

การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบตัวแทนทาร์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม
บนตัวรองรับอะลูมินาแบบพ้อ

นางสาวจุฬารัตน์ นิตามณีเนตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STEAM REFORMING OF TAR MODEL COMPOUND USING PALLADIUM CATALYST
ON ALUMINA TUBE

Miss Jurarat Nisamaneenate

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Environmental Engineering
Department of Environmental Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2010
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบตัวแทนทาร์ผ่าน
ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ

โดย

นางสาวจุฬารัตน์ นิตามณีเนตร

สาขาวิชา

วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร. ดวงเดือน อัจองค์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศศิริวงษ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. อรทัย ชวาลภาฤทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. ดวงเดือน อัจองค์)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนัสกร ราชากรกิจ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. อติศักดิ์ วรรณพินิจ)

จุฬารัตน์ นิสยามณีเนตร : การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบตัวแทนทาร์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ. (STEAM REFORMING OF TAR MODEL COMPOUND USING PALLADIUM CATALYST ON ALUMINA TUBE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. ดวงเดือน อัจจงค์, 120 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของน้ำมันทาร์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลโดยใช้สารประกอบเบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทนทาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาทำการทดลองในเตาปฏิกรณ์แบบท่อได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในแต่ละอุณหภูมิ ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนที่เหมาะสม และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด รวมทั้งการลดปริมาณการใช้ท่อตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ซ้ำตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณก๊าซไฮโดรเจนจะสูงขึ้นด้วย ลำดับความสามารถในการแปรสภาพที่ อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันได้ผลที่สอดคล้องกันคือการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนที่ 1% โดยน้ำหนัก > 0.5% โดยน้ำหนัก > 1.2% โดยน้ำหนัก > ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเพิ่มความเข้มข้นจาก 2000 เป็น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก แสดงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เรียกว่า และมีค่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 83% และ 81% ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 2 และระยะเวลาที่เก็บที่ 1 วินาที เป็นค่าที่เหมาะสมในการรีฟอร์มมิ่งเบนซีน การแปรสภาพมีค่าแตกต่างกันไม่มากเมื่อใช้ 4 ท่อ และ 7 ท่อ การใช้ซ้ำ 4 ครั้ง ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักให้ค่าการแปรสภาพที่สูงกว่า 0.5% โดยน้ำหนัก

ภาควิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา 2553... ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5170264321 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEYWORDS : Al_2O_3 / BENZENE / BIOMASS GASIFICATION / TAR / PALLADIUM

JURARAT NISAMANEENATE : STEAM REFORMING OF TAR MODEL

COMPOUND USING PALLDIUM CATALYST ON ALUMINA TUBE. ADVISOR :

ASST. PROF. VIBOON SRICHAROENCHAIKUL, Ph.D., CO-ADVISOR :

DUANGDUEN ATONG, Ph. D., 120 pp.

Gasification process of biomass as a renewable energy source generates tar in product gas. Catalytic elimination of tars contained in the product gas is a crucial step to improve fuel gas quality from the biomass gasification process. In this study, palladium catalyst on alumina was used in steam reforming of benzene as tar model compound. Steam reforming of benzene was performed in a laboratory scale tube reactor made of stainless steel. The influence of the catalytic operating parameters were reaction temperature, catalyst loading, quantity of palladium catalyst tube, steam to carbon ratio, residence time and the catalytic stability. Pd/Al_2O_3 showed high efficiency of benzene decomposition and enhanced the formation of syngas. Hydrogen and carbon conversions increased with reaction temperature. The catalytic performance at 600°C and 800°C was similar, i.e., 1%wt > 0.5%wt > 1.2%wt > w/o catalyst. 1%wt Pd/Al_2O_3 showed excellent catalytic activity with the highest hydrogen and carbon conversions of 83% and 81%, respectively at 800°C. Steam to carbon ratio of 2 and residence time of 1 s were provided the highest conversion. Addition of catalyst from 4 and 7 tubes did not display much different in term of benzene cracking efficiency. 4th cycle usage of 1%wt Pd/Al_2O_3 exhibited a higher conversion than that of 0.5%wt.

Department : Environmental Engineering Student's Signature

Field of Study : Environmental Engineering Advisor's Signature

Academic Year : 2010 Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุลอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร. ดวงเดือน อางองค์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม เป็นอย่างสูงที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ และแนวทางที่ดี ในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้การดูแล และให้คำปรึกษาตลอดมา

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อรทัย ชวาลภาฤทธิ์ อาจารย์ผู้ทำหน้าที่เป็นประธานกรรมการ ศาสตราจารย์ ดร. มนัสกร ราชากรกิจ และ ดร. อติศักดิ์ วรรณพินิจ คณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ คำติชม ในการแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ คุณเมตตา กิตติวรรณที่ให้คำแนะนำ และคำปรึกษาในการทำวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์ในการทดลองและเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการที่ให้คำแนะนำในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการตีภาคิวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมทุกท่านที่ให้คำแนะนำ

ขอขอบพระคุณปลัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ซึ่งในในงานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนตามโครงการความร่วมมือในการผลิตนักวิจัยและพัฒนาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานปลัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี โดยผ่านสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

สารบัญ

บทที่	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 การทบทวนเอกสาร.....	4
2.1 เชื้อเพลิงชีวมวล.....	4
2.1.1 สมบัติของชีวมวล.....	4
2.1.2 หลักการแปรรูปชีวมวล.....	5
2.1.3 กระบวนการแปรรูปทางความร้อน.....	5
2.2 กระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	7
2.2.1 ปฏิกริยาการเผาไหม้พื้นฐาน.....	9
2.2.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	10
2.2.3 กระบวนการแกซีฟิเคชันแบ่งออกเป็น 3 ระบบ.....	11
2.2.4 เตาปฏิกรณ์.....	12
2.3 ก๊าซสังเคราะห์.....	14
2.3.1 กระบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์.....	14
2.3.2 การนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์.....	15
2.4 น้ำมันทาร์.....	17
2.4.1 สมบัติทางเคมีของน้ำมันทาร์.....	18
2.5 เบนซีน.....	20
2.6 การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ.....	21

บทที่	หน้า
2.6.1 อุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ.....	22
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
2.7.1 ลักษณะตั้งเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.7.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	25
2.7.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ.....	26
2.7.4 ตัวรองรับอะลูมินา.....	27
2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม.....	28
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	33
3.1 แผนการวิจัย.....	33
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	33
3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา.....	33
3.2.2 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยา.....	34
3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์.....	35
3.3 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้.....	36
3.4 ตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	36
3.5 วิธีทดลอง.....	36
3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.5.2 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	38
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	41
4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพทางความร้อน.....	46
4.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	46
4.2.2 ศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว.....	51
4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพทางความร้อน.....	52
4.3.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	54
4.3.2 ศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว.....	56

บทที่	หน้า
4.4 ผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพทางความร้อน	57
4.5 ผลของความเข้มข้นสารประกอบเบนซีนต่อการแปรสภาพทางความร้อน.....	59
4.6 ผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนต่อการแปรสภาพทางความร้อน.....	63
4.7 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพทางความร้อน.....	66
4.7.1 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	66
4.7.2 ผลของระยะเวลาการกักเก็บที่ 2 วินาทีต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	68
4.8 ผลเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพทางความร้อน.....	69
4.8.1 ผลเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	69
4.8.2 ศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว.....	71
4.9 ศึกษาผลการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของน้ำมันทาร์สังเคราะห์ต่อการแปรสภาพทางความร้อน.....	72
4.10 แนวโน้มต่อการเกิดคาร์บอน	74
4.11 เปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	76
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	79
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	79
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	80
รายการอ้างอิง.....	82
ภาคผนวก.....	87
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	120

สารบัญญัตินี้

ตารางที่		หน้า
ตารางที่ 2.1	ปฏิบัติการการเผาไหม้พื้นฐาน.....	9
ตารางที่ 2.2	วิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการต่างๆ.....	16
ตารางที่ 2.3	ปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจนทั่วโลก.....	17
ตารางที่ 2.4	ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันทาร์จากชีวมวล.....	19
ตารางที่ 2.5	ส่วนประกอบของน้ำมันทาร์.....	19
ตารางที่ 2.6	การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์.....	25
ตารางที่ 2.7	คุณสมบัติของแพลเลเดียม	29
ตารางที่ 4.1	รูปตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนการเตรียม.....	42
ตารางที่ 4.2	โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ แพลเลเดียมต่างๆ.....	44
ตารางที่ 4.3	โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 2000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ แพลเลเดียมหลังการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ.....	52
ตารางที่ 4.4	โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมแต่ละร้อยละหลังการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ.....	57
ตารางที่ 4.5	เปรียบเทียบระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาทีกับ 2 วินาที ของตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียส.....	69
ตารางที่ 4.6	โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5% และ 1% โดยน้ำหนักที่ผ่านการทดลอง 4 ครั้ง.....	71
ตารางที่ 4.7	ส่วนประกอบของน้ำมันทาร์	72
ตารางที่ 4.8	เปรียบเทียบการรีฟอร์มมิงสารประกอบเบนซีนกับน้ำมันทาร์สังเคราะห์.....	74
ตารางที่ 4.9	ผลการวิเคราะห์คาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ผ่านการใช้งาน แล้ว.....	75
ตารางที่ 4.10	แสดงการเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องอื่นๆ.....	76
ตารางที่ ข.1	วิธีการคำนวณปริมาณการป้อนสาร.....	93
ตารางที่ ข.2	คำนวณปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	93
ตารางที่ ข.3	ตัวอย่างวิธีการคำนวณการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊ส ผลิต (%conversion).....	94

ตารางที่		หน้า
ตารางที่ ค.1	การสะสมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาต่อ เวลา.....	99
ตารางที่ ค.2	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อ ลิตร) อุณหภูมิ 600, 800 องศาเซลเซียส, ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	99
ตารางที่ ค.3	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก.....	101
ตารางที่ ค.4	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก.....	101
ตารางที่ ค.5	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก.....	102
ตารางที่ ค.6	อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก.....	103
ตารางที่ ค.7	อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก.....	104
ตารางที่ ค.8	อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก.....	104
ตารางที่ ค.9	อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก.....	105
ตารางที่ ค.10	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม จำนวน 4 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร) อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	106
ตารางที่ ค.11	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก.....	107
ตารางที่ ค.12	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก.....	107
ตารางที่ ค.13	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก.....	108
ตารางที่ ค.14	อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	109
ตารางที่ ค.15	อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก.....	109
ตารางที่ ค.16	อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก.....	110
ตารางที่ ค.17	อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก.....	111
ตารางที่ ค.18	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดย น้ำหนัก ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อลิตร)...	111
ตารางที่ ค.19	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดย น้ำหนัก ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร)...	112
ตารางที่ ค.20	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน ใช้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักจำนวน 4 ท่อ ต่อการ แปรสภาพสารประกอบเบนซีน.....	112

ตารางที่	หน้า	
ตารางที่ ค.21	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของระยะเวลาที่เก็บต่อการแปรสภาพ สารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อลิตร) โดยใช้ตัวรองรับอะลูมินาที่ ไม่ได้เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม.....	113
ตารางที่ ค.22	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของระยะเวลาที่เก็บที่ 2 วินาที ใช้ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักจำนวน 4 ท่อ ต่อการแปร สภาพสารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อลิตร).....	113
ตารางที่ ค.23	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 0.5% โดยน้ำหนักจำนวน 7 ท่อ ต่อการแปรสภาพ สารประกอบเบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร).....	114
ตารางที่ ค.24	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักจำนวน 7 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบ เบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร).....	114
ตารางที่ ค.25	ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของการแปรสภาพของน้ำมันทาร์สังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก จำนวน 4 ท่อ.....	115

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
รูปที่ 2.1	กระบวนการเปลี่ยนแปลงความร้อน.....	5
รูปที่ 2.2	การเปลี่ยนแปลงโดยใช้ความร้อนของชีวมวล.....	6
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	7
รูปที่ 2.4	แสดงลักษณะเตา.....	14
รูปที่ 2.5	สูตรโครงสร้างของเบนซีน.....	20
รูปที่ 2.6	เบนซีนและอนุพันธ์.....	20
รูปที่ 2.7	เฮทเทอโรไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน.....	21
รูปที่ 2.8	แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
รูปที่ 2.9	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมมาเกี่ยวข้อง.....	26
รูปที่ 2.10	บทบาทตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
รูปที่ 2.11	โลหะพาลาเดียม.....	29
รูปที่ 3.1	ตู้ควบคุมอุณหภูมิ.....	33
รูปที่ 3.2	ตู้อบ.....	33
รูปที่ 3.3	เครื่องกวนสาร.....	34
รูปที่ 3.4	แท่นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาพาลาเดียม และเตาปฏิกรณ์แบบท่อ.....	36
รูปที่ 3.5	เครื่องควบคุมและวัดอัตราการไหลของอาร์กอน.....	36
รูปที่ 3.6	เครื่องป้อนสารประกอบเบนซีนและน้ำ.....	35
รูปที่ 3.7	เครื่องปฏิกรณ์ให้ความร้อน.....	35
รูปที่ 3.8	เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟี.....	36
รูปที่ 3.9	แผนภาพการทดลองการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ.....	38
รูปที่ 4.1	ผลการสะสมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาต่อเวลา.....	43
รูปที่ 4.2	โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก.....	45
รูปที่ 4.3	ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักที่ 600 องศาเซลเซียสกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป...	47

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักที่ 700 องศาเซลเซียสกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป...	47
รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียสกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป...	48
รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักที่ 600, 700, 800 องศาเซลเซียส.....	48
รูปที่ 4.7 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและอัตราส่วน โดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	51
รูปที่ 4.8 การเกิดปฏิกิริยาที่ผิวเมมเบรนแพลเลเดียมของแก๊สสังเคราะห์.....	54
รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนในแต่ละ ร้อยละโดยน้ำหนักที่ 600 องศาเซลเซียส.....	55
รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนในแต่ละ ร้อยละโดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียส.....	55
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและ อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	56
รูปที่ 4.12 ผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและ คาร์บอนที่ 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	58
รูปที่ 4.13 ผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและ คาร์บอนที่ 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	59
รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 600 องศาเซลเซียส..	60
รูปที่ 4.15 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 800 องศาเซลเซียส...	61
รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและ คาร์บอนในแต่ละร้อยละโดยน้ำหนักที่ 600 องศาเซลเซียส.....	61
รูปที่ 4.17 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนในแต่ละ ร้อยละโดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียส.....	62
รูปที่ 4.18 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและ อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	62

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.19 ผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนต่อการแปรสภาพในแต่อัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ 1% โดยน้ำหนัก.....	64
รูปที่ 4.20 ผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนต่อการแปรสภาพในแต่อัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ 1% โดยน้ำหนัก.....	65
รูปที่ 4.21 ผลของอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	65
รูปที่ 4.22 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพในแต่อัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนและที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวรองรับอะลูมินา.....	67
รูปที่ 4.23 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพในแต่อัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวรองรับอะลูมินา.....	67
รูปที่ 4.24 ผลของระยะเวลาการกักเก็บที่ 2 วินาทีต่อการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก ที่ 800 องศาเซลเซียส.....	68
รูปที่ 4.25 ผลการศึกษาเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพไฮโดรเจน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5%, 1% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	70
รูปที่ 4.26 ผลการศึกษาเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพคาร์บอน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5%, 1% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	71
รูปที่ 4.27 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมหลังการใช้งาน.....	71
รูปที่ 4.28 ผลของการรีฟอร์มมิงทาร์สังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก กับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 800 องศาเซลเซียส.....	74
รูปที่ ค.1 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักก่อนและหลังทำปฏิกิริยา.....	116

รูปที่

หน้า

รูปที่ ค.2	วิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (TGA) ของตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาร้อยละ1 โดยน้ำหนัก หลังการใช้งานที่ อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส.....	117
รูปที่ ค.3	วิเคราะห์คาร์บอนด้วยวิธีเทมเพอเรเจอร์โปรแกรมออกซิเดชัน (TPO) ตัวเร่ง ปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาร้อยละ1 โดยน้ำหนักหลังทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส.....	117

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันนี้มีการใช้พลังงานในอัตราที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามสภาวะการเจริญเติบโตทางด้านเศรษฐกิจและสังคมของโลก ทำให้ปริมาณความต้องการทางด้านพลังงานมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น และมีราคาเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้เกิดวิกฤติการณ์ด้านพลังงานรวมถึงประเทศไทย เนื่องจากประเทศไทยมีการนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศทำให้สูญเสียเงินตราจำนวนมาก จึงได้มีการพัฒนาหาแหล่งพลังงานรูปแบบอื่นมาใช้ทดแทน แหล่งพลังงานที่ได้รับความสนใจมากที่สุดคือ แหล่งพลังงานภายในประเทศในลักษณะพลังงานคืนรูป (Renewable Source) แหล่งพลังงานคืนรูปที่สำคัญคือ แหล่งพลังงานจากชีวมวล (Biomass) เช่น ปาล์ม สนุ่นดำ ยูคาลิปตัส เป็นต้น (Han และ Kim, 2008) โดยส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแข็งไม่สะดวกในการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานกลหรือพลังงานไฟฟ้าทำให้เกิดปัญหาการนำไปใช้งานจึงได้นำไปผ่านกระบวนการแกสิฟิเคชัน (Gasification) เพื่อเปลี่ยนชีวมวลของแข็งให้อยู่ในสภาพก๊าซเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกสิฟิเคชันชีวมวลนั้นคือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂), ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ก๊าซมีเทน (CH₄), ก๊าซไฮโดรเจน (H₂), ถ่านชาร์ (Char) และน้ำมันทาร์ (Tar) (Mckendry, 2002) ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ก๊าซเชื้อเพลิงที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ นำไปผลิตพลังงานกล พลังงานไฟฟ้า และยังสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไปได้

แต่เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกสิฟิเคชันชีวมวลนั้นมีปริมาณน้ำมันทาร์ (Sutton และคณะ, 2001) ผสมในก๊าซเชื้อเพลิง น้ำมันทาร์เป็นของเหลวข้นสีน้ำตาลปนดำ มีความหนืดสูง มีฤทธิ์กัดกร่อน เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่ไม่สมบูรณ์ในกระบวนการไพโรไลซิส ทำให้เกิดสารประกอบประเภท โอลิฟินส์ อัลไคน์ และอะโรมาติกส์ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของสารประกอบโพลีอะโรมาติกส์ไฮโดรคาร์บอน ที่อาจเป็นสารก่อมะเร็งหากมีการสะสมในร่างกายปริมาณมาก หากได้รับในปริมาณมากถือได้ว่าเป็นสารพิษที่มีข้อควรระวังและเป็นอันตรายต่อสุขภาพ ทั้งนี้ยังมีปัญหามลภาวะทางน้ำจากกระบวนการแกสิฟิเคชันชีวมวลซึ่งเกิดจากไอน้ำกลั่นตัว และการใช้ระบบสครับเบอร์แบบเปียก ในการกำจัดสิ่งเจือปนจะทำให้เกิดน้ำเสียตามมา นอกจากนี้ น้ำเสียอาจปนเปื้อนน้ำมันชีวภาพที่เกิดจากการเผาไหม้สารอินทรีย์ ดังนั้นน้ำเสียที่เกิดจากระบบแกสิฟิเคชันต้องทำการบำบัดก่อนปล่อยทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อม โดยองค์ประกอบในน้ำเสียสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ละลายน้ำ และส่วนที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งจะประกอบด้วยน้ำมันดินและน้ำมัน

ชีวภาพ ในการแยกองค์ประกอบเหล่านี้นี้ออกจากน้ำเสียทำได้ยากเนื่องจากน้ำมันดินสามารถเกิดการรวมตัวกับน้ำ ดังนั้นการปนเปื้อนของน้ำมันดินถือได้ว่าเป็นปัญหาหลักของระบบแก๊สซิฟิเคชัน ทำให้ต้องหาทางกำจัดหรือทำให้น้อยลงเพื่อไม่ให้มีปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม

เนื่องจากการมีสารไฮโดรคาร์บอนจำนวนมาก จึงนำน้ำมันทาร์มาใช้ประโยชน์และเป็นการกำจัดของเสียจากระบบแก๊สซิฟิเคชัน โดยการสลายน้ำมันทาร์ให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนและผลิตภัณฑ์ก๊าซอื่น ๆ โดยใช้กระบวนการรีฟอร์มมิง (Reforming) และการแตกตัว (Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาและทำการเตรียมขึ้นมาเองซึ่งอยู่ในลักษณะของคอมโพสิตเมมเบรน โดยกระบวนการชุบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless plating) (Basile และคณะ, 2008) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและไฮโดรจิเนชัน ลักษณะพิเศษของแพลเลเดียม คือ มีความสามารถในการแยกตัวและแตกตัวไฮโดรเจน ซึ่งสามารถดูดซับปริมาตรของไฮโดรเจนได้มากกว่า 900 เท่าของปริมาตรของโลหะที่อุณหภูมิห้องและเลือกใช้สารประกอบเบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทนน้ำมันทาร์ เนื่องจากเบนซีนเป็นส่วนประกอบหลักของน้ำมันทาร์ที่อุณหภูมิสูง เป็นองค์ประกอบพื้นฐานของ โพลีอะโรมาติกและโครงสร้างมีความเสถียรที่มีอยู่มากในน้ำมันทาร์ (Simell และคณะ, 1997) หากสามารถนำไปปรับปรุงผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์ จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลได้จะทำให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นและผลิตภัณฑ์ก๊าซอื่นๆ ซึ่งจะเป็นแหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต

ดังนั้นในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารประกอบเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาในเตาปฏิกรณ์แบบท่อ ทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในแต่ละอุณหภูมิ ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่เหมาะสม และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมและลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ

1.2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารประกอบเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ

1.2.3 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารประกอบเบนซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ

1.2.4 เพื่อศึกษาผลของการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของน้ำมันทาร์ที่สังเคราะห์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ โดยทำการทดลองที่ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และห้องปฏิบัติการศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ โดยในการศึกษาวิจัยได้กำหนดขอบเขตของการวิจัยไว้ดังนี้

ในการทดลองใช้สารประกอบเบนซีนแทนน้ำมันทาร์ในการเกิดปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีนที่ใช้คือ 2000 และ 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร ศึกษาอุณหภูมิในช่วง 600-800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำโมลต่อคาร์บอน 0.9, 2, 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ใช้ในการทดลองได้ทำการเตรียมขึ้นมาเองซึ่งอยู่ในลักษณะของคอมโพสิตเมมเบรน โดยกระบวนการชุบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ปริมาณร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมคือ 0.5, 1, 1.2 ร้อยละโดยน้ำหนัก ทำการวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิถีเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (TGA) และวิธีเทมเพอเรเจอร์โปรแกรมออกซิเดชัน (TPO)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อในการเกิดปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบเบนซีน

1.4.2 สามารถนำข้อมูลไปใช้ประกอบการแปรสภาพน้ำมันทาร์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลทำให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนและผลิตภัณฑ์ก๊าซอื่นๆ

1.4.3 เพิ่มศักยภาพของชีวมวลเพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนในอนาคต

1.4.4 ใช้เป็นข้อมูลในการนำไปพัฒนาผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันต่อไปได้

บทที่ 2

เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เชื้อเพลิงชีวมวล (Biomass fuels)

ชีวมวลเป็นสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งเก็บกักพลังงานของธรรมชาติ ซึ่งได้จากสิ่งมีชีวิต พืช เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือ กากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น ฟางข้าว แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากไยปาล์ม กะลาปาล์ม ทะลายปาล์มเปล่า กากและเห้งน้ำมัน ลำปะหลัง ชังข้าวโพด กาบมะพร้าวและกะลามะพร้าว ส่าเหล้า รวมถึงของเสียจากโรงงาน อุตสาหกรรมแปรรูปผลผลิตทางการเกษตร ฟาร์มปศุสัตว์ และขยะชุมชนต่าง ๆ เป็นต้น (Han และ Kim, 2008) ในชีวมวลจะประกอบไปด้วยธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน กำมะถัน ไนโตรเจน ซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนการเจริญเติบโตของพืชนั้น พืชได้ใช้ก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ และเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์ แสงทำให้ได้แป้งและน้ำตาล และนำไปเก็บไว้ตามส่วนต่าง ๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาใช้เป็น เชื้อเพลิง เราจึงได้พลังงานออกมาทั้งที่ได้จากพืชโดยตรง และโดยอ้อม เช่น จากสิ่งมีชีวิตที่บริโภค พืช หรือของเสียต่าง ๆ จากโรงงานอุตสาหกรรมการเกษตร และของเสียจากชุมชน ซึ่งเป็นพลังงาน ชีวมวลในรูปแบบต่างๆ ทั้งในรูปของแข็ง ของเหลว และก๊าซ

2.1.1 สมบัติของชีวมวล

สารชีวมวลมีส่วนประกอบที่สำคัญคือ คาร์โบไฮเดรต และลิกนิน

1. คาร์โบไฮเดรตเป็น พวกรวมแซคคาไรด์, เซลลูโลส, แป้ง และ เฮมิเซลลูโลส
 - เซลลูโลส เป็นเส้นใยโพลีแซคคาไรด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของผนังเซลล์ของพืชและมีอยู่มาก เซลลูโลสเป็นตัวที่ไม่ละลาย และไม่ค่อยทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮโดรไลซิส
 - แป้งเป็นเม็ดโพลีแซคคาไรด์ ถูกเก็บไว้ในส่วนต่างๆ ของพืชได้แก่พวกเมล็ด, ราก, หัว และลำต้น ประกอบไปด้วยร้อยละ 10-20 แอลฟาอะไมเลส ซึ่งละลายน้ำและ ร้อยละ 80-90 อะไมโลเพคติน ซึ่งไม่ละลายน้ำ
2. เฮมิเซลลูโลสเป็นโพลีแซคคาไรด์ ที่พบอยู่ร่วมกับเซลลูโลสแตกต่างกันที่เป็น อะมอร์ฟัส และมีมวลโมเลกุลต่ำกว่าจึงละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส
3. ลิกนิน เป็นกลุ่มสำคัญที่มีในชีวมวลไม่ใช่คาร์โบไฮเดรตเป็นองค์ประกอบพิเศษของผนังของเซลล์ทำหน้าที่เป็นกาวเชื่อมเกาะให้เกิดความแข็งแรงเชิงกลเป็นอะมอร์ฟัส และละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส สามารถแยกจากเนื้อไม้ได้โดยใช้เอนไซม์ลิกนินดีนทานทานปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และไม่สามารถถูกย่อยโดยแบคทีเรียได้

2.1.2 หลักการแปรรูปชีวมวล

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานทำได้โดยใช้กระบวนการแปรรูป 2 หลักการด้วยกันคือ

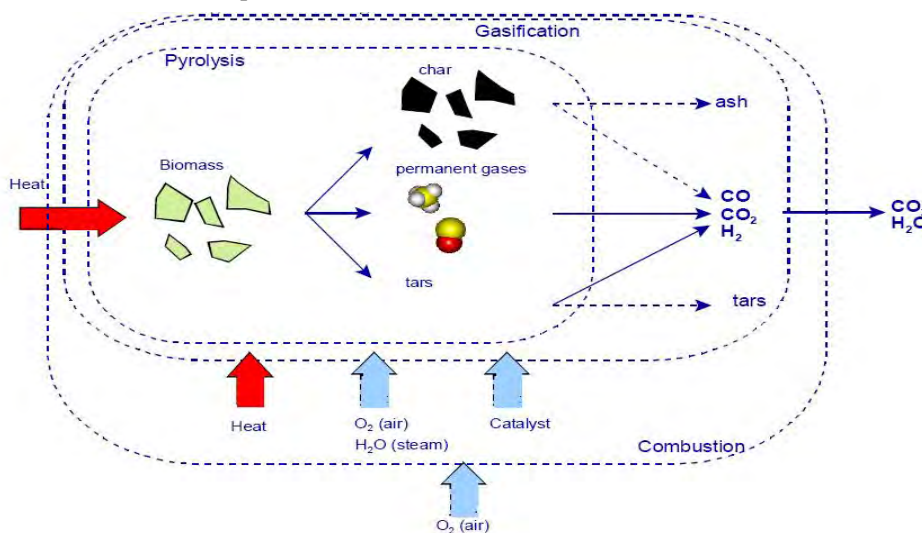
1. กระบวนการแปรรูปชีวมวลทางชีวภาพ (Biochemical Conversion) โดยวิธีการหมัก (Fermentation), การย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic digestion)

2. กระบวนการแปรรูปชีวมวลทางความร้อน (Thermal Conversion) โดยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนแบบไร้ออกซิเจน (Pyrolysis), การผลิตก๊าซเชื้อเพลิง (Gasification) และการเผาไหม้โดยตรง (Combustion)

กระบวนการแกซีฟิเคชันในแง่ของเชื้อเพลิงจะสนใจองค์ประกอบของ C, H, O, N, S และค่าความร้อน รวมทั้งร้อยละของถ่านที่มีอยู่ในชีวมวลมากกว่า ในเนื้อไม้สามารถไฮโดรไลสส่วนที่เป็น เฮมิเซลลูโลสได้ทั้งหมดและส่วนที่เป็นเซลลูโลสได้เพียงหนึ่งในสี่ไปเป็นน้ำตาลแต่เซลลูโลสส่วนที่เหลือ กับลิกนินจะไม่เปลี่ยนแปลง อาจใช้วิธีการสกัดลิกนินออกก่อนแล้วจึงย่อยส่วนของเซลลูโลสแต่วิธีนี้แพงและไม่นิยมใช้ แต่จะใช้วิธีทางความร้อนแทน

2.1.3 กระบวนการแปรรูปทางความร้อน

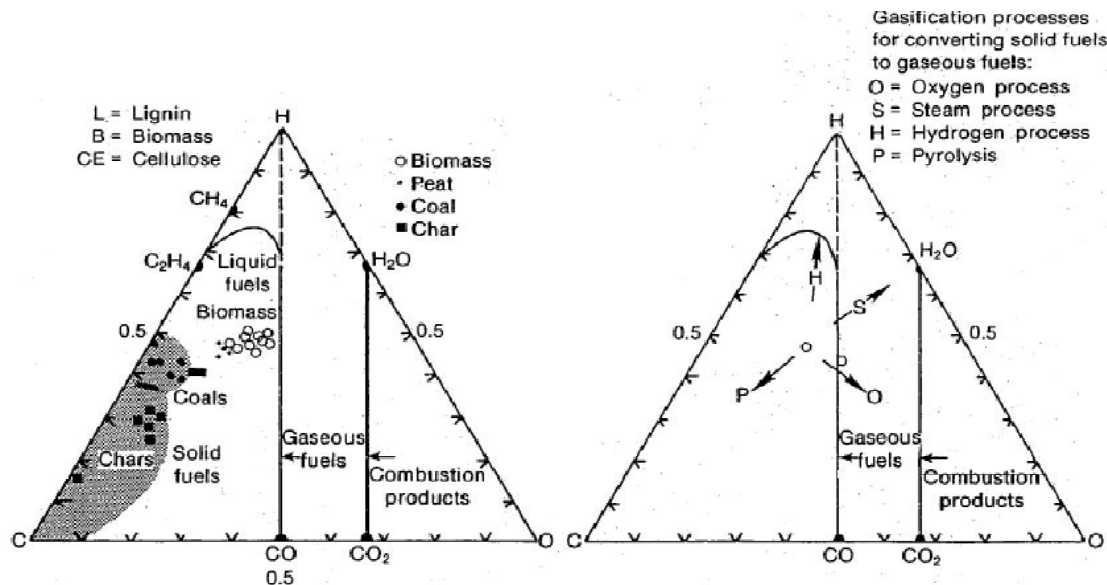
กระบวนการเปลี่ยนชีวมวลเป็นก๊าซเชื้อเพลิงเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีด้วยความร้อน แบ่งออกเป็น การเผาไหม้โดยตรง, การสลายตัวด้วยความร้อนแบบไร้ออกซิเจน และการผลิตก๊าซเชื้อเพลิง ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กระบวนการเปลี่ยนแปลงความร้อน: การเผาไหม้โดยตรง, การสลายตัวด้วยความร้อนแบบไร้ออกซิเจน, และการผลิตก๊าซเชื้อเพลิง, ที่มา: Knoef, 2005

กระบวนการเผาไหม้เป็นแบบสามัญและส่วนใหญ่นิยมใช้กันในการกำจัดชีวมวลเหลือทิ้ง ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด แต่ก่อให้เกิดมลภาวะ เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ น้ำ และก๊าซ

คาร์บอนไดออกไซด์ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกและประสิทธิภาพการถ่ายโอนพลังงานความร้อนต่ำ การจัดเก็บพลังงานความร้อนเพื่อนำไปใช้ภายหลังทำได้ยาก ดังนั้นในปัจจุบันกระบวนการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงจึงให้ความสนใจกับการสลายตัวด้วยความร้อนแบบไร้ออกซิเจนและการผลิตก๊าซเชื้อเพลิง



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโดยใช้ความร้อนของชีวมวล,

ที่มา : Probststein และ Hicks, 1982

-ชีวมวลเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยใช้ความร้อนกลายเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังรูปที่ 2.2

กระบวนการไพโรไลซิสเกิดที่อุณหภูมิมากกว่าหรือเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ขณะที่กระบวนการแกซิฟิเคชันใช้อุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 800-1100 องศาเซลเซียส และเกิดการเผาไหม้ที่อุณหภูมิประมาณ 1500 องศาเซลเซียส

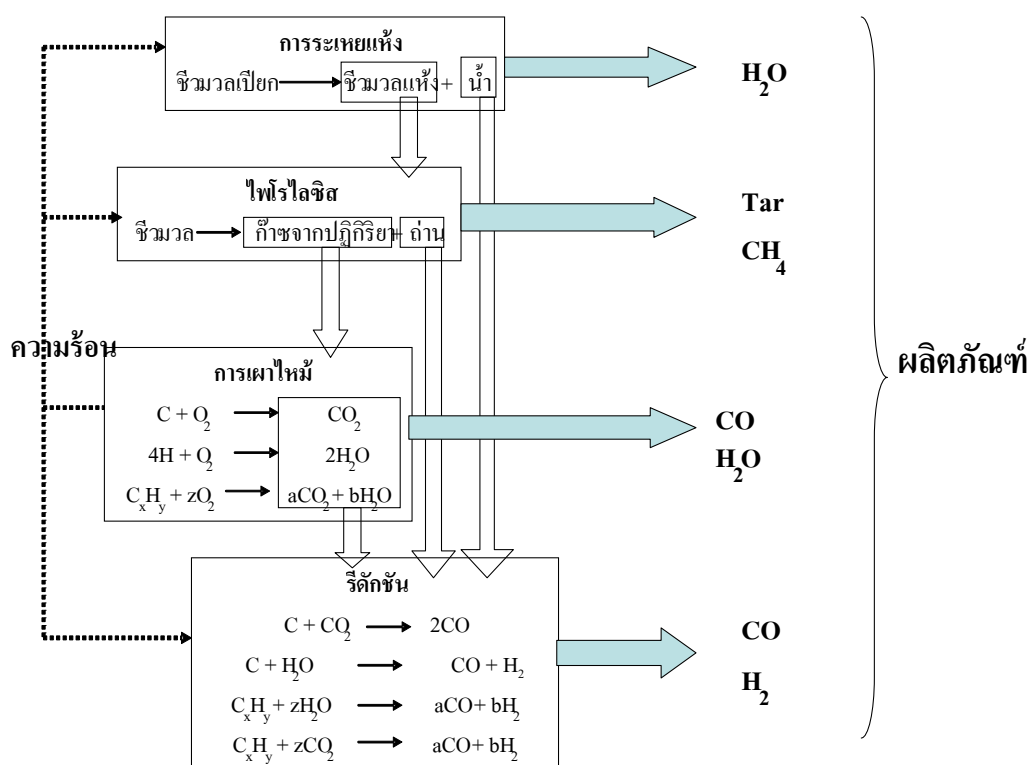
การผลิตก๊าซเชื้อเพลิงให้ก๊าซที่มีค่าความร้อนสูงประกอบไปด้วย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรเจน

การเผาไหม้โดยตรงต้องการออกซิเจนได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

สำหรับชีวมวลกระบวนการและหลักการที่ใช้กับถ่านหินทั้งแกซิฟิเคชัน และไพโรไลซิสสามารถใช้กับชีวมวลคุณสมบัติของสารชีวมวลที่แตกต่างกับถ่านหินในแง่เชื้อเพลิง คือ ชีวมวลจะให้ปริมาณความชื้น ออกซิเจน และก๊าซไฮโดรเจนสูง ส่วนปริมาณเถ้า ชัลเฟอร์ และไนโตรเจนมีปริมาณต่ำ นั่นคือทำให้ปริมาณผลได้ของก๊าซและของเหลวสูง ส่วนปริมาณผลได้ชาร์ต่ำแต่เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนสูงจึงต้องใช้ไฮโดรเจนมากในการเกิดน้ำที่อยู่ในเนื้อไม้ ดังนั้นจึงไม่ให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงตามต้องการ แต่ข้อดีของชีวมวล คือ มีเปอร์เซ็นต์ชัลเฟอร์ต่ำและให้ชาร์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

2.2 กระบวนการแกชฟิเคชัน (Biomass Gasification)

กระบวนการแกชฟิเคชัน คือ เทคโนโลยีการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงโดยอาศัยความร้อนสลายชีวมวลภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนต่ำ กระบวนการแกชฟิเคชันเป็นกระบวนการทางเคมีที่ค่อนข้างซับซ้อน ประกอบด้วยขั้นตอนหลักๆ 4 ขั้นตอนเรียงตามลำดับคือ การระเหยแห้ง ไพโรไลซิส การเผาไหม้ และรีดักชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยในความเป็นจริงแล้วแต่ละขั้นตอนอาจเกิดขึ้นพร้อมๆ กันได้



รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาเคมีที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแกชฟิเคชัน

ที่มา : WIDE University, 1997

1. การระเหยแห้ง (Distillation หรือ Drying)

ขั้นตอนนี้จะเกิดเป็นลำดับแรกสุด โดยที่เชื้อเพลิงชีวมวลมักมีความชื้นประมาณร้อยละ 5-35 เมื่อถูกทำให้ร้อนเกินกว่า 100 องศาเซลเซียส น้ำจะระเหยออกมาเป็นไอน้ำซึ่งในขั้นตอนนี้ชีวมวลยังไม่เกิดการสลายตัวแต่อย่างใด

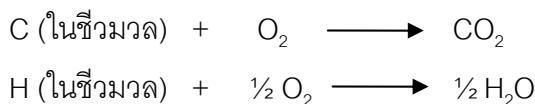
2. ไพโรไลซิส (Pyrolysis)

ไพโรไลซิส คือ กระบวนการสลายตัวโดยความร้อนของชีวมวลในสภาพที่ไม่มีออกซิเจน ซึ่งจะเกิดถัดจากการการระเหยแห้งและได้ผลิตภัณฑ์สามชนิดคือ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ โดยที่

อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล และสภาวะการทำงานของเตาผลิตก๊าซ ค่าความร้อนของก๊าซที่ได้ในขั้นตอนนี้จะมีค่าไม่สูงนัก โดยไม่ว่าจะออกแบบสร้างเตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงอย่างไรก็จะต้องมีชั้นที่อุณหภูมิไม่สูงมากซึ่งจะเป็นตำแหน่งที่กระบวนการไพโรไลซิสเกิดขึ้นและทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ควบแน่นได้เช่น น้ำมันทาร์

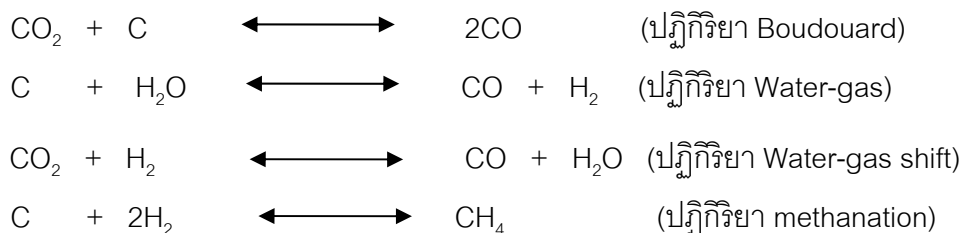
3. การเผาไหม้ (Combustion)

เกิดขึ้นในส่วนของเตาที่มีการใส่ออกซิเจนเข้าไป ซึ่งจะทำให้เกิดการเผาไหม้และมีอุณหภูมิสูงถึง 700-2000 องศาเซลเซียส และเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ ขั้นตอนนี้จะเป็นส่วนที่ให้ความร้อนแก่ขั้นตอนอื่นให้ปฏิกิริยาเคมีสามารถดำเนินต่อไปได้ อย่างไรก็ตามจะต้องมีการควบคุมให้เกิดการออกซิเดชันอย่างจำกัดเพื่อไม่ให้ชีวมวลถูกเผาหมดไปโดยไม่ได้ถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซเชื้อเพลิง ตัวอย่างปฏิกิริยาหลักๆ ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้คือ



4. รีดักชัน (Reduction)

ในขั้นตอนนี้ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในสภาวะที่ขาดออกซิเจนเนื่องจากปฏิกิริยาส่วนใหญ่ในขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นอุณหภูมิของก๊าซในช่วงนี้จะลดต่ำลง ถ้าหากสามารถทำให้เกิดกระบวนการแกซีฟิเคชันที่สมบูรณ์ได้ คาร์บอนทั้งหมดในชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็น ก๊าซมีเทน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซเชื้อเพลิงอื่นๆ เหลือไว้เพียงซีไธ้ถ้ำ ซึ่งในความเป็นจริงซีไธ้ถ้ำเหล่านี้จะยังมีคาร์บอนหลงเหลืออยู่ในปริมาณหนึ่ง



ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการสลายชีวมวลด้วยความร้อนเชิงเร่ง เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของเตาปฏิกรณ์ และสภาวะที่ใช้ในการทดลอง เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (ในกรณีทำรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ) ชนิดของน้ำมันทาร์ เป็นต้น

2.2.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้พื้นฐาน (Fundamental Combustion Reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนกับอากาศและไอน้ำ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาเหล่านี้มีการศึกษามานานแล้ว นับว่าเป็นปฏิกิริยาพื้นฐานที่สามารถนำมาอธิบายกระบวนการเผาไหม้ต่าง ๆ ได้

ตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้พื้นฐาน (Probstein และ Hicks, 1982)

ปฏิกิริยา	ลักษณะของปฏิกิริยา	ΔH		
		Cal/gmole	KJ/kgmole	Btu/lbmole
1. $C + O_2 \longrightarrow CO_2$	-	94,410	408,632	169,938
2. $C + 1/2O_2 \longrightarrow CO$	-	27,056	123,092	48,701
3. $C + CO_2 \longrightarrow CO$	+	40,298	162,448	72,536
4. $CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2$	-	67,355	285,540	121,239
5. $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$	+	32,454	118,905	58,917
6. $C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2$	+	24,610	75,362	44,298
7. $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	-	7,844	43,543	14,119

หมายเหตุ 1. ปฏิกิริยาทดลองที่ภาวะ 1,200 เคลวิน (927 องศาเซลเซียส) ความดัน 1 บรรยากาศ คาร์บอนที่ใช้เป็นมาตรฐานอยู่ในรูปแกรไฟต์

2. เครื่องหมายลบ หมายถึง ปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction)

เครื่องหมายบวก หมายถึง ปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic Reaction)

ปฏิกิริยาที่ 1 เป็นการเผาไหม้คาร์บอนในบริเวณที่มีคาร์บอนมากเกินไป เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาที่ 2 เป็นการเผาไหม้คาร์บอนที่กำลังลุกแดงภายใต้สภาวะออกซิเจนไม่เพียงพอ เกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์

ปฏิกิริยาที่ 3 เรียกว่า "Boudouard Reaction" เป็นปฏิกิริยาพื้นฐานของการผลิตโปรดิวซ์ก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่มากเกินไป (Excess carbon)

ปฏิกิริยาที่ 4 เกิดขึ้นเมื่อมีออกซิเจนเหลืออยู่คาร์บอนมอนอกไซด์จะรวมตัวกับออกซิเจนได้คาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาที่ 5 และ 6 เป็นกรณีที่ป้อนไอน้ำเข้าไปพร้อมอากาศ เกิดการแตกตัวของไอน้ำเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ปฏิกิริยาที่ 5 เรียกว่า "Water Gasification"

ปฏิกิริยาที่ 7 เป็นปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไอน้ำ ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจน ปฏิกิริยานี้เรียกว่า "Water Gas หรือ Shift Reaction" ปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible)

2.2.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแยกซีพีเคชัน

ในกระบวนการแยกซีพีเคชันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การไพโรไลซิสของชีวมวลในขั้นตอนแรก ซึ่งจะมีขั้นตอนการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไอน้ำและสารระเหยรวมทั้งก๊าซต่างๆ ที่เกิดขึ้นด้วย หลังจากนั้นจะเกิดขั้นตอนที่ 2 คือ กระบวนการแยกซีพีเคชัน โดยน้ำมันทาร์และถ่านชาร์ เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มี 3 ประเภท คือ

1. ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลิน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เช่น ถ่านไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือขนาดกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำการเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหาผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2. ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบไปด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราไม่ต้องการ ลักษณะของน้ำมันทาร์ เป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง และมีฤทธิ์กัดกร่อน โดยทั่วไปมีสีน้ำตาลเข้มถึงดำ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวงวงแหวนแนฟทาลินเชื่อมด้วยหมู่เอทิลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C₅-C₆ เป็นโครงสร้างของสารเคมีต่างๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด โดยอาจแบ่งออกได้ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วนคือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิ < 200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เบนซีน เบนโซลดิบ โทลูอีนเอทิล เบนซีน ไซลีน

- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟีนอล ไพริดีน

- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส ได้แก่ ไดเมททิน แนฟทาลิน

- น้ำมันแอนทราซีน (light oil) ช่วงอุณหภูมิ 300-350 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีนานทีน

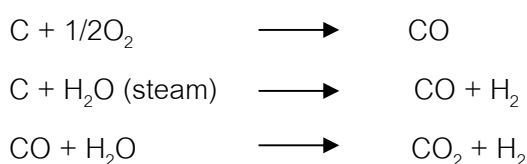
- พิตช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิ >350 องศาเซลเซียส ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไข (red wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

3. ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ

เป็นของผสมระหว่างก๊าซอินทรีย์และก๊าซอนินทรีย์ โดยก๊าซอนินทรีย์ ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซแอมโมเนีย ส่วนก๊าซอินทรีย์ ได้แก่ ก๊าซมีเทน ก๊าซอีเทน เป็นต้น โดยก๊าซส่วนใหญ่จะเป็นก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อนหรือการผลิตไฟฟ้า

2.2.3 กระบวนการแกซิฟิเคชันแบ่งออกเป็น 3 ระบบ

1. กระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ (Steam Gasification) ใช้ไอน้ำทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงแข็ง ปกติอุณหภูมิของเตาจะสูงมาก และใช้ความดันในเตาสูง และต้องให้ความร้อนจากภายนอกระบบมาช่วยให้อุณหภูมิของเตาสูงเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชัน ก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้น จะมีองค์ประกอบของ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มีค่าความร้อนประมาณ 3.3-3.5 เมกกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร หรือเรียกว่าการผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่มีค่าความร้อนต่ำ (Low Heating Value Gas or Low Btu Gas) เกิดจากการเผาไหม้บางส่วนของท่านกับอากาศเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



องค์ประกอบที่สามารถเผาไหม้ได้ (Combustion Component) ของก๊าซผลิตภัณฑ์ คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งเจือจางอยู่ในคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน ก๊าซจะมีอุณหภูมิเปลวไฟต่ำ ปัจจุบันได้มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตไฟฟ้าสำหรับความต้องการของอุตสาหกรรมขนาดเล็ก

2. ออกซิเดทีฟแกซิฟิเคชัน (Oxidative Gasification) ใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นตัวทำปฏิกิริยาก๊าซออกซิเจนมาจากการใช้อากาศผ่านเข้าสู่เตา หรืออาจใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ก็ได้ ก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดจากการใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์จะมีค่าความร้อน (Heating Value) สูงกว่า ก๊าซที่เกิดจากการใช้อากาศ เนื่องจากไม่มีก๊าซไนโตรเจน จะทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้นองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ การผลิตก๊าซสังเคราะห์ระบบนี้จะได้ค่าความร้อนประมาณ 9.3-20.5 เมกกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร หรือเรียกว่าการผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่มีค่าความร้อนปานกลาง (Medium Heating Value Gas)

3. ไฮโดรแกซิฟิเคชัน (Hydrogasification) ใช้ไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงแข็ง ความร้อนภายในเตาสูงมากและใช้ความดันภายในเตาสูงถึง 20 เมกกะปาสคาล ก๊าซ

สังเคราะห์ที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น มีเทน ค่าความร้อนของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มีค่า เทียบเท่ากับ Synthesis Gas (SNG) (Probstein และ Hicks, 1982)

2.2.4 เตาปฏิกรณ์ (Gasifier)

เตาผลิตก๊าซสังเคราะห์แบบเบตนิ่ง (Fixed-bed gasifier) คำว่าเบต “เบตนิ่ง” ที่ใช้ในเครื่อง แกซิฟิเคชันคือ เม็ดของแข็งจะถูกพักอยู่บนตะแกรงรองรับปล่อยให้ของไหลไหลคดเคี้ยวผ่านไป ตามช่องว่างที่มีอยู่ในเบต ซึ่งเตาผลิตก๊าซสังเคราะห์แบบเบตนิ่งสามารถแบ่งออกดังนี้ (Olofsson et al., 2005)

1. เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขึ้น (Up- Draft Gasifier)

ป้อนอากาศหรือไอน้ำเข้าทางด้านล่างที่มีการสันดาป (Hearth Zone) อุณหภูมิ อยู่ในช่วง 900 องศาเซลเซียส หรือมากกว่าตามความต้องการ ในกรณีที่เป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ การเติมไอน้ำเข้าไปเป็นการลดอุณหภูมิให้บริเวณสันดาป หรืออาจทำการหล่อเย็นในบริเวณ นี้ด้วยน้ำตลอดเวลา เป็นการยืดอายุการใช้งานของเครื่องได้ ก๊าซที่ได้จากบริเวณการเผาไหม้ (Combustion Zone) จะผ่านไปยังบริเวณรีดักชัน (Reduction Zone) เข้าไปบริเวณการระเหยแห้ง (Distillation Zone หรือ Drying Zone) ตามลำดับ กระบวนการชนิดนี้ได้มีการพัฒนาเป็นเตาผลิต ก๊าซแบบผสม (Hybrid Up Draught Reactor) หรือเป็นเตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงแบบ 2 ขั้นตอน

ก๊าซที่เกิดขึ้นมา 2 ระดับคือ

- 1) ระดับแรกได้มาจากบริเวณแกซิฟิเคชัน (Gasification Zone) ในช่วงบริเวณ รีดักชัน ซึ่งให้ก๊าซที่สะอาด (Clear Gas) ออกมา
- 2) ระดับต่อมาได้จากบริเวณการระเหยแห้งได้ก๊าซด้านบน (Top Gas) อุณหภูมิ ของก๊าซด้านบนถูกควบคุมโดยการปรับสัดส่วนของก๊าซที่สะอาดซึ่งไหลออก จากเตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิง

ก๊าซด้านบนไหลผ่านเครื่องควบแน่น (Condenser) เพื่อดึงหยดของน้ำมันทาร์ ออก ในขณะที่ก๊าซที่สะอาด ไหลผ่านไซโคลนเพื่อกำจัดฝุ่น ก๊าซทั้งสองระดับมารวมกัน ความร้อน จากก๊าซที่สะอาด ทำให้ละอองไขมัน (Oil Mist) ในก๊าซด้านบนระเหยออกไป อุณหภูมิสุดท้าย ประมาณ 350 องศาเซลเซียสกระบวนการนี้สามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ โดยไม่ต้องผ่าน กระบวนการทำให้อุณหภูมิลดลงก๊าซที่ยังร้อนมีค่าความร้อนประมาณ 7,500 กิโลจูลต่อลูกบาศก์ เมตร สำหรับก๊าซที่ทำความสะอาดและเย็นลงแล้วมีค่าความร้อนลดลงเหลือประมาณ 6,300 กิโล จูลต่อลูกบาศก์เมตร

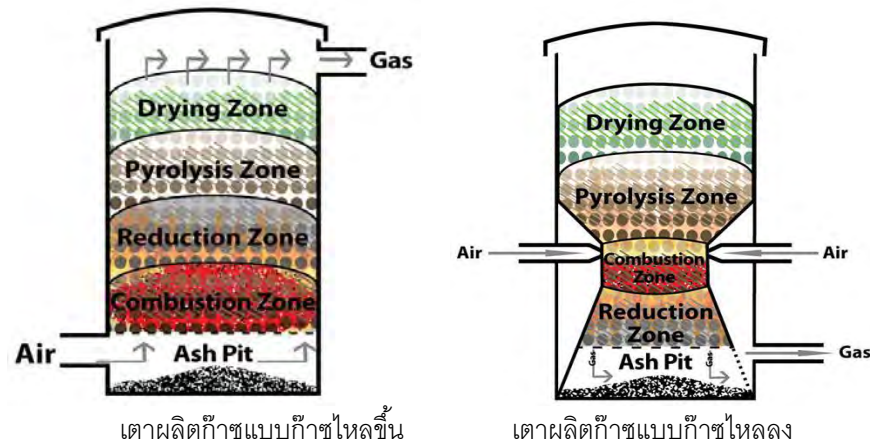
2. เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลลง (Down-Draft Gasifier)

ระบบนี้ได้รับการพัฒนา โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อเปลี่ยนน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้นในเตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงไปเป็นก๊าซซึ่งมีความสำคัญมากกว่ากรณีส่งก๊าซเชื้อเพลิงไปตามท่อระยะทางไกลๆ จากเตาและยังสามารถประยุกต์ใช้ กรณีเป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ได้ด้วย เตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงมีบริเวณการระเหยแห้งอยู่เหนือการสันดาปและมีบริเวณรีดักชัน อยู่ด้านล่าง เตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงของอิมเบิร์ต (Imbert) และรอต (Roth) ซึ่งได้พัฒนาขึ้นในเยอรมนีและสวิตเซอร์แลนด์ตามลำดับ เตาดังกล่าวทำงานมีประสิทธิภาพสูง มีรูปร่างเป็นกรวยอยู่ภายในการสันดาปข้างล่างทางเข้าของอากาศ ส่วนคอดเข้าจะเป็นส่วนที่ช่วยเพิ่มความเร็วของอากาศและทำให้อุณหภูมิของการทำงานสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นจึงเป็นการง่ายที่เปลี่ยนน้ำมันทาร์ไปเป็นก๊าซ

ระบบเตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลลงได้รับการพัฒนาสำหรับการใช้กับไม้และเศษวัสดุ ก๊าซเชื้อเพลิงที่ได้มีก๊าซไฮโดรเจนสูงกว่าการใช้ถ่านไม้หรือถ่านหินประโยชน์ที่สำคัญของระบบนี้ก็คือ สามารถใช้วัสดุที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนไนซ์และสามารถลดน้ำมันทาร์ในผลิตภัณฑ์ได้ แต่เป็นระบบที่ให้เชื้อเพลิงก๊าซสม่ำเสมอดีกว่าระบบเตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขึ้นเมื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ อย่างไรก็ตามระบบนี้เป็นระบบที่มีเวลาในการสัมผัสของอากาศและเชื้อเพลิงน้อย ต้องการเชื้อเพลิงที่มีความสม่ำเสมอของขนาดวัตถุดิบและวัตถุดิบมีขนาดใหญ่กว่า 15 เซนติเมตร ไม่เหมาะสำหรับใช้เป็นวัตถุดิบ

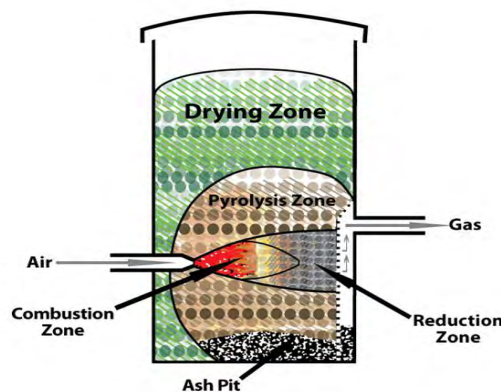
3. เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขวาง (Cross-Draft Gasifier)

การไหลของเชื้อเพลิงและอากาศที่ได้จะขวางกับตัวเตา แต่ก็ไม่จำเป็นต้องขนานในแนวนอนเสมอ ผลิตก๊าซเชื้อเพลิงแบบนี้จะทำงานที่อุณหภูมิสูงมากให้มีบริเวณการเผาไหม้และบริเวณรีดักชัน จำกัด โดยใช้ท่ออากาศตรงทางเข้าที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กอุณหภูมิจะสูงถึง 2,000 องศาเซลเซียส จึงต้องมีน้ำหล่อเย็นอยู่ข้างนอก เนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น จึงต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีน้ำมันทาร์ต่ำและขนาดเล็ก เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6-1 เซนติเมตร เป็นขนาดที่ดี เชื้อเพลิงในฮอปเปอร์จะเป็นเกราะป้องกันความร้อนจากการแผ่รังสีความร้อน เมื่อทำงานโดยใช้ถ่านไม้เป็นเชื้อเพลิงเตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงก็ไม่จำเป็นต้องก่อปูนทนไฟ (Refractory Liner) พื้นที่ส่วนใหญ่สัมผัสกับอุณหภูมิที่ซึ่งเป็นปลายท่อ มีความเร็วของอากาศสูงถึง 80 เมตรต่อวินาที เตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงนี้มีลักษณะพิเศษคือ มีรูปทรงง่าย ๆ และเริ่มเดินเครื่องได้เร็ว ใช้ได้ดีด้วยเครื่องยนต์ขนาดเล็กตอบสนองต่อความต้องการก๊าซที่ไม่คงที่



เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขึ้น

เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลลง



เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขวาง

รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะเตาแบบเตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขึ้น, เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลลง และเตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขวาง, ที่มา : Gasifier Experimenters Kit, 2009: online

2.3 ก๊าซสังเคราะห์

ก๊าซสังเคราะห์ คือ ก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีหลายอย่าง ก๊าซสังเคราะห์สามารถใช้ประโยชน์ได้ทั้งในรูปของก๊าซผสมหรือแยกไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนหรือก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บริสุทธิ์การใช้ประโยชน์ในรูปของก๊าซผสมนั้นจะใช้ใน End use (Methanol) ไดเมทิลอีเธอร์หรือใช้เป็นก๊าซรีดิวซ์ (Reducing Gas) ในการถลุงเหล็ก การแยกใช้จะใช้อย่างมากในกระบวนการกลั่นแยกการผลิตแอมโมเนีย และใช้เป็นวัตถุดิบในการทำสารเคมีหลายชนิด (Shukla และ Pandey, 1977)

2.3.1 กระบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์

ก๊าซสังเคราะห์โดยทั่วไปแล้วจะผลิตจากไฮโดรคาร์บอน ดังเช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมัน ถ่านหิน และชีวมวลโดยวิธีการ

1. การรีฟอร์มก๊าซธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนเบาด้วยไอน้ำ หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือทั้งไอน้ำ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
2. การออกซิไดซ์บางส่วนของน้ำมันหนัก (Partial oxidation of heavy oil)
3. การแก๊สซิฟิเคชันถ่านหิน หรือถ่านโค้ก (Gasification of coal or coke)

2.3.2. การนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์

1. การใช้ประโยชน์ในรูปก๊าซสังเคราะห์
ผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตสารเคมีอื่น ๆ ได้อย่างมากมาย ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารพวกปิโตรเคมี ก๊าซสังเคราะห์ สามารถเปลี่ยนไปเป็นเมทานอลได้อย่างดี โดยใช้ซิงก์โครเมียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

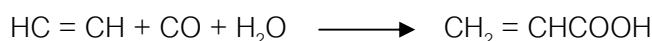
- 1) เมทานอลนอกจากจะนำไปใช้ประโยชน์โดยตรงแล้วยังนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารปิโตรเคมีอื่น ๆ ได้อีกมากมาย เช่น พอร์มัลดีไฮด์ กรดแอสติก เมทิลคลอไรด์
- 2) ใช้เป็นตัวเติม (Additive) ในก๊าซโวลีนในรูปของ Methyl tertiary butyl ether (MTBE)

ก๊าซสังเคราะห์สามารถเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบแอลเคน (Alkanes) ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโคบอลต์ที่มีเหล็กเป็นโปรโมเตอร์กับตัวรองรับ ปฏิกิริยาที่เปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ให้เป็นแอลเคนและแอลกอฮอล์ เป็นที่รู้จักกันคือ ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปส์ช (Fischer-Tropsch reaction) ใช้ผลิตเชื้อเพลิงเหลว

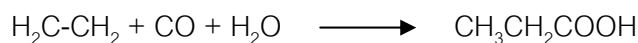
2. ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซพิษที่ติดไฟได้ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดขึ้นได้จากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ สามารถจะนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย โดยสามารถที่จะแยกออกจากก๊าซสังเคราะห์ได้ โดยวิธีการดูดซับด้วยทองแดงหลอมเหลว โดยมากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะนำไปใช้ในปฏิกิริยาพื้นฐานที่สำคัญ 2 ปฏิกิริยา คือ คาร์บอนิลเลชัน (Carbonylation) และไฮโดรฟอร์มมิเลชัน (Hydroformylation)

ในกระบวนการโอเลฟิน คาร์บอนิลเลชัน โดยทำปฏิกิริยากับน้ำ แอลกอฮอล์ เอมีน และกรดคาร์บอกซิลิก โดยใช้โลหะกลุ่ม 8 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สารประกอบตัวใหม่ที่สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ เช่น การผลิตกรดอะคลิลิก โดยใช้เอเซทิลีนทำปฏิกิริยากับน้ำ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ จะได้ปริมาณของกรดอะคลิลิกมากกว่าร้อยละ 90



การผลิตกรดโพรพิโอนิกจากเอทิลีน สามารถทำได้โดยกระบวนการไฮดรอกซีคาร์บอนิเลชัน โดยใช้นิกเกิลโพรพิเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 ถึง 320 องศาเซลเซียส ความดัน 200 ถึง 300 บาร์ จะได้กรดโพรพิโอนิกมากกว่าร้อยละ 90 ดังปฏิกิริยา



นอกจากนี้ยังสามารถนำก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น การผลิตกรดฟอร์มิก และกรดโพรพิโอนิก ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชันหรือในการผลิตอัลดีไฮด์ต่างๆ

3. ก๊าซไฮโดรเจน

วิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนอย่างง่ายคือ การแยกสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Electrolysis of an aqueous solution) เช่น การแยกน้ำเกลือด้วยไฟฟ้า สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้โดยการผ่านไอน้ำไปบนเหล็กสปองจ์ที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ

ในปัจจุบันพบว่าก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยพลังงานนิวเคลียร์ อุตสาหกรรมที่มีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นนั้นจะนิยมใช้กระบวนการรีฟอร์มมิงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 วิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการต่างๆ (Shukla และ Pandey, 1977)

วิธี	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน	ตัวเร่งปฏิกิริยา	หมายเหตุ
1. การแยกน้ำเกลือด้วยไฟฟ้า	-	-	-	วิธีการนี้ใช้ที่ 100-500 ตันต่อปีของปริมาณก๊าซที่ต้องการ
2. การผ่านไอน้ำไปบนเหล็กสปองจ์	650	ความดันบรรยากาศ	-	-
3. ปฏิกิริยาของก๊าซธรรมชาติกับไอน้ำ	900	-	Ni/MgAl ₂ O ₃	-

ได้มีการคาดการณ์ว่าในปี 2000 ทั่วโลกจะมีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการผลิตแอมโมเนีย และอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจนทั่วโลกในปี 2000 (Shukla และ Pandey, 1977)

กระบวนการ	ปริมาณที่ใช้ในปี 2000			
	สหรัฐอเมริกา		ประเทศอื่น ๆ	
	ต่ำสุด	สูงสุด	ต่ำสุด	สูงสุด
กระบวนการผลิตแอมโมเนีย	2,460	4,490	7,200	12,700
อุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม (เช่น ไฮโดรแครกกิง)	2,340	32,640	8,000	36,000
อื่น ๆ	1,450	24,660	2,000	25,000
รวม	8,250	61,790	15,200	73,700

ในปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์ก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการต่างๆ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย นิยมใช้กระบวนการฮาเบอร์ โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิห้อง และจากหลักของเลอชาเตอลีเยร์ (Le Chatelier's Principal) พบว่าควรทำที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำๆ และยังมี การใช้โปรโมเตอร์เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_4) ร่วมกับออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูงขึ้น

การนำก๊าซไฮโดรเจนไปใช้ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมจะใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันและผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีอื่นๆ โดยใช้กระบวนการไฮโดรซัลเฟอร์ไรซิง และกระบวนการไฮโดรแครกกิงปัจจุบันได้มีการนำก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงไปใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นในเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าซึ่งต้องมีการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีปริมาณต่ำกว่า 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

2.4 น้ำมันทาร์

หมายถึง ผลิตภัณฑ์ที่เราไม่ต้องการที่เกิดจากกระบวนการแกซิฟิเคชันหรือเกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ลักษณะของน้ำมันทาร์เป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง และมีฤทธิ์กัดกร่อน โดยทั่วไปมีสีน้ำตาลเข้าถึงดำ ประกอบไปด้วยสารไฮโดรคาร์บอนจำนวนมากค่าที่มีความหมายคล้าย ๆ กันได้แก่ Pyrolysis Oil, Pyrolytic Tar (Li และ Suzuki, 2009)

2.4.1 สมบัติทางเคมีของน้ำมันทาร์

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พบว่าปริมาณน้ำมันทาร์ที่เกิดจากการเผาไหม้ และองค์ประกอบของน้ำมันทาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง จากการวิเคราะห์น้ำมันทาร์ดิบ (Crude Tar) ที่ได้จากเตาก๊าซแล้วคำนวณองค์ประกอบของน้ำมันทาร์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการสูงขึ้น ปริมาณออกซิเจนจะลดลง และสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนอะตอมก็ลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงถึงการผันของน้ำมันทาร์ที่มีออกซิเจนสูงไปเป็นน้ำมันทาร์ที่มีออกซิเจนต่ำและมีความคงที่ทางอุณหภูมิมากกว่า (Thermally Highly Aromatic Structure Stable) ซึ่งในที่สุดก็จะมีออกซิเจน (Deoxygenate) และคงเหลือแต่โครงสร้างที่เป็นอะโรมาติก ความสัมพันธ์ขององค์ประกอบของน้ำมันทาร์กับอุณหภูมิแสดงดังตารางที่ 2.4 ทั้งนี้ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวนแนพทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทิลีน หรือ สารประกอบเชิงซ้อนของอะโรมาติก โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C₅-C₆ ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่างๆ ดังตารางที่ 2.5 และจากการทดลองของ Han และ Kim, 2008 ศึกษากระบวนการแกซีฟิเคชันไม้ พบว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จะมีส่วนประกอบของสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติก (เบนซีน 25%, แนพทาลีน 5.1%, ไนซีน 4.9%, อะซีแนฟทิลีน 1.7%, ฟีนแอนทรีน 1.4%), สารประกอบอัลคิลอะโรมาติก (โทลูอิน 13.6%, สไตรีน 5.3%, ไชลีน 5.2%) และ สารประกอบฟีนอลิก (ฟีนอล 15.1%, ครีซอล 11.1%) ที่อัตราส่วนไม้ต่ออากาศเท่ากับ 0.2

ตารางที่ 2.4 ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันทาร์จากชีวมวล (Li และ Suzuki, 2009)

การไพโรไลซิสแบบเร็ว (400-500 องศาเซลเซียส)	การไพโรไลซิสแบบเร็วที่อุณหภูมิสูง (600-650 องศาเซลเซียส)	การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (600-650 องศาเซลเซียส)	การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (900-1,000 องศาเซลเซียส)
Acids	Benzenes	Naphthalenes	Naphthalene
Aldehydes	Phenols	Acenaphthalenes	Acenaphthalene
Ketones	Catechols	Fluorenes	Phenanthrene
Furans	Naphthalenes	Phenanthrenes	Fluoranthrene
Alcohols	Biphenyls	Brnzaldehydes	Pyrene
Complex-Oxygenate	Phenanthrenes	Phenols	Acephenanthrylene
Phenols	Benzofurans	Naphthoufurans	Benzanthracenes
	Benzaldehydes	Benzanthracenes	Benzopyren

ตารางที่ 2.4 ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันทาร์จากชีวมวล (Li และ Suzuki, 2009) (ต่อ)

การไพโรไลซิสแบบ เร็ว (400-500 องศาเซลเซียส)	การไพโรไลซิสแบบ เร็วที่อุณหภูมิสูง (600-650 องศาเซลเซียส)	การรีฟอร์มมิ่งด้วย ไอน้ำ (600-650 องศาเซลเซียส)	การรีฟอร์มมิ่งด้วย ไอน้ำ (900-1,000 องศาเซลเซียส)
Guaiacols			226 MW PAHs
Syringols			276 MW PAHs
Complex- Phenolics			

ตารางที่ 2.5 ส่วนประกอบของน้ำมันทาร์ (Milne, 1989)

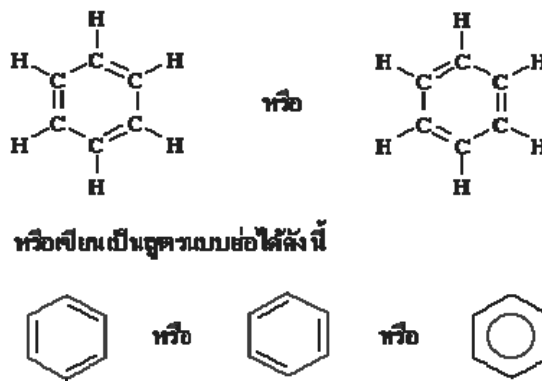
ส่วนประกอบของน้ำมันทาร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก
เบนซีน	37.9
โทลูอีน	14.3
1 วง อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น	13.9
แนฟทาลีน	9.6
2 วง อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ	7.8
3 วง อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ	3.6
4 วง อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ	0.8
สารประกอบฟีนอลิก	4.6
สารประกอบเฮเทอโรไซคลิก	6.5
อื่นๆ	1.0

การกำจัดน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้นในขั้นการไพโรไลซิสเป็นสิ่งสำคัญ เพราะสามารถเพิ่มค่าพลังงานให้สูงขึ้นได้มี 2 วิธีที่ใช้ คือ การสลายน้ำมันทาร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส และการสลายด้วยความร้อนใช้อุณหภูมิประมาณ 1200 องศาเซลเซียส การใช้ อุณหภูมิสูงเป็นปัญหาที่ยุ่งยาก เตาปฏิกรณ์อาจจะเสียหายได้ เกิดเขม่าดำ (Soot) และค่าใช้จ่าย สูง ดังนั้นวิธีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีการศึกษากันมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลแบ่งเป็น 3 กลุ่ม คือ โลหะอัลคาไล เกลือของอัลคาไลด์นิยมใช้เป็นตัวเร่งที่ไม่ใช้ใน

ชั้นรีฟอร์มมิงทาร์ แต่ใช้ผสมโดยตรงกับชีวมวล ทำให้เพิ่มการเกิดชาร์ ทางการค้าไม่นิยมใช้ ออกไซด์ของสารอโลหะ เช่น โดโลไมต์ และโอลิวีน (Knoef, 2005)

2.5 เบนซีน (Benzene)

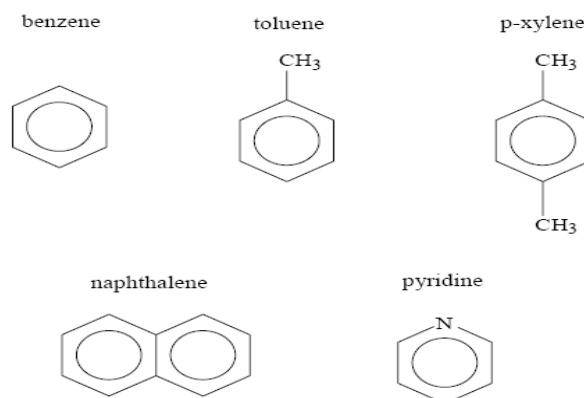
โมเลกุลของเบนซีนประกอบด้วยคาร์บอน 6 อะตอมต่อกันเป็นวง มีสูตรโมเลกุลเป็น C_6H_6 พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนเป็นพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว พันธะระหว่างคาร์บอนทั้ง 6 อะตอมมีความยาวเท่ากัน คือ 136 พิโกเมตร เบนซีนจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เรียกว่า อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เขียนสูตรโครงสร้างได้ดังนี้ (โสภณ เริงสำราญ และคณะ, 2542)



รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างของเบนซีน

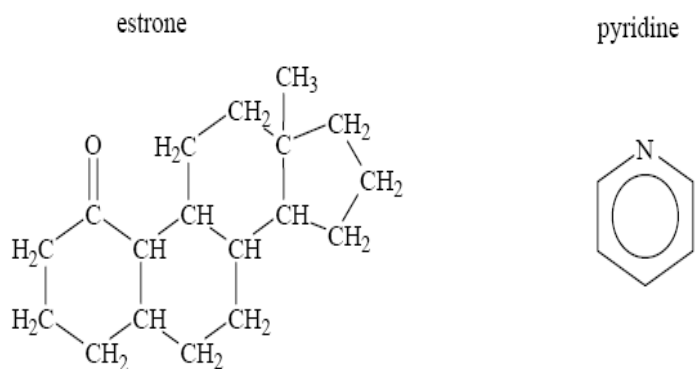
ที่มา : สสวท., 2552

สารประกอบเบนซีนมีหลายชนิด ได้แก่ สารประกอบฟีนอล หรือเฮทเทอโรไซคลิกอะโรมาติก (สารประกอบอะโรมาติกที่ในวงมีอะตอมชนิดอื่นที่นอกเหนือจากคาร์บอนและไฮโดรเจนอยู่ด้วย) ตัวอย่างเช่น



รูปที่ 2.6 เบนซีนและอนุพันธ์

ที่มา : สสวท., 2552



รูปที่ 2.7 เฮทเทอโรไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

ที่มา : สสวท., 2552

เบนซีนเป็นสารประกอบอะโรมาติกเป็นโมเลกุลไม่มีขั้วจึงไม่ละลายน้ำแต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั้งนี้ตัวเบนซีนก็นิยมใช้เป็นตัวทำละลายเช่นเดียวกัน เบนซีนมีจุดเดือด 80 องศาเซลเซียส เป็นสารที่เสถียรมากเนื่องจากในวงแหวนเบนซีนอิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่ (Delocalized) เกิดเรโซแนนซ์ ทำให้มีความเสถียรสูง แต่ถ้ามีหมู่แทนที่จุดเดือดจะสูงขึ้น ส่วนใหญ่สารประกอบที่มีวงแหวนเบนซีนมากกว่า 4 วงขึ้นไปจะเป็นสารก่อมะเร็ง (Carcinogenic Compound) ซึ่งเราเรียกว่า สารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) จากการศึกษาของยูเอสอีพีเอ (U.S.Environmental Protection Agency) ซึ่งติดตามและตรวจสอบการเป็นสารก่อมะเร็งของสารจำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนพบว่า มีผลเป็นสารก่อมะเร็งสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเซลล์ในสัตว์ทดลองหลายชนิด เช่น หนูและปลา อาจทำให้หนูที่กำลังตั้งครรภ์แท้งได้หรือตัวอ่อนที่คลอดออกมาพิการ เป็นต้น (Gariviat, 1999)

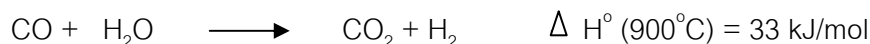
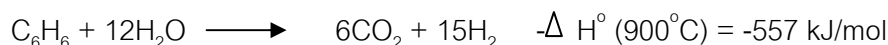
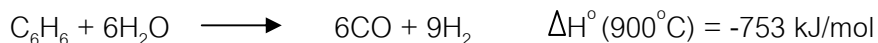
2.6 การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเป็นกระบวนการในการแปรรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นแก๊สผสมหรือแก๊สสังเคราะห์โดยอาศัยสารอื่นร่วมทำปฏิกิริยาด้วย เช่นคาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำ การเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา หรือกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงเสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ทางการค้าอย่างแพร่หลาย โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊ส โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำและสารไฮโดรคาร์บอน

2.6.1 อุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Thermodynamic of Reforming Reaction)

1. สมภาวะสมดุลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งสารประกอบเบนซีน

ลักษณะของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งสารประกอบเบนซีนเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ผลรวมของผลิตภัณฑ์มากกว่า



2. ผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ก๊าซผสม

เมื่อดูความสัมพันธ์เชิงปริมาตรการทำให้อัตราส่วนคาร์บอนเกิดได้มากขึ้นต้องตั้งเงื่อนไขของปฏิกิริยาดังนี้

- 1) ความดันต่ำ
- 2) อุณหภูมิสูง
- 3) อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนสูง

อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน ได้นิยามดังนี้คือ “อัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลของไอน้ำต่อจำนวนโมลของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ในปัจจุบันนี้มีการศึกษาวิจัยพัฒนากระบวนการรีฟอร์มมิ่งเป็นอย่างมาก และได้มีการปรับปรุงสถานะให้เหมาะสมยิ่งขึ้น ทั้งในแง่ประโยชน์ใช้งาน เศรษฐศาสตร์ และความเป็นไปได้ในแง่ของการเกิดปฏิกิริยาสรุปได้ดังนี้ (อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย และ ศิริรัตน์ จิตการคำ, 2548)

- ความดัน ในช่วงแรกปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งที่ความดัน 1 บรรยากาศ แต่เมื่อมีการศึกษามากขึ้น พบว่าถ้ากระทำที่ความดันสูงขึ้นจะได้ประโยชน์มากขึ้น แต่มีข้อเสียคือ เกิดก๊าซสังเคราะห์ลดลง ซึ่งข้อนี้ชดเชยได้โดยเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น

- อุณหภูมิ การดำเนินการที่อุณหภูมิสูง ช่วยทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้นรวมทั้งใช้ชดเชยสภาพการดำเนินการที่ความดันสูง

- อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง มักใช้ปริมาณของไอน้ำมากเกินไปเพื่อป้องกันการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon Deposition) แต่ต้องไม่สูงเกินไปมิฉะนั้นแล้วประสิทธิภาพการถ่ายเทความร้อนในระบบ (Thermal Efficiency of Process) ลดลง ในทางอุตสาหกรรม กระบวนการรีฟอร์มมิ่งกระทำที่อุณหภูมิประมาณ 730-930 องศาเซลเซียส ความดันอย่างน้อย 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนอย่างน้อย

3. การเข้าใกล้สมดุลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง

ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความว่องไวเชิงปฏิกิริยาต่างกันการเข้าสู่สมดุลเป็นวิธีหนึ่งที่บอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาแค่ไหน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาใดก็ตามที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากย่อมให้สัดส่วนของก๊าซผสมที่ออกจากเตาปฏิกรณ์ใกล้เคียงกับค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิที่อุณหภูมินั้นมากในทางตรงกันข้าม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจะให้สัดส่วนของก๊าซผสมไม่ใกล้เคียงกับค่าคงที่สมดุล

การเข้าสู่สมดุล บอกเป็นค่าความแตกต่างของอุณหภูมิที่สภาพจริง (T_A) และอุณหภูมิ (T_E) ซึ่งถือว่าเสมือนก๊าซผสมอยู่ในสมดุล Δ น้อยกว่า 20 องศาเซลเซียส ถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง

การเข้าใกล้สมดุลขึ้นอยู่กับ ความเร็วเชิงสเปซ (Space Velocity) และอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเป็นอย่างมาก ส่วนอุณหภูมิ ความดัน ไม่มีผลมากนัก

4. การเกิดคาร์บอน (Carbon Formation or Coking)

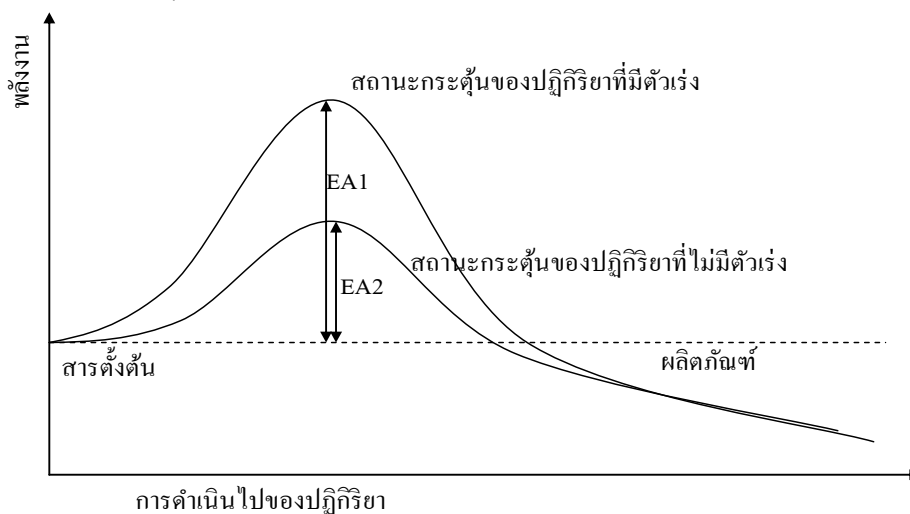
การเกิดคาร์บอนไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นปัญหาสำคัญในการดำเนินการมาก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง ความดันลดเพิ่มขึ้น ปัญหาข้อนี้พบได้เสมอ จึงจำเป็นต้องศึกษาเพื่อหาทางป้องกันไม่ให้เกิดขึ้น รูปร่างของตะกอนคาร์บอน (Form of Carbon Deposition) ที่สำคัญแบ่งเป็น 3 ชนิดตามวิธีการเกิด (Trimm, 1997)

- 1) แบบเส้นบางๆ (Whisker like Carbon)
- 2) แบบห่อหุ้ม (Encapsulating Carbon)
- 3) แบบเกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อน (Pyrolytic Carbon)

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

คำว่า คะตะไลซิส มาจากภาษากรีก 2 คำได้แก่ คำว่า คะตะ หมายถึงหัก (Down) และไลซีน (Lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (Split or Break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลักความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีภาวะแทรนสิชัน (Transition-State-Theory)

อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential Energy Barrier) ซึ่งสารตั้งต้นมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเองแสดงดังรูปที่ 2.8 (วิทยา เรื่องพหุวิสุทธิ, 2534)



รูปที่ 2.8 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา,
ที่มา : Charles, 1980

2.7.1 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นสารควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นโดยทั่วไปจะอยู่ในสถานะของเหลว

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปก๊าซหรือของเหลว ซึ่งนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม

ตารางที่ 2.6 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (วิทยา เรื่องพหุวิสุทธิ, 2534)

ชนิด	การเกิดปฏิกิริยา	ตัวอย่าง
โลหะ	ไฮโดรจีเนชัน ดีไฮโดรจีเนชัน ไฮโดรจีโนไลซิส ออกซิเดชัน (*)	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag

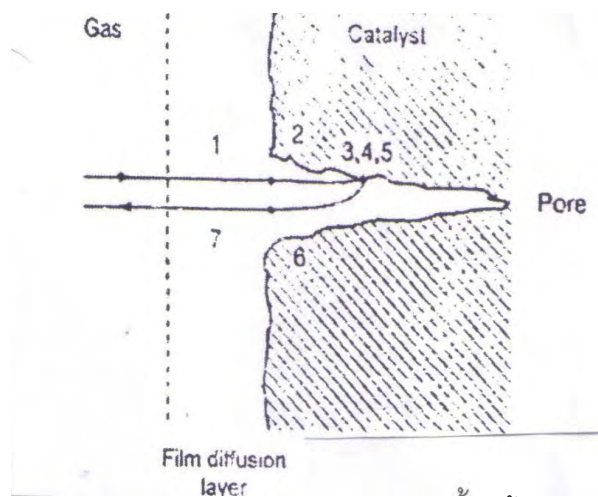
ตารางที่ 2.6 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534)

ชนิด	การเกิดปฏิกิริยา	ตัวอย่าง
ออกไซด์และซัลไฟด์ ของสารกึ่งตัวนำ	ออกซิเดชัน ดีไฮโดรจีเนชัน ดีซัลเฟอไรเซชัน ไฮโดรจีเนชัน(*)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂
ออกไซด์ของสาร ฉนวนไฟฟ้า	ดีไฮโดรจีเนชัน	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
กรด	โพลีเมอไรเซชัน ไอโซเมอไรเซชัน แครกกิง อัลคิลเลชัน	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolites

(*) ปฏิกิริยาที่มีความสำคัญน้อย

2.7.2 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

1. การถ่ายโอนมวลสารจากของไหลภายนอกไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mass Transfer through External Boundary Layer)
2. การแพร่มวลสารเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion Into Pores)
3. การดูดซับสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorption)
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction)
5. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดหลุดจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of Products)
6. ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน (Diffusion of Products Out of Pores)
7. การถ่ายโอนมวลสารของผลิตภัณฑ์ออกสู่ของไหล (Mass Transfer Back to Bulk Fluid) สามารถที่จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.9

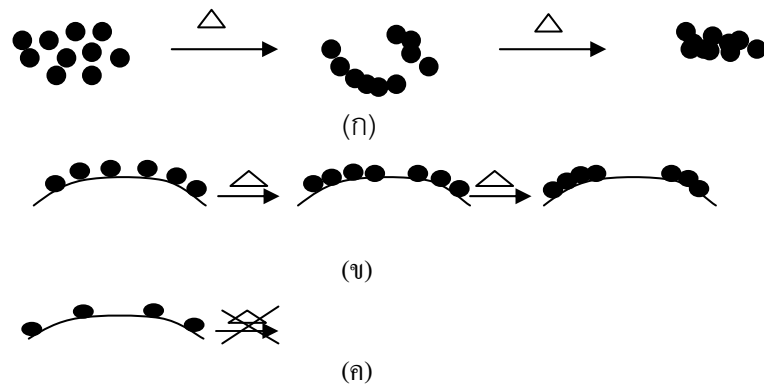


รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมมาเกี่ยวข้อง
ที่มา : Jens, 2000

2.7.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported Metal Catalysis)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความมีรูพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นที่ผิว ความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียวย่อมไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี และไม่คุ้มกับการลงทุนจึงมีการเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้เรียกสารเหล่านี้ว่า “ตัวรองรับ”

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธ์นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที่นิยมทำกันคือนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยา ไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งนอกจากจะทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยและลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของ ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ไม่มีตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา หลอมรวมตัวกันได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นสูงบนพื้นผิวของตัวรองรับ ยังมีโอกาสที่จะหลอมรวมตัวกันที่อุณหภูมิสูง (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นต่ำบนพื้นผิวของตัวรองรับ โอกาสที่จะหลอมรวมตัวกันมีน้อย, ที่มา: ธรรมชาติ มงคลศรี, 2546

2.7.4 ตัวรองรับอะลูมินา

อะลูมินามีชื่อทางเคมี คือ อะลูมินาออกไซด์ มีสูตรทางเคมีเป็น Al_2O_3 จัดเป็นออกไซด์ที่มนุษย์ใช้ประโยชน์มาตั้งแต่ดึกดำบรรพ์จนกระทั่งถึงปัจจุบันและยังคงถูกพัฒนานำมาใช้งานมากขึ้นในอนาคต อะลูมินาบริสุทธิ์มีความถ่วงจำเพาะ 3.4-4.0 จุดหลอมเหลว 2,030 องศาเซลเซียส ความแข็ง (Mohs scale) เท่ากับ 9 อะลูมินาในธรรมชาติจัดเป็นแร่ธาตุ ที่พบในรูปของ แร่คอร์ันดัม (Al_2O_3), แร่เดียมสปอร์ ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), แร่กิบไซต์ ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) และ แร่บ็อกไซต์ ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) โดยแร่คอร์ันดัมที่พบจะเป็นรัตนชาติ เช่น ทับทิม (Ruby), ไพลิน (Sapphire) และบุษราคัม (Yellow Sapphire) เป็นรูปแบบของคอร์ันดัม ที่มีมลทิน ในขณะที่คอร์ันดัมที่ไม่มีมลทินจะไม่มีสี

อะลูมินาบริสุทธิ์และไฮเดรตอะลูมินา สามารถสกัดได้จาก แร่บ็อกไซต์ และดินลูกรังโดยวิธีของเบเยอร์ (Bayer process) คือนำแร่มาบดแล้วหลอมด้วยโซดาไฟ จากนั้นแยกตะกอนที่ได้ออกมาแล้วเผา อะลูมินาจะพบในรูปแอลฟา (α), แกมมา (γ) และ เบต้า (β) โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ แอลฟาอะลูมินา และ แกมมาอะลูมินา ในอุณหภูมิที่ไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะอยู่ในรูปแกมมา หากนำไปเผาให้อุณหภูมิสูงถึง 1,150-1,200 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของ แอลฟา แต่เบต้าอะลูมินา จะอยู่ในรูปของสารประกอบไฮเดียมคือ ไฮเดียมอะลูมินेट ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$) เนื่องจากสมบัติของอะลูมินาที่มีค่าความแข็งสูง มีความหนาแน่นสูง มีความต้านทานต่อการขีดสีและสึกกร่อนสูง ทนต่อสารเคมี เป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงได้ดี และมีความทนไฟสูงจึงสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมได้หลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเครื่องจักรอุตสาหกรรมวัสดุทนไฟ อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมเซรามิกและอื่น ๆ (ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมเซรามิก, 2552 : ออนไลน์)

1. ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะที่มีตัวรองรับ ได้แก่
 - 1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการ หรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
 - 2) สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และถ้าในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ ตัวกลางเป็นของเหลวแล้วตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถนำมาใช้ได้อีกโดยวิธีการกรอง
 - 3) อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้เป็นอย่างดีโดยการเผาผนึก
- สำหรับข้อดีอื่นๆ นั้นขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นธรรมชาติของโลหะ และสารที่ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบมากในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd)

แพลเลเดียมได้ถูกค้นพบในก้อนแร่แพลททินัมในปี ค.ศ. 1803 จัดอยู่ในหมู่ VIII โลหะเฉื่อยซึ่งอยู่ในทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมใช้สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันและไฮโดรจิเนชัน ลักษณะพิเศษของแพลเลเดียมจะมีความสามารถในการแยกตัวและแตกตัวไฮโดรเจน อะตอมของไฮโดรเจนจะอยู่ในช่องแคบของแพลเลเดียมอะตอมที่มีรูปร่างออกตะฮีดรอนอยู่ในรูปของลูกบาศก์ปิดแน่น แพลเลเดียมมีคุณสมบัติในการดูดซับไฮโดรเจนได้ดี โดยสามารถดูดซับปริมาตรของไฮโดรเจนได้มากกว่า 900 เท่าของปริมาตรของโลหะที่อุณหภูมิห้อง เมื่อโลหะแพลเลเดียมดูดซับไฮโดรเจนเป็นปริมาณมากจะทำให้โลหะแพลเลเดียมบวมตัวคล้ายฟองน้ำที่อุณหภูมิดังนั้นโลหะแพลเลเดียม หรือโลหะเชิงซ้อนของแพลเลเดียมนำมาใช้ในเครื่องลดสารพิษจากการเผาไหม้ในรถยนต์ (Catalytic Converter) โลหะแพลเลเดียมบนคาร์บอนได้นำมาใช้เกี่ยวกับเคมีอินทรีย์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่น แพลเลเดียมบนแบเรียมซัลเฟต (Linda และ Burtron, 2006)

ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติของแพลเลเดียม (Wongwaranon, 2006)

คุณสมบัติของแพลเลเดียม	
เลขอะตอม	46
น้ำหนักโมเลกุล	106.42
เส้นผ่านศูนย์กลาง (พก.)	275.2
สี	ขาวแวววาวเหมือนโลหะ
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	1555
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	2964

ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติของแพลเลเดียม (Wongwaranon, 2006) (ต่อ)

คุณสมบัติของแพลเลเดียม	
ความหนาแน่น (300 องศาเซลเซียส) ก./ซม. ³	12.0
สถานะปกติ (ณ อุณหภูมิห้อง)	ของแข็ง
ความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอน	2.20
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Kr]4d ¹⁰

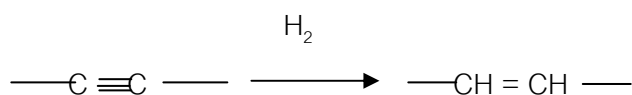
ลักษณะทางกายภาพโดยทั่วไปของโลหะแพลเลเดียม คือ เป็นโลหะอ่อนนุ่ม มีสีเงินขาว และมีจุดหลอมเหลวต่ำสุดในบรรดากลุ่มโลหะแพลทินัมทำให้แพลเลเดียมเป็นโลหะที่มีความอ่อนตัวดังแสดงในรูปที่ 2.11 สำหรับเลขออกซิเดชันโดยทั่วไปของโลหะแพลเลเดียมคือ 0, +1, +2 และ +4



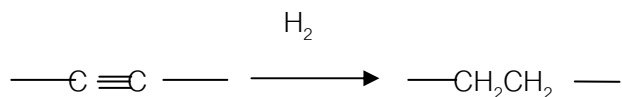
รูปที่ 2.11 โลหะแพลเลเดียม, ที่มา : About, 2009: online

สำหรับโลหะแพลเลเดียมสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด เช่น

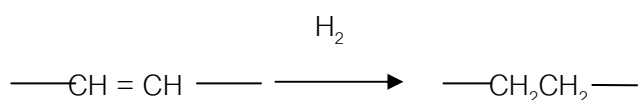
1. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนกลายเป็นซิสโอเลฟิน



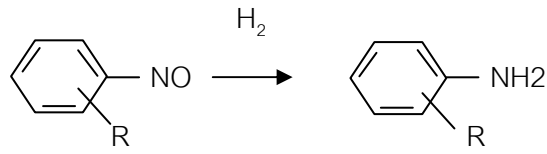
2. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนกลายเป็นพาราฟิน



3. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของมอนอโอเลฟินกลายเป็นพาราฟิน

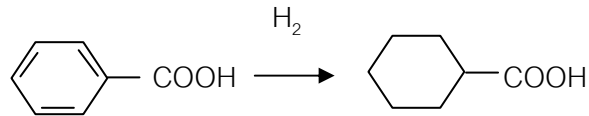


4. ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบอะโรมาติกไนโตรโซ กลายเป็นเอมีน

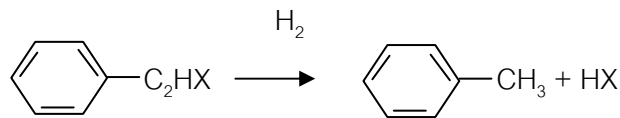


R = H, Alkyl, — NH₂

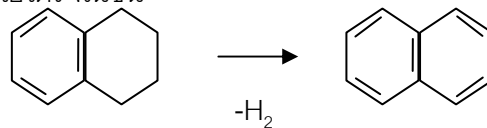
5. ปฏิกิริยารีดักชันของกรดเบนโซอิก



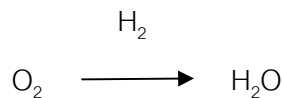
6. ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของสารประกอบเบนซิลกลายเป็นแอลคิลอะโรมาติก



7. ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน



8. ปฏิกิริยาดีออกซิ



2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hegarty และคณะ (1998) ได้ทำการศึกษาโลหะต่าง ๆ บนตัวรองรับเซอโคเนียมออกไซด์เพื่อใช้ในการผลิตก๊าซธรรมชาติ โดยโลหะที่นำมาศึกษา ได้แก่ โคบอลต์ (Co) ทองแดง (Cu) เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) แพลเลเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) ที่มีการรองรับเป็นเซอโคเนียมออกไซด์ (ZrO₂) ด้วยปริมาณร้อยละของโลหะเท่ากับ 1 ซึ่งพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเซอโคเนียมออกไซด์ลดลงตามลำดับต่อไปนี้ แพลทินัม แพลเลเดียม > นิกเกิล >> โคบอลต์ ทองแดง และเหล็ก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม แพลเลเดียม และนิกเกิลแสดงผลที่ดีที่สุด และในขณะที่มีการเติมไอน้ำมากเกินไปพบว่า โคบอลต์ ทองแดง และเหล็กจะเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และนิกเกิลที่ยังคงไม่แสดงถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใดแต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก็ยังคงมีการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากการเกิดคาร์บอน เมื่ออัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทน

เท่ากับ 1:1 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมยังคงรักษาแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีเท่ากับตอนเริ่มต้น

Li และคณะ (2009) ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิงทาร์จากกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวล ซึ่งการทดลองใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ใช้โทลูอินเป็นสารประกอบตัวแทนทาร์ ศึกษาอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 500–800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 1.2-4.7 และระยะเวลาพักเก็บ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/mayenite และ Ni/CaO_x/MgO_{1-x} จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/mayenite มีคุณสมบัติที่เหมาะสมมากต่อน้ำมันทาร์จากชีวมวล ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจน มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CaO_x/MgO_{1-x} และสำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CaO_x/MgO_{1-x} ได้ปริมาณมากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/mayenite ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนแปลงโทลูอินและปริมาณไฮโดรเจนลดลงที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนแปลงโทลูอินและปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนแปลงโทลูอินสูงขึ้นด้วย

Park และคณะ (2009) ได้ศึกษาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้สารประกอบเบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทนทาร์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน ผ่านนิเกิลบนตัวรองรับต่างๆ อัตราการไหลของก๊าซ 40 มิลลิลิตรต่อนาที่, เบนซีน 0.07 มิลลิลิตรต่อนาที่, น้ำ 1 มิลลิลิตรต่อนาที่ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 14 โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ 550-700 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂, Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CeO₂(ร้อยละ 75)-ZrO₂ (ร้อยละ 25) ระยะเวลาพักเก็บ ปริมาณนิกเกิล ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของ Ni/CeO₂ (ร้อยละ 75)-ZrO₂ (ร้อยละ 25) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถสูง เพิ่มพื้นที่ผิว และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั่วไปที่ 700 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุด, 87.2%

Rapagna และคณะ (1998) ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ใช้ในการเปลี่ยนรูปน้ำมันทาร์ไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเบดแบบนิ่งมี 2 ตัว คือ นิกเกิลและโคโลไมต์ โดยแก๊สที่ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี คอลัมน์แรก Carbosieve S11 ใช้ฮีเลียมเป็นก๊าซพา และคอลัมน์ที่ 2 Molecular Sieve 5A ใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพา ปริมาณน้ำมันทาร์ที่ได้ถูกแยกเป็น 2 ส่วนคือส่วนแรกน้ำมันทาร์ในเฟลซินทรีย์ ซึ่งจะทำให้การแยกและชั่งน้ำหนัก และส่วนที่ 2 น้ำมันทาร์ที่ปนอยู่ในน้ำทำการวัดโดย TOC (Total Organic carbon) จากการทดลองตั้งเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ยังไม่ได้ใช้มีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซมีเทน น้ำมันทาร์ได้สูงสุดประมาณ 2 ลูกบาศก์เมตรของก๊าซต่อกิโลกรัมของชีวมวล และก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้นกว่าร้อยละ 60 โดยปริมาตร

Swierczynski และคณะ (2008) ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งทาร์ โดยใช้โทลูอินซึ่งใช้เป็นสารประกอบตัวแทนทาร์จากการแกซีฟิเคชันชีวมวล โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง อุณหภูมิ 550 - 850 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 16, โทลูอิน 0.37 มิลลิลิตรต่อนาที, น้ำ 2.8-8.8 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Ni/olivine, olivine จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/olivine สามารถเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งได้ที่ 560 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา olivine ที่ 850 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/olivine คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน แต่สำหรับ olivine ได้ประมาณร้อยละ 20 เบนซีน, โพลีอะโรมาติก, ก๊าซมีเทน คาร์บอนที่สะสมทดสอบโดย TEM, TPO ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

Zhang และคณะ (2007) ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันทาร์ใช้โทลูอินและเบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทนทาร์ โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เบนซีน 0.028 มิลลิลิตรต่อนาที และโทลูอิน 0.03 มิลลิลิตรต่อนาที, อุณหภูมิ 700-830 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 5 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 NiO/olivine, ร้อยละ 6 NiO/olivine, ร้อยละ 3 NiO/olivine doped ร้อยละ 1 CeO₂ จากการทดลองพบว่าปริมาณไฮโดรเจน และ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 3 NiO/olivine doped ร้อยละ 1 CeO₂ มากกว่า ร้อยละ 3 NiO/olivine, ร้อยละ 6 NiO/olivine ที่ 700 องศาเซลเซียส, 750 องศาเซลเซียส, 800 องศาเซลเซียส และที่ 830 องศาเซลเซียสไม่แตกต่างกันมากปริมาณคาร์บอนบนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 3 NiO/olivine doped ร้อยละ 1 CeO₂ มีปริมาณน้อยสุด

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 แผนการวิจัย

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำโดยใช้เบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทน ทาร์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวล โดยใช้แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมนี้เตรียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อโดยใช้วิธีการชุบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในแต่ละอุณหภูมิ ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่เหมาะสม และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ

1. ตู้ควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Chamber)



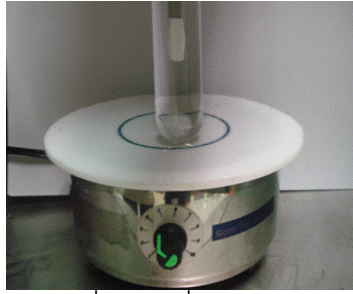
รูปที่ 3.1 ตู้ควบคุมอุณหภูมิ

2. ตู้อบ (Oven)



รูปที่ 3.2 ตู้อบ

3. เครื่องกวนสาร (Magnetic Stirrer)



รูปที่ 3.3 เครื่องกวนสาร

3.2.2 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยา

1. เตปฏิกิริกรณ์

เตปฏิกิริกรณ์ที่ใช้มีลักษณะแบบท่อ (Tube Reactor) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ยาว 400 มิลลิเมตร ในการทดลองจะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นท่อ 7 ท่อ บรรจุในแท่นรองรับแล้วใส่ลงไปบริเวณกลางเตปฏิกิริกรณ์แบบท่อ และมีเทอร์โมคอปเปิลชนิดเค (K) บรรจุในเตปฏิกิริกรณ์เพื่อควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยา โดยได้รับความร้อนจากเตาไฟฟ้าซึ่งมีเครื่องควบคุมอุณหภูมิทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่



รูปที่ 3.4 แท่นรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม และเตปฏิกิริกรณ์แบบท่อ

2. เครื่องควบคุมและวัดอัตราการไหลของอาร์กอน (Rotameter)



รูปที่ 3.5 เครื่องควบคุมและวัดอัตราการไหลของอาร์กอน

3. เครื่องปั๊มสารประกอบเบนซีนและน้ำ (Syringe Pump)



รูปที่ 3.6 เครื่องปั๊มสารประกอบเบนซีนและน้ำ

4. เครื่องปฏิกรณ์ให้ความร้อน (Furnace)



รูปที่ 3.7 เครื่องปฏิกรณ์ให้ความร้อน

5. เครื่องควบแน่น (Condenser)

6. เทอร์โมคอปเปิล (Thermocouple)

7. ท่อสแตนเลส (Stainless Tube)

3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์

ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟีแบบต่อเนื่อง (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่าเฟสคงที่ (Stationary Phase) และมีก๊าซพาเป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรมโดยเครื่องบันทึก (Recorder)



รูปที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโทกราฟี

3.3 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. แพลเลเดียมคลอไรด์ จากบริษัท ซิกมา-อัลดริช จำกัด
2. แพลเลเดียมอะซิเตท จากบริษัท เมอร์ค จำกัด
3. คลอโรฟอร์ม บริษัท เมอร์ค จำกัด
4. สารประกอบเบนซีน บริษัท เมอร์ค จำกัด
5. อีดีทีเอ บริษัท ซิกมา-อัลดริช จำกัด
6. แอมโมเนีย บริษัท เมอร์ค จำกัด
7. ไฮดรอกซีน บริษัท ซิกมา-อัลดริช จำกัด
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ บริษัท แล็บสแกน เอเชีย จำกัด
9. ก๊าซอาร์กอน 99.995 % จากบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด

3.4 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

1. สภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วง 600, 700, 800 องศาเซลเซียส
2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เหมาะสมโดยร้อยละ 0, 0.5, 1, 1.2 โดยน้ำหนัก
3. ผลของจำนวนท่อของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0, 2, 4, 7 ท่อ
4. หาอัตราส่วนที่เหมาะสมไอน้ำต่อสารประกอบเบนซีน 0.9, 2, 3
5. ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1, 2, 3, 4 วินาที
6. ประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม
7. ผลการรีฟอร์มมิ่งโดยใช้น้ำมันทาร์สังเคราะห์

3.5 วิธีการทดลอง

3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การกระตุ้นผิวหน้าอะลูมินา (Activation of Alumina surface)

1.1 จุ่มท่อแอลฟาอะลูมินาในสารละลายแพลเลเดียมอะซิเตทร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ในคลอโรฟอร์ม 50 มิลลิลิตรเป็นเวลา 2 นาที แล้วนำไปให้แห้ง

1.2 จุ่มท่อที่ได้ในสารละลาย 0.1 โมล ไฮดรอกซีน, 0.2 โมล โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 10 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่นรอบ 5-10 นาที ทำซ้ำ 5 รอบ

2. การชุบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless plating)

จุ่มในสารละลายผสม (ไฮดรอกซีน, สารละลายอีดีที+แอมโมเนีย+แพลเลเดียมคลอไรด์ 40 มิลลิลิตร) จับเวลาตามที่ต้องการ (ร้อยละโดยน้ำหนักบนท่ออะลูมินา) ล้างแล้วอบให้แห้ง

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในแต่ละร้อยละโดยน้ำหนักของแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อให้มีปริมาณ 0, 0.5, 1.0, 1.2 ร้อยละโดยน้ำหนัก (Tanaka และคณะ, 2005 and Basile และคณะ, 2008)

3.5.2 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน

วิธีเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction: XRD) เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่าง หาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก ของสารประกอบในสารตัวอย่าง

วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM) เป็นการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุ ขนาด ชนิด ปริมาณ รูปร่างของอนุภาค และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุหรือสารมลทินได้ สามารถวิเคราะห์ภาพได้หลายชนิดพร้อมปรับแต่งภาพเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ได้ง่ายขึ้น การวัดขนาดอนุภาค การวัดการกระจายตัวของเกรน และการวัดความหนาของชั้นเคลือบ

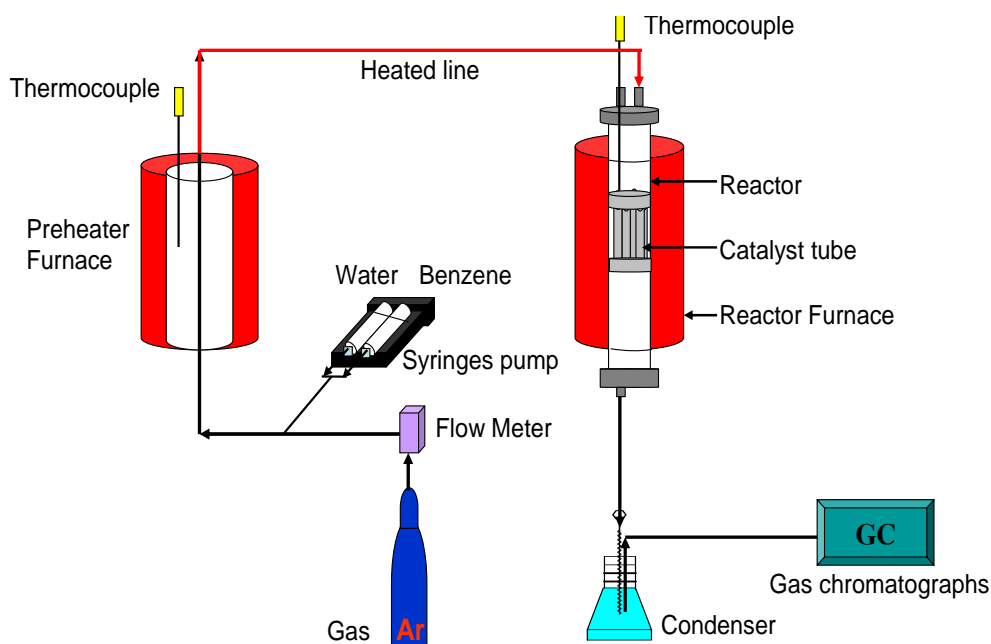
วิธีเทมเพอเรเจอร์โปรแกรมออกซิเดชัน (Temperature Programmed Oxidation: TPO) เป็นการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอน ที่ฝังตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของออกซิเจนขณะที่มีการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อสังเกตตำแหน่งของคาร์บอนหรือโครงสร้างที่แตกต่างกันของคาร์บอนที่ถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ

การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analysis: TGA) เพื่อศึกษาหาความชื้น สารระเหยได้ คาร์บอนคงตัว และเถ้า ซึ่งจะวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ การทดลองจะทำในระบบปิดเครื่องจะ

ประกอบด้วยเตาเผาที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Programmer) ควบคุมบรรยากาศ ความดัน และมีระบบการซึ้มน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งโดยทั่วไปการทดสอบด้วยวิธีนี้จะสามารถทดสอบได้ถึงอุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส และข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ

3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง

ในการทำการทดลองจะทำการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งสารประกอบเบนซีนด้วยไอน้ำ โดยใช้เครื่องป้อนสารประกอบเบนซีนและน้ำเข้าไปแบบต่อเนื่อง และทำการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าไปด้วยอัตราการไหล 340 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วทำการระเหย (Evaporator) โดยผ่านเครื่องปฏิกรณ์ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และรักษาอุณหภูมิที่อสแตนด์เลสที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ให้ความร้อนนี้ที่ 120 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนเข้าสู่ด้านบนเตาปฏิกรณ์แบบท่อ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ยาว 400 มิลลิเมตร ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อ 7 ท่อ อยู่ในเตาปฏิกรณ์นี้ ทำการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ โดยทำการวิเคราะห์ก๊าซโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีแบบต่อเนื่อง



รูปที่ 3.9 แผนภาพการทดลองการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบเบนซีน

1. ผลของสภาวะอุณหภูมิ

ในการทดลองนี้จะศึกษาหาสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วง 600, 700, 800 องศาเซลเซียส โดยใช้สารประกอบเบนซีนเข้มข้น 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก จำนวน 7 ท่อ, อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 2,

ระยะเวลาพักเก็บ 1 วินาที โดยจะเปรียบเทียบการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ หลังจากนั้นจะนำอุณหภูมิที่เหมาะสมไปศึกษาตัวแปรอื่นต่อไป

2. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เหมาะสมโดยร้อยละ 0, 0.5, 1, 1.2 โดยน้ำหนักจำนวน 7 ท่อ โดยใช้สารประกอบเบนซีนเข้มข้น 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส จากการทดลอง อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 2, ระยะเวลาพักเก็บ 1 วินาที โดยจะเปรียบเทียบการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์

3. ผลของจำนวนท่อของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

ผลของจำนวนท่อของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0, 2, 4, 7 โดยใช้สารประกอบเบนซีนเข้มข้น 2000 และ 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร อุณหภูมิที่เหมาะสมจากการทดลอง ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2, ระยะเวลาพักเก็บ 1 วินาที โดยจะเปรียบเทียบการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้

4. ผลของอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน

หาอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 0.9, 2, 3 โดยใช้สารประกอบเบนซีนเข้มข้น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร อุณหภูมิที่เหมาะสมจากการทดลอง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก จำนวน 4 ท่อ, ระยะเวลาพักเก็บ 1 วินาที โดยจะเปรียบเทียบการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากนั้นจะนำอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่เหมาะสมไปศึกษาตัวแปรอื่นต่อไป

5. ผลของระยะเวลาพักเก็บ

ศึกษาผลของระยะเวลาพักเก็บที่เหมาะสมโดย 1, 2, 3, 4 วินาที โดยใช้สารประกอบเบนซีนเข้มข้น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ตัวรองรับอะลูมินาที่ไม่ได้เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนที่เหมาะสมจากการทดลอง โดยจะเปรียบเทียบการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ และจากนั้นทำการศึกษาผลของระยะเวลาพักเก็บที่เหมาะสมจากข้างต้นมาทดลอง โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนักจำนวน 4 ท่อ

6. ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร้อยละ 0.5, 1.0 โดยน้ำหนักจำนวน 7 ท่อ โดยใช้สารประกอบเบนซีนเข้มข้น 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 2, ระยะเวลาพักเก็บ 1 วินาที โดยจะเปรียบเทียบการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์

7. ผลการรีฟอร์มมิ่งโดยใช้น้ำมันทาร์สังเคราะห์

ศึกษาผลการรีฟอร์มมิ่งโดยใช้น้ำมันทาร์สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม ร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก จำนวน 4 ท่อ มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วน ไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 2, ระยะเวลาเก็บ 1 วินาที โดยจะเปรียบเทียบการแปรสภาพของแก๊ส ผลิตภัณฑ์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของน้ำมันทาร์จากกระบวนการ แกซิฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำ ซึ่งใช้เบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมบนตัวรองรับอะลูมินาแบบท่อในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ การทดลองได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ 600-800 องศาเซลเซียส ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแต่ละการทดลอง ทำการลดจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมจาก 7 ท่อเหลือ 4, 2, 0 ท่อ จากนั้นได้เพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีนจาก 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร ศึกษาอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน ศึกษาระยะเวลาเก็บจาก 1 วินาทีเป็น 2, 3, 4 วินาที ทำการทดลองใช้ท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมซ้ำ ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยการนำท่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาทำการใช้ซ้ำ และศึกษาการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันทาร์สังเคราะห์ซึ่งประกอบด้วยเบนซีน, โทลูอีน, ไซลีน และแนฟทาลีน นอกจากนี้ได้วิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, วิธีเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน, วิธีวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน และวิธีเทมเพอเรเจอร์โปรแกรมมอดิฟิเคชัน

4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

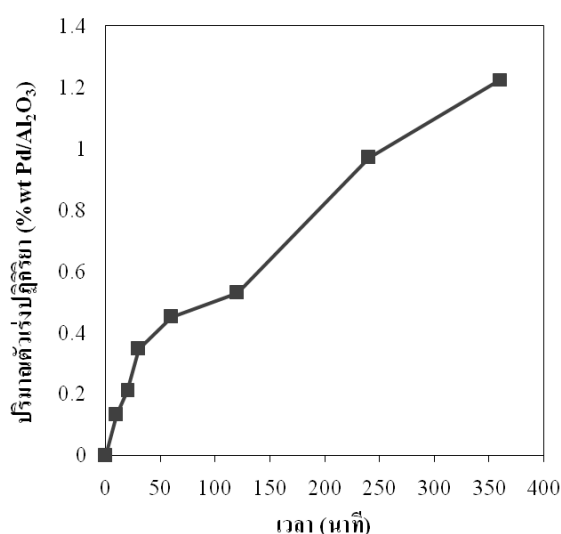
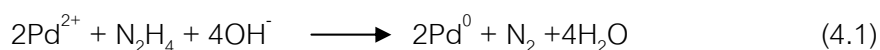
ตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้ในการทดลองเป็นแอลฟาอะลูมินาจากรูป 4.1a ท่ออะลูมินาที่ถูกขึ้นรูป (extrude) ออกมาจะมีสีขาวและยืดหยุ่นได้ และเมื่อนำมาผ่านกระบวนการเผาผนึก (sinter) รูป 4.1b จะทำให้มีคุณสมบัติทางกายภาพมีรูพรุน 36.48% มีความหนาแน่น 69% และ ขนาดรูพรุน 0.32 ไมโครเมตร และจากรูป 4.1c แสดงรูปท่ออะลูมินาที่ทำการเคลือบผงแก้วที่ผิวทั้งสองด้านด้านละ 2 เซนติเมตร แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะได้ท่ออะลูมินาที่เคลือบแก้ว 2 ด้าน เมื่อนำท่ออะลูมินาไปแอคทิเวต (activate) ด้วยสารละลายแพลเลเดียมอะซิเตทและรีดิวซ์ด้วยสารละลายไฮดราซีนแล้วพื้นผิวท่ออะลูมินาจะเปลี่ยนเป็นสีดำ (palladium seed) ดังแสดงในรูป 4.1d และเมื่อนำท่ออะลูมินาที่ผ่านการแอคทิเวตแล้วทั้งหมด 5 ครั้ง ไปทำการอิเล็กโตรเลสเพลทตั้งด้วยสารละลายแพลเลเดียมคลอไรด์และรีดิวซ์ด้วยสารละลายไฮดราซีน (Basile และคณะ, 2008) จะทำให้แพลเลเดียมที่มีลักษณะสีดำเกิดการสะสมตัวดังสมการที่ 4.1 (Tanaka และคณะ, 2005) ลักษณะผิวท่อที่ได้จะมีลักษณะเงินวาวดังรูป 4.1e และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมจำนวน 7 ท่อวางในแท่นจับเพื่อนำไปใช้ในเตาปฏิกรณ์แบบท่อในมีลักษณะดังรูป 4.1f

ตารางที่ 4.1 แสดงรูปตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนการเตรียม

รูป	ขั้นตอน
	(a) ท่ออะลูมินาที่ถูกขึ้นรูปแล้ว
	(b) ท่ออะลูมินาที่ผ่านการเผาผืนึก
	(c) ท่ออะลูมินาที่ผ่านการเคลือบแก้วที่ผิวทั้งสองด้าน
	(d) ท่ออะลูมินาที่ผ่านการแอคติเวต
	(e) ท่ออะลูมินาที่ผ่านการอิเล็กทรอนิกส์เพลทติ้ง
	(f) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 7 ท่อวางอยู่ในแท่นจับ

ศึกษาสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมโดยเทคนิคการวิเคราะห์อินดักทีฟพลาสมา-ออปติคอลอีมิสชันสเปกโทรเมตรี (ICP-OES) เมื่อนำท่ออะลูมินาที่ผ่านการแอคติเวตด้วยแพลเลเดียมอะซีเตต มาทำการเพลทติ้งในสารละลายโดยการนำมารีดิฟด้วยสารละลายไฮดรอกซีน หาปริมาณแพลเลเดียมที่เหลืออยู่ในสารละลายซึ่งจะสามารถทราบปริมาณ

แพลเลเดียมที่สะสมตัวบนตัวรองรับอะลูมินาได้ ดังรูปที่ 4.2 มีการสะสมของแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาเพิ่มขึ้นตามเวลา ในช่วงแรกมีการสะสมของแพลเลเดียมอย่างช้า ๆ ที่ 10 นาที ปริมาณแพลเลเดียมสะสม 3.68 มิลลิกรัม จากนั้น 30 นาที ปริมาณแพลเลเดียมสะสม 9.60 มิลลิกรัม คิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 0.35 เมื่อผ่านไป 60 นาที มีปริมาณแพลเลเดียมสะสม 12.52 มิลลิกรัม และได้เติมสารไฮดราซีนอีกครั้งหนึ่ง เมื่อเวลาผ่านไป 120, 240, และ 360 นาที ปริมาณแพลเลเดียมสะสม 14.72, 27.04, 34.24 มิลลิกรัม เป็นร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 0.5, 1.0 และ 1.2 ตามลำดับ



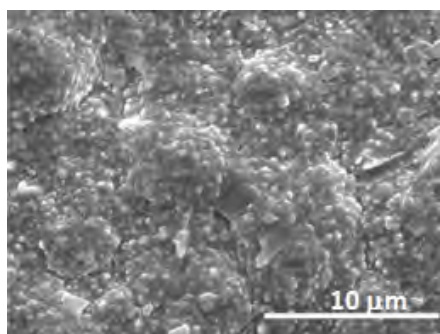
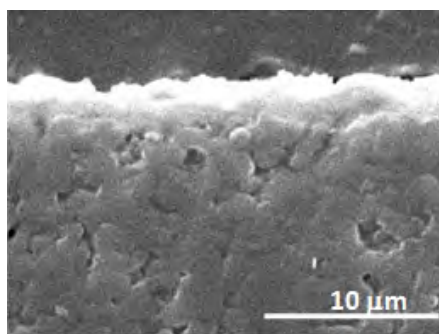
รูปที่ 4.1 ผลการสะสมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา (Pd/Al₂O₃) ต่อเวลา

ศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมโดยเทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM) จากการทดสอบโครงสร้างจุลภาคพบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่มีปริมาณพลาเดียมสะสมที่ต่างกันดังตารางที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5% โดยน้ำหนัก พบว่าพื้นผิวขรุขระไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากเวลาในการสะสม (plating) ไม่เพียงพอให้เกรนโตได้ และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก ขนาดเกรนมีขนาดที่โตขึ้นและเกรนมีขนาด และความหนาแน่นมากขึ้น รวมถึงพื้นที่ผิวเรียบที่ขึ้นด้วยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1.2% โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองของ Tosit และคณะ, 2002 พบว่าขนาดของเกรนพลาเดียมมีขนาดเพิ่มขึ้นตามเวลาในการเพลตติงที่เพิ่มขึ้น และจากการคำนวณสารละลายแพลเลเดียมที่ใช้ในการเพลตติงจะสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่มีความหนาประมาณ 5 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตามที่ได้ทดสอบโครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางของ

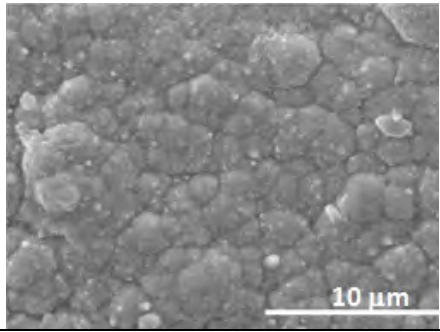
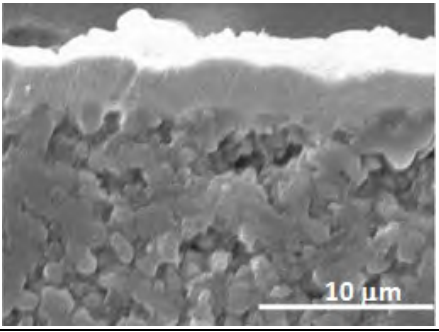
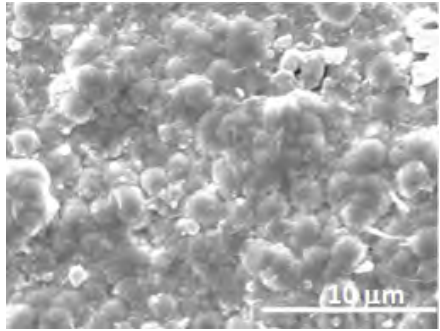
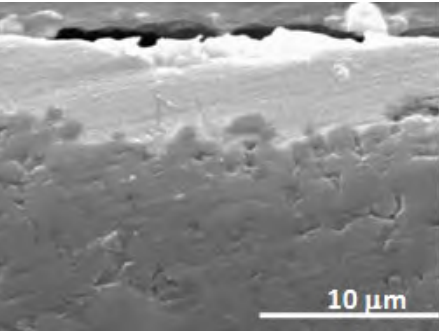
ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าความหนาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5% โดยน้ำหนัก เท่ากับ 2.75 ไมโครเมตร, ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก เท่ากับ 4.07 ไมโครเมตรและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1.2% โดยน้ำหนัก เท่ากับ 5.43 ไมโครเมตร ความหนาที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมอาจไม่เป็นไปตามทฤษฎีอาจเนื่องจากชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมไม่มีความหนาแน่นสูง (dense) พอที่ขนาดแพลเลเดียมจะอยู่ชิดกันสม่ำเสมอ มีช่องว่างอยู่ทำให้มีความหนามากกว่าการคำนวณทางทฤษฎี

เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย วิธีเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction: XRD) เพื่อหาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาหลังจากเตรียมด้วยวิธีอิเล็กโตรเลสเซอร์ดังรูปที่ 4.2 ปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของอะลูมินาโดยพีคเอกลักษณ์ขึ้นที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 28° , 35° , 43.5° , 53° , 61.5° , 66.5° , 68.2° , 77° , 78° และ 89° ปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่แสดงถึงองค์ประกอบของแพลเลเดียมโดยพบพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 40° , 46.2° , 68° , 82° และ 86° ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนได้ดี และมีความสามารถในการแยกตัวและแตกตัวไฮโดรเจน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมจึงช่วยเร่งปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ดี (Linda และ Burtron, 2006)

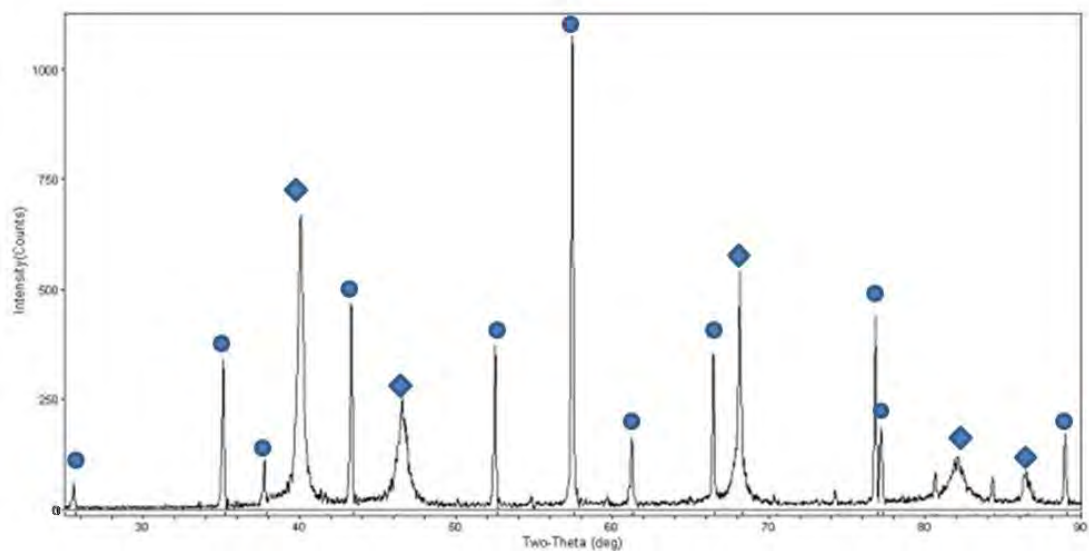
ตารางที่ 4.2 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณแพลเลเดียมต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นผิว (5000X)	ภาคตัดขวาง (5000X)
0.5% Pd/Al ₂ O ₃		

ตารางที่ 4.2 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณแพลเลเดียมต่างๆ (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นผิว (5000X)	ภาคตัดขวาง (5000X)
1.0% Pd/Al ₂ O ₃		
1.2% Pd/Al ₂ O ₃		

◆ Pd ● Al₂O₃



รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

4.2 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพทางความร้อน

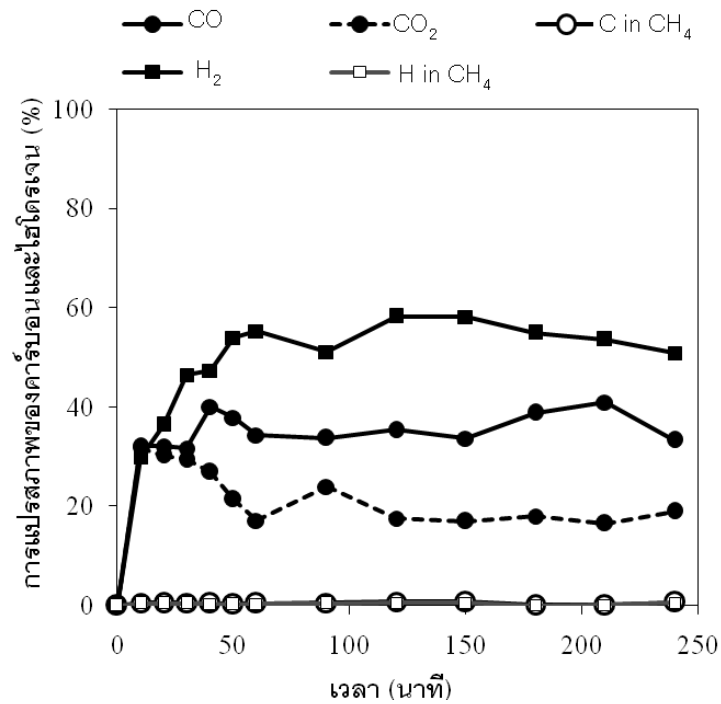
4.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนในการรีฟอร์มมิ่งเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักจำนวนทั้งหมด 7 แห่ง ความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีน 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร (2.45 ไมโครลิตรต่อนาที่) อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 และระยะเวลาที่เก็บเท่ากับ 1 วินาที อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนซึ่งเป็นแก๊สพาเท่ากับ 415 มิลลิตรต่อนาที่ (600°C), 372 มิลลิตรต่อนาที่ (700°C), 338 มิลลิตรต่อนาที่ (800°C)

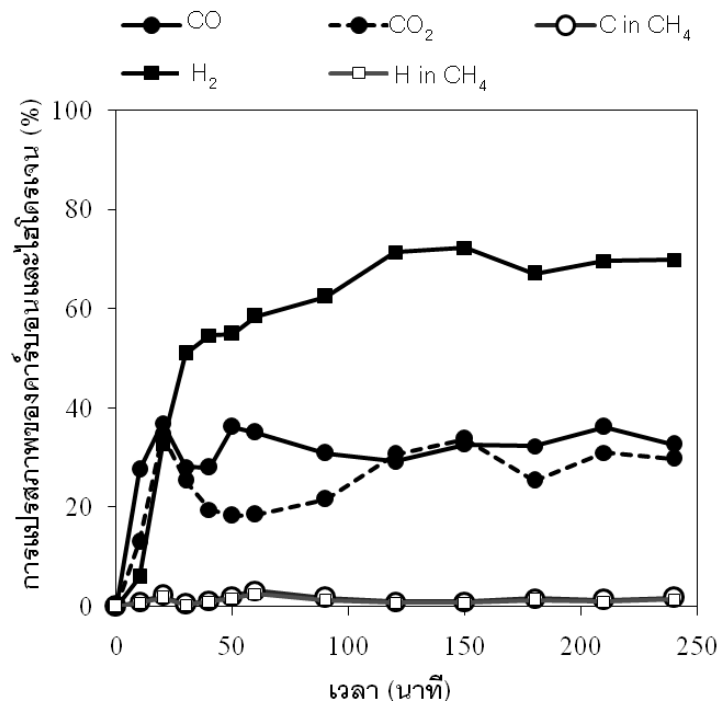
โดยการทดลองนี้ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ 600, 700, 800 องศาเซลเซียส และทำการคำนวณหาการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ ใช้วิธีคำนวณดังแสดงในภาคผนวก ข จากรูปที่ 4.3-4.5 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป ผลการทดลองมีลักษณะเดียวกันทั้ง 3 อุณหภูมิ จากรูปจะเห็นได้ว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายใน 10 นาทีอย่างไรก็ตามช่วงแรกปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ไม่คงที่แต่หลังจาก 60 นาทีจะเริ่มคงที่และค่อนข้างสม่ำเสมอ สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการป้อนสารเข้าไปในระบบในปริมาณที่น้อย รวมทั้งผ่านข้อต่อหลายข้อต่อ มีช่องว่าง ทำให้การป้อนสารไม่สม่ำเสมอมีลักษณะเหมือนกัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การแปรสภาพมีค่าสูงสุดที่ 120 นาที มีการแปรสภาพของไฮโดรเจน 58% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 700 องศาเซลเซียส การแปรสภาพมีค่าสูงสุดที่ 150 นาทีที่มีการแปรสภาพของไฮโดรเจน 73% และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส การแปรสภาพมีค่าสูงสุดที่ 150 นาทีที่มีการแปรสภาพของไฮโดรเจน 87% ปริมาณการแปรสภาพของแก๊สแต่ละชนิดทั้งสามอุณหภูมิแสดงดังนี้ $H_2 > CO > CO_2 > CH_4$ ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทนเท่ากับ 54.63%, 0.39% และมีการแปรสภาพของไฮโดรเจนโดยรวมของแก๊สทั้งสองชนิดเท่ากับ 55.02% ส่วนการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, แก๊สมีเทนเท่ากับ 32.56%, 18.46%, 0.49% และมีการแปรสภาพของคาร์บอนโดยรวมของแก๊สทั้งสามชนิดเท่ากับ 51.53%

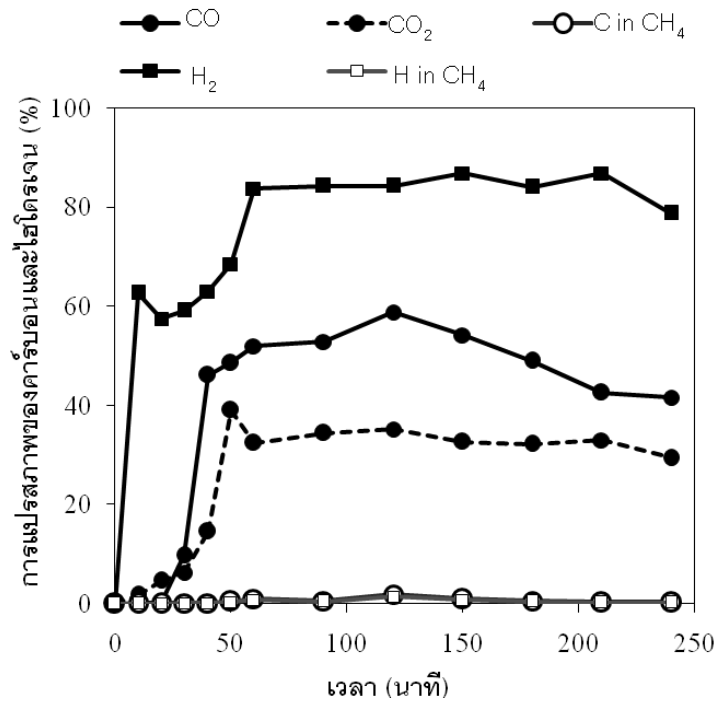
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 700 เป็น 800 องศาเซลเซียส มีการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 67.35 เป็น 84.14% และแก๊สมีเทนลดลงจาก 1.32 เป็น 0.62% ส่วนการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 32.74 เป็น 50.17% การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 27.28% เป็น 32.77% การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สมีเทนลดลงจาก 1.68% เป็น 0.79%



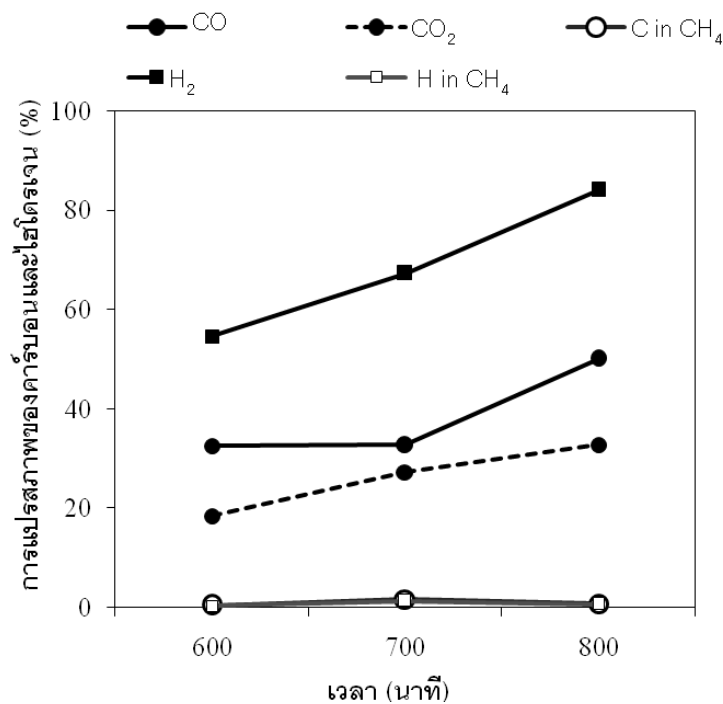
รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อการแปลงสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก ที่ 600 องศาเซลเซียสกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อการแปลงสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก ที่ 700 องศาเซลเซียสกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป



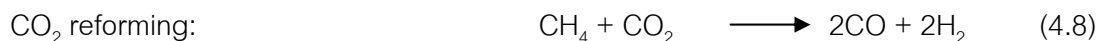
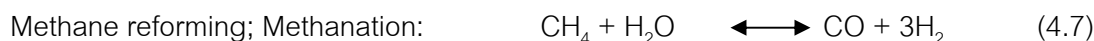
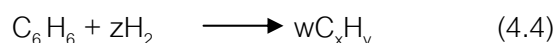
รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก ที่ 800 องศาเซลเซียสกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก ที่ 600, 700, 800 องศาเซลเซียส

ลักษณะของปฏิกิริยา riforming มิงสารประกอบเบนซีน (Steam reforming of benzene) (Simell และคณะ, 1997, 1999):





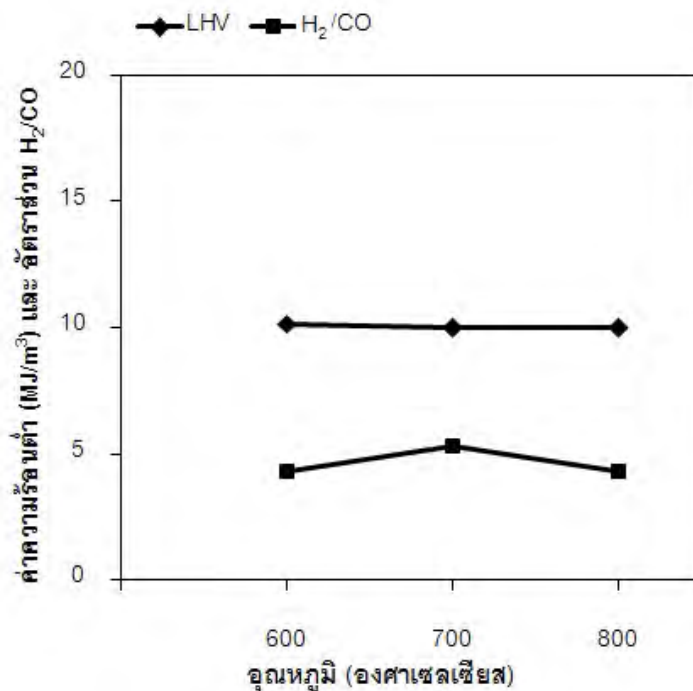
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการแปรสภาพของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยา Primary water gas (4.2), secondary water gas (4.3), ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ (4.7) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ (4.5) (Yoon และคณะ, 2010) การแปรสภาพของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา Primary water gas (4.2), ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ (4.7), ปฏิกิริยาบาวดาร์ด (Boudouard) (4.6), CO₂ reforming (4.8) การแปรสภาพของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา secondary water gas (4.3) และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ (4.5) (Li และคณะ, 2009) การแปรสภาพของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ (4.7) และ CO₂ reforming (4.8) เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง รวมทั้งเกิดปฏิกิริยาเมทาโนจีนชันทำให้การแปรสภาพของแก๊สมีเทนลดลงทั้งนี้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งสารประกอบเบนซีนจะเห็นว่าเมื่อป้อนสารประกอบเบนซีนและน้ำเข้าสู่เตาปฏิกรณ์แล้ว จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเบนซีนและน้ำ ทำให้ภายในเตาปฏิกรณ์เต็มไปด้วยผลิตภัณฑ์แก๊สต่างๆ จากการแปรสภาพทางความร้อนนี้ นอกจากจะมีน้ำที่ป้อนเข้าไปยังมีน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะถูกใช้ไปเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาอีกด้วย

ดังนั้นอุณหภูมิมิอิทธิพลต่อการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ เมื่อระบบมีความร้อนสูงขึ้นจะส่งผลต่อปริมาณแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ เนื่องจากปฏิกิริยาการแปรสภาพทางความร้อนด้วยไอน้ำส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง และความร้อนมีผลต่อการสลายตัวของสารประกอบเบนซีนรวมทั้งผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการสลายตัว (Swierczynski และคณะ, 2008) นอกจากนี้สารประกอบเบนซีนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลหนักเมื่อเกิดการแตกตัวจะทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ทำให้การแปรสภาพของสารประกอบเบนซีนที่ดีที่สุดคือที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

จากงานวิจัยของ Simell และคณะ, (1999) ได้ศึกษาการรีฟอร์มมิ่งที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทนทาร์ จากผลการทดลอง

พบว่ามีการแปรสภาพของเบนซีนเพียง 2 % โดยไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นผลของอุณหภูมิอย่างเดียวและมีการศึกษาถึงปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟพบว่าเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งเบนซีนด้วยไอน้ำชั้นแรก Park และคณะ, (2009) ศึกษาการการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันทานาร์โดยใช้สารประกอบเบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทนทานาร์ และได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่อุณหภูมิ 550-700 องศาเซลเซียส พบว่าการแปรสภาพของเบนซีนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส มีน้อย แต่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีการแปรสภาพที่เพิ่มขึ้นและที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 700 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาการลดน้ำมันทานาร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล พบว่ามีการแปรสภาพ 87.2% ที่ 700°C ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Ni/CeO₂ (75%)-ZrO₂ (25%) Coll และคณะ, (2001) ศึกษาการการรีฟอร์มมิ่งสารประกอบเบนซีนเช่นกันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิ 725-800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 4.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลต่อการแปรสภาพของเบนซีนที่สูงขึ้นด้วย ที่ 800 องศาเซลเซียสมีการแปรสภาพของเบนซีน 85% และงานวิจัยของ Li และคณะ, (2009) ทดลองการรีฟอร์มมิ่งโทลูอิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน mayenite ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส พบว่าการแปรสภาพของโทลูอินและปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เบนซีนและมีเทนเกิดขึ้นน้อยมาก (<1%) เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส การแปรสภาพของโทลูอินสูงขึ้น ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเล็กน้อย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากการผันกลับของปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟ ที่อุณหภูมิสูงจะมีค่าการแปรสภาพที่สูงด้วยซึ่งเป็นผลจากปฏิกิริยาดูดความร้อนของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง

ค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส มีค่าความร้อนต่ำอยู่ที่ประมาณ 10 MJ/m³ ซึ่งเป็นค่าความร้อนปานกลางสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมได้ การเพิ่มอุณหภูมิมิมีผลต่อการเพิ่มค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อย ในส่วนค่าอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 700 องศาเซลเซียส และที่ 800 มีค่าใกล้เคียงกับ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 4.28 ค่าแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทั้งสามอุณหภูมิมิมีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 4-5 ไฮโดรเจนสามารถนำไปช่วยในกระบวนการกลั่นน้ำมันให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

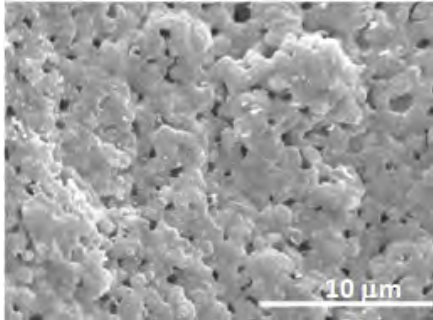
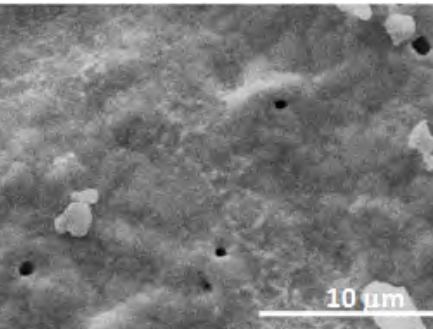
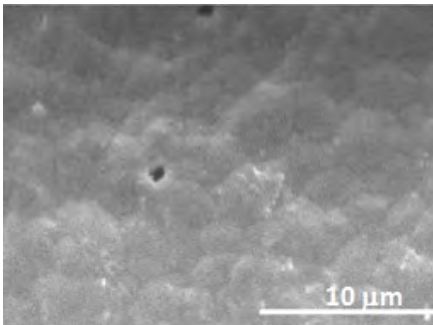


รูปที่ 4.7 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

4.2.2 ศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบเบนซีน 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร หลังการรีฟอร์มมิงที่อุณหภูมิ 600 - 800 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมีรูพรุนเกิดขึ้นที่ 600 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ผ่านการรีฟอร์มมิงที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ขนาดเกรนของแพลเลเดียมมีขนาดเล็กลง และพื้นผิวมีความเรียบ เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองนั้นสูงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมตัวกัน (sintering) เป็นแผ่นแพลเลเดียมที่มีความเรียบ

ตารางที่ 4.3 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 2000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณแพลเลเดียมหลังการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ(องศาเซลเซียส)	1.0 %Pd/Al ₂ O ₃
600	
700	
800	

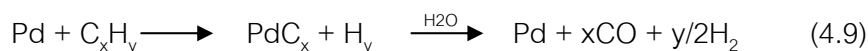
4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพทางความร้อน

4.3.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนในการรีฟอร์มมิ่งเบนซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมจำนวนทั้งหมด 7 แห่ง อุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์ 600 และ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีน 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 และระยะเวลาที่เก็บเท่ากับ 1 วินาที โดยที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนซึ่งเป็นแก๊สพาเท่ากับ 415 มิลลิลิตรต่อนาที (600°C) และ 338 มิลลิลิตรต่อนาที (800°C)

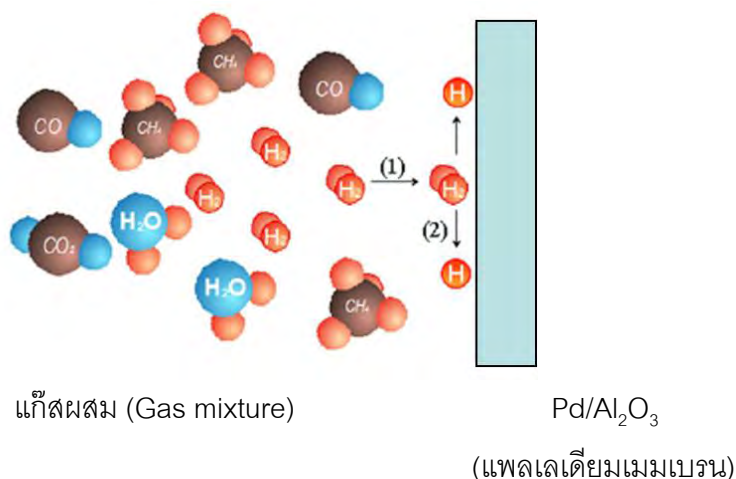
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละปริมาณ 0.5%, 1% และ 1.2% โดยน้ำหนัก และทำการคำนวณหาการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ ใช้วิธีคำนวณดังแสดงในภาคผนวก ข (รูปที่ 4.9-4.10) การแปรสภาพของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 39.68% เป็น 54.63% ที่ 0.5 และ 1% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ในขณะที่ 1.2% โดยน้ำหนัก การแปรสภาพของไฮโดรเจนมีค่าลดลงเท่ากับ 31.55% ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับการแปรสภาพของคาร์บอนที่มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแต่มีค่าลดลงเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1.2% โดยน้ำหนักและเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นไม่มากนัก และเมื่อศึกษาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ผลการทดลองมีแนวโน้มเดียวกันมีการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนสูงสุดที่ 1% โดยน้ำหนักซึ่งมีค่าเท่ากับ 84.76% และ 83.73% จากผลการทดลองการแปรสภาพที่ 0.5% โดยน้ำหนักมีการแปรสภาพน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก เพราะมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า เกรนของแพลเลเดียมยังมีขนาดเล็ก โตไม่พอที่จะทำปฏิกิริยา และเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเท่ากับ 1% โดยน้ำหนัก จะทำให้การแปรสภาพเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีบริเวณกระตุ้น (Active site) มากขึ้นจึงส่งผลให้เกิดการแตกตัวของสารประกอบเบนซีนได้สูงขึ้นด้วย รวมทั้งขนาดเกรนของแพลเลเดียมมีขนาดที่โตพอ พื้นผิวขรุขระ แต่ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก มีการแปรสภาพน้อยกว่า 0.5, 1% โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการสะสมตัวของแพลเลเดียมจึงเพิ่มขึ้น พื้นผิวหนาและเรียกว่าทำให้พื้นที่ที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของพื้นที่ที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลงและ ซึ่งแสดงจากผล SEM แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก ยังมีค่าการแปรสภาพสูงกว่าการรีฟอร์มมิ่งโดยที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และจากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สไม่แตกต่างกันมากนัก มีค่าความร้อนต่ำอยู่ที่ประมาณ 10 MJ/m³ ในส่วนค่าอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าประมาณ 4-5 ดังรูปที่ 4.11

จะเห็นว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมพบว่าการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) นั่นคือ การแปรสภาพของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนแก๊สมีเทนมีค่าลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาของน้ำกับคาร์บอนในปฏิกิริยา primary water gas และสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบเบนซีนไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น รวมทั้งยังช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ส่งผลให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วยซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมดังปฏิกิริยานี้



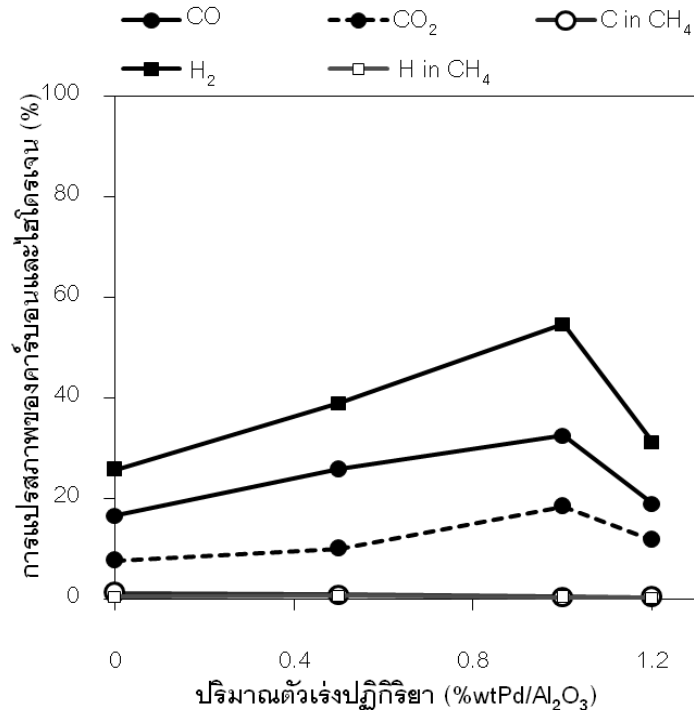
จากปฏิกิริยาแพลเลเดียมช่วยให้เกิดการแตกตัวของเบนซีนซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้แพลเลเดียมคาร์ไบด์และไฮโดรเจน จากนั้นจะทำปฏิกิริยาต่อไปกับน้ำได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น

ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวเมมเบรนแพลเลเดียมของแก๊สสังเคราะห์ (Karellas et al., 2008) จากรูปที่ 4.8 (1) เกิดการดูดซับจากผิวเมมเบรน (2) จากนั้นโมเลกุลไฮโดรเจนเข้ามาติดกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (แพลเลเดียมเมมเบรน) เกิดการแตกตัวของโมเลกุลแก๊สผสม

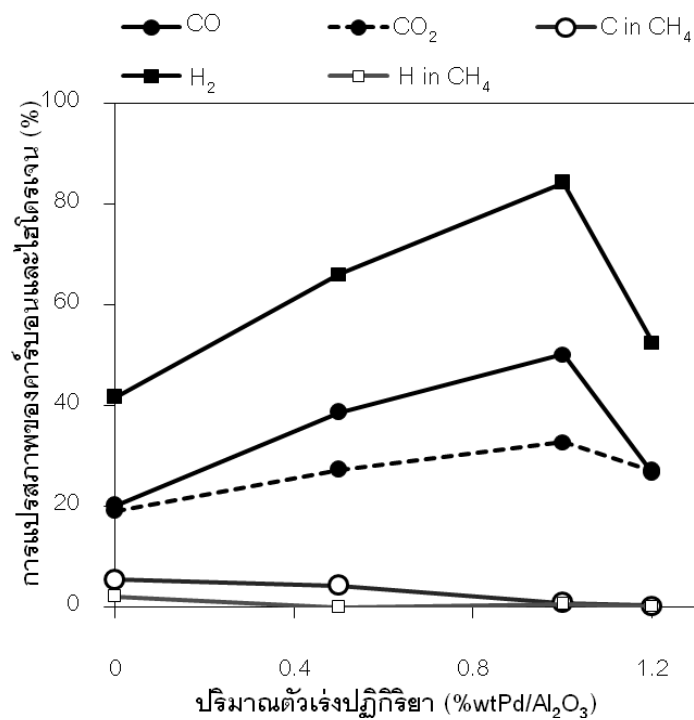


รูปที่ 4.8 การเกิดปฏิกิริยาที่ผิวเมมเบรนแพลเลเดียมของแก๊สสังเคราะห์
(Karellas และคณะ, 2008)

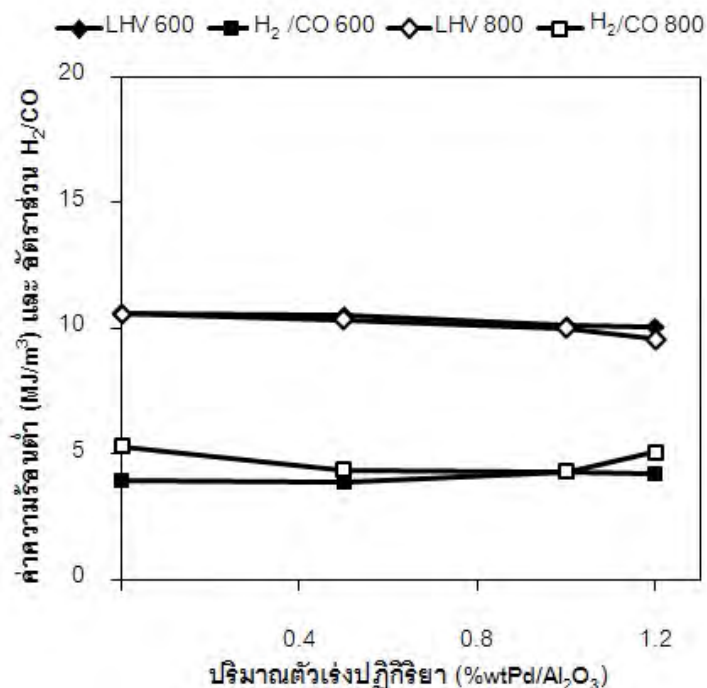
Tomishige และคณะ (2004) ทำการทดลองเปรียบเทียบการแปรสภาพน้ำมันทาร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $M/CeO_2/SiO_2$ ($M = Rh, Pd, Pt, Ru, Ni$) ผ่านแก๊สซิฟิเคชันเซลล์ลูโลส ลำดับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา ของ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ดังนี้ $Rh > Pd > Pt > Ru = Ni$ ได้มีการทดลองใช้เมมเบรนแพลเลเดียมแบบแน่นรองรับอยู่บนเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งเตรียมด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเลสเพลตติงในการปรับปรุงคอนเวอร์ชันของมีเทนด้วยรายรีฟอร์มมิงโดย สุธีรวัฒน์ และคณะ ในการทดลองได้ใช้เมมเบรนที่ใช้มีขนาด 20 ตารางเซนติเมตร ชั้นแพลเลเดียมหนา 34 ไมครอน พบว่าเมมเบรนแพลเลเดียมสามารถเพิ่มค่าการแปรสภาพของปฏิกิริยารายรีฟอร์มมิงของมีเทนได้โดยที่เมมเบรนไม่มีการเสื่อมสภาวะระหว่าง 72 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนในแต่ละร้อยละ โดยน้ำหนักที่ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนในแต่ละร้อยละ โดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียส

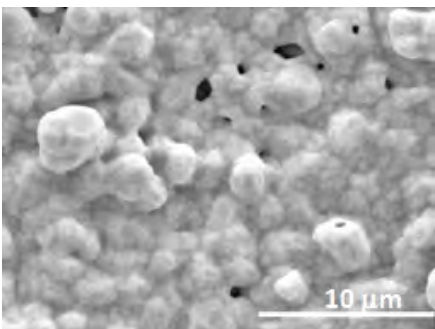
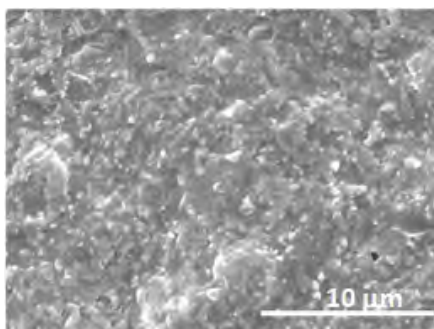
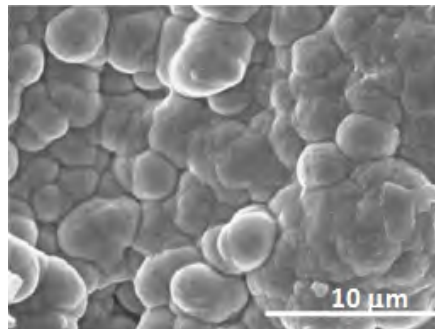
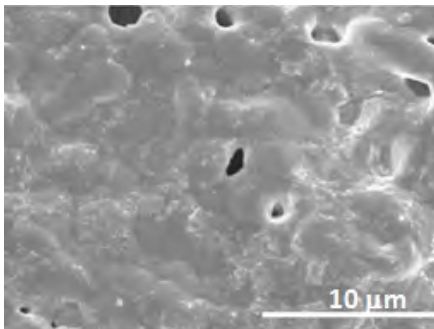
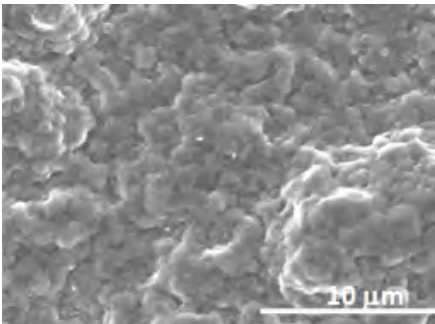
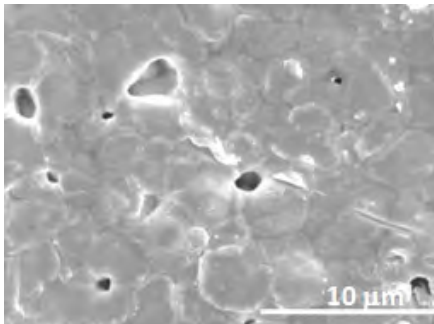


รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและอัตราส่วน โดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

4.3.2 ศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังปฏิกิริยาที่ฟอรัมมีงสารประกอบเบนซีน 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร (ดังรูป SEM) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก มีรูพรุนเกิดขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก ลักษณะของเกรนของแพลเลเดียมไม่แตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการทดลอง และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก พื้นผิวมีการหลอมตัวเล็กน้อย และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก มีลักษณะพื้นผิวขรุขระไม่สม่ำเสมอ ซึ่งไม่แตกต่างมากกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการทดลอง ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%, 1.2% โดยน้ำหนัก เกรนแพลเลเดียมมีขนาดเล็กลง พื้นที่ผิวลดลง มีความเรียบขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองนั้นสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการหลอมรวมตัวกัน (sintering)

ตารางที่ 4.4 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมแต่ละร้อยละหลังการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ

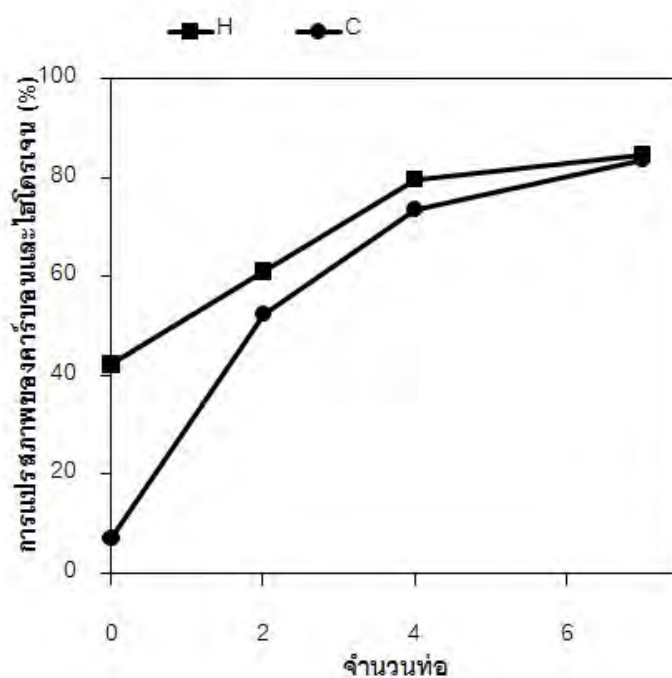
ตัวเร่งปฏิกิริยา	600 องศาเซลเซียส	800 องศาเซลเซียส
0.5 %Pd/Al ₂ O ₃		
1.0 %Pd/Al ₂ O ₃		
1.2 %Pd/Al ₂ O ₃		

4.4 ผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพทางความร้อน

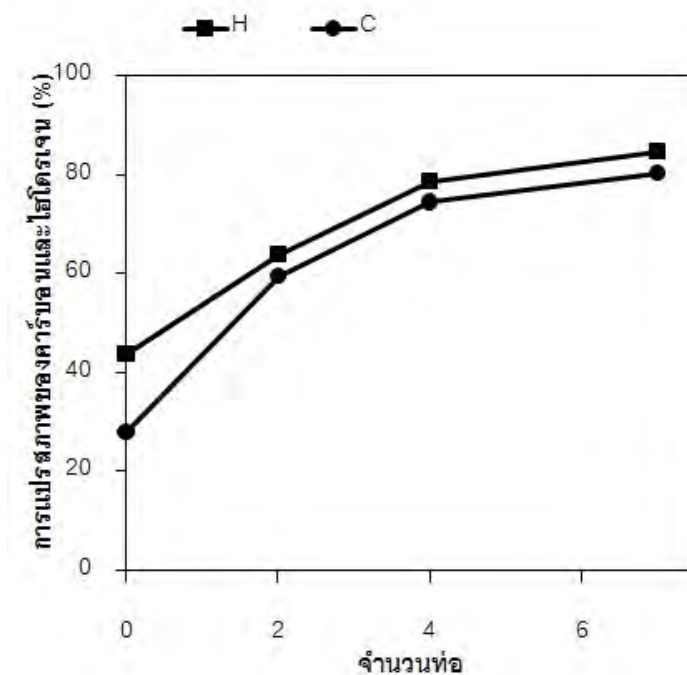
ผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมโดยใช้ 0, 2, 4, 7 ท่อ ใช้ความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีน 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร (2.45 ไมโครลิตรต่อนาที) และ 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร (6.12 ไมโครลิตรต่อนาที) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.12-4.13 เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีนเท่ากับ 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 2 ท่อ (0.054 กรัม

แพลเลเดียม, 0.5 มิลลิโมล) พบว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 61.09%, 52.59% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มจำนวนท่อ 4 (0.108 กรัมแพลเลเดียม, 1.0 มิลลิโมล) ท่อเป็น 7 ท่อ (0.189 กรัมแพลเลเดียม, 1.7 มิลลิโมล) การแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 79.74% เป็น 84.76% และการแปรสภาพของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 73.66% เป็น 83.74% จากนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารประกอบเบนซีนเป็น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อให้มีปริมาณในการป้อนสารมากขึ้น เพื่อให้เกิดการต่อเนื่องสม่ำเสมอในการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ช่วงแรก ที่จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม 2 ท่อ มีการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 63.89%, 59.50% ตามลำดับ

เมื่อเพิ่มจำนวนท่อ 4 ท่อ เป็น 7 ท่อ การแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 78.66% เป็น 84.80% และการแปรสภาพของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 74.50% เป็น 80.25% เมื่อเปรียบเทียบกับไม่มีท่อเลยจะเห็นว่าการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ต่างๆ ของแบบที่ไม่มีท่อจะมีค่าน้อยกว่า ซึ่งเป็นการแปรสภาพที่เกิดเนื่องจากความร้อนในระบบบอยอย่างเดี่ยว จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งมีความแตกต่างกันไม่มากเมื่อใช้ 4 ท่อ และ 7 ท่อ โดยมีค่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นประมาณ 5.02% และ 5.75% ที่ความเข้มข้นสารประกอบเบนซีน 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ค่าที่เพิ่มขึ้นประมาณ 5% แต่ต้องเพิ่มจำนวนท่อของตัวเร่งปฏิกิริยาถึง 3 ท่อ ดังนั้นจากการทดลองนี้จำนวนท่อที่เหมาะสมที่ใช้ในการทดลองต่อไปคือ 4 ท่อเพราะสามารถลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ได้ ทั้งนี้ยังเป็นการประหยัดค่าใช้จ่าย



รูปที่ 4.12 ผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพที่ 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.13 ผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพที่ 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร

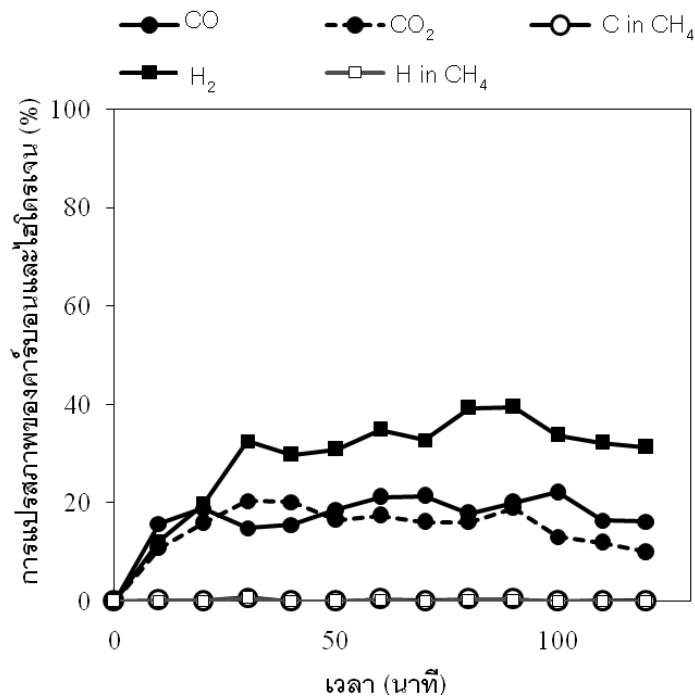
4.5 ผลของความเข้มข้นสารประกอบเบนซีนต่อการแปรสภาพทางความร้อน

จากการทดลองข้างต้นมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมจำนวน 7 ท่อ จึงทำการศึกษาลดจำนวนลงเหลือ 4 ท่อ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละปริมาณ 0.5%, 1% และ 1.2% โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 ระยะเวลาที่เก็บเท่ากับ 1 วินาที และเพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีนเป็น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังรูปที่ 4.14-4.15 การแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอ เนื่องจากว่าการป้อนสารเข้าไปในระบบในปริมาณที่มากพอ เต็มท่อ ไม่มีช่องว่าง ทำให้การป้อนสารสม่ำเสมอมีลักษณะเหมือนกัน ทั้ง 2 อุณหภูมิ แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความต่อเนื่องแล้วสม่ำเสมอ ที่ 600 องศาเซลเซียส การเกิดแก๊สค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนถึง 30 นาทีจึงเริ่มคงที่มีการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจน, แก๊สมีเทนเท่ากับ 34.84%, 0.17% และส่วนการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, แก๊สมีเทนเท่ากับ 19.35%, 14.80%, 0.49% และที่ 800 องศาเซลเซียส มีการแปรสภาพเพิ่มสูงขึ้นทั้งไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 78.66%, 74.50%

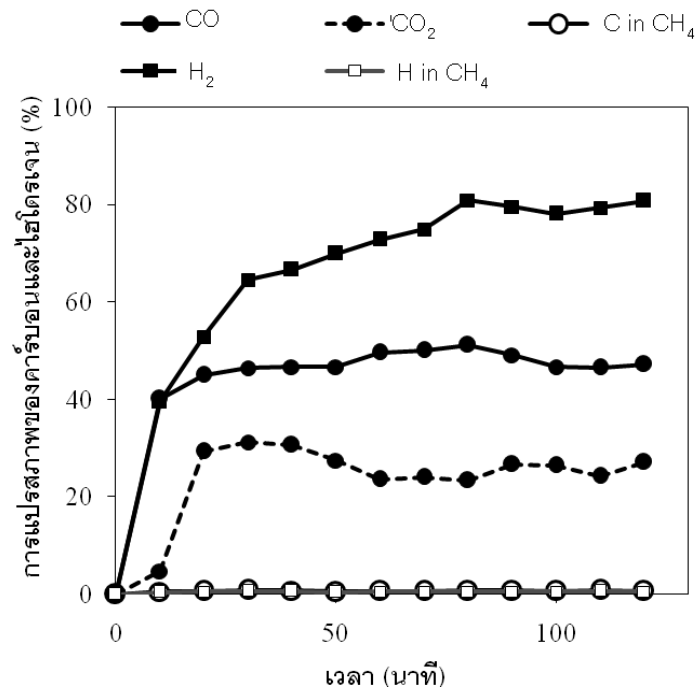
จากผลการทดลองพบว่าทั้งสองอุณหภูมิมีแนวโน้มการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเดียวกันกับการทดลองที่ใช้ความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีน 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังรูปที่ 4.17-4.18 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา จาก 0.5 เป็น 1% โดยน้ำหนัก และมีค่าลดลงที่ 1.2% โดยน้ำหนัก โดยที่ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีการแปรสภาพไฮโดรเจนและ

คาร์บอนสูงสุดที่ 1% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าเท่ากับ 35.01% และ 34.66% เมื่ออุณหภูมิสูงเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส พบว่ามีการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนสูงสุดที่ 1% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าเท่ากับ 78.66% และ 74.50% จากผลการทดลองเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 7 ท่อ (การแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 84.80, 80.25% ที่ 800 องศาเซลเซียส) พบว่าให้ผลการแปรสภาพทั้งไฮโดรเจนและคาร์บอนน้อยกว่าไม่มากนักประมาณ 6.14% และ 5.75% ตามลำดับ

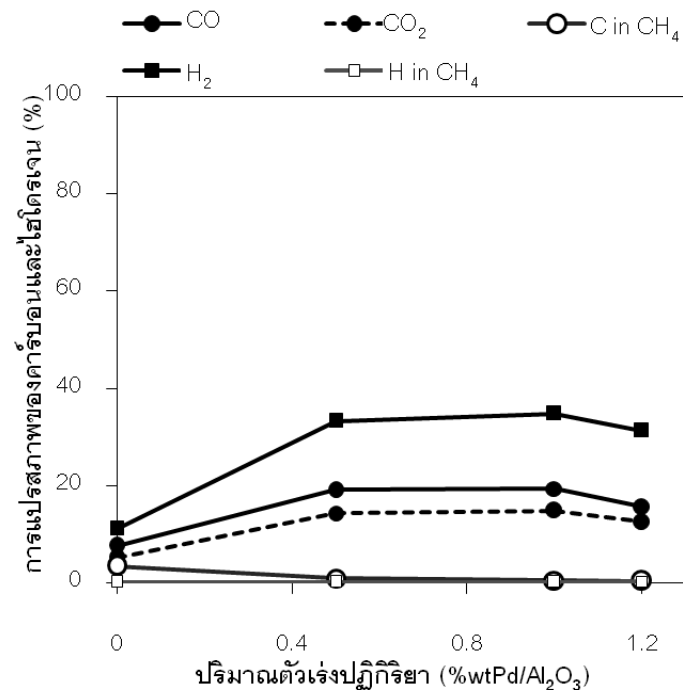
เมื่อความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีนเพิ่มจาก 2000 เป็น 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร และจำนวนท่อที่ใช้ลดลงเหลือ 4 ท่อ พบว่าค่าความร้อนต่ำที่ได้ยังคงมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก รวมทั้งการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลของต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สไม่มากนักเช่นกัน ซึ่งมีค่าความร้อนต่ำอยู่ที่ประมาณ 10 MJ/m^3 ในส่วนค่าอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าประมาณ 4-5 ดังรูปที่ 4.18



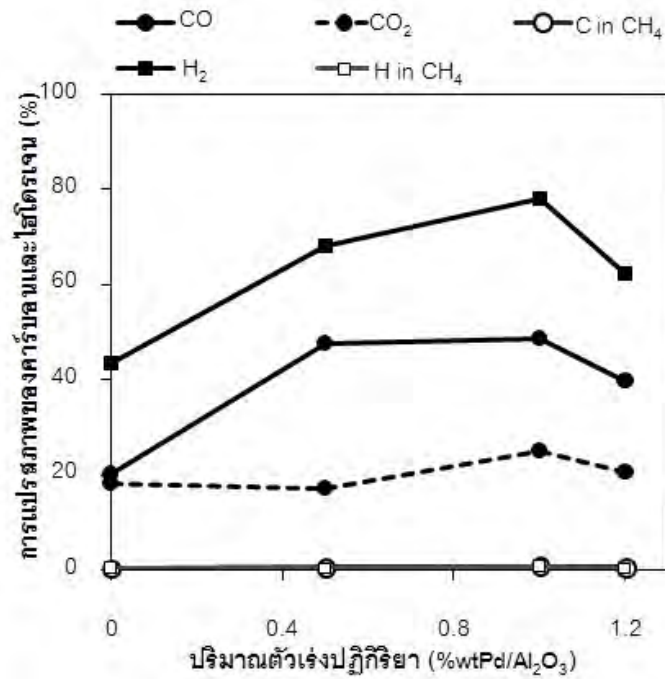
รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 600 องศาเซลเซียส



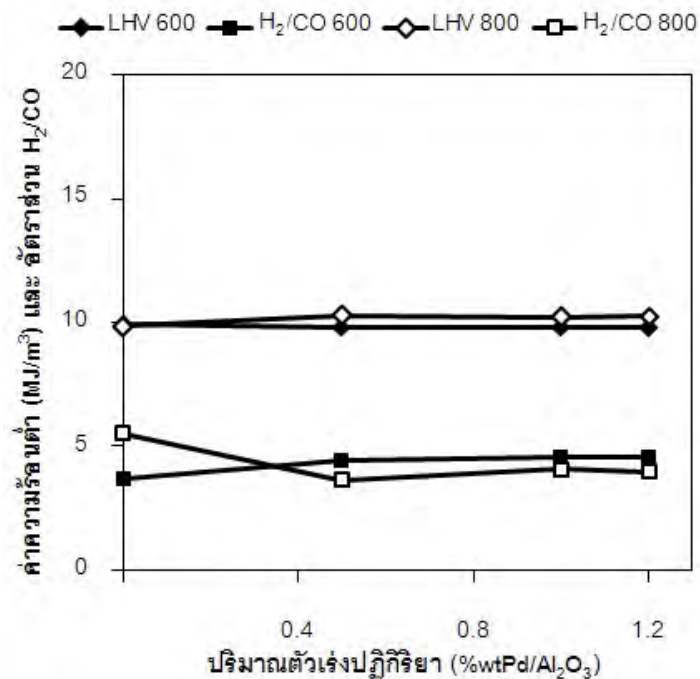
รูปที่ 4.15 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักกับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนในแต่ละร้อยละโดยน้ำหนักที่ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนใน แต่ละร้อยละโดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.18 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและอัตราส่วน โดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

4.6 ผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนต่อการแปรสภาพทางความร้อน

ผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก จำนวน 4 ท่อ ความเข้มข้นสารประกอบเบนซีน 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร และระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาที โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนต่างๆ คือ 0.9, 2 และ 3 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนจาก 0.9 เป็น 2 พบว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 71.86% เป็น 78.09% ในขณะที่การแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สมีเทนลดลงจาก 4.67% เป็น 0.57% ส่วนการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 45.03% เป็น 48.65% และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 25.0% เป็น 25.11% ดังแสดงไว้ดังรูปที่ 4.19-4.20 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเป็น 3 พบว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง และมีปริมาณแก๊สมีเทนที่เกิดขึ้นน้อยมากในแก๊สผลิตภัณฑ์

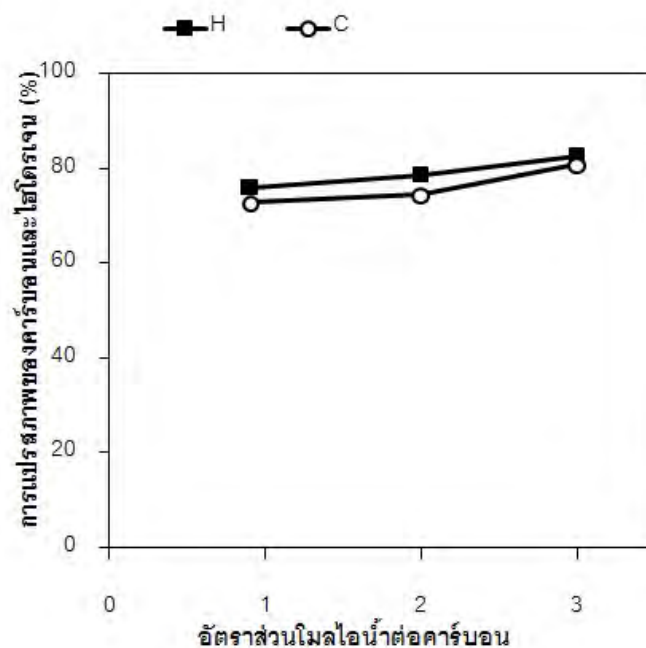
จากการทดลองเมื่อเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำพบว่าแปรสภาพของไฮโดรเจนที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา primary water gas, secondary water gas, ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์, ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ ซึ่งทุกปฏิกิริยามีการเกิดไฮโดรเจน ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำ จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น และเพิ่มขึ้นมากกว่าการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นผลให้อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำ ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดจากปฏิกิริยา primary water gas และปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำแล้วจะลดลงเมื่ออัตราส่วนไอน้ำเพิ่มขึ้น เกิดจากปฏิกิริยา secondary water gas และ ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Bona และคณะ, 2008) ซึ่งจะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณมากขึ้น ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีที่มีอัตราส่วนไอน้ำสูงขึ้น รวมทั้งปริมาณแก๊สมีเทนมีปริมาณลดลงเช่นกันเนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ

จากผลการทดลองนี้สอดคล้องกับ LI และคณะ, (2009) ศึกษาการรีฟอร์มมิงทาร์โดยใช้โทลูอีนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/mayenite เมื่ออัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเพิ่มขึ้นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้น และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง สามารถอธิบายได้โดยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ซึ่งเมื่อแรงดันไอน้ำสูงจะผลักดันปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ให้อยู่ในรูปแก๊สไฮโดรเจน Yoon และคณะ, (2010) ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มมิงโทลูอีนที่อุณหภูมิเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือนิกเกิล (46-6Q) อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 1, 3, 5 พบว่าเมื่ออัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเพิ่มขึ้น ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ในขณะที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

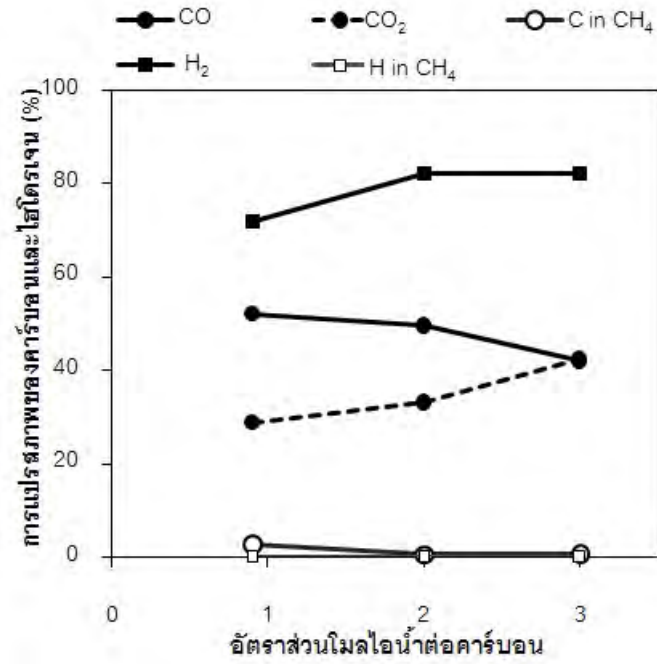
ค่อนข้างคงที่ การเพิ่มไอน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการกระตุ้นปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟต์ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งน้ำมันถ่านและไฮโดรคาร์บอน โดยทางการแตกตัวทางความร้อน เพื่อเพิ่มผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน การดูดซับโมเลกุลสารอินทรีย์กับน้ำเกิดบนผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาจนคาร์บอนอะตอมทั้งหมดเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทนไม่ได้เกิดจากปฏิกิริยาที่เกิดระหว่างกลางหรือผลิตภัณฑ์ขั้นแรก แต่เกิดจากผ่านคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาเมทาโนจีเนชัน (Coll และคณะ, 2001)

จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนมีผลต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สไม่แตกต่างกันมากนัก มีค่าความร้อนต่ำอยู่ที่ประมาณ 10 MJ/m^3 โดยปกติแล้วที่อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนสูงไม่ได้ช่วยให้ดีขึ้นในกระบวนการอุตสาหกรรมเพราะว่าไอน้ำที่มากเกินไปในผลิตภัณฑ์แก๊สจะทำให้ลดค่าความร้อนต่ำ (LHV) ของเชื้อเพลิง (Li และคณะ, 2009) เมื่ออัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนสูงขึ้น จะให้ค่าแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นด้วย ดังรูปที่ 4.21 แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการสามารถนำไปผลิตกระแสไฟฟ้า นำไปใช้เป็นสารตั้งต้นใน

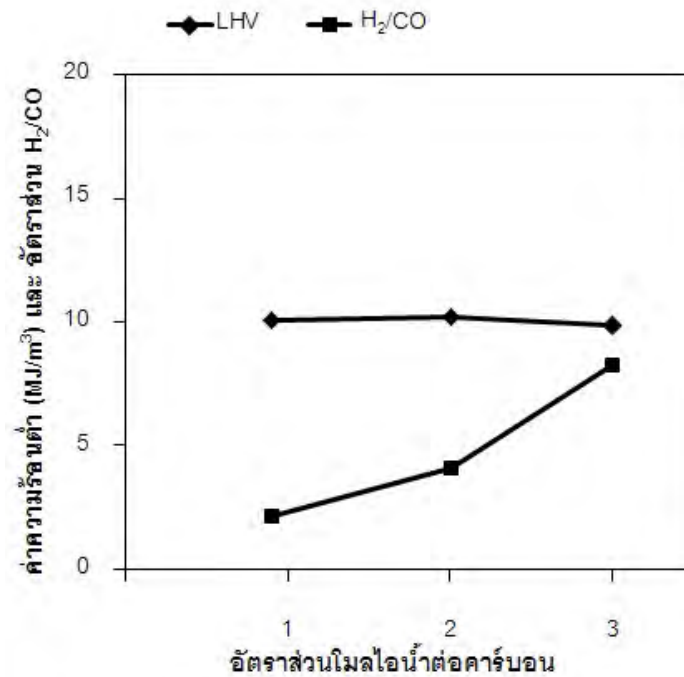
กระบวนการผลิตเมทานอล และเชื้อเพลิงสังเคราะห์อื่นๆ โดยผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์



รูปที่ 4.19 ผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนต่อการแปรสภาพในแต่ละอัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ 1% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.20 ผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนต่อการแปรสภาพในแต่้อัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ 1% โดยน้ำหนัก



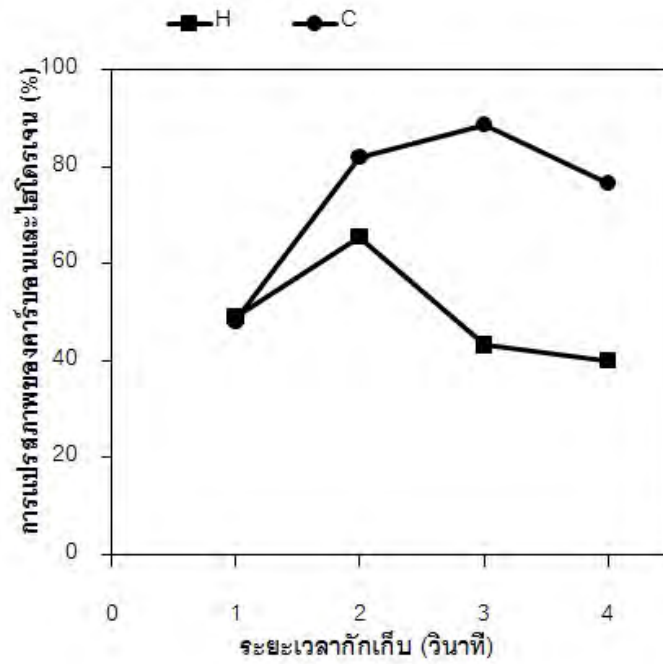
รูปที่ 4.21 ผลของอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่อค่าความร้อนต่ำของผลิตภัณฑ์แก๊สและอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

4.7 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพทางความร้อน

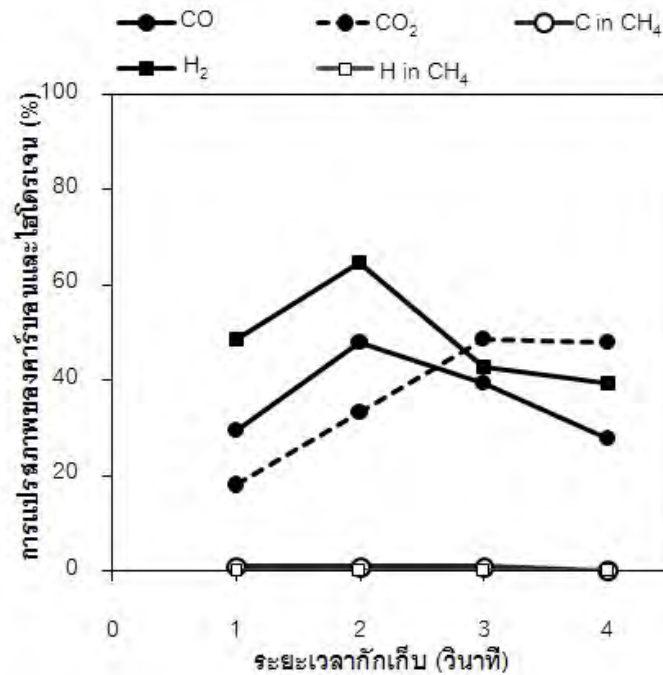
4.7.1 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน

ผลของระยะเวลาการกักเก็บความเข้มข้นสารประกอบเบนซีน 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวรองรับที่ไม่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา (อะลูมินาเปล่า) ทั้งหมด 7 ท่อ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 ดังรูป 4.22-4.23 เมื่อเพิ่มระยะเวลาการกักเก็บจาก 1 เป็น 2 วินาทีพบว่าการแปรสภาพของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 48.32% เป็น 82.10% โดยมีการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 29.38% เป็น 48.02, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 18.04% เป็น 33.23%, แก๊สมีเทนลดลงจาก 0.89% เป็น 0.84% และการแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 49% เป็น 64% โดยมีการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 48.47% เป็น 64.82% และแก๊สมีเทนลดลงจาก 0.70% เป็น 0.66%

ที่ระยะเวลาการกักเก็บเป็น 3 วินาที การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนมอนนอกไซด์และไฮโดรเจนมีปริมาณลดลงในขณะที่การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นผลเนื่องจากปฏิกิริยา secondary water gas ,ปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ ส่วนมีเทนมีปริมาณเล็กน้อยในแก๊สผลิตภัณฑ์ เมื่อเพิ่มระยะเวลาการกักเก็บเป็น 4 วินาที การแปรสภาพของไฮโดรเจนและการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณลดลงเล็กน้อยซึ่งไม่แตกต่างกับที่ 3 วินาทีมากนักมีค่าเท่ากับ 39.26%, 47.91% ตามลำดับในขณะที่การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนมอนนอกไซด์มีปริมาณลดลงมากเท่ากับ 27.83% จากผลการทดลองมีความสอดคล้องกับ Yoon และคณะ, (2010) ศึกษาการรีฟอร์มมิงทาร์โดยใช้โทลูอินเป็นสารประกอบตัวแทนทาร์ ศึกษา space time โดยควบคุมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแต่เปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สพาและอุณหภูมิ การเพิ่ม space time จะทำให้ระยะเวลาการกักเก็บจะเพิ่มตามด้วยพบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนและการแปรสภาพเพิ่มขึ้นเมื่อ space time เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.22 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพในแต่อัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนและที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวรองรับอะลูมินา

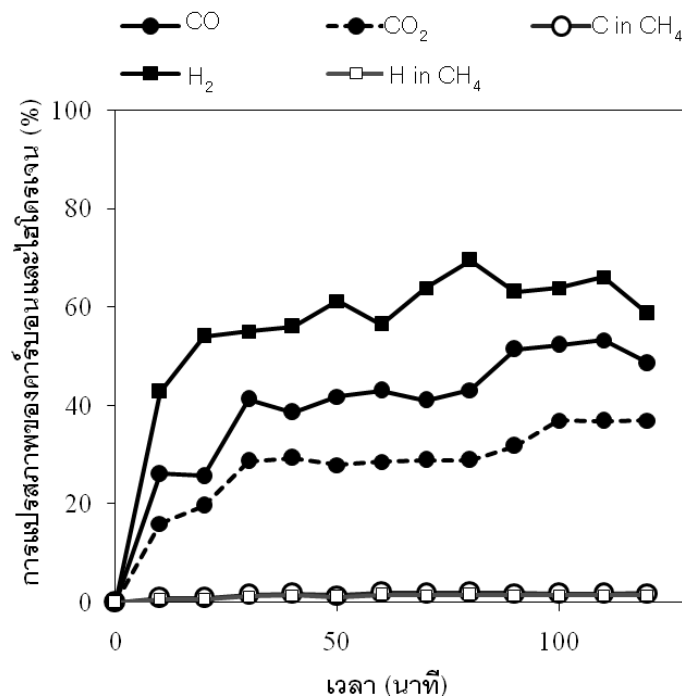


รูปที่ 4.23 ผลของระยะเวลาการกักเก็บต่อการแปรสภาพในแต่อัตราส่วนที่ร้อยละการแปรสภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ (CO, CO₂, CH₄, H₂) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวรองรับอะลูมินา

4.7.2 ผลของระยะเวลาการกักเก็บที่ 2 วินาทีต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน

ผลของระยะเวลาการกักเก็บที่ 2 วินาที โดยใช้ความเข้มข้นสารประกอบเบนซีน 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักทั้งหมด 4 ท่อ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 ดังรูปที่ 4.25 เมื่อทำการรีฟอร์มมิ่งในช่วงแรกพบว่าการแปรสภาพค่อยๆเพิ่มขึ้นจนถึงที่ประมาณ 30 นาทีจึงเริ่มคงที่ และเพิ่มสูงขึ้นในช่วงหลัง มีการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 64.59% และ 82.13% ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับระยะเวลาการกักเก็บ 1 วินาที ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 4.5 พบว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนและการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง ในขณะที่การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟและการแปรสภาพเป็นแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเมทาโนเจเนชันที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ระหว่างกลางหรือผลิตภัณฑ์ขั้นแรก ดังนั้นเมื่อระยะเวลาการกักเก็บเพิ่มขึ้นการแปรสภาพลดลงเนื่องจากเลยจุดที่เหมาะสม (optimum condition) ในการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

ค่าความร้อนต่ำมีค่าลดลงเล็กน้อยแม้ว่าแก๊สไฮโดรเจนจะลดลงมาก เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนมีปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งแก๊สมีเทนมีค่าความร้อนต่ำอยู่มาก และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง



รูปที่ 4.24 ผลของระยะเวลาการกักเก็บที่ 2 วินาทีต่อการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอน กับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาทีกับ 2 วินาที ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักที่ 800 องศาเซลเซียส

การแปรสภาพ(%)	ระยะเวลาที่เก็บ		
	1 วินาที	2 วินาที	
H-H ₂	78.09	63.13	↓
H-CH ₄	0.57	1.46	↑
C-CO	48.66	47.55	↓
C-CO ₂	25.12	32.72	↑
C-CH ₄	0.73	1.87	↑
LHV	10.23	9.90	↓
H ₂ /CO	4.1	3.39	↓

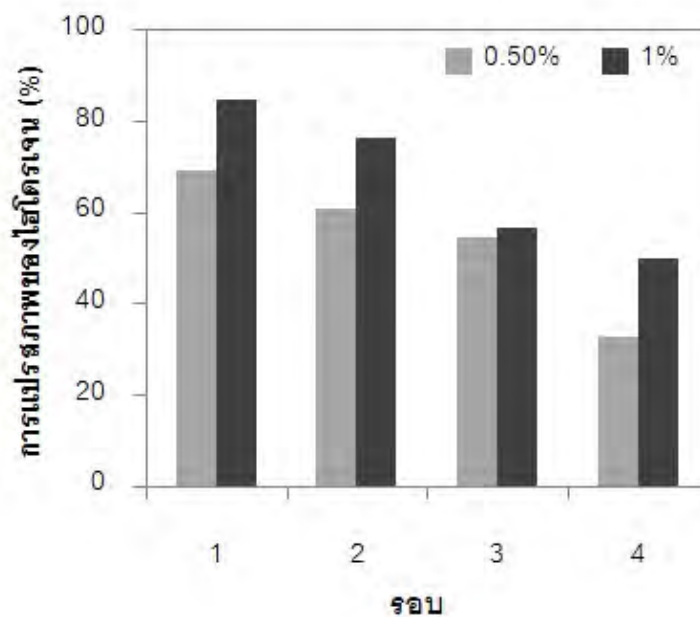
4.8 ผลเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพทางความร้อน

4.8.1 ผลเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน

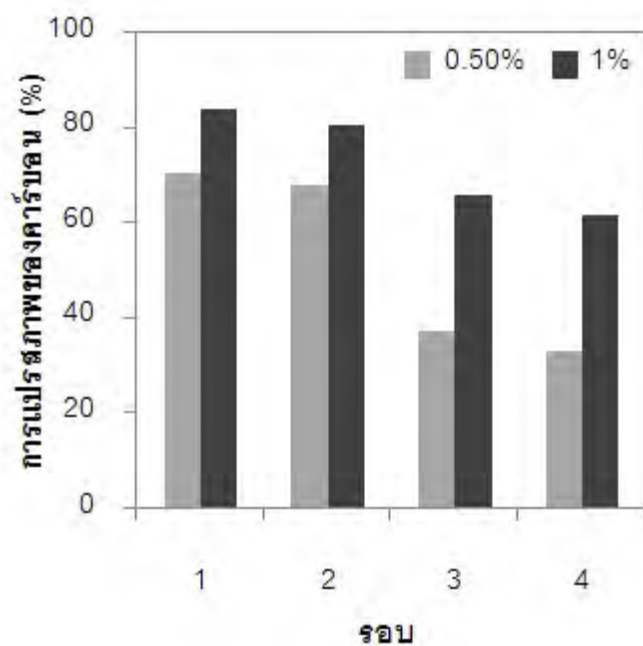
การนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมาใช้ซ้ำเพื่อที่จะศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.5% และ 1% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีนเท่ากับ 2000 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 และระยะเวลาในปฏิกิริยาเท่ากับ 1 วินาที ดังรูปที่ 4.25-4.26 ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ซ้ำครั้งที่สองมีค่าการแปรสภาพคาร์บอนและไฮโดรเจนลดลงไม่มากมีค่าเท่ากับ 61.08% และ 67.64% ตามลำดับ หลังจากนั้นนำมาใช้ซ้ำอีกครั้งการแปรสภาพคาร์บอนและไฮโดรเจนเหลือ 32.69% และ 32.95% ตามลำดับ และที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก หลังจากการใช้ซ้ำครั้งที่สองมีค่าการแปรสภาพลดลงเล็กน้อย และเมื่อใช้ซ้ำครั้งที่สี่มีค่าการแปรสภาพคาร์บอนและไฮโดรเจนเหลือ 49.85% และ 61.34% ตามลำดับ และสาเหตุที่การแปรสภาพลดลงเนื่องจากเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมผ่านการทดลองครั้งแรก ซึ่งผลของความร้อนทำให้อนุภาคเกิดการหลอมรวมตัวกันส่งผลทำให้พื้นที่ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง ดังรูป 4.3 พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เรียบขึ้นมีผลต่อการทำปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยากับสารประกอบเบนซีน และผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมซ้ำในครั้งต่อไป จะส่งผลต่อการแปรสภาพลดลงด้วย นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าการแปรสภาพของคาร์บอนที่มากอยู่ซึ่งมาจากแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจากมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงทำให้เกิดปฏิกิริยา secondary water gas ปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟ

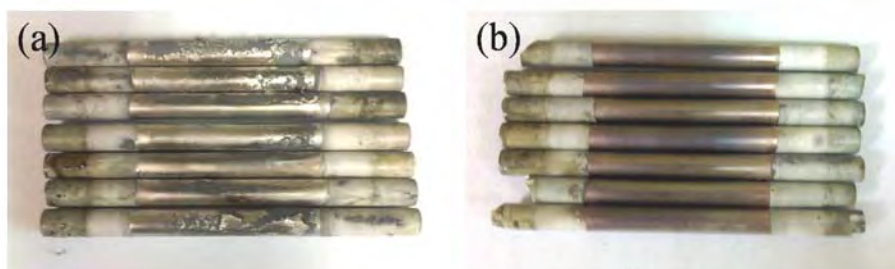
ลักษณะของผิวตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก มีการหลุดลอกออกจากตัวรองรับอะลูมินา ในขณะที่ 1% โดยน้ำหนัก ไม่มีการหลุดลอกออกจากตัวรองรับอะลูมินา ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นน้อยกว่า ดังรูปที่ 4.27 และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเพราะโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการหลอมตัวกันทำให้พื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยาลดลง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำหลายครั้ง งานวิจัยของ Furusawa และคณะ, (2009) ได้ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO ที่ผ่านการรีฟอร์มมิ่งแนฟทาซีนและเบนซีนและได้ทำการออกซิไดซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วด้วย 10% O₂/Ar ที่ 873 เคลวิน เป็นเวลา 40 นาทีหลังจากการทำปฏิกิริยาการทดลองแต่ละครั้งแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้เสื่อมสภาพในการนำกลับมาใช้ในครั้งที่ 4 เป็นเวลา 15 ชั่วโมง



รูปที่ 4.25 ผลการศึกษาเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพไฮโดรเจน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5%, 1% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.26 ผลการศึกษาเสถียรภาพของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่อการแปรสภาพคาร์บอน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5%, 1% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

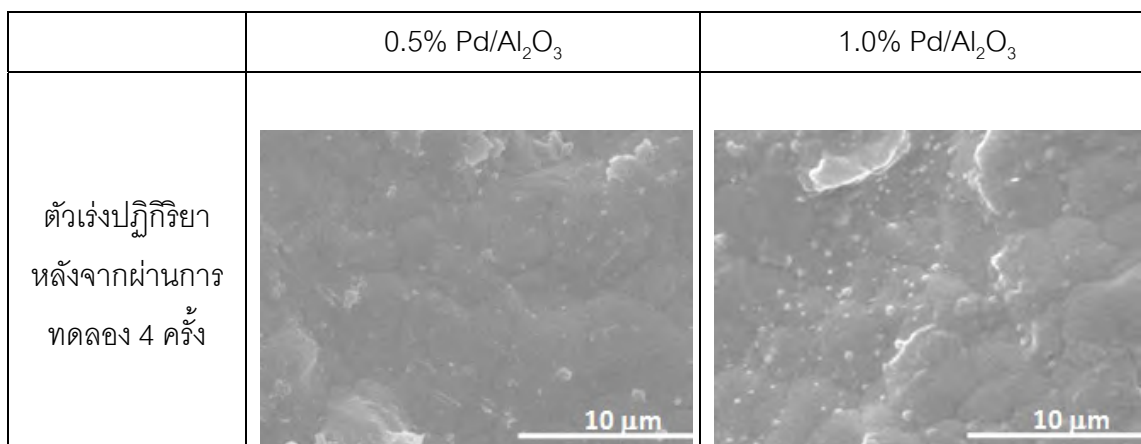


รูปที่ 4.27 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมหลังการใช้งาน (a) 0.5%โดยน้ำหนัก (b) 1%โดยน้ำหนัก

4.8.2 ศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการรีฟอร์มมิงสารประกอบเบนซีน 4 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5%, 1%โดยน้ำหนัก มีลักษณะเหมือนกัน คือ ขนาดเกรนของแพลเลเดียมมีขนาดเล็กลง มีพื้นที่ผิวลดลง และพื้นผิวมีความเรียบมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ไม่ผ่านการใช้งาน เนื่องจากอุณหภูมิในการทดลองนั้นสูงและใช้ซ้ำหลายครั้ง โลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมตัวกัน ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง ทำให้ประสิทธิภาพในการแปรสภาพลดลง

ตารางที่ 4.6 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5% และ 1% โดยนำหนักที่ผ่านการทดลอง 4 ครั้ง



4.9 ศึกษาผลการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของทาร์สังเคราะห์ต่อการแปรสภาพทางความร้อน

เพื่อศึกษาการรีฟอร์มมิ่งทาร์จากกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลจึงทำการสังเคราะห์น้ำมันทาร์ให้มีส่วนประกอบของ เบนซีน, โทลูอิน, ไชลีน, แนฟทาลีน ดังตารางที่ 4.7 ทำการป้อนในอัตรา 6.125 ไมโครลิตรต่อนาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยนำหนัก จำนวน 4 ท่อ อุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 และใช้ระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาที

ตารางที่ 4.7 ส่วนประกอบของน้ำมันทาร์ (Milne และคณะ, 1989)

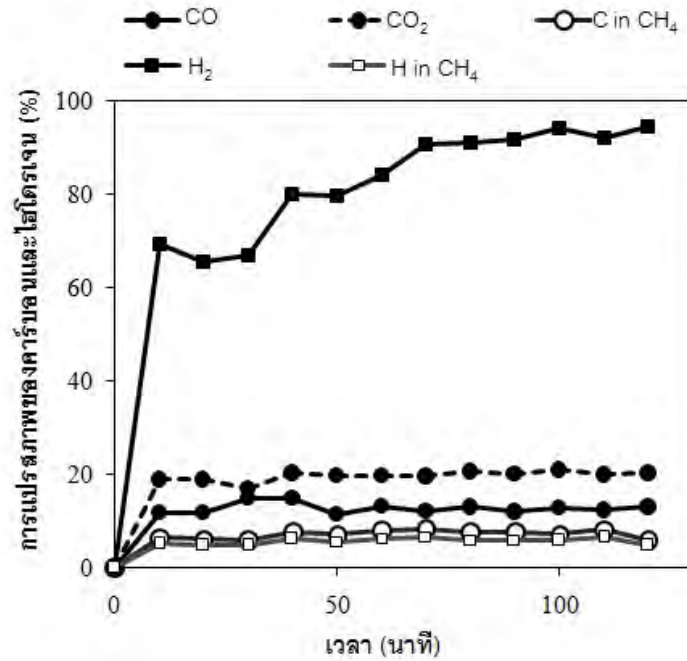
ส่วนประกอบของน้ำมันทาร์	ร้อยละโดยนำหนัก
เบนซีน	51.5
โทลูอิน	19.5
ไชลีน	19.0
แนฟทาลีน	10.0

จากการรีฟอร์มมิ่งทาร์สังเคราะห์ ดังรูปที่ 4.28 จะเห็นได้ว่าอัตราการไหลของแก๊สมีความสม่ำเสมอ การแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 97.11%, 40.19% ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกรรีฟอร์มมิ่งสารประกอบเบนซีนอย่างเดียว ตารางที่ 4.8 พบว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และมีเทนมีปริมาณเพิ่มขึ้นมาก ในขณะที่การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ค่าความร้อนต่ำมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แม้ว่าแก๊สไฮโดรเจนและมีเทนจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ

คาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณลดลงและอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นมากเพราะ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณลดลงมาก

จากการทดลองพบว่าการแปรสภาพของคาร์บอนของปริมาณที่ลดลงเนื่องจากทาร์สังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบของไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลหนัก (เบนซีน, โทลูอีน, ไซลีน, แนฟทาลีน) ซึ่งสารแต่ละตัวนี้มีโครงสร้างที่ซับซ้อน ต้องใช้พลังงานมากในการแตกตัว และสารแนฟทาลีนใช้อุณหภูมิประมาณ 1100-1200 องศาเซลเซียสในการแตกตัว (Jess และคณะ, 1996) สารประกอบเบนซีนใช้พลังงานในการกระตุ้นที่ต่ำกว่าโทลูอีน อาจจะมีเหตุผลคือ อาจมีผลกระทบจากเมทริกซ์ในระหว่างการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันทาร์จริง (โทลูอีนอาจมีการดูดซับคงที่สูงกว่าเบนซีน และแอกทีฟไซต์ที่ใช้งานเพื่อให้ครอบคลุมมากขึ้นและตอบสนองได้เร็วขึ้น) (Simell และคณะ, 1997) ดังนั้นในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จึงสามารถแตกตัวได้ไม่ทั้งหมด

จากการทดลองของ Jess และคณะ, (1996) ได้ศึกษาพบว่าสารประกอบเบนซีนเป็นสารที่มีความเสถียรมาก ลำดับของปฏิกิริยาที่เกิดคือ โทลูอีน > เบนซีน > แนฟทาลีน โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ และพบว่าปฏิกิริยาหลักเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องมีส่วนร่วมของไอน้ำ ไอน้ำมีส่วนเพียงเล็กน้อยต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแก๊สไฮโดรเจนยับยั้งการแปรสภาพของเบนซีนและแนฟทาลีนในขณะที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้กับโทลูอีน ส่วนการสลายด้วยความร้อนของสารแนฟทาลีนเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 1100-1200 องศาเซลเซียส มีการแปรสภาพ 95% ที่ 1200°C, ระยะเวลาพักเก็บของโทลูอีนประมาณ 0.1 วินาที, เบนซีน 5 วินาที, แนฟทาลีน 1 วินาที และสลายได้หมดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400 องศาเซลเซียส ในทางตรงกันข้าม Coll และคณะ, (2001) ศึกษาการรีฟอร์มมิ่งสารประกอบตัวทาร์คือ เบนซีน, โทลูอีน, แนฟทาลีน, แอนทราซีน, ไพรีน ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอะลูมินา จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความสามารถของแต่ละสารประกอบตัวแทนทาร์ในการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ICI 46-1 และ UCG90-C ที่ 700-800 องศาเซลเซียส ลดลงตามลำดับ เบนซีน > โทลูอีน >>> แอนทราซีน >>> ไพรีน > แนฟทาลีน อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาของสารประกอบออร์แกนิก



รูปที่ 4.28 ผลของการรีฟอร์มมิงทาร์สังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก กับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 800 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบการรีฟอร์มมิงสารประกอบเบนซีนกับน้ำมันทาร์สังเคราะห์

การแปรสภาพ(%)	สารตั้งต้น		
	สารประกอบเบนซีน	น้ำมันทาร์สังเคราะห์	
H-H ₂	78.09	91.16	↑
H-CH ₄	0.57	5.95	↑
C-CO	48.66	12.55	↓
C-CO ₂	25.12	20.09	↓
C-CH ₄	0.73	7.55	↑
LHV	10.23	10.86	↑
H ₂ /CO	4.1	19.14	↑

4.10 แนวโน้มต่อการเกิดคาร์บอน (Carbon formation)

การสะสมคาร์บอนนำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (deactivation) หรือการเสียสภาพทางโครงสร้าง (destruction) เนื่องจากเกิดการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาคาร์บอนมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน และสภาพการเกิดปฏิกิริยา

โดยส่วนใหญ่คาร์บอนอาจเกิดขึ้นจากสาเหตุปฏิกิริยาบาวดาร์ด (4.6) และปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทน (4.10) (Wang และคณะ, 2006)



ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ผ่านการใช้งานแล้ว

วิธีวิเคราะห์	ผลการวิเคราะห์	ปริมาณของสารที่น้อยที่สุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Detection Limit)
XRD	ไม่พบ	1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
TGA	ไม่พบ	1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
TPO	ไม่พบ	1 มิลลิกรัมต่ออลิตร

การวิเคราะห์โครงสร้างของ Pd/Al₂O₃ 1% โดยน้ำหนัก หลังการใช้งานที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2 ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction ดังรูปที่ ค.1 ในภาคผนวก ค พบว่าพีคขององค์ประกอบแพลเลเดียมนั้นลดลงอาจเนื่องมาจากแพลเลเดียมนั้นไปช่วยในการเร่งเกิดปฏิกิริยาให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นยังคงพบองค์ประกอบของ Al₂O₃ และไม่มีพีคขององค์ประกอบธาตุชนิดอื่นเช่น คาร์บอน จึงวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนแล้วไม่พบ อาจเป็นเพราะปริมาณของคาร์บอนที่เกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมากซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction และปริมาณของสารที่น้อยที่สุดที่วิธีวิเคราะห์สามารถวิเคราะห์ได้ (Detection Limit) เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (TGA) ของ Pd/Al₂O₃ หลังการใช้งานโดยวัดการสูญเสียของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 30-1000 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของออกซิเจน 60 มิลลิตรต่อนาทีด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อศึกษาการเกิดการเกาะติดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไม่มีการสลายตัวของคาร์บอนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนอยู่น้อยมากจนไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยวิธีนี้ และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมตัวทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ ปริมาณของสารที่น้อยที่สุดที่วิธีวิเคราะห์สามารถวิเคราะห์ได้ (Detection Limit) เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

การวิเคราะห์คาร์บอนด้วยวิธีเทมเพลตออกซิเดชัน (TPO) ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอน ที่ฝังตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของออกซิเจนขณะที่มีการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อสังเกตตำแหน่งของคาร์บอนหรือโครงสร้างที่แตกต่างกันของคาร์บอนที่ถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 100 ถึง 1000 องศา

เซลเซียส จากการทดสอบไม่พบคาร์บอนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเป็นเพราะปริมาณของคาร์บอนที่เกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมากซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคเทมเพลเจอร์โปรแกรมออกซิเดชัน และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมตัวทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ ปริมาณของสารที่น้อยที่สุดที่วิธีวิเคราะห์สามารถวิเคราะห์ได้ (Detection Limit) เท่ากับ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร

ที่อุณหภูมิต่ำ (<500°C) ไฮโดรคาร์บอนที่ดูดซับอาจมีการสะสมบนพื้นผิวและค่อยๆ เปลี่ยนรูปไปเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ไม่ทำปฏิกิริยา (gum) และปิดกั้นพื้นผิว เนื่องจากลักษณะปฏิกิริยา ดูดความร้อนของการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเกิดปฏิกิริยามาก ที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้ความเสี่ยงสูงในการสร้างคาร์บอน และที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดคาร์บอนในรูปแบบ whisker คาร์บอน และคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการแพร่ของอะตอมคาร์บอนผ่านอนุภาคโลหะเมื่ออัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนได้กำหนดไว้ต่ำกว่าขีดจำกัดของการสร้างคาร์บอน, การแปรสภาพลดลงอย่างต่อเนื่องในขณะที่ความดันลด (pressure drop) ผ่านตัวกลางตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งแสดงให้เห็นคาร์บอนที่ถูกสะสมลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อสรุปที่ได้มาจากผลการทดลองสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสะสมคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำสุดซึ่งแสดงให้เห็นกลไกการมีส่วนร่วมในการสะสมไค้กที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ไพโรไลติก ยังสอดคล้องกับอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนจะมีการสลายที่อุณหภูมิสูง เราจะเห็นว่าแนวโน้มต่อไค้กเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของโพลีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAH) ทั้งนี้เนื่องจากอัตราการรีฟอร์มมิ่งได้ลดลงตามน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นที่ และความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาทรายรีฟอร์มมิ่ง ทำให้เกิดการสะสมของคาร์บอน (Coll และคณะ, 2001)

4.11 เปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องอื่นๆ

	สารประกอบ ตัวแทนทาร์	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ภาวะการทดลอง	ผลการทดลอง
Simell และคณะ (1997)	Benzene (40-3400 ppm _v)	Dolomite	อุณหภูมิ 750-900°C, ความ ดันบรรยากาศ, ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา 0.1-10 กรัม, แก๊สพา H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O	การดูดซึมแก๊สไฮโดรเจนไป ยับยั้งอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องอื่นๆ (ต่อ)

	สารประกอบ ตัวแทนทาร์	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ภาวะการทดลอง	ผลการทดลอง
Simell และคณะ (1999)	Benzene (50-5000 ppm _v)	Dolomite	อุณหภูมิ 550-900°C, ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 กรัม, แก๊สพา N ₂ , CO ₂	การแปรสภาพ <10% ไม่ ก่อให้เกิดคาร์บอน
Park และคณะ (2009)	Benzene	Ni/CeO ₂ - ZrO ₂ , Ni/y- Al ₂ O ₃ ,	อุณหภูมิ 550-700°C, ความ ดันบรรยากาศ, ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา 0.3 กรัม, แก๊สพา N ₂	การแปรสภาพ 87.2% ที่ 700°C ตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Ni/CeO ₂ (75%)-ZrO ₂ (25%)
Zhang และ คณะ (2007)	Benzene, Toluene	Ni/Olivine, doped with CeO ₂	อุณหภูมิ 700-830°C, ความ ดันบรรยากาศ, S/C 5, แก๊สพา N ₂ , H ₂	อุณหภูมิ 830°C มีการแปร สภาพสูงสุด 71% โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO 6% บน olivine และที่อุณหภูมิต่ำ กว่านี้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO 3% CeO ₂ 1% บน olivine มี การแปรสภาพดีที่สุด
Swierczynski และคณะ (2008)	Toluene	Ni/Olivine	อุณหภูมิ 560-850°C, ความ ดันบรรยากาศ, ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา 0.2 กรัม, แก๊สพา Ar, H ₂ O	การแปรสภาพโทลูอีน 100% ที่ 650°C
Furusawa และ คณะ (2009)	Napthalene, Benzene	Ni/MgO	อุณหภูมิ 600-900°C, ความ ดันบรรยากาศ, ระยะเวลาที่ เก็บ 0.18 วินาที, แก๊สพา Ar, H ₂ O, N ₂	Ni/MgO แสดง ความสามารถในการใช้งาน นานถึง 10 ชั่วโมง
Jess และคณะ (1996)	Napthalene, Toluene, Benzene	-	อุณหภูมิ 700-1400°C, ความ ดัน 160 กิโลปาสคาล, ระยะเวลาที่เก็บ 0.3-2 วินาที, แก๊สพา H ₂ O, H ₂ , N ₂	การแปรสภาพ 95% ที่ 1200°C, ระยะเวลาที่เก็บ ของโทลูอีนประมาณ 0.1 วินาที, เบนซีน 5 วินาที, แนฟทาลีน 1 วินาที

ตารางที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องอื่นๆ (ต่อ)

Jess และคณะ (1996)	Naphthalene, Benzene	Ni-MgO	อุณหภูมิ 450-950°C, ระยะเวลาที่เก็บ 0.26 วินาทีที่ 700°C, ความดัน 1.6 เมกกะ ปาสคาล, ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา 32.1 กรัม, แก๊สพา CH ₄ , H ₂ , H ₂ O, H ₂ S, N ₂	การแปรสภาพ 100% ที่ 750°C
Coll และคณะ (2001)	Athracene, Benzene, Naphthalene, Pyrene, Toluene	UCI G90- C, ICI 46- 1 (Ni- based)	อุณหภูมิ 700-875°C, ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5-1 กรัม, แก๊สพา H ₂ O	การแปรสภาพของโพลูอิน (800°C) 80%, เบนซีน (800°C) 85%, แนฟทาลีน (825°C) 40%, แอนทราซีน (825°C) 70%, ไพรีน (825°C) 45%,

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำโดยใช้สารเบนซีนเป็นสารประกอบตัวแทนทาร์ การทดลองได้ศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา จำนวนท่อของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน ระยะเวลาพักเก็บ การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้ทาร์สังเคราะห์ในการรีฟอร์มมิ่งจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

การแปรสภาพไฮโดรเจนและคาร์บอนของสารเบนซีนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีค่าการแปรสภาพที่ต่ำกว่าอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาดูดความร้อนของการรีฟอร์มมิ่งได้ดีแม้ว่าจะเพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีนจาก 2,000 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส มีค่าการแปรสภาพเท่ากับ $1\% > 0.5\% > 1.2\%$ > ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา การแปรสภาพที่ 0.5% โดยน้ำหนักมีการแปรสภาพน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก เพราะมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า เกรนของแพลเลเดียมยังมีขนาดเล็ก โตไม่พอที่จะทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก มีปริมาณแพลเลเดียมมากขึ้น ขนาดเกรนของแพลเลเดียมที่โตพอจะทำปฏิกิริยาจึงส่งผลให้เกิดการแตกตัวของสารประกอบเบนซีนได้ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก มีการแปรสภาพน้อยกว่า เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการสะสมตัวของแพลเลเดียมจึงเพิ่มขึ้น พื้นผิวหนาและเรียกว่าทำให้พื้นที่ที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณลดลง

จำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 2 ท่อ มีการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 63.89%, 59.50% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มจำนวน 4 ท่อ เป็น 7 ท่อ การแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 78.66% เป็น 84.80% และการแปรสภาพของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 74.50% เป็น 80.25% จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นซึ่งมีความแตกต่างกันไม่มากเมื่อใช้ 4 ท่อ และ 7 ท่อ และที่ความเข้มข้นของสารประกอบเบนซีน 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตรมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนจาก 0.9 เป็น 2 พบว่าการแปรสภาพเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเป็น 3 พบว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่แตกต่างจากอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อ

คาร์บอนที่ 2 ส่วนการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ดังนั้น การใช้ อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 2 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม เนื่องจากเมื่อใช้ปริมาณน้ำที่มากขึ้น จะต้องใช้ความร้อนที่มากขึ้นด้วยเพื่อสลายในส่วนของน้ำที่เพิ่มเข้าไป

ผลของระยะเวลาการกักเก็บ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 7 ท่อ เมื่อเพิ่มระยะเวลาการกักเก็บจาก 1 เป็น 2 วินาทีพบว่า การแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการกักเก็บเป็น 3 และ 4 วินาที การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนมีปริมาณลดลงในขณะที่การแปรสภาพเป็นคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มแต่ที่ระยะเวลาการกักเก็บเป็น 4 วินาที ในขณะที่การแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณลดลงมาก แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก ที่ระยะเวลาการกักเก็บ 2 วินาทีค่าการแปรสภาพมีค่าน้อยกว่าที่ระยะเวลาการกักเก็บ 1 วินาที เนื่องจากเลยจุดที่เหมาะสมในการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% และ 1% โดยน้ำหนัก มาใช้ซ้ำพบว่าประสิทธิภาพของการแปรสภาพมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อใช้ซ้ำในครั้งที่ 2 ครั้งและลดลงมากเมื่อใช้ซ้ำในครั้งที่ 4 ทั้งสอง % โดยน้ำหนัก ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนักมีการลอกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเนื่องจากผ่านความร้อนสูง รวมทั้งมีชั้นของแพลเลเดียมที่บางกว่า 1% โดยน้ำหนัก แต่ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักไม่มีการลอกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเนื่องจากมีชั้นของแพลเลเดียมที่หนา

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้งานเมื่อวิเคราะห์จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคพบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนเกิดขึ้น ในขณะที่ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีลักษณะผิวที่เรียบมากกว่า ซึ่งเกิดจากการหลอมตัวกันของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา (sintering) ที่อุณหภูมิสูง การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเกิดจากการหลอมรวมตัวกันของโลหะแพลเลเดียมทำให้พื้นที่ผิวลดลงมากกว่าการเกิดคาร์บอนที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการรีฟอร์มมิ่งทาร์สังเคราะห์ พบว่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนและคาร์บอนเท่ากับ 97.11%, 40.19% เนื่องจากทาร์สังเคราะห์ประกอบไปด้วย เบนซีน, โทลูอิน, ไซลีน และแนฟทาลีน ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลหนัก รวมทั้งสารแต่ละตัวนี้มีโครงสร้างที่ซับซ้อน ต้องใช้พลังงานมากในการแตกตัว

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากสารประกอบเบนซีนที่ได้จากการทดลองไม่สามารถดักจับเพื่อนำไปวิเคราะห์ได้ ดังนั้นควรมีระบบในการดักจับสารที่ออกมาพร้อมกับผลิตภัณฑ์แก๊ส เพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารที่ได้

การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ผ่านการทำปฏิกิริยานั้นทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่สะสมอยู่บนตัวรองรับนั้นมีปริมาณน้อยและเกิดการหลอมตัวยากต่อการวิเคราะห์จึงควรศึกษาเพิ่มเติม

ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาให้คุ้มค่าและประหยัดค่าใช้จ่าย

งานวิจัยนี้สามารถนำไปพัฒนากระบวนการบวมแกซีฟิเคชันให้มีประสิทธิภาพและได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น โดยนำไปลดประมาณน้ำมันนํ้ามันนํ้า ลดการกัดกร่อนอุปกรณ์ที่ใช้ที่จะเกิดในกระบวนการบวมแกซีฟิเคชัน นอกจากนี้งานวิจัยนี้สามารถต่อยอดพัฒนาให้สามารถแยกแก๊สผลิตภัณฑ์ให้ได้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ได้อีกด้วยในลักษณะของคอมโพสิตเมมเบรนแยกแก๊ส ซึ่งจะทำการนำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายและมากขึ้นด้วย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- กระทรวงศึกษาธิการ. เบนซีน [ออนไลน์]. กรุงเทพฯ: สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. แหล่งที่มา 14 [http:// www.ipst.co.th](http://www.ipst.co.th) [2552 พฤศจิกายน 14]
- ธรรมา มงคลศรี. 2546. โครงการผลของแมกนีเซียมออกไซด์ ที่มีต่อคุณสมบัติในการออกซิไดซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. กรุงเทพฯ : สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย.
- วสิน กาจนภุ. 2545. การทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์จากก๊าซสังเคราะห์โดยวอเตอร์ก๊าซชิฟต์และตัวดูดซับทางเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. 2534. คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียส. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุทธิวัฒน์ สมิงพราย ศุภวรรณ ตันตยานนท์ และ ยี ฮัว มา. การเตรียมเดนส์เพลตเดี่ยวเมมเบรนรองรับอยู่บนเหล็กกล้าไร้สนิมรูปวงแหวนและการตรวจสอบเบื้องต้นของการประยุกต์มีเทนคอนเวอร์ชันด้วยดรายรีฟอร์มมิง. กลุ่มวิจัยฟังก์ชันนัลพอลิเมอร์และปิโตรเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และภาควิชาวิศวกรรมเคมี วุสเตอร์โพลีเทคนิคอินชิตูท วุสเตอร์ แมซซาชูเซตส์ สหรัฐอเมริกา.
- โสภณ เรืองสำราญ อมร เพชรสม ศุภคร พัฒนอักษร และ สุรัชย์ พรภคกุล. 2542. อินทรีย์เคมี 2. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย และ ศิริรัตน์ จิตการคำ. 2548. การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล. รายงานฉบับสมบูรณ์ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ภาษาอังกฤษ

A part of The New York Times Company. palladium [online]. New York,
<http://www.about.com/>[12 November 2009]

Basile, A., Gallucci, F., and Tosti, S. 2008. Inorganic Membrane: Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes.

Bona, S., Guillen, P., Alcaedel, J.G., Garcia, L. and Bilbao, R. 2008. Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt, Chem. Eng. J.37: 587-597.

Breag G.R. and Chttenden A.E. 1979. Producer gas: Its Potential and Application in Developing Country. Publication of Tropical Product Institue. 3-15.

Centi, G. 2001. Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 173: 287-312.

Charles N. Satterfield. 1980. Heterogeneous Catalysis in Practice. USA: McGraw-Hill

Coll, R., Salvado, J., Farriol, J. and Montane, D. 2001. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. Fuel Processing Technology. 74: 19-31.

Devi, L., Ptasinski, K.J. and Janssen, J.J.G. 2005. Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifier: investigation using naphthalene as model biomass tar. Fuel Processing Technology. 86: 707-730.

Dong, W. S., et al. 2002. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst : effect of nickel content. Applied Catalysis A: General. 226 : 63-72.

Dou, B., Gao, J., Sha, X., and Baek, S. W. 2009. Catalytic cracking of component from high-temperature fuel gas. Applied Thermal Engineering. 23 : 2229-2239.

Furusawa, T., Miura, Y., Kori, Y., Sato, M., and Suzuki, N. 2009. The cycle usage test of Ni/MgO catalyst for the steam reforming of naphthalene/benzene as model tar compounds of biomass gasification. Catalysis Communications. 10 : 552-556.

Gariviat, H. 1999. A Study on Air Pollution by Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Bangkok Urban Atmosphere. Doctoral dissertation

School of Environment, resource and development, Asian Institute of Technology.

- Han, J. and Kim, H. 2008. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. Renewable and Sustainable Energy Review.12: 397-416.
- Hegarty, M. E. S., O'Connor, A. M. and Ross, J. R. H. 1998. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals. Catalysis Today. 42 : 255-232.
- Jens H. 2000. Industrial Catalyst. 1st edition. New York : Wiley-VCH.
- Karellas, S., Kakaras, E., Papadopoulos, T., Schafer, C., and Karl, J. 2007. Hydrogen production from allothermal biomass gasification by means of palladium membranes. 89: 582-588
- Knoef. H.A.M. 2005. Handbook Biomass Gasification.BTG biomass technology group BV, The Netherlands.
- Li, C. and Suzuki, K. 2009. Tar property, analysis, reforming mechanism and model For biomass gasification-An overview. Renewable and Sustainable Energy Review. 13 : 594-604.
- Li, C., Hirabayashi, D., and Suzuki, K. 2009. Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas.Fuel Processing Technology. 90 : 790-796.
- Linda, L. J., and Burtron, H. D.2006. Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system. Applied Catalysis A : General. 310: 1–15.
- Mckendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 3) : gasification technologies. Bioresource Technology 83 : 55–63.
- Milne, T.A., Abatzoglou, N. and Evans, R.J. 1989. Biomass gasifier Tars: Their Nature, Formation and Conversion. National Renewable Energy Laboratory. NERL/TP-570-25357.
- Olofsson., I., Nordin, A. and Solder lind, U. 2005. Initial review and evaluation of process technologies and system suitable for biomass to liquid fuels. [online]. Sweden : University of Umeå, Mid Sweden University.http://www.biofuelregion.se/dokument/5_95.pdf [2005 November 20]

- Park, H. J., Park, S. H., Sohn, J. M., Park, J., Jeon, J. K., Kim, S. S., and Park, Y. K. 2009. Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni support metal oxide catalyst. Bioresource Technology. (Inpress)
- Probstein, R. F. and Hicks, R. E. 1982. Synthesis Fuels. USA : McGraw-Hills.
- Swierczynski, D., Courson, C., and Kinenemann, A. 2008. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification. Chemical Engineering and Processing. 47 : 508-513.
- Rapagna, S., Jand, N. and Foscolo, P. U. 1998. Catalytic Gasification of Biomass to Produce Hydrogen Rich Gas. Journal of Hydrogen Energy. 23 : 551-557.
- Reed, T. B. and Guar, S. 1999. A survey of biomass Gasification 2000. Gasifier project and manufacturers around the world, available at the biomass Energy Foundation
- Shukla S.D. and Pandey G.N. 1977. A Text Book of chemical Technology (Inorganic). New Delhi: Vikas Publishing House PUT Ltd.
- Simell, P. A., Hirvensalo, E.K., and Smolander, V. T. 1999. Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as a model compound. Industrial & Engineering Chemistry Research. 38 :1250-1257.
- Simell, P. A., Hakala, N. A. and Haario, H. E. 1997. Catalytic Decomposition of Gasification Gas Tar with Benzene as model Compound. Industrial & Engineering Chemistry Research. 36 : 42-51.
- Sutton, D., Kelleher, Band. and Ross, J. R. H. 2001. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology. 73 : 155-173.
- Tanaka, D. A. P., et al. 2005. Preparation of palladium and silver alloy membrane on porous α -alumina tube via simultaneous electroless plating. Journal of Membrane Science. 247 : 21-27.
- Tosit, s., et al. Journal of Membrane Science, Vol. 196 (2002). Journal of Membrane Science, 196: 241-249
- Trimm, D.L. 1997. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. Catalysis Today. 37 : 233-238.
- Wade, L.G., Jr. 1991. Organic Chemistry. 2nd Edition. Englewood Cliffs, N. J. USA: Prentice Hall.

- WIDE University, School of Internet.gasificationprocess [online].
<http://www.soi.wide.ad.jp/> [21 October 2009]
- Wongwaranon, N.2006.Effect of Ni-Modified Al_2O_3 on the properties of Pd/ Al_2O_3 catalyst in selectiveacetylene hydrogenation. Master's Thesis.Department of Chemical Engineering, Faculty of engineering, Chulalongkorn University.
- Yang, H., et al. 2006. Pyrolysis of palm oil waste for enhanced production of hydrogen rich gases. Fuel Processing Technology. 87 : 935-942.
- Yue, B., et al. 2010. Catalytic reforming of ,odel tar compounds from hot coke oven gas with low steam/carbon ratio over Ni/MgO- Al_2O_3 catalysts. Fuel Processing Technology. Inpress.
- Yoon, J.S., Choi, Y-C. and Lee, J-G. 2010. Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming. Energy Conversion and Management. 51: 42-47.
- Zhang, R., Cummer, K., Suby, A. and Brown, R. C. 2005. Biomass-derived hydrogen from an air-blown gasifier. Fuel Processing Technology. 86 : 861-874.
- Zhang, R., Wang, Y., and Brown, R. C. 2007. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO_2 . Energy Conversion and Management. 48 : 68-77.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก-1

1. การวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคอีกชนิดหนึ่งที่ใช้สำหรับแยกสารที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นแก๊สเฟสได้ที่อุณหภูมิหนึ่ง (ไม่เกิน 450°C) เมื่อสารนั้นถูกเปลี่ยนให้อยู่ในแก๊สเฟสแล้วให้สารเหล่านั้นผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่บรรจุตัวเฟสคงที่ (Stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) หรือ carrier gas สารผสมนั้นจะเกิดการแยกขึ้นแก๊สโครมาโทกราฟีแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีด้วยกันคือ

1.1 แก๊ส-ของแข็งโครมาโทกราฟี (Gas-Solid Chromatography หรือ GSC)

วิธีนี้ใช้เฟสคงที่เป็นของแข็งที่สามารถดูดซับ (Absorption) สารที่เป็นแก๊สซึ่งต้องการแยกได้และไม่มีสารใดเคลือบอยู่ ส่วนใหญ่แล้ววิธีนี้ค่อนข้างแคบ เพราะใช้แยกเฉพาะแก๊สหรือสารที่เป็นโมเลกุลเล็กๆ เท่านั้น ดังนั้น คอลัมน์ที่ใช้มักบรรจุด้วย active solids เช่น Molecular sieves หรือ porous polymers, silica gel, alumina และ activated carbon เป็นต้น

1.2 แก๊ส-ของเหลวโครมาโทกราฟี (Gas-Liquid Chromatography)

สารที่เป็นแก๊สหรือไอของสารที่ผสมกันอยู่ เมื่อผ่านคอลัมน์จะสามารถแยกออกจากกันได้ด้วยการกระจายตัวที่แตกต่างกันของแก๊สหรือไอระหว่างเฟสเคลื่อนที่กับเฟสคงที่ที่มีของเหลว (Liquid phase) ฉาบอยู่บนของแข็งหรือมีค่า partition coefficient ต่างกัน วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับแยกสารที่เป็นแก๊สหรือสารที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสได้ที่อุณหภูมิกำหนด องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) มีส่วนประกอบดังนี้

1. ถังแก๊สที่ใช้บรรจุตัวพา (carrier gas) เพื่อจะพาไอของสารตัวอย่างผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ได้แก่ ไนโตรเจน ฮีเลียม และอาร์กอน เป็นต้น
2. ส่วนที่ใช้ควบคุมการไหลของแก๊สต่างๆ (flow controller) ได้แก่ ไฮโดรเจน อากาศ และไนโตรเจน เป็นต้น
3. ส่วนที่จะฉีดสารตัวอย่างเข้าไป (injection port)
4. คอลัมน์ (column) ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้สำหรับแยกสาร
5. ดีเทคเตอร์ (detector) เป็นส่วนที่สำหรับตรวจวัดสารแต่ละชนิดที่ถูกแยกออกมาจากคอลัมน์
6. ส่วนที่ใช้ควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ให้กับคอลัมน์ดีเทคเตอร์ และ inject
7. ส่วนที่ใช้ประมวลผลและข้อมูลต่างๆ ได้แก่ อินทิเกรเตอร์ เครื่องบันทึกโครมาโทแกรม หรือ data process หรือคอมพิวเตอร์

ดังนั้น ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคทาง GC นั้นสามารถแสดงให้เห็นเข้าใจได้ง่ายๆ ดังนี้ คือ เมื่อเลือกสภาวะต่างๆ ของการวิเคราะห์ และจัดสภาวะของเครื่องให้เรียบร้อยแล้ว จึงนำสารตัวอย่างไปฉีดเข้าที่ sample injection port สารจะกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยแก๊สพา (carrier gas) อย่างช้าๆ สารผสมจะถูกแยกออกเป็นส่วนๆ ที่คอลัมน์นี้แล้วออกไปสู่ดีเทคเตอร์ (detector) จะทำให้ได้สัญญาณเกิดขึ้น ซึ่งสามารถเขียนออกมาเป็นโครมาโทแกรมด้วยเครื่อง recorder หรือ integrator ก็จะทำให้ผู้วิเคราะห์สามารถทราบองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้

รายละเอียดส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1) แก๊สพา (Carrier gas)

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นไอที่ injection Port ให้เข้าสู่คอลัมน์ โดยจะต้องมีการควบคุมอัตราการไหลให้คงที่สม่ำเสมอ แก๊สพาโดยทั่วไปที่คุณสมบัติดีนี้เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่างที่มีความบริสุทธิ์ และง่ายต่อการหาซื้อ และมีความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปแก๊สที่นิยมใช้คือ ไนโตรเจน ฮีเลียม อาร์กอน และไฮโดรเจน แต่ในการทดลองใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สพา

2) คอลัมน์ (Column)

วัสดุที่ใช้ทำคอลัมน์มีหลายชนิด ในการวิเคราะห์นี้ใช้คอลัมน์แบบพอร์พัก เอ็น

3) ดีเทคเตอร์ (Detector)

ดีเทคเตอร์ คือ เครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และอาจจะมีหลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์ นั้นควรมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (High sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- มี Dynamic Range ที่กว้าง
- มีเสถียรภาพ (Stability)

ดีเทคเตอร์แบบ TCD จะวัดสารที่ออกมาพร้อมกับแก๊สพาโดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference Gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่ถูกแยกอยู่ด้วยจะมีสมบัติในการนำความร้อน (Thermal Conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วย

แก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะป้อนสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ในการทดลองนี้จะใช้ TCD ในการหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนภายในระบบ

ดีเทคเตอร์แบบ FID เป็นดีเทคเตอร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการตรวจสอบหาสารประกอบอินทรีย์ แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไปด้วยเครื่องให้ความร้อนแบบไฟฟ้า (Heater) ที่อยู่บริเวณใกล้ๆ กับ Flame Jet ส่วนอากาศที่ผ่านเข้าไปนั้นจะทำหน้าที่ 2 อย่างคือ ช่วยเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน และช่วยพาแก๊สที่เผาไหม้ออกไป แก๊สพาและสารตัวอย่างที่ออกมาจากคอลัมน์จะเข้าสู่เปลวไฟ จะทำให้สารเหล่านี้เกิดไอออนในเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนจะวิ่งไปยังอิเล็กโตรมิเตอร์ และบันทึกสัญญาณด้วยเครื่องบันทึกได้เป็นโครมาโทแกรม

4) เมทาไนเซอร์ (Methanizer)

เป็นเครื่องสำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปแก๊สมีเทนด้วยแก๊สไฮโดรเจน เพื่อที่จะสามารถวิเคราะห์แก๊สทั้งสองในระดับปริมาณ ppm ใน FID Detector ได้โดยภายในจะเกิดปฏิกิริยาเมทาไนเซชัน มีโคบอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังตารางที่ภาคผนวก ก-2 แสดงภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส

แก๊สพา	อาร์กอน 99.99%
อุณหภูมิอินเจคเตอร์	50 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	50 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิดีเทคเตอร์	
(TCD)	130 องศาเซลเซียส
(FID)	380 องศาเซลเซียส
คอลัมน์	Molecular sieve
	Hayesep

ภาคผนวก ข

ตารางที่ ข.1 วิธีการคำนวณปริมาณการป้อนสาร

ปริมาตรReacter	เส้นผ่าศูนย์กลาง	2.54	ซม.
	สูง	6.2	ซม.
	ปริมาตร	31.39993	ลบ.ซม.
ปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา1 อัน	เส้นผ่าศูนย์กลาง	0.57200	ซม.
	สูง	6.2	ซม.
	ปริมาตร	1.59240	ลบ.ซม.
ปริมาตรMembrane 7 อัน		11.14683	ลบ.ซม.
ปริมาตรที่เกิดปฏิกิริยา		20.25310	ลบ.ซม.
ให้ Residence time 1 sec		20.25310	มล./วินาที
อัตราการไหลที่อุณหภูมิ 600 (องศาเซลเซียส)	แก๊สรวม	1.21518	ล./นาที่
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	600	873.15	เคลวิน
	700	973.15	เคลวิน
	800	1073.15	เคลวิน
	900	1173.15	เคลวิน
	25	298.15	เคลวิน
หาอัตราการไหลที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	600	0.41494	ล./นาที่
	700	0.37230	ล./นาที่
	800	0.33761	ล./นาที่
	900	0.30883	ล./นาที่

ตารางที่ ข.2 คำนวณปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส; $C_6H_6 + 6H_2O \longrightarrow 6CO + 9H_2$

	มก./ล.	ล./นาที่	โมล/นาที่	ก./โมล	ก./นาที่	กก./ลิตร	มล./นาที่	มคก./นาที่
H ₂	18000	0.00608	0.00025	2	0.00050			
CO	12000	0.00405	0.00017	28	0.00464			
H ₂ O	12000	0.00405	0.00017	18	0.00298	1	0.00298	2.98258
C ₆ H ₆	2000	0.00068	0.00003	78	0.00215	0.8786	0.00245	2.45173

ตารางที่ ข.3 ตัวอย่างวิธีการคำนวณการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิต

(%conversion)

คำนวณการทดลองที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

สารประกอบเบนซีน	2.45	มคก./นาที่	น้ำ	6.125	มคก./นาที่
ความหนาแน่น	0.8786	กก./ลิตร	ความหนาแน่น	1	กก./ลิตร
มวลโมเลกุล	78	ก./โมล	มวลโมเลกุล	18	ก./โมล

$$\begin{aligned}
 \text{ป้อนสารประกอบเบนซีน} &= (2.45 \text{ มคก./นาที่}) \times (0.8786 \text{ กก./ลิตร}) \\
 &= 2.15257 \text{ มคกก./นาที่} \\
 &= (2.15257 \text{ มคกก./นาที่}) / 1000 \\
 &= 2.15\text{E-}06 \text{ กก./นาที่} \\
 &= (2.15\text{E-}06 \text{ กก./นาที่}) / 78 \text{ ก./โมล} \\
 &= 2.76\text{E-}08 \text{ กก./นาที่} \\
 &= (2.76\text{E-}08 \text{ กก./นาที่}) \times 6(\text{H}) \\
 &= 1.66\text{E-}07 \text{ กก./นาที่} \\
 &= 1.66\text{E-}07 \text{ กก./นาที่} \times 1000 \\
 &= 0.000166 \text{ โมล/นาที่} \\
 \text{ป้อนน้ำ} &= (6.125 \text{ มคก./นาที่}) \times (1 \text{ กก./ลิตร}) \\
 &= 6.125 \text{ มคกก./นาที่} \\
 &= (6.125 \text{ มคกก./นาที่}) / 1000 \\
 &= 6.13\text{E-}06 \text{ กก./นาที่} \\
 &= (6.13\text{E-}06 \text{ กก./นาที่}) / 18 \text{ ก./โมล} \\
 &= 3.4\text{E-}07 \text{ กก./นาที่} \\
 &= (3.4\text{E-}07 \text{ กก./นาที่}) \times 2(\text{H}) \\
 &= 6.81\text{E-}07 \text{ กก./นาที่} \\
 &= 6.81\text{E-}07 \text{ กก./นาที่} \times 1000 \\
 &= 0.000681 \text{ โมล/นาที่} \\
 \text{โมลไฮโดรเจนป้อนรวม} &= \text{สารประกอบเบนซีน} + \text{น้ำ} \\
 &= 0.000166 + 0.000681 \text{ โมล/นาที่} \\
 &= 0.000846 \text{ โมล/นาที่} \\
 \text{อัตราการไหลที่ 800 องศาเซลเซียส} &= 337.61 \text{ มล./ม.}
 \end{aligned}$$

1 โมล	= 24.45 ล.
ไฮโดรเจน	= 2 mole-H/mole-H ₂
คาร์บอนมอนนอกไซด์	= 1 mole-C/mole-CO
คาร์บอนไดออกไซด์	= 1 mole-C/mole-CO ₂
มีเทน	= 4 mole-H/mole-CH ₄
H ₂ ที่วัดได้	= 25000 มก./ล.
	= (25000 มก./ล.)/1000000
	= 0.025 มล./มล.
	= 0.025 มล./มล. X 337.61 มล./ม.
	= 8.44025 มล.ไฮโดรเจน/นาที่
	= 0.00844 ล./นาที่
	= (0.00844 ล./นาที่) / 24.45 ล.
	= 0.000345 โมล./นาที่
	= (0.000345 โมล./นาที่) X 2 ไฮโดรเจน
	= 0.00069 โมลไฮโดรเจน/นาที่
	= (0.00069 โมลไฮโดรเจน/นาที่ X 100) / 0.000846 โมล ไฮโดรเจน/นาที่
การแปรสภาพไฮโดรเจน	= 81.60 %
CO ที่วัดได้	= 5000 มก./ล.
	= (5000 มก./ล.)/1000000
	= 0.005 มล./มล.
	= 0.005 มล./มล. X 337.61 มล./ม.
	= 1.68805 มล.คาร์บอนมอน/นาที่
	= 0.00168 ล./นาที่
	= (0.00168 ล./นาที่) / 24.45 ล.
	= 0.000069โมล./นาที่
	= (0.000069โมล./นาที่) X 1คาร์บอน
	= 0.000069 โมลคาร์บอน/นาที่
	= (0.000069 โมลคาร์บอน/นาที่ X 100) / 0.000166 โมล ไฮโดรเจน/นาที่
การแปรสภาพคาร์บอน	= 41.56 %

CO ₂ ที่วัดได้	= 5000 มก./ล.
	= (5000 มก./ล.)/1000000
	= 0.005 มล./มล.
	= 0.005 มล./มล. X 337.61 มล./ม.
	= 1.68805 มล.คาร์บอนไดออกไซด์/นาที่
	= 0.00168 ล./นาที่
	= (0.00168 ล./นาที่) / 24.45 ล.
	= 0.000069โมล./นาที่
	= (0.000069โมล./นาที่)X 1คาร์บอน
	= 0.000069 โมลคาร์บอน/นาที่
	= (0.000069 โมลคาร์บอน/นาที่ X 100)/ 0.000166 โมล
	ไฮโดรเจน/นาที่
การแปรสภาพคาร์บอน	= 41.56 %
CH ₄ ที่วัดได้	= 5000 มก./ล.
	= (5000 มก./ล.)/1000000
	= 0.005 มล./มล.
	= 0.005 มล./มล. X 337.61 มล./ม.
	= 1.68805 มล.มีเทน/นาที่
	= 0.00168 ล./นาที่
	= (0.00168 ล./นาที่) / 24.45 ล.
	= 0.000069โมล./นาที่
	= (0.000069โมล./นาที่)X 1 คาร์บอน
	= 0.000069 โมลคาร์บอน/นาที่
	= (0.000069 โมลคาร์บอน/นาที่ X 100)/ 0.000166 โมล
	ไฮโดรเจน/นาที่
การแปรสภาพคาร์บอน	= 41.56 %
CH ₄ ที่วัดได้	= 500มก./ล.
	= (500 มก./ล.)/1000000
	= 0.0005 มล./มล.
	= 0.0005 มล./มล. X 337.61 มล./ม.
	= 0.168805 มล.มีเทน/นาที่

$$\begin{aligned}
&= 0.000168 \text{ ล./นาที่} \\
&= (0.00168 \text{ ล./นาที่}) / 24.45 \text{ ล.} \\
&= 0.0000069 \text{ โมล./นาที่} \\
&= (0.0000069 \text{ โมล./นาที่}) \times 4 \text{ ไฮโดรเจน} \\
&= 0.000028 \text{ โมลไฮโดรเจน/นาที่} \\
&= (0.000028 \text{ โมลไฮโดรเจน/นาที่} \times 100) / 0.000846 \text{ โมล} \\
&\quad \text{ไฮโดรเจน/นาที่}
\end{aligned}$$

$$\text{การแปรสภาพไฮโดรเจน} = 3.31 \%$$

ภาคผนวก ข. 4 คำนวณค่าความร้อน (The Lower heating value, LHV)

คำนวณค่าความร้อนแบบไม่รวมแก๊สพา

$$\text{LHV (MJ/m}^3\text{)} = \frac{(12.64 \times \text{CO} + 10.8 \times \text{H}_2 + 35.72 \times \text{CH}_4)}{(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4)}$$

เมื่อ CO_2 , CO , H_2 และ CH_4 คือปริมาตรของ CO_2 , CO , H_2 และ CH_4 ที่ได้ต่อนาที่

คำนวณค่าความร้อนแบบรวมแก๊สพา

$$\text{LHV (MJ/m}^3\text{)} = \frac{(12.64 \times \text{CO} + 10.8 \times \text{H}_2 + 35.72 \times \text{CH}_4)}{\text{ปริมาตรของแก๊สทั้งหมดต่อนาที่}}$$

เมื่อ CO , H_2 และ CH_4 คือปริมาตรของ CO , H_2 และ CH_4 ที่ได้ต่อนาที่

ภาคผนวก ค

ตารางที่ ค.1 การสะสมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาต่อเวลา

เวลา (นาทีก)	ปริมาณที่สะสม (มิลลิกรัม)	ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wtPd/Al ₂ O ₃)
0	0.00	0.00
10	3.68	0.13
20	5.84	0.21
30	9.60	0.35
60	12.52	0.45
120	14.72	0.53
240	27.04	0.97
360	34.24	1.23

ตารางที่ ค.2 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมจำนวน 7 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อลิตร) อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2 และระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาที

อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลา (นาทีก)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	18.56	0.04	7.88	2.16	0.10
20	35.83	0.37	8.72	4.56	0.94
30	40.67	3.79	10.07	10.00	9.67
40	28.50	3.86	17.08	8.23	9.85
50	19.75	0.14	18.28	1.32	0.37
60	19.79	0.03	15.35	7.28	0.07
90	24.27	0.48	15.06	7.93	1.23

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
150	24.56	0.15	18.02	7.42	0.38
180	31.32	0.11	16.21	9.04	0.28
210	28.42	0.75	15.64	6.45	1.92
240	27.20	0.42	18.85	8.62	1.07
เฉลี่ย (60-240)	25.75	0.50	16.61	7.73	1.28

ตารางที่ ค.2 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	43.84	4.99	40.11	35.00	12.74
20	57.72	5.07	36.34	43.15	12.95
30	65.85	5.37	27.63	42.44	13.73
40	65.55	8.13	29.24	21.43	20.77
50	65.75	3.34	33.71	16.74	8.54
60	44.10	1.81	25.67	21.34	4.63
90	33.33	2.32	19.45	21.17	5.93
120	40.76	3.43	17.63	21.09	8.77
150	45.65	3.27	16.57	11.00	8.35
180	43.57	1.03	32.66	18.52	2.63
210	36.64	2.14	34.13	20.08	5.46
240	47.49	0.85	34.55	20.29	2.17
เฉลี่ย (60-240)	41.65	2.12	25.81	19.07	5.42

ตารางที่ ค.3 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	15.59	0.79	40.11	22.79	1.01
20	41.34	1.36	36.34	22.02	1.74
30	34.60	0.78	27.63	26.56	1.00
40	42.78	0.52	29.24	18.05	0.67
50	37.00	0.63	33.71	18.49	0.81
60	29.68	1.22	25.67	6.33	1.56
90	37.04	0.47	19.45	11.27	0.60
120	37.74	1.22	17.63	7.31	1.55
150	33.74	0.24	16.57	11.04	0.30
180	39.22	0.51	32.66	16.56	0.65
210	53.39	0.96	34.13	11.13	1.22
240	41.66	0.70	34.55	6.81	0.89
เฉลี่ย (60-240)	38.92	0.76	25.81	10.06	0.97

ตารางที่ ค.4 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	29.83	0.47	32.09	31.85	0.60
20	36.42	0.40	32.18	30.23	0.52
30	46.43	0.46	31.73	29.43	0.59
40	47.34	0.38	40.11	26.90	0.49

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
50	53.96	0.22	37.87	21.45	0.28
60	55.33	0.39	31.88	17.10	0.50
90	51.12	0.47	33.77	18.12	0.60
120	58.28	0.61	35.39	23.43	0.78
150	58.19	0.57	32.06	16.98	0.73
180	54.95	0.06	30.50	18.01	0.07
210	53.68	0.07	31.81	16.59	0.09
240	50.90	0.56	32.54	19.02	0.72
เฉลี่ย (60-240)	54.63	0.39	32.56	18.46	0.50

ตารางที่ ค.5 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	3.05	0.05	0.84	0.58	0.06
20	14.81	0.38	30.45	4.02	0.49
30	44.06	0.58	25.53	7.93	0.74
40	34.83	0.50	23.69	5.72	0.63
50	33.20	0.42	22.53	7.54	0.53
60	31.60	0.34	19.08	12.99	0.43
90	30.27	0.15	18.89	12.62	0.19
120	26.11	0.27	19.15	9.15	0.35
150	27.09	0.43	16.82	13.14	0.54
180	38.30	0.47	21.53	12.13	0.60
210	38.34	0.23	20.31	11.99	0.30

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
240	27.04	0.27	17.19	10.10	0.35
เฉลี่ย (60-240)	31.25	0.31	19.00	11.73	0.39

ตารางที่ ค.6 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	30.91	0.20	0.29	3.89	0.25
20	56.54	0.69	14.47	11.40	0.89
30	64.59	7.13	47.62	23.56	9.11
40	67.57	1.74	48.69	23.40	2.22
50	69.23	5.15	47.21	24.69	6.58
60	68.49	13.06	45.23	22.80	16.68
90	70.58	1.22	40.86	31.67	1.56
120	66.02	2.28	43.93	28.24	2.91
150	69.36	5.84	35.67	27.47	7.46
180	63.24	0.15	31.84	26.28	0.19
210	65.04	0.12	33.68	28.54	0.16
240	59.47	0.85	39.46	25.69	1.09
เฉลี่ย (60-240)	66.03	0.00	38.67	27.24	4.29

ตารางที่ ค.7 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	62.69	0.02	0.10	1.78	0.02
20	57.51	0.05	0.19	4.59	0.07
30	59.22	0.12	9.79	6.33	0.15
40	63.05	0.11	46.09	14.63	0.14
50	68.55	0.36	48.63	39.13	0.46
60	83.76	0.80	52.03	32.44	1.02
90	84.33	0.45	52.85	34.39	0.58
120	84.32	1.47	58.82	35.20	1.88
150	86.88	0.75	54.20	32.70	0.96
180	84.08	0.43	49.00	32.21	0.55
210	86.83	0.23	42.66	33.03	0.29
240	78.78	0.23	41.62	29.43	0.29
เฉลี่ย (60-240)	84.14	0.62	50.17	32.77	0.80

ตารางที่ ค.8 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	2.04	0.04	11.52	28.32	0.21
20	4.81	0.37	16.63	21.02	0.46
30	4.62	3.79	26.61	26.04	0.07
40	12.57	3.86	29.04	36.23	0.38
50	16.57	0.14	17.73	39.74	0.03

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
60	39.60	0.03	18.60	28.06	0.04
90	71.64	0.48	27.99	29.30	0.17
120	48.44	1.58	39.47	30.06	0.38
150	57.27	0.15	34.62	37.02	0.32
180	50.98	0.11	28.49	25.60	0.35
210	40.89	0.75	19.92	19.86	0.23
240	58.42	0.42	16.94	19.26	0.10
เฉลี่ย (60-240)	52.46	0.50	26.58	27.02	0.23

ตารางที่ ค.9 อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	5.98	0.82	27.57	13.09	1.05
20	32.66	1.73	37.03	34.68	2.21
30	51.04	0.35	28.12	25.38	0.44
40	54.67	0.99	28.07	19.54	1.26
50	54.96	1.66	36.26	18.38	2.13
60	58.54	2.51	35.14	18.54	3.20
90	62.49	1.38	30.94	21.67	1.76
120	71.41	0.80	29.24	30.64	1.02
150	72.28	0.79	32.67	33.81	1.01
180	67.12	1.34	32.36	25.43	1.71
210	69.70	1.05	36.19	31.05	1.34
240	69.92	1.39	32.63	29.81	1.77
เฉลี่ย (60-240)	67.35	1.32	32.74	27.28	1.69

ตารางที่ ค.10 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม จำนวน 4 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร) ที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2 และระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาที
อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0	0	0	0	0
10	22.85	0.35	14.01	8.14	0.44
20	21.33	0.26	12.60	7.07	0.33
30	9.32	0.15	4.87	2.93	0.19
40	10.10	0.133	4.44	5.85	0.17
50	9.80	0.13	4.44	4.53	0.17
60	11.68	0.20	9.64	3.31	0.26
70	10.56	0.21	7.28	5.10	0.27
80	10.74	0.21	7.28	6.44	0.27
90	11.17	0.09	6.63	6.31	0.12
100	11.53	0.11	9.32	5.81	0.14
110	10.40	0.11	5.58	5.13	0.15
120	11.70	0.12	8.02	4.64	0.15
เฉลี่ย (60-120)	11.11	0.15	7.68	5.25	0.20

ตารางที่ ค.11 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	34.42	0.38	19.93	12.13	0.49
20	15.07	0.10	7.02	6.30	0.13
30	17.21	0.09	8.21	7.24	0.12
40	31.00	0.23	22.22	12.00	0.30
50	28.69	0.15	18.80	17.34	0.20
60	26.16	0.06	16.79	7.36	0.07
70	33.23	0.24	21.83	15.93	0.31
80	41.85	0.37	18.40	19.10	0.48
90	40.52	0.13	18.04	13.89	0.17
100	40.57	0.21	20.58	26.34	0.26
110	25.18	0.16	18.02	11.36	0.21
120	25.58	0.05	20.00	6.52	0.06
เฉลี่ย (60-120)	33.30	0.17	19.09	14.36	0.22

ตารางที่ ค.12 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	12.21	0.15	15.82	10.86	0.19
20	19.70	0.07	18.86	15.94	0.09
30	32.54	0.65	14.92	20.39	0.83
40	29.83	0.04	15.60	20.20	0.06
50	30.95	0.04	18.64	16.56	0.05

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
60	34.88	0.35	21.15	17.42	0.44
70	32.76	0.06	21.48	16.10	0.08
80	39.34	0.34	17.93	16.08	0.44
90	39.47	0.32	20.06	19.00	0.40
100	33.82	0.05	22.14	13.12	0.06
110	32.23	0.07	16.48	11.93	0.09
120	31.39	0.05	16.26	10.01	0.07
เฉลี่ย (60-120)	34.84	0.18	19.36	14.81	0.23

ตารางที่ ค.13 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	26.55	0.17	12.39	6.43	0.22
20	33.38	0.43	22.31	14.80	0.55
30	29.18	0.17	16.02	6.43	0.21
40	23.69	0.16	12.31	6.36	0.20
50	32.34	0.32	15.51	9.65	0.41
60	25.71	0.31	12.82	10.49	0.40
70	28.72	0.32	16.83	11.58	0.40
80	36.11	0.37	25.43	12.72	0.48
90	25.11	0.21	13.35	13.83	0.26
100	27.39	0.21	16.55	13.08	0.27
110	28.13	0.08	9.03	13.60	0.10
120	25.59	0.20	15.02	12.28	0.25
เฉลี่ย (60-120)	28.11	0.24	15.58	12.51	0.31

ตารางที่ ค.14 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	36.67	0.19	13.20	13.12	0.24
20	34.01	0.14	15.16	15.11	0.18
30	44.61	0.14	14.44	15.71	0.19
40	40.61	0.08	16.49	14.25	0.11
50	46.69	0.25	18.41	18.37	0.32
60	46.46	0.18	19.05	17.42	0.23
70	40.40	0.18	19.93	21.81	0.23
80	38.40	0.15	19.43	21.66	0.19
90	44.08	0.22	19.69	20.68	0.28
100	41.14	0.10	20.37	14.17	0.12
110	44.27	0.12	21.19	16.92	0.15
120	50.61	0.19	20.73	14.60	0.24
เฉลี่ย (60-120)	43.62	0.16	20.06	18.18	0.21

ตารางที่ ค.15 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	44.39	0.81	52.42	13.65	1.03
20	46.13	0.67	51.52	17.32	0.85
30	56.60	0.49	48.18	13.73	0.62
40	53.00	0.49	43.63	18.51	0.63
50	65.75	0.67	50.25	17.83	0.85

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
60	67.42	0.23	47.09	13.84	0.30
70	63.58	0.14	44.87	19.44	0.18
80	64.69	0.39	39.30	14.16	0.50
90	59.61	0.30	44.34	18.27	0.38
100	65.37	0.20	46.82	16.20	0.25
110	76.68	0.28	53.25	20.49	0.36
120	79.48	1.28	58.23	17.28	1.64
เฉลี่ย (60-120)	68.12	0.40	47.70	17.10	0.51

ตารางที่ ค.16 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	39.63	0.47	40.17	4.73	0.60
20	52.92	0.55	45.04	29.34	0.70
30	64.56	0.67	46.50	31.28	0.85
40	66.64	0.65	46.68	30.69	0.83
50	70.02	0.42	46.73	27.53	0.53
60	72.87	0.56	49.69	23.60	0.71
70	74.93	0.52	50.14	24.12	0.66
80	80.91	0.59	51.18	23.40	0.75
90	79.54	0.57	49.14	26.77	0.73
100	78.12	0.53	46.72	26.50	0.68
110	79.41	0.69	46.54	24.34	0.88
120	80.85	0.55	47.21	27.11	0.71
เฉลี่ย (60-120)	78.09	0.57	48.66	25.12	0.73

ตารางที่ ค.17 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.2% โดยน้ำหนัก

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	45.89	0.90	36.15	24.15	1.15
20	61.28	0.88	35.84	30.44	1.13
30	64.53	0.28	31.57	29.37	0.35
40	63.80	1.15	30.24	30.60	1.47
50	65.80	1.17	33.71	26.44	1.50
60	62.73	0.15	40.35	25.94	0.20
70	64.70	0.24	40.39	19.81	0.31
80	65.29	0.39	39.88	20.36	0.50
90	61.59	0.38	40.04	20.02	0.48
100	65.89	0.54	43.48	18.93	0.68
110	60.30	0.50	36.89	18.65	0.64
120	55.95	0.53	37.87	19.95	0.67
เฉลี่ย (60-120)	62.35	0.39	39.84	20.52	0.50

ตารางที่ ค.18 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อลิตร) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2 และระยะเวลาเก็บ 1 วินาที

จำนวนท่อ	การแปรสภาพ ของไฮโดรเจน	การแปรสภาพ ของคาร์บอน	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	42.28	7.27	41.82	0.00	1.80	4.88	0.59
2	61.09	52.59	60.91	0.18	31.51	20.61	0.47
4	79.74	73.66	79.25	0.00	41.63	31.40	0.63
7	84.76	83.74	84.14	0.62	50.17	32.77	0.80

ตารางที่ ค.19 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของจำนวนท่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนัก ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2 และระยะเวลาเก็บ 1 วินาที

จำนวนท่อ	การแปรสภาพ ของไฮโดรเจน	การแปรสภาพ ของคาร์บอน	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	43.76	28.03	43.60	0.00	11.00	16.82	0.21
2	63.90	59.51	63.45	0.00	39.69	19.25	0.57
4	78.66	74.51	78.09	0.00	48.66	25.12	0.73
7	84.80	80.25	84.21	0.00	53.80	25.69	0.75

ตารางที่ ค.20 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักจำนวน 4 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน

S/C	การแปรสภาพ ของไฮโดรเจน	การแปรสภาพ ของคาร์บอน	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0.9	76.06	72.87	71.86	0.00	45.04	25.01	2.83
2	78.66	74.51	78.09	0.57	48.66	25.12	0.73
3	82.73	80.81	82.31	0.00	37.66	42.36	0.79

ตารางที่ ค.21 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของระยะเวลาที่เก็บต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อลิตร) โดยใช้ตัวรองรับอะลูมินาที่ไม่ได้เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2 และระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาที

วินาที	การแปรสภาพของไฮโดรเจน	การแปรสภาพของคาร์บอน	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
1	49.18	48.33	48.48	0.70	29.38	18.05	0.90
2	65.49	82.11	64.82	0.66	48.03	33.23	0.85
3	43.32	88.76	42.66	0.66	39.32	48.60	0.85
4	40.04	76.73	39.27	0.77	27.83	47.92	0.77

ตารางที่ ค.22 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของระยะเวลาที่เก็บที่ 2 วินาที ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักจำนวน 4 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (2000 มิลลิกรัมต่อลิตร) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 2

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	42.85	0.72	26.12	15.98	0.91
20	54.13	0.72	25.68	19.60	0.92
30	55.13	1.21	41.28	28.73	1.54
40	56.11	1.42	38.62	29.34	1.81
50	61.23	1.14	41.82	27.90	1.45
60	56.57	1.54	43.01	28.58	1.97
70	63.88	1.46	41.02	28.98	1.86
80	69.57	1.54	43.14	28.89	1.96
90	63.10	1.46	51.47	31.80	1.87
100	63.94	1.42	52.30	36.98	1.82

เวลา (นาที)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
110	66.15	1.41	53.30	36.83	1.80
120	58.68	1.46	48.64	37.01	1.87
เฉลี่ย (60-120)	63.13	1.47	47.55	32.72	1.88

ตารางที่ ค.23 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.5% โดยน้ำหนักจำนวน 7 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร) ที่ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2

รอบ	การแปรสภาพ ของไฮโดรเจน	การแปรสภาพ ของคาร์บอน	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
1	69.39	70.20	66.03	0.00	38.67	27.24	4.29
2	61.08	67.65	60.83	0.25	38.67	43.88	0.32
3	54.72	37.12	53.79	0.93	22.16	13.77	1.19
4	32.70	32.95	32.66	0.04	10.17	22.74	0.05

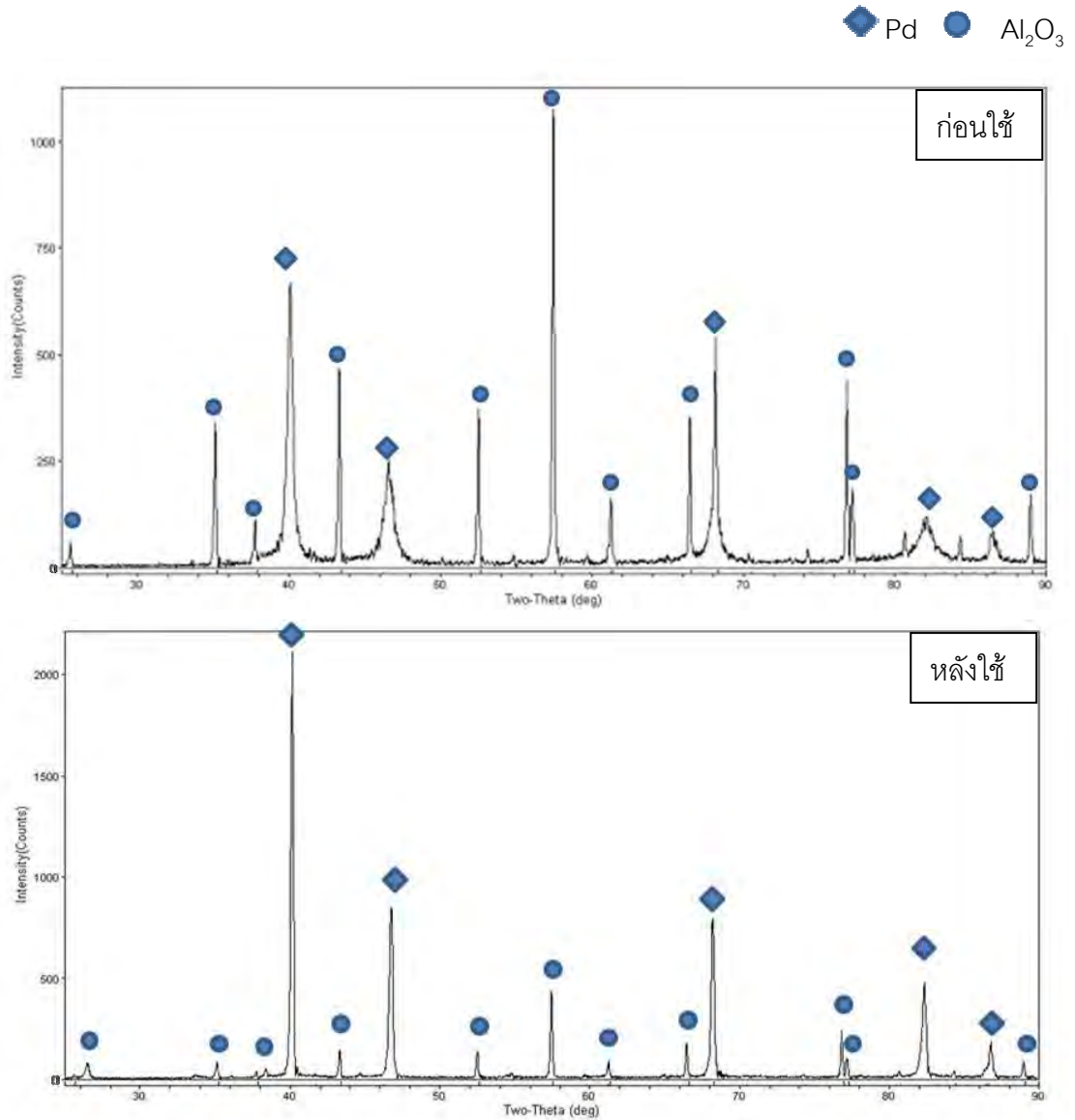
ตารางที่ ค.24 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนักจำนวน 7 ท่อ ต่อการแปรสภาพสารประกอบเบนซีน (5000 มิลลิกรัมต่อลิตร) ที่ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2

รอบ	การแปรสภาพ ของไฮโดรเจน	การแปรสภาพ ของคาร์บอน	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
1	84.76	83.74	84.14	0.62	50.17	32.78	0.80
2	76.43	80.46	75.75	0.68	31.86	47.73	0.87
3	56.77	65.56	56.42	0.36	42.88	22.23	0.46
4	49.85	61.34	49.58	0.27	34.89	26.10	0.35

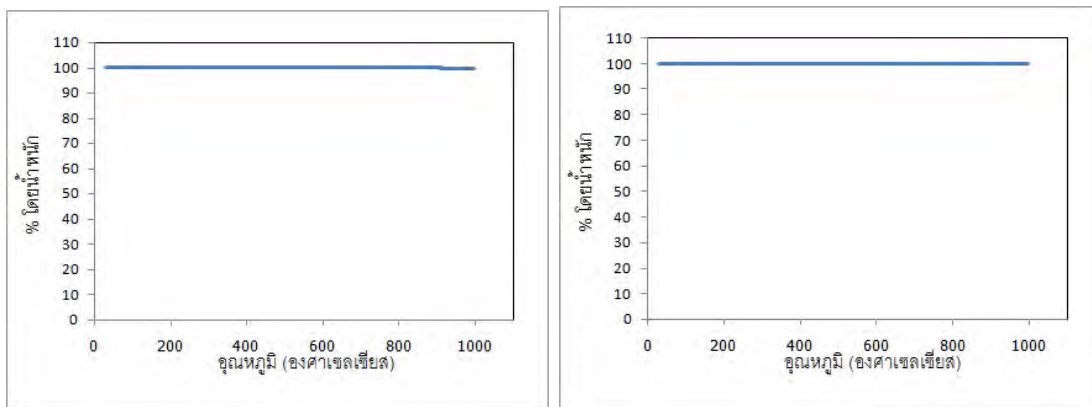
ตารางที่ ค.25 ข้อมูลผลการทดลองสำหรับผลของการแปรสภาพของน้ำมันทาร์สังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1% โดยน้ำหนัก จำนวน 4 ท่อ อัตราส่วนโมลไอน้ำต่อคาร์บอน 2 และระยะเวลาที่เก็บ 1 วินาที

เวลา (นาทีก)	การแปรสภาพของไฮโดรเจน		การแปรสภาพของคาร์บอน		
	H-H ₂	H-CH ₄	C-CO	C-CO ₂	C-CH ₄
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	69.32	5.06	11.81	18.81	6.42
20	65.65	4.82	11.83	18.85	6.11
30	66.78	4.68	14.96	16.96	5.93
40	80.00	6.04	14.90	20.23	7.65
50	79.68	5.56	11.42	19.79	7.04
60	84.22	6.28	13.03	19.58	7.96
70	90.78	6.58	12.03	19.52	8.35
80	90.88	6.01	12.96	20.60	7.61
90	91.80	6.00	11.90	20.03	7.60
100	94.15	5.68	12.80	20.94	7.20
110	91.96	6.46	12.22	19.81	8.19
120	94.35	4.68	12.94	20.16	5.94
เฉลี่ย (60-120)	91.16	5.95	12.55	20.09	7.55

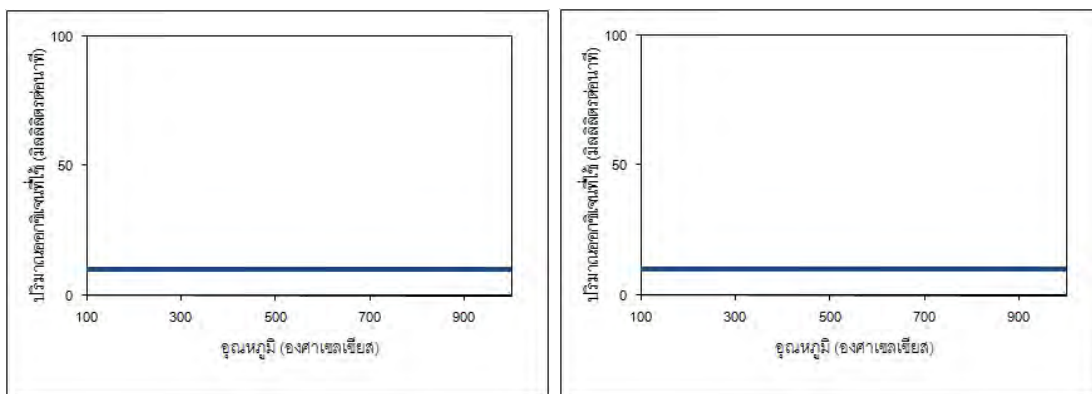
รูปที่ ค.1 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาร้อยละ1 โดยน้ำหนัก ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา



รูปที่ ค.2 วิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (TGA) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาร้อยละ1 โดยน้ำหนักหลังการใช้งานที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ ค.3 วิเคราะห์คาร์บอนด้วยวิธีเทมเพอเรเจอร์โปรแกรมออกซิเดชัน (TPO) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาร้อยละ1 โดยน้ำหนักหลังทำปฏิกิริยาอุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียส



ภาคผนวก ง

ภาคผนวก ง การเผยแพร่ผลงานวิจัย

การเสนอผลงานในการประชุมวิชาการแบบปากเปล่าในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ
Jurarat Nisamaneenate, Duangduen Atong and Viboon Sricharoenchaikul. "Steam Reforming of Benzene as Biomass Gasification Tar Model Compound Using Pd Catalyst on Alumina Tube". 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and 7th Asian Meeting on ElectroCeramics. June 28 (Mon.) – July 1 (Thurs.), 2010 Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea.

การเสนอผลงานในการประชุมวิชาการแบบโปสเตอร์ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ
J. Nisamaneenate, D. Atong, S. Thassanaprichayanont, V. Sricharoenchaikul. "Steam Reforming of Tar Model Compound Using Pd Catalyst On Alumina Tube". The International Conference of Solid Waste 2011 Moving Towards Sustainable Resource Management, ICSWHK2011 Hong Kong Baptist University, Hong Kong SAR, China. 3-7 May 2011.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจุฬารัตน์ นิสามณีเนตร เกิดวันที่ 20 พฤศจิกายน 2527 สำเร็จการศึกษา
หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมีสิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันพระจอมเกล้า
เจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2550 ก่อนเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตร
มหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย