิกเกิลที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา(active site) ซึ่งลักษณะที่แตกต่างขององค์ประกอบนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้ จะส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจากผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์

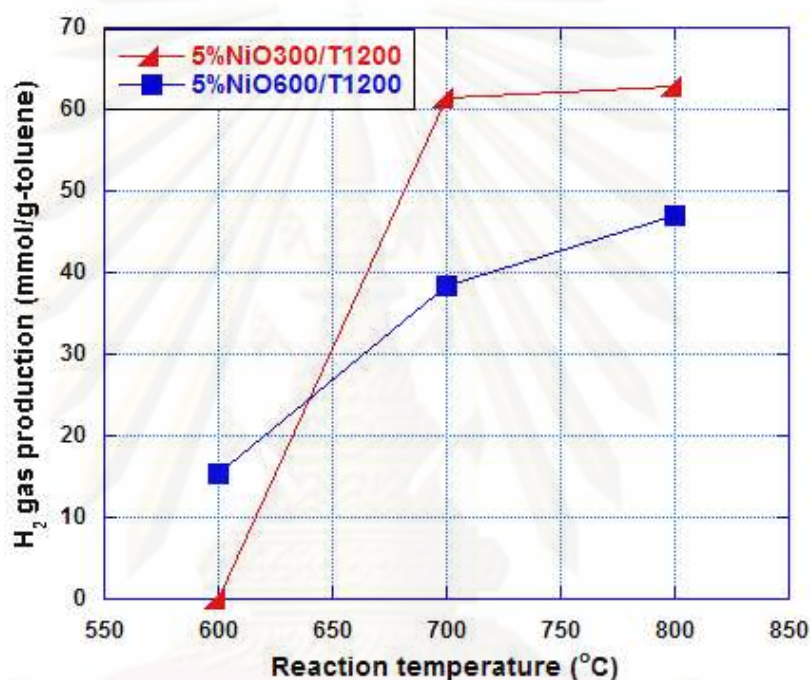


รูปที่ 4.10 การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (TPR)

(ก) 5%NiO300/T1200 (ข) 5%NiO600/T1200 และ (ค) T1200 ก่อนทำปฏิกิริยา

#### 4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

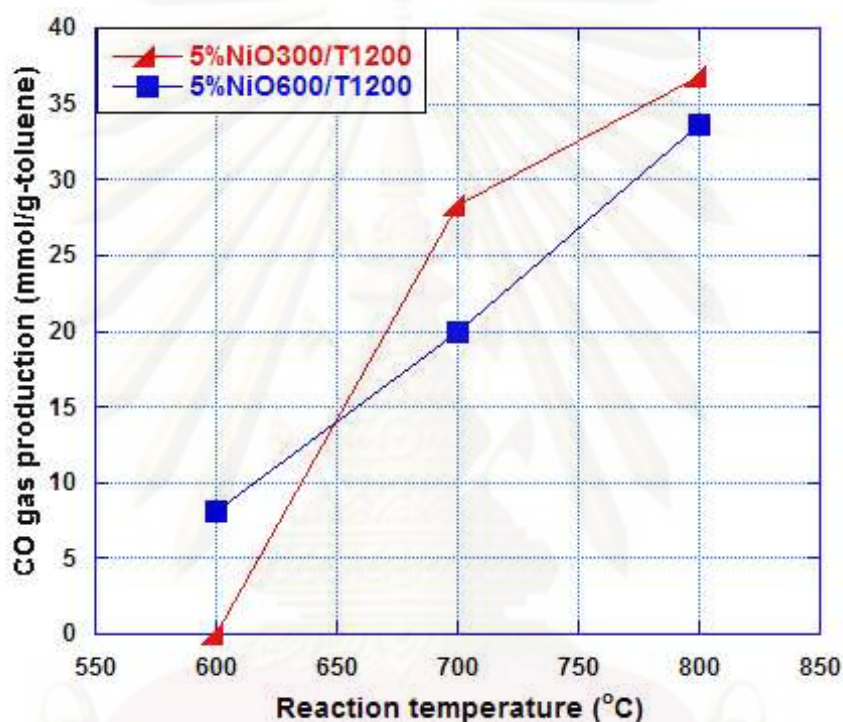
ผลของอุณหภูมิต่อแก๊สผลิตภัณฑ์ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที โดยเลือกเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200



**รูปที่ 4.11** ผลของอุณหภูมิต่อการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน อัตราส่วนน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

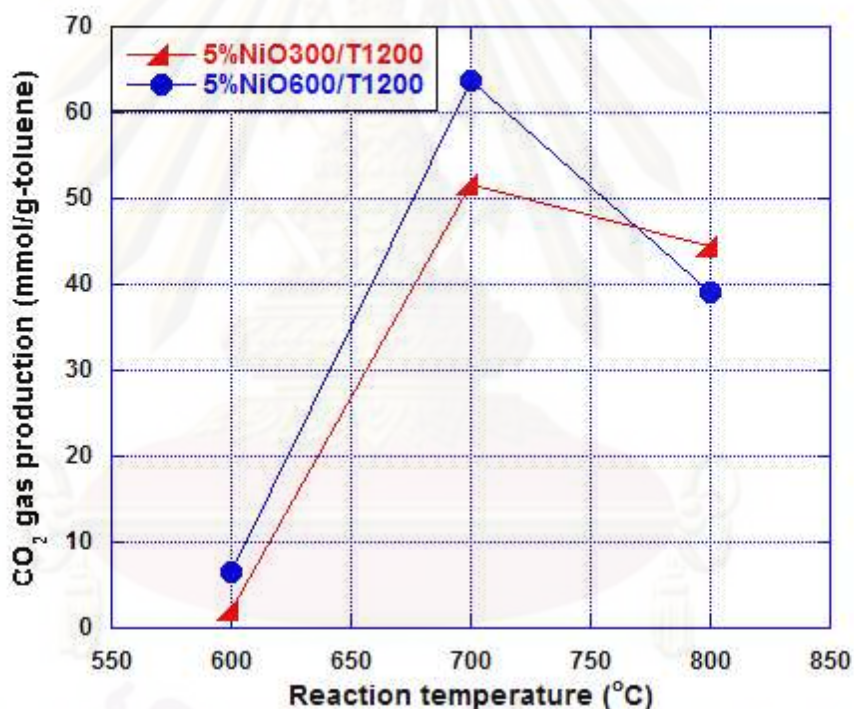
จากรูปที่ 4.11 และ 4.12 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาการสลายตัวของทาร์ (ปฏิกิริยา 4.3) และปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของโทลูอิน (ปฏิกิริยา 4.4) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดพลังงาน จึงทำให้โทลูอินเกิดการแตกตัวเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปข้างหน้ามากยิ่งขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO600/T1200 โดยพิสูจน์ได้จากผลของวิเคราะห์

ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 (TPR) ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในส่วนก่อนหน้านี้นี้ แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 ไม่เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ซึ่งสันนิษฐานว่าอาจเป็นผลมาจากที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ต่ำเกินไปไม่สามารถให้พลังงานในการกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 เกิดปฏิกิริยาในข้างต้นได้ ซึ่งผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นๆ ให้ผลลักษณะเดียวกัน



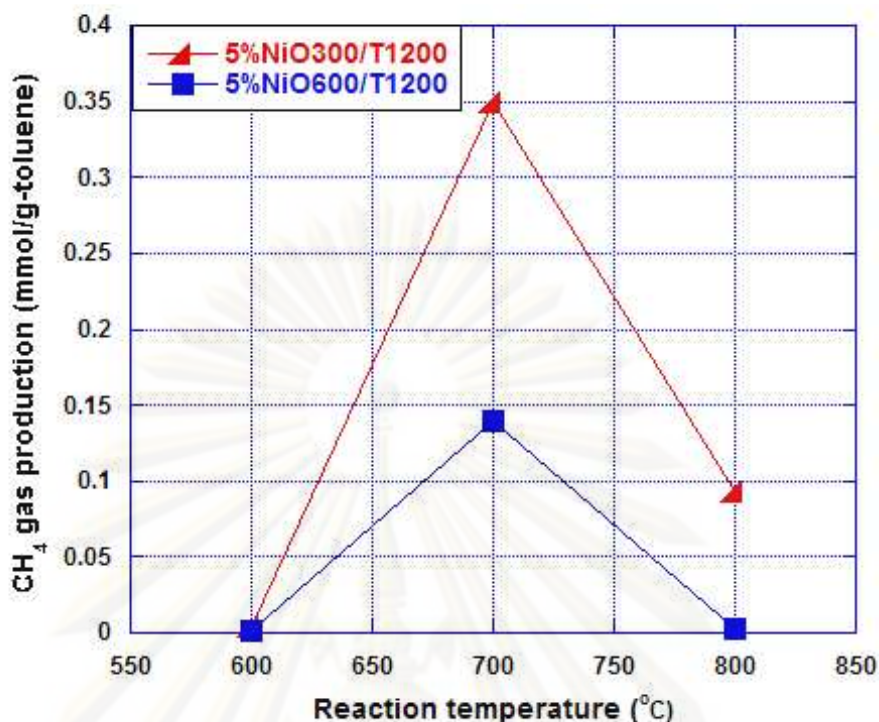
รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

รูปที่ 4.13 แสดงผลของผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่ออนาที เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 600 องศาเซลเซียส เป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าว สันนิษฐานการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction) (ปฏิกิริยา 4.2) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายพลังงานเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณลดต่ำลง ซึ่งเป็นเพราะที่อุณหภูมิดังกล่าวอัตราเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction) น้อยลง (ปฏิกิริยาคายพลังงาน) ทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้มีค่าลดลงด้วย



รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่ออนาที





รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (600 700 และ 800 องศาเซลเซียส) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 และ 5%NiO600/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

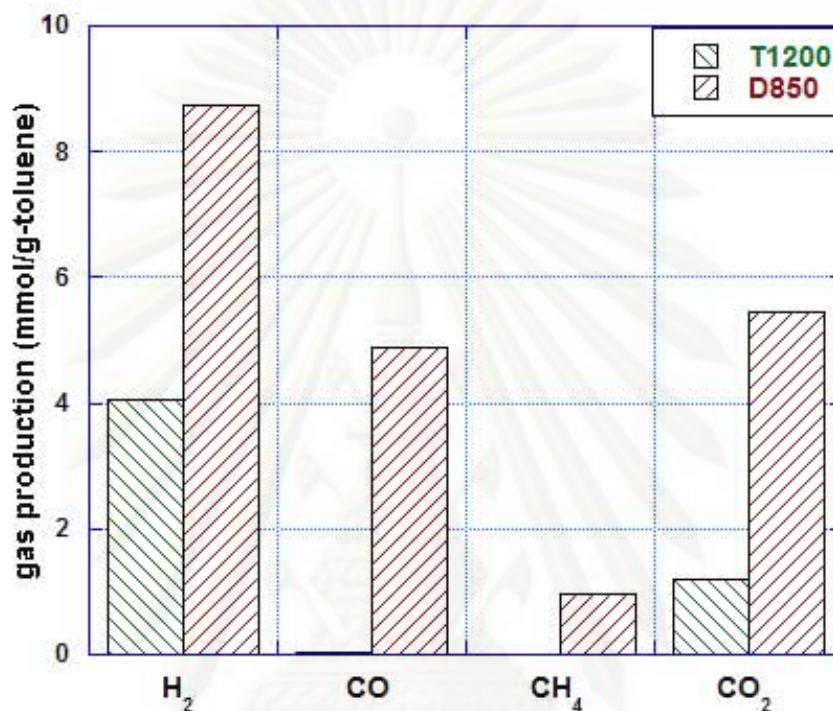
รูปที่ 4.14 แสดงถึงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อผลของปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนที่เกิดขึ้นในระบบซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 600 องศาเซลเซียสไม่เกิดแก๊สมีเทนเกิดในระบบในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดแต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 700 องศาเซลเซียส มีปริมาณของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากเกิดปฏิกิริยา Hydro alkylation ซึ่งแสดงดังสมการที่ 4.5



แต่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีปริมาณของแก๊สมีเทนลดลงอย่างเห็นได้ชัดเป็นผลมาจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ (Methane steam reforming) ซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง (S.Bona et al., 2008) ดังแสดงในสมการที่ 4.6



#### 4.2.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาทาลค์และตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์



รูปที่ 4.15 ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทาลค์และตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์ (T1200 และ D850) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

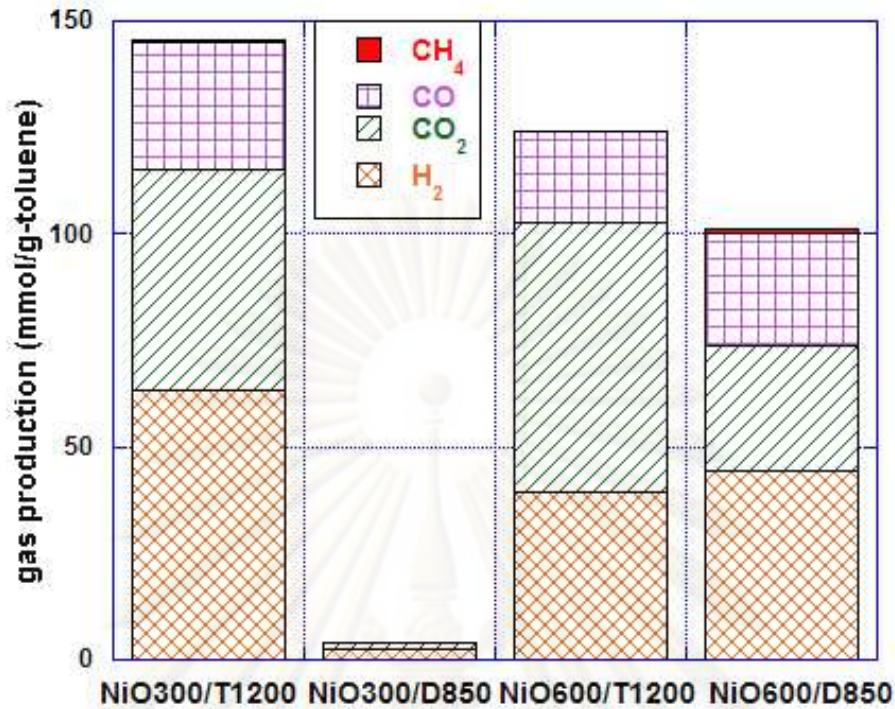
ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทาลค์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส (T1200) และตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส (D850) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาทีแสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา D850 ให้ผลปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ทุกชนิดมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา T1200 จากผลการศึกษาในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์มีคุณสมบัติในการช่วยให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์เกิดการ

แตกตัวได้ดี (McIlveen et al., 2006) และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์ ออกไซด์ที่เป็นเบส (basic oxide) เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ช่วยกระตุ้นให้น้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์สร้างออกไซด์ไอออน ( $O_x$ ) ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยาแกซีฟิเคชันกับคาร์บอนที่ผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นได้ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไดโลไมต์มีการเกาะติดของคาร์บอน (carbon deposit) ค่อนข้างต่ำ

#### 4.2.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่ลดเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไดโลไมต์

รูปที่ 4.16 แสดงผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) ผ่านการแคลไซน์นิกเกิลที่อุณหภูมิ 300 และ 600 องศาเซลเซียส บนตัวรองรับทาลค์ (NiO300/T1200 และ NiO600/T1200) และตัวรองรับไดโลไมต์ (NiO300/D850 และ NiO600/D850) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเพิ่มขึ้นของแก๊สผลิตภัณฑ์เป็นลำดับดังนี้  $NiO300/D850 < NiO600/D850 < NiO600/T1200 < NiO300/T1200$  ตามลำดับ เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการแคลไซน์ 300 องศาเซลเซียสเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทาลค์และไดโลไมต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO300/T1200 ให้ปริมาณแก๊สมากกว่า NiO300/D850 อย่างเห็นได้ชัด และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จาก 300 เป็น 600 องศาเซลเซียส พบว่าให้ผลในลักษณะเดียวกันคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นทาลค์ จะมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าตัวเร่งนิกเกิลบนตัวรองรับไดโลไมต์ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นทาลค์ มีปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวรองรับไดโลไมต์ จึงทำให้ความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาคของโลหะนิกเกิลมีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับไดโลไมต์ เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช่ว่างองค์ประกอบกัมมันต์ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา (จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2544)

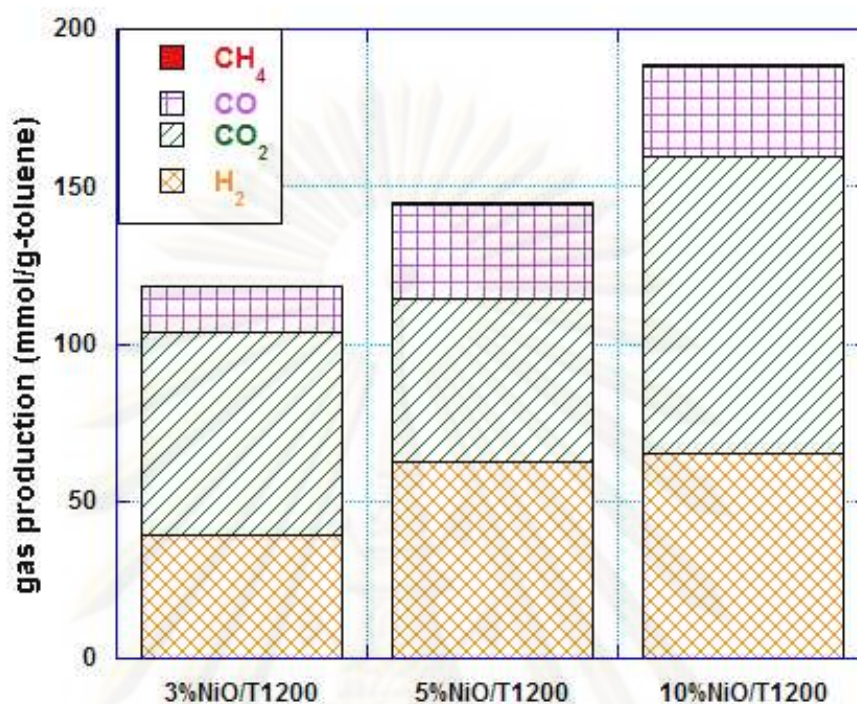




รูปที่ 4.16 ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (นิกเกิลปริมาณนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) ผ่านการแคลไซน์นิกเกิลที่อุณหภูมิ 300 และ 600 องศาเซลเซียส บนตัวรองรับทัลคัม (NiO300/T1200 และ NiO600/T1200) และตัวรองรับโดโลไมต์ (NiO300/D850 และ NiO600/D850) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที



#### 4.2.4 ผลของร้อยละของนิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์



รูปที่ 4.17 การเปรียบเทียบปริมาณของนิกเกิลร้อยละ 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ผ่านการแคลไซน์นิกเกิลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส บนตัวรองรับทัลค์ (3%NiO/T1200, 5%NiO/T1200 และ 10%NiO/T1200) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

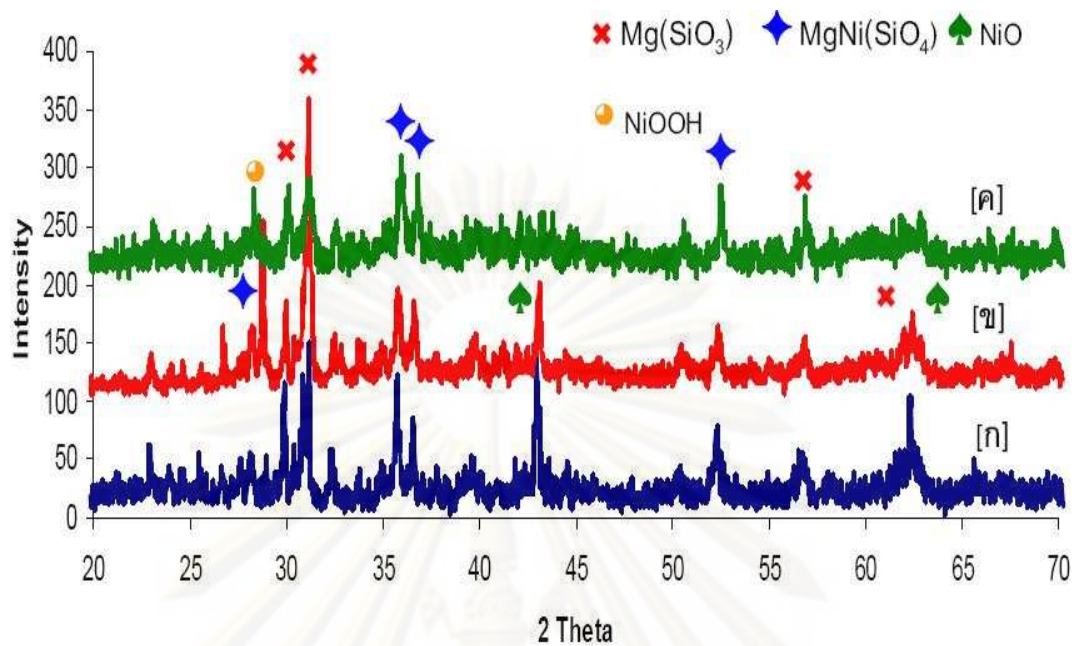
จากรูปที่ 4.17 แสดงผลของการเปรียบเทียบปริมาณของนิกเกิลร้อยละ 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก โดยเลือกอุณหภูมิการแคลไซน์นิกเกิลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส บนตัวรองรับทัลค์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 3%NiO/T1200, 5%NiO/T1200 และ 10%NiO/T1200 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ให้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณร้อยละของนิกเกิลที่เพิ่มสูงขึ้น ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเพิ่มขึ้นของแก๊สผลิตภัณฑ์เป็นลำดับดังนี้  $3\%NiO/T1200 < 5\%NiO/T1200 < 10\%NiO/T1200$  ตามลำดับ

เมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลค์ จากร้อยละ 3 เป็นร้อยละ 10 ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันทาร์ เพิ่มขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction) ดังในสมการที่ 4.2 เกิดได้ดีขึ้นจึงส่งผลให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นอีกด้วย เมื่อแยกพิจารณาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 ให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์ไม่สูงขึ้นเท่าใดนักเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO/T1200 ในขณะที่ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้กลับมีปริมาณสูงขึ้นมากอย่างเห็นได้ชัด เพื่อให้เห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นจึงนำค่าปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดแสดงในตารางที่ 4.4

**ตารางที่ 4.4** แสดงแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สและค่าองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (mmol/g-toluene) ปริมาณของนิกเกิลร้อยละ 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับทัลค์ (3%NiO/T1200, 5%NiO/T1200 และ 10%NiO/T1200)

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                | 3%NiO/T1200 | 5%NiO/T1200 | 10%NiO/T1200 |
|---------------------------------|-------------|-------------|--------------|
| Carbon conversion to gas (%)    | 100         | 100         | 100          |
| Gas production (mmol/g-toluene) |             |             |              |
| H <sub>2</sub>                  | 39.40       | 62.80       | 65.40        |
| CO                              | 14.24       | 29.98       | 28.33        |
| CH <sub>4</sub>                 | 0.26        | 0.39        | 0.56         |
| CO <sub>2</sub>                 | 34.5        | 51.59       | 94.16        |

ผลของปริมาณองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ปริมาณของนิกเกิลร้อยละ 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับทัลค์ (3%NiO/T1200, 5%NiO/T1200 และ 10%NiO/T1200) ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO/T1200 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจาก 62.80 มิลลิโมลต่อกรัมโทลูอีน เป็น 65.40 มิลลิโมลต่อกรัมโทลูอีน ในขณะที่ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 51.59 มิลลิโมลต่อกรัมโทลูอีน เป็น 94.16 มิลลิโมลต่อกรัมโทลูอีน ซึ่งไม่เป็นไปตามทฤษฎี



รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง XRD:

(ก) 3%NiO/T1200 (ข) 5%NiO/T1200 และ (ค) 10%NiO/T1200

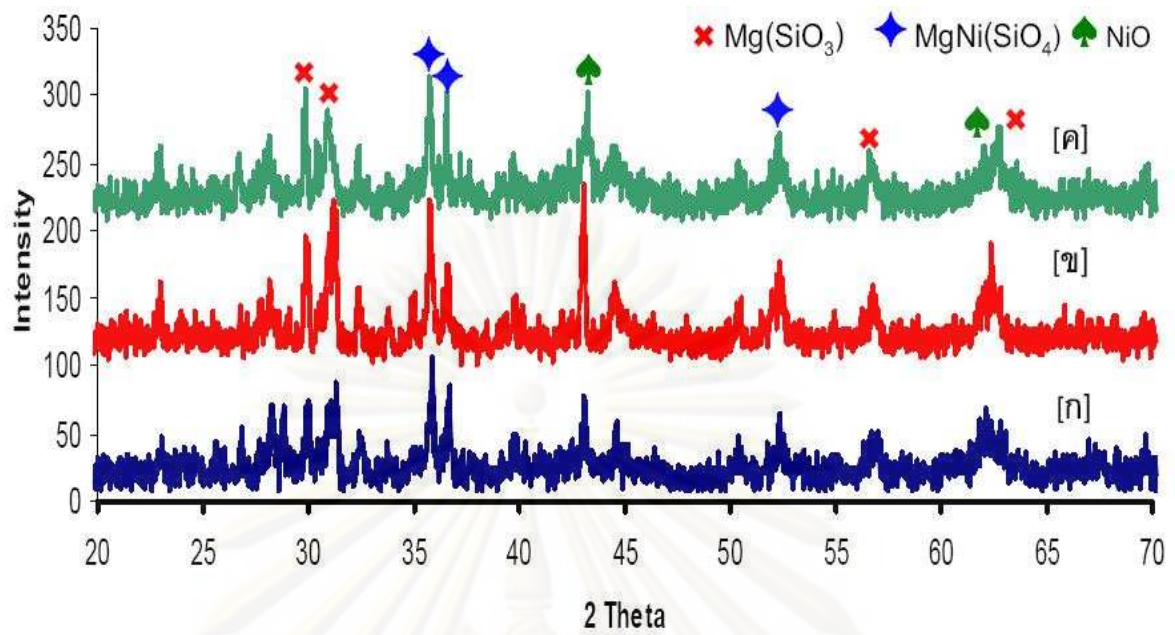
เมื่อพิจารณาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา 3%NiO/T1200 และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO/T1200 ปรากฏพีคเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $43.8^\circ$  และ  $63.5^\circ$  ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 ไม่ปรากฏพีคเอกลักษณ์ดังกล่าวเกิดขึ้นเลย แต่กลับปรากฏพีคเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ (NiOOH) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $27.5^\circ$  สันนิษฐานว่าอาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำและมีปริมาณของนิกเกิลอยู่เป็นจำนวนมากยังไม่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างนิกเกิลให้ไปอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (NiO) ได้อย่างสมบูรณ์จึงคงอยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (NiOOH) ดังที่ปรากฏพีคเอกลักษณ์ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา



#### 4.3 การตรวจสอบประสิทธิภาพของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยการศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว

การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction แสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่าจากโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา 3%NiO/T1200 และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO/T1200 หลังทำปฏิกิริยายังคงปรากฏพีคเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $43.8^\circ$  และ  $63.5^\circ$  แสดงถึงเสถียรภาพที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 หลังใช้ไม่ปรากฏพีคเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (NiOOH) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $27.5^\circ$  แต่กลับปรากฏพีคเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $43.8^\circ$  และ  $63.5^\circ$  เช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา 3%NiO/T1200 และตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO/T1200 ด้วยข้อสันนิษฐานที่อาจเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปโทลูอินด้วยไอน้ำ (ปฏิกิริยาที่ 4.4) และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction) (ปฏิกิริยาที่ 4.2) เกิดได้ดีขึ้นจึงส่งผลให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยอาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 นำผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนที่ได้ไปรีดิวซ์องค์ประกอบของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงมีการใช้แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งสอดคล้องกับผลของพีคเอกลักษณ์ขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%NiO/T1200 ซึ่งเป็นข้อพิสูจน์ว่าข้อสันนิษฐานนั้นเป็นจริง





รูปที่ 4.19 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง XRD:

(ก) 3%NiO/T1200 (ข) 5%NiO/T1200 และ (ค) 10%NiO/T1200

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยโทลูอินซึ่งถูกใช้เป็นสารประกอบจำลอง (model compound) ของทาร์ สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากระบวนการรีฟอร์มมิงโทลูอินด้วยไอน้ำจะมีปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์สูงขึ้น โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยตามกรณีต่าง ๆ ได้ดังนี้
  - กรณีไม่มีนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา T1200 > T900 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทัลด์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง (1200 องศาเซลเซียส) จะปรากฏองค์ประกอบของ MgO เกิดขึ้นและมีการกระจายตัวขององค์ประกอบต่างๆ มากกว่าจึงมีผลทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน
  - กรณีไม่มีนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา D850 > T1200 > T900 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์ที่ผ่านการแคลไซน์จะกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ออกและสร้าง CaO-MgO ขึ้นมาแทนซึ่งมีผลทำให้มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทัลด์
2. การเติมนิกเกิลบนตัวรองรับทัลด์ช่วยเร่งปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์ จึงส่งผลทำให้สัดส่วนของไฮโดรเจนในผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 3.46 เป็นร้อยละ 44.71
3. อุณหภูมิในการแคลไซน์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลด์มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพิจารณาได้จากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้และผลการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature Programmed-Reduction (TPR) เรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ 5%NiO300/T1200 > 5%NiO600/T1200 > 5%NiO900/T1200 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiO300/T1200 ให้ค่าร้อยละไฮโดรเจนสูงสุดที่ร้อยละ 70.74
4. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทัลด์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับโดโลไมต์ ช่วยเพิ่มปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์สูงขึ้น โดยความสามารถในการ

เร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้  $5\%NiO300/T1200 > 5\%NiO600/T1200 > 5\%NiO600/D850 > 5\%NiO300/D850$

5. การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง เนื่องจากไม่สนับสนุนปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟท์ (ปฏิกิริยาคายความร้อน)
6. ปริมาณของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ได้อย่างสมบูรณ์ตั้งแต่นั้นขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยสามารถให้แก๊สผลิตภัณฑ์ได้ใกล้เคียงกับในกรณีที่ใช้ปริมาณของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากกว่า (ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) ทำให้ลดความสิ้นเปลืองในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้

จากผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ว่า นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับทัลค์ สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงของโทลูอีนด้วยไอน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยภาวะที่เหมาะสมในการทดลองคือ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และร้อยละของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5 ค่าร้อยละประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับร้อยละ 70.74

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษากระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลิตภัณฑ์ที่ได้
2. ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโลหะแอลคาไลน์ชนิดอื่น ๆ เช่น  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$  เป็นต้น
3. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปรีดิวซ์ก่อนนำมาใช้ แล้วเปรียบเทียบสมบัติและลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

กนกรส คงเถื่อน. การผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นจากแกซีพีเคชั่นของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนต-นิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับโดโลไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 2547.

บุปผา พุทธสวัสดิ์. การผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นจากแกซีพีเคชั่นของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni/K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ . วิทยานิพนธ์ปริญญาโท ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.

ปรารค์เนตร เฟื่องฟูง. แก๊สสังเคราะห์จากขยะพลาสติกโดยแกซีพีเคชั่นด้วยไอน้ำและออกซิเจน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียส. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.

วิทยา เรื่องพรวิสุทธิวิโรจน์. ปฏิกิริยาเร่ง เคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.

สุพจน์ พัฒนศรี. ผลของการเผาที่อุณหภูมิสูงที่มีต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.

อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย. การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากแกลบในเบคนิ่ง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.

### ภาษาอังกฤษ

Talc[Online]. Available from: <http://wikipedia.org/wiki/Talc>[2009, September 9]

Dolomite[Online]. Available from: [wikipedia.org/wiki/Dolomite](http://wikipedia.org/wiki/Dolomite)[2009, September 9]



- Boxiong S., Chunfei W. and Lei Q. MSW catalytic combustion by alkali and alkali-earth salts. Energy 31 (2006): 2900-2914.
- Courson C., Udron L., Swierczynski D., Petit C. and Kiennemann A. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts Tests for dry reforming of methane. Catalysis Today 76 (2002): 75-86.
- D. Dayton A review of the literature on catalytic biomass tar destruction. NREL, Golden, USA, (NREL/TP-510-32815), 2002.
- Guan H., Shaoping X., Shiguang L., Changrui X. and Shuqin L. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts. Fuel Processing Technology 87 (2006): 375-382.
- J. Corella, J.M. Toledo, R. Padilla, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005): 2036.
- P.A. Simell, J.O. Hepola, A.O.I. Krause, Fuel 76 (1997): 1117.
- Pinto F. , Lopes H. , André R. N., Gulyurtlu I. and Cabrita I. Effect of catalyst in quality of syngas and by-product obtained by co-gasification of coal and wastes. 1. tars and nitrogen compounds abatement. Fuel 86 (2007): 2052-2063.
- Rajiv, Y. and Robert, G. Step-Response Kinetics of Methanation over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992): 502-508.
- Roberto C., Joan S., Xavier F. and Daniel M. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. Fuel Processing Technology 74 (2001): 19-31.
- Sergio B., Patricia G., J. German A., Lucia G. and Rafael B. Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt. Chemical Engineering Journal 137 (2008): 587-597.
- Srinakruang J., Sato K., Vitidsant T. and Kaoru K. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam. Catalysis Communications 6 (2005): 437-440.
- Sutton R., Kelleher B. and Ross J. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology 73 (2001): 155-173.
- Swierczynski D., Libs S., Courson C. and Kiennemann A. Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as model compound. Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007): 211-222.

T. Furusawa, A. Tsutsumi, Appl. Catal. A 278 (2005): 55.

T. Wang, J. Chang, X. Cui, Q. Zhang, F. Yan, Fuel Process. Technol. 87 (2006): 421.

Wang T.J., Chang J., Wu C.Z., Fu Y. and Chen Y. The steam reforming of naphthalene over a nickel-dolomite cracking catalyst. Biomass and Bioenergy 28 (2005): 508-514.



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### วิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

โดยแก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

1. แก๊สพา (Carrier gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (Flow controller)
3. ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Injector port)
4. คอลัมน์ (Column)
5. ดีเทคเตอร์ (Detector)
6. เครื่องบันทึก (Recorder)

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

#### 1. แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจายดี มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน



## 2. คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสารด้วยเทคนิคทาง GC เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปลาจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วน ๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์มาก

## 3. ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมากจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

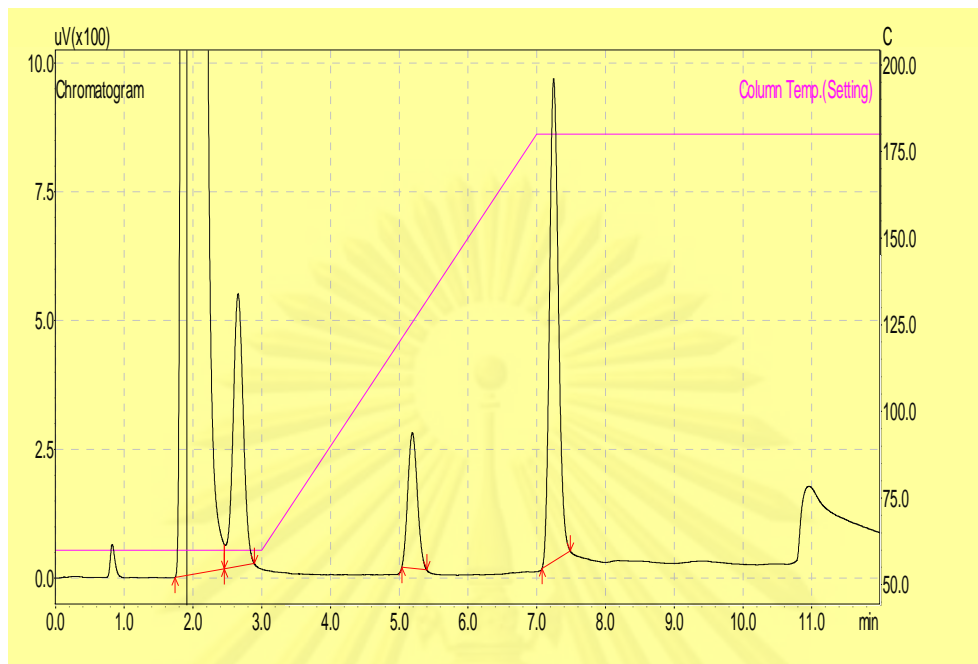
ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

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

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

### ดีเทคเตอร์แบบ TCD

วิเคราะห์สารที่ออกมาจากแก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่งขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม



รูปที่ ก.1 แสดงตัวอย่างผลพื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่วิเคราะห์ผลออกมาได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณ

1. การคำนวณค่าอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C)

$$\frac{M.W.steam}{M.W.toluene} = \frac{Flow_{steam}}{Flow_{toluene}}$$

2. การคำนวณค่าประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน  
(Hydrogen production efficiency)

$$Y_{H_2} (\%) = \frac{[H_2]_{out}}{18[Toluene]_{in}} \times 100$$

3. การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน (Carbon conversion to gas)

$$X_c (\%) = \frac{[Sum C]_{out}}{7[C_{in}]} \times 100$$

4. การคำนวณค่าเลือกเกิด (Selectivity)

$$S_i (\%) = \frac{[i]_{out}}{[Sum i]_{out}} \times 100$$

[i] = molar concentration i = H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>

5. หาร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ

เปิดตารางไอน้ำ (Steam Table) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ได้ specific volume

4.952 ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม

อัตราการไหลของไอน้ำ 0.14 มิลลิลิตร/นาที = 0.14 กรัม/นาที

เพราะฉะนั้น Specific Volume = 4.952 ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม \* 0.14 กรัม/นาที \*

(1 กิโลกรัม/1000 กรัม) \* (1000 ลิตร/1 ลูกบาศก์เมตร) \*

$$(1000 \text{ มิลลิลิตร/1 ลิตร})$$

$$= 693.28 \text{ มิลลิลิตร/นาฬิกา}$$

อัตราการไหลของไนโตรเจน 130 มิลลิลิตร/นาฬิกา

จาก  $V_1/V_2 = T_1/T_2$

$$130/V_2 = 298/1073$$

จะได้  $V_2 = 468.087 \text{ มิลลิลิตร/นาฬิกา}$

เพราะฉะนั้น ร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ(%Vol) =  $693.28/(468.087+693.28) * 100$

$$= 59.7$$



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ค

### การหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ตาราง ค1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)

| std             | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | % balance<br>in N <sub>2</sub> |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------------------|
| H <sub>2</sub>  | 70.4               | 70.4               | 70.4           | 1.00                           |
| CO              | 3982.4             | 3947.9             | 3965.2         | 1.00                           |
| CH <sub>4</sub> | 3695.6             | 3708.6             | 3702.1         | 1.00                           |
| CO <sub>2</sub> | 5162               | 5142.1             | 5152.1         | 1.00                           |

อัตราการไหลแก๊สรวม 141.5 มิลลิลิตรต่อนาที

เวลาที่เก็บแก๊สทุกๆ 17 นาที

ปริมาตรที่เก็บ 2405.5 มิลลิลิตร

ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา 3%NiO300/T1200 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพาเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที

ตาราง ค2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวอย่าง

1) 17 นาทีแรก

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1378.5             | 1378.9             | 1378.7         | 19.58           | 41.2393         |
| CO              | 35090.4            | 35091.5            | 35090.95       | 8.85            | 19.6382         |
| CH <sub>4</sub> | 385.5              | 386.6              | 386.05         | 0.10            | 0.2193          |
| CO <sub>2</sub> | 85828.3            | 86007.3            | 85917.8        | 16.66           | 35.0855         |

## 2) 17 นาทีที่สอง

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1391.9             | 1395.6             | 1393.75        | 19.77           | 41.6401         |
| CO              | 35958.1            | 35841.2            | 35899.65       | 9.07            | 19.0991         |
| CH <sub>4</sub> | 399.3              | 405.3              | 402.3          | 0.10            | 0.2209          |
| CO <sub>2</sub> | 86655              | 86598.6            | 86626.8        | 16.82           | 35.4234         |

## 3) 17 นาทีที่สาม

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1366.8             | 1364.2             | 1365.5         | 19.41           | 40.8892         |
| CO              | 37405.6            | 37442.5            | 37424.05       | 9.43            | 19.8680         |
| CH <sub>4</sub> | 396.8              | 386.5              | 391.65         | 0.11            | 0.2257          |
| CO <sub>2</sub> | 85833.2            | 85842.7            | 85837.95       | 16.66           | 35.0875         |

## 4) 17 นาทีที่สี่

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1431.5             | 1435.8             | 1433.65        | 20.33           | 42.8248         |
| CO              | 37546.5            | 37547.9            | 37547.2        | 9.47            | 19.9428         |
| CH <sub>4</sub> | 477.3              | 478.2              | 477.75         | 0.13            | 0.2715          |
| CO <sub>2</sub> | 85692.9            | 85689.9            | 85691.4        | 16.63           | 35.0301         |

## 5) 17 นาที่ที่ห้า

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1471.5             | 1458.2             | 1464.85        | 20.90           | 44.0215         |
| CO              | 39115.4            | 39205.6            | 39160.5        | 9.86            | 20.7761         |
| CH <sub>4</sub> | 493.6              | 498.8              | 496.2          | 0.13            | 0.2808          |
| CO <sub>2</sub> | 85774.7            | 85774.5            | 85774.6        | 16.65           | 35.0635         |

## 6) 17 นาที่ที่หก

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1458.8             | 1452.4             | 1455.6         | 20.72           | 43.6415         |
| CO              | 39989.9            | 39889.8            | 39939.85       | 10.09           | 21.2406         |
| CH <sub>4</sub> | 518.4              | 520                | 519.2          | 0.14            | 0.2949          |
| CO <sub>2</sub> | 85476              | 84586.5            | 85031.25       | 16.59           | 34.9414         |

## 7) 17 นาที่ที่เจ็ด

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1519.1             | 1587.1             | 1553.1         | 21.57           | 45.4455         |
| CO              | 40366.3            | 40375.5            | 40370.9        | 10.18           | 21.4405         |
| CH <sub>4</sub> | 509.7              | 517.2              | 513.45         | 0.14            | 0.2899          |
| CO <sub>2</sub> | 84627.6            | 84596.7            | 84612.15       | 16.43           | 34.5976         |

## 8) 17 นาทีที่แปด

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1520.2             | 1540.6             | 1530.4         | 21.59           | 45.4784         |
| CO              | 40952.1            | 40953.1            | 40952.6        | 10.33           | 21.7517         |
| CH <sub>4</sub> | 518.6              | 509.8              | 514.2          | 0.14            | 0.2950          |
| CO <sub>2</sub> | 84687.6            | 84671.2            | 84679.4        | 16.44           | 34.51549        |

## 9) 17 นาทีที่เก้า

|                 | ครั้งที่ 1<br>area | ครั้งที่ 2<br>area | เฉลี่ย<br>area | %<br>เทียบ std. | mmole/g-toluene |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 1625.1             | 1685.2             | 1655.15        | 23.08           | 48.6166         |
| CO              | 41069.6            | 41170.7            | 41120.15       | 10.36           | 21.8141         |
| CH <sub>4</sub> | 584.5              | 598.7              | 591.6          | 0.16            | 0.3325          |
| CO <sub>2</sub> | 84433.9            | 84589.4            | 84511.65       | 16.39           | 34.05154        |

ดังนั้นผลิตภัณฑ์แก๊สเฉลี่ยที่เก็บได้ในเวลา 153 นาที

| Gas composition | mmole/g-toluene |
|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub>  | 43.75525        |
| CO              | 20.50795        |
| CH <sub>4</sub> | 0.270078        |
| CO <sub>2</sub> | 34.92901        |



## ภาคผนวก ง

### ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1 ข้อมูลการทดลองในระบบการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ

| ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา | อุณหภูมิ<br>ในการทำ<br>ปฏิกิริยา | องค์ประกอบ<br>แก๊ส | ครั้งที่ 1<br>mmol/g-<br>sample | ครั้งที่ 2<br>mmol/g-<br>sample | ครั้งที่ 3<br>mmol/g-<br>sample |
|----------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| No<br>catalyst       | 700°C                            | H <sub>2</sub>     | 0.210                           | 0.202                           | 0.069875                        |
|                      |                                  | CO                 | 0.1144                          | 0.125                           | -                               |
|                      |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.069                           | 0.075                           | -                               |
|                      |                                  | CO <sub>2</sub>    | 6.749                           | 6.622                           | -                               |
| No<br>catalyst       | 800°C                            | H <sub>2</sub>     | 0.826                           | 0.844                           | -                               |
|                      |                                  | CO                 | 0.169                           | 0.170                           | -                               |
|                      |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.113                           | 0.183                           | -                               |
|                      |                                  | CO <sub>2</sub>    | 0.025                           | 0.014                           | -                               |
| T900                 | 800°C                            | H <sub>2</sub>     | 3.795                           | 3.569                           | -                               |
|                      |                                  | CO                 | 0.181                           | 0.182                           | -                               |
|                      |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.108                           | 0.100                           | -                               |
|                      |                                  | CO <sub>2</sub>    | 0.985                           | 0.982                           | -                               |
| T1200                | 700°C                            | H <sub>2</sub>     | 4.046                           | 4.058                           | -                               |
|                      |                                  | CO                 | 0.045                           | 0.052                           | -                               |
|                      |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.003                           | 0.004                           | -                               |
|                      |                                  | CO <sub>2</sub>    | 1.213                           | 1.225                           | -                               |
| T1200                | 800°C                            | H <sub>2</sub>     | 6.394                           | 6.50                            | 6.390                           |
|                      |                                  | CO                 | 0.302                           | 0.295                           | 0.302                           |
|                      |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.108                           | 0.102                           | 0.274                           |
|                      |                                  | CO <sub>2</sub>    | 1.486                           | 1.395                           | 1.486                           |

ตาราง ง1 (ต่อ) ข้อมูลการทดลองในระบบการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | อุณหภูมิ<br>ในการทำ<br>ปฏิกิริยา | องค์ประกอบ<br>แก๊ส | ครั้งที่ 1<br>mmol/g-<br>sample | ครั้งที่ 2<br>mmol/g-<br>sample | ครั้งที่ 3<br>mmol/g-<br>sample |
|------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| D850             | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 8.750                           | 8.751                           | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 4.891                           | 4.891                           | -                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.970                           | 0.978                           | -                               |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 5.460                           | 5.461                           | -                               |
| 5%NiO300/T1200   | 600 °C                           | H <sub>2</sub>     | 0                               | 0.013                           | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 0                               | 0                               | 0                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0                               | 0.003                           | 0.003                           |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 2.040                           | 3.542                           | 3.428                           |
| 5%NiO300/T1200   | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 62.800                          | 63.550                          | 62.514                          |
|                  |                                  | CO                 | 29.980                          | 29.780                          | 28.286                          |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.3900                          | 0.395                           | 0.345                           |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 51.590                          | 51.589                          | 51.587                          |
| 5%NiO300/T1200   | 800 °C                           | H <sub>2</sub>     | 64.547                          | 63.505                          | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 37.493                          | 36.806                          | -                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.098                           | 0.097                           | -                               |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 44.413                          | 43.029                          | -                               |
| 5%NiO600/T1200   | 600 °C                           | H <sub>2</sub>     | 15.483                          | 15.609                          | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 8.123                           | 8.025                           | -                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.002                           | 0                               | -                               |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 6.928                           | 6.595                           | -                               |
| 5%NiO600/T1200   | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 39.170                          | 38.883                          | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 21.050                          | 21.047                          | -                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.160                           | 0.162                           | -                               |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 63.004                          | 63.684                          | -                               |

ตาราง ง1 (ต่อ) ข้อมูลการทดลองในกระบวนการรีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | อุณหภูมิ<br>ในการทำ<br>ปฏิกิริยา | องค์ประกอบ<br>แก๊ส | ครั้งที่ 1<br>mmol/g-<br>sample | ครั้งที่ 2<br>mmol/g-<br>sample | ครั้งที่ 3<br>mmol/g-<br>sample |
|------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 5%NiO600/T1200   | 800 °C                           | H <sub>2</sub>     | 49.479                          | 49.413                          | 47.131                          |
|                  |                                  | CO                 | 36.510                          | 36.072                          | 33.650                          |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.0000                          | 0                               | 0.002                           |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 38.981                          | 38.806                          | 37.747                          |
| 5%NiO900/T1200   | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 38.000                          | 42.049                          | 38.422                          |
|                  |                                  | CO                 | 35.000                          | 35.811                          | 35.676                          |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.32200                         | 0.377                           | 0.322                           |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 30.000                          | 31.955                          | 30.309                          |
| 3%NiO300/T1200   | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 39.400                          | 39.534                          | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 14.240                          | 14.637                          | -                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.2600                          | 0.194                           | -                               |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 64.500                          | 64.169                          | -                               |
| 10%NiO300/T1200  | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 65.400                          | 65.391                          | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 28.330                          | 28.338                          | -                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.560                           | 0.563                           | -                               |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 94.160                          | 94.160                          | -                               |
| 5%NiO300/D850    | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 2.640                           | 2.636                           | -                               |
|                  |                                  | CO                 | 0.040                           | 0.035                           | -                               |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 0.030                           | 0.028                           | -                               |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 1.310                           | 1.307                           | -                               |
| 5%NiO600/D850    | 700 °C                           | H <sub>2</sub>     | 44.305                          | 55.825                          | 44.304                          |
|                  |                                  | CO                 | 26.486                          | 39.731                          | 26.485                          |
|                  |                                  | CH <sub>4</sub>    | 1.2738                          | 0.881                           | 1.273                           |
|                  |                                  | CO <sub>2</sub>    | 29.268                          | 40.764                          | 29.267                          |

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุธาร์ตน์ พัวเจริญ เกิดเมื่อวันที่ 11 มิถุนายน พ.ศ.2526 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต คณะศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในปีการศึกษา 2548 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2549



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย