

แก้สสังเคราะห์จากแก๊สพีเคชันด้วยไอน้ำของทะเลายปาล์มน้ำมัน



นางสาว สุภชิตา เกริกไกววัล

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNGAS FROM STEAM GASIFICATION OF PALM OIL EMPTY FRUIT BUNCHES

Miss Supachita Krerkkaiwan



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

แก๊สสังเคราะห์จากแก๊สพีเคชั่นด้วยไอน้ำของทะเลสาบปล้ำมน้ำมัน

โดย

นางสาว สุภชิตา เกริกโก้วล


สาขาวิชา

เคมีเทคนิค


อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา

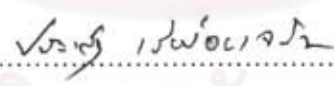
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)


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


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

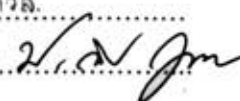

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. สุชาดา บุตรนาค)

สุภจิตา เกริกไกววัล : แก๊สสังเคราะห์จากแก๊สซิเคชันด้วยไอน้ำของทะลายปาล์มน้ำมัน.
(SYNGAS FROM STEAM GASIFICATION OF PALM OIL EMPTY FRUIT BUNCHES)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ประพันธ์ คูชลธารา, 118 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการแปรรูปทะลายปาล์มเปล่าเป็นแก๊สเชื้อเพลิง ด้วยกระบวนการแก๊สซิเคชันด้วยไอน้ำ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ช่วยในการสลายตัวของน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลถูกปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และ ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) โดยนำไปทดสอบประสิทธิภาพในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ประกอบด้วย ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมและซีเรียม จะมีประสิทธิภาพในการสลายตัวทาร์และเสถียรภาพสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเติมแมกนีเซียมและซีเรียม จะช่วยให้โลหะนิกเกิลมีการกระจายตัวดีขึ้น และช่วยลดการหลอมรวมตัวขององค์ประกอบโลหะ (sintering) ได้ นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์และเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการสลายตัวทาร์ดีที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบเสถียรภาพพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสและเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ จะมีเสถียรภาพสูงที่สุดทั้งนี้เนื่องจากการมีผลึกของแมกนีเซียมอะลูมิเนต (MgAl_2O_4) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง สุดท้ายนี้ได้มีการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส และเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จาก 0.45 เป็น 0.67 วินาที จะทำให้ได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ประมาณ ร้อยละ 40 และ ร้อยละ 10 ตามลำดับ

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....
ปีการศึกษา.....2551.....

ลายมือชื่อนิสิต.....สุภจิตา เกริกไกววัล.....
ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

5072528323: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : GASIFICATION / EMPTY FRUIT BUNCH / NI-BASED CATALAYST

SUPACHITA KRERKAIWAN : SYNGAS FROM STEAM GASIFICATION OF PALM OIL EMPTY FRUIT BUNCHES. ADVISOR : ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 118 pp.

The major purpose of this research was to convert empty fruit bunch (EFB) into synthetic gas in steam gasification using NiO/Al₂O₃ catalyst for tar cracking. The catalysts were modified with MgO and CeO₂ in order to improve catalytic activity. The modified catalysts were examined activity on tar cracking with steam in a small fixed-bed reactor and characterized by BET XRD and TPR techniques. Results showed that the presence of MgO and CeO₂ contributed to improvement in performance of Ni catalyst in terms of tar reduction and stability. This was attributable to better dispersion of Ni and lower sintering of active metal on support modified by either MgO and CeO₂. Effects of calcination temperature and catalyst preparation method on catalytic activity were investigated. It was found that the CeO₂-loaded catalyst prepared by co-impregnation and calcined at 500°C appeared to be the best effective catalyst in terms of reduction tar. Moreover, the MgO-loaded catalyst calcined at 950°C and prepared by sequential impregnation was found to be the most stable catalyst, especially at relatively high temperature. This might be due to forming of MgAl₂O₄, which is more thermally stable. Finally, the influence of reaction temperature and residence time on the catalytic activity also was studied. The results indicated that increasing of reaction temperature from 600°C to 800°C and residence time from 0.45 to 0.67 second can reduce the tar yield approximately 40% and 10% respectively.

Department : Chemical Technology
 Field of Study : Chemical Technology
 Academic Year : 2008

Student's Signature :
 Advisor's Signature :

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมา รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต ครั้งที่ 1 ประจำปีงบประมาณ 2551 และ ทุนอุดหนุนงานวิจัยในโครงการวิจัยร่วมของคณะวิทยาศาสตร์กับบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ดร.สุชาดา บุตรนาค กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้างซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

ขอขอบพระคุณ จิระประภา เนียมปาน นักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่วิเคราะห์เครื่อง XRD ห้องปฏิบัติการ XRD ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือและให้ความรู้เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ข้อมูล

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
2 วารสารปริทรรศน์.....	4
2.1 พลังงานจากชีวมวล.....	4
2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล.....	9
2.3 กระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	10
2.4 การทำความสะอาดแก๊ส.....	15
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	18
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	36
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	36
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	39
3.3 วิธีการทดลอง.....	39
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	44
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของทะเลาปาล์มน้ำมัน.....	45
4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้.....	46
4.3 แกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำของทะเลาปาล์มน้ำมัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	50

บทที่	ซี	หน้า
4.4 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ.....		71
4.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....		75
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....		79
5.1 สรุปผลการทดลอง.....		79
5.2 ข้อเสนอแนะ.....		82
รายการอ้างอิง.....		83
ภาคผนวก.....		89
ภาคผนวก ก.....		90
ภาคผนวก ข.....		93
ภาคผนวก ค.....		95
ภาคผนวก ง.....		98
ภาคผนวก จ.....		101
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....		106



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบชีวมวลกับแหล่งพลังงานทดแทนอื่น ๆ.....	5
2.2 ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย สํารวจเมื่อปี พ.ศ. 2546.....	6
2.3 ผลผลิตปาล์มนํ้ามันในประเทศในปี พ.ศ.2541 – 2550.....	8
2.4 องค์ประกอบทางเคมีของทาร์ (R. Coll, 2001).....	12
2.5 สิ่งเจือปนในแก๊ส ปัญหาและกระบวนการทำแก๊สให้สะอาด (กระทรวงพลังงาน,2549)	16
2.6 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534 :13).....	27
3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	39
4.1 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่เตรียมขึ้นจากสภาวะ การเตรียมที่ต่างกัน.....	45
4.2 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของทะลายปาล์มนํ้ามัน (ปาล์มนํ้ามันจาก ศูนย์วิจัยและเทคโนโลยีปิโตร. กรุงเทพมหานคร).....	46
4.3 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของทะลายปาล์มนํ้ามัน.....	46
4.4 ผลการวิเคราะห์ขนาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	47
4.5 ขนาดผลึกนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล วิเคราะห์จากเทคนิค XRD..	49
ง1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน.....	98
ง2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวอย่าง.....	98
จ1 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุง ประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) อุณหภูมิแคลไซน์ 500 องศา เซลเซียส ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน.....	101
จ2 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุง ประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศา เซลเซียส ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน	102
จ3 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุง ประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน เมื่อลดอัตราการไหลรวมของระบบจาก 130 เป็น 90 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิใน การทำปฏิกิริยา 800 องศาเซลเซียส.....	104

ตารางที่

๑4	ข้อมูลการทดลองผลของเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	105
----	--	-----



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 แผนภาพแสดงการนำใช้ชีวมวลมาใช้เป็นแหล่งพลังงานแบบเป็นวงจร.....	5
2.2 ทะลายปาล์มเปล่า.....	7
2.3 องค์ประกอบของทะลายปาล์มสด.....	8
2.4 ขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสและแกซิฟิเคชัน.....	10
2.5 แสดงไชนนาการเกิดแก๊สตามปฏิกิริยาทางเคมี และความแตกต่างของอุณหภูมิภายในเตา.....	15
2.6 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับลดปริมาณคาร์บอน.....	18
2.7 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟสต่างๆคงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง.....	22
2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	25
2.9 การดูดซับลักษณะต่างๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแข็งชนิดต่างๆ	29
2.10 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบผง.....	32
2.11 การเตรียมด้วยวิธี wet impregnation.....	32
3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	37
3.2 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	38
3.3 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี.....	38
3.4 แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ และการทดสอบต่างๆ.....	44
4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก่อนทำปฏิกิริยา.....	47
4.2 รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก่อนทำปฏิกิริยา.....	50
4.3 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบผงตามลำดับ แคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	51
4.4 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบผง ตามลำดับ แคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	52

ภาพประกอบที่

4.5	ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียมต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ แคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	53
4.6	ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียมต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ แคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	54
4.7	ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al ₂ O ₃ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร.....	55
4.8	ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al ₂ O ₃ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร.....	56
4.9	ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al ₂ O ₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ.....	56
4.10	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al ₂ O ₃	57
4.11	ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al ₂ O ₃ ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ.....	58
4.12	ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al ₂ O ₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม.....	59

ภาพประกอบที่	
4.13 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al ₂ O ₃ ต่อองค์ประกอบแก๊ส ผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม.....	60
4.14 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ต่อร้อยละการ เปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ตามลำดับ.....	61
4.15 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ต่อองค์ประกอบ แก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ.....	61
4.16 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ต่อร้อยละการ เปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ร่วม.....	63
4.17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	63
4.18 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ต่อองค์ประกอบ แก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม.....	64
4.19 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Mgต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยา แคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส.....	65
4.20 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Mg.....	66
4.21 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Mg ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศา เซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส.	66

ภาพประกอบที่

4.22 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Ce ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	67
4.23 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Ce.....	68
4.24 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Ce ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส.....	68
4.25 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร.....	69
4.26 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร.....	70
4.27 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละคาร์บอนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ.....	72
4.28 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ต่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์ จากกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ.....	73
4.29 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950....	73
4.30 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500.....	74
4.31 ผลเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60.....	75
4.32 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา.....	76
4.33 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา.....	78

ภาพประกอบที่

4.34 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา.....

๗
หน้า
78



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

ปัจจุบันทุกประเทศทั่วโลกกำลังประสบกับวิกฤตการณ์พลังงาน แหล่งพลังงานทดแทนจึงมีบทบาทมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแหล่งพลังงานจากชีวมวล ถือเป็นแหล่งพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยช่วยทำให้วัฏจักรคาร์บอนเกิดความสมดุลและลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปลดปล่อยสู่บรรยากาศได้ ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรเป็นจำนวนมาก ซึ่งชีวมวลเหล่านี้มีศักยภาพที่จะถูกนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทน ปาล์มน้ำมัน ถือเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญชนิดหนึ่งของไทย ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมผลิตน้ำมันปาล์มและไบโอดีเซล ในอุตสาหกรรมดังกล่าวจะเกิดวัสดุเหลือทิ้งระหว่างกระบวนการเป็นจำนวนมาก ทั้งที่เป็นกากของแข็งและกากของเหลว โดยเฉพาะกากปาล์มที่เป็นของแข็ง ซึ่งประกอบด้วย ทะลายปาล์ม เปล่า เส้นใยปาล์ม และกะลาปาล์ม จากข้อมูลเบื้องต้นพบว่าทะลายปาล์มเปล่ามีสัดส่วนมากที่สุด คิดเป็นร้อยละ 50 ของกากของแข็งทั้งหมด ซึ่งปัจจุบันผู้ประกอบการนิยมแปรรูปทะลายปาล์มเปล่าเป็นวัสดุปรับปรุงคุณภาพดิน ปุ๋ยชีวภาพ ผลิตเยื่อกระดาษ และนำไปทำแปลงเพาะเห็ด นอกจากนี้อีกแนวทางหนึ่งที่สามารถเพิ่มมูลค่าแก่ทะลายปาล์มเปล่าได้ คือ การนำทะลายปาล์มเปล่าแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงาน

กระบวนการแกซีฟิเคชันถือเป็นกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจในการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง โดยอาศัยการสันดาปเพียงบางส่วนของสารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ได้แก่ อากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้มีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น นำไปผลิตพลังงานโดยตรง หรือนำไปผลิตสารเคมีที่สำคัญเช่น เมทานอล และเชื้อเพลิงเหลวอื่นๆ เป็นต้น โดยทั่วไปกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลจะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สต่ำและมีปริมาณน้ำมันทาร์ (tar) สูง ทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมของกระบวนการต่ำลง ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยในกระบวนการแกซีฟิเคชัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Nickel-based catalyst) สามารถลดปริมาณของน้ำมันทาร์และเพิ่มคุณภาพผลิตภัณฑ์แก๊สได้

โครงการวิจัยนี้จะมุ่งศึกษาการแปรรูปทะเลลายปาล์มเปล่าเป็นแก๊สสังเคราะห์ โดยอาศัยกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาช่วยในการแตกตัวของน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้น นอกจากนี้จะศึกษาแนวทางปรับปรุงประสิทธิภาพในการแตกตัวของน้ำมันทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมโลหะออกไซด์บางชนิดลงไป ได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์และซีเรียมออกไซด์

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการแปรรูปทะเลลายปาล์มน้ำมันเป็นแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาต่อการแตกตัวของน้ำมันทาร์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการแกซีฟิเคชันของทะเลลายปาล์มน้ำมัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกคือ ศึกษาผลของการปรับปรุงประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยโลหะออกไซด์ของแมกนีเซียมและซีเรียม ต่อการแตกตัวของน้ำมันทาร์และปริมาณแก๊สชนิดต่างๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

ส่วนที่สองคือ ศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่มีต่อประสิทธิภาพด้านการการแตกตัวทาร์ สัดส่วนผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นในกระบวนการแกซีฟิเคชันทะเลลายปาล์มน้ำมันด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชีวมวล
 - การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis): ASTM D3172 ได้แก่ ปริมาณความชื้น:ASTM D3173, ปริมาณสารระเหย: ASTM D3175, ปริมาณคาร์บอนคงตัวและปริมาณเถ้า: ASTM D3174

- การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis): ASTM D3176 ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์
- 2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation method) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500 และ 950 องศาเซลเซียส
- 3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) และการเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500 และ 950 องศาเซลเซียส
- 4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) และการเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500 และ 950 องศาเซลเซียส
- 5. วิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph)
- 6. วิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ซาร์ด้วยเครื่อง CHN
- 7. วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทดลอง
 - วิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวทั้งหมดด้วยเครื่อง BET (BET surface area)
 - วิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)
 - วิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)
- 8. เก็บข้อมูลจากการทดลอง
- 10. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เป็นการลดปริมาณวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีปาล์มน้ำมันเป็นวัตถุดิบและเพิ่มมูลค่า โดยนำไปแปรรูปให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊ส นอกจากนี้ยังเป็นการสร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการแกซิฟิเคชันของทะลายปาล์มน้ำมันในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ และลดปริมาณทาร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพอีกด้วย

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 พลังงานจากชีวมวล

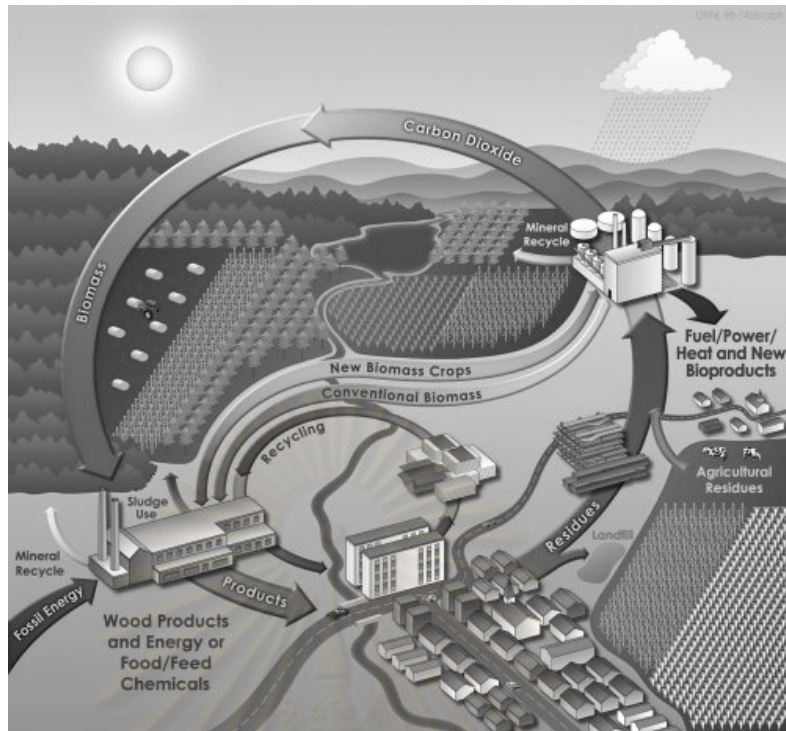
ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ โดยชีวมวลมีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจน เป็นองค์ประกอบหลัก รวมทั้งไนโตรเจนและธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อย ทั้งนี้สามารถจำแนกแหล่งที่มาของชีวมวลได้ 2 แหล่ง คือ

- (1) ของเสียจากการประกอบกิจการทั้งภาคอุตสาหกรรมและภาคเกษตรกรรม เช่น ของเสียจากโรงงานแปรรูปทางการเกษตร ได้แก่ ฟางข้าว ชานอ้อย เป็นต้น รวมไปถึงของเสียประเภทพลาสติกและกากตะกอนจากโรงบำบัดน้ำเสียอุตสาหกรรม
- (2) ของเสียจากแหล่งชุมชน อาทิเช่น ขยะชุมชน กากตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสียชุมชน ของเสียจากสัตว์ เช่น มูลสัตว์ เป็นต้น

โดยชีวมวลที่เหมาะสมต่อการนำมาพัฒนาเป็นแหล่งพลังงานในอนาคตก็คือ วัสดุเหลือใช้ทางเกษตรและอุตสาหกรรมการเกษตร ได้แก่ แกลบ ชานอ้อย ทะลายปาล์ม กะลาปาล์ม รวมถึงมูลสัตว์ต่างๆ ซึ่งเป็นทรัพยากรที่หาง่าย มีปริมาณมาก และราคาถูก

ประโยชน์จากการนำชีวมวลมาใช้เป็นแหล่งพลังงานนั้นมีมากมาย ข้อหนึ่งที่สำคัญ คือ ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากช่วยให้วัฏจักรคาร์บอนเกิดความสมดุล แสดงดังรูปที่ 2.1 โดยช่วยลดปริมาณการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่ชั้นบรรยากาศโลกได้นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ประโยชน์ของชีวมวลกับแหล่งพลังงานทดแทนอื่นในอุตสาหกรรมผลิตกระแสไฟฟ้า พบว่า ชีวมวลมีข้อได้เปรียบในเชิงเศรษฐศาสตร์มากกว่าแหล่งพลังงานอื่น แสดงดังตารางที่ 2.1

การนำชีวมวลมาใช้ มีข้อเสียเช่นกัน เช่น ปัญหาเรื่องปริมาณความชื้นมาก ทำให้ผลิตพลังงานได้ต่ำกว่าแหล่งเชื้อเพลิงจากซากฟอสซิล อีกทั้งยังเกิดปัญหาการแย่งชิงกับตลาดอาหารสัตว์ เนื่องจากอุตสาหกรรมผลิตอาหารสัตว์ จำเป็นต้องใช้ชีวมวลเป็นวัตถุดิบเช่นกัน ทั้งนี้ทั้งนั้นปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้ หากมีการพัฒนาเทคโนโลยีการแปรรูปชีวมวล และ มีการสำรวจปริมาณชีวมวลสำหรับนำมาใช้ผลิตพลังงานอย่างเหมาะสมได้



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงการนำใช้ชีวมวลมาใช้เป็นแหล่งพลังงานแบบเป็นวงจร
(ที่มา : <http://www.repp.org/bioenergy/bioenergy-cycle-med2.jpg>)

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบชีวมวลกับแหล่งพลังงานทดแทนอื่น ๆ

โรงผลิตกระแสไฟฟ้า	เซลล์ แสงอาทิตย์	ลม	ชีวมวล
มูลค่าลงทุนทั้งหมด (ล้าน เหรียญสหรัฐ)	1,830	12,700	6,300
กำลังการผลิต (กิโลวัตต์)	1,000,000	10,000,000	10,000,000
อัตราการทำงานในช่วง 1 ปี (%)	12	20	70
ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้ต่อปี (ล้านกิโลวัตต์-ชม.)	1,100	17,500	61,300
เงินลงทุนต่อหน่วย (เหรียญสหรัฐ/กิโลวัตต์)	1.66	0.72	0.10

(ที่มา : <http://www.eei-ku.com/download/download2.doc>)

2.1.1 ศักยภาพของพลังงานชีวมวลในประเทศไทย

ปัจจุบันประเทศไทยมีบทบาททางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตรมากขึ้น โดยเฉพาะการแปรรูปวัตถุดิบจากพืชผลทางการเกษตร จึงก่อให้เกิดเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจำนวนมาก จากข้อมูลทางสถิติของสำนักงานสถิติแห่งชาติ ได้ชี้ให้เห็นถึงศักยภาพของชีวมวลภายในประเทศ สํารวจเมื่อปี พ.ศ.2546 พบว่า สัดส่วนของชีวมวลที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ผลิตพลังงานนั้นมีมากกว่าร้อยละ 50 ของปริมาณชีวมวลที่ผลิตได้ แสดงดังตารางที่ 2.2 โดยส่วนเหลือจากอ้อย เช่น ชานอ้อยหรือยอดและใบอ้อย แกลบและฟางข้าว และส่วนเหลือของปาล์มน้ำมัน เช่น กะลา ทะลาย หรือเส้นใยปาล์ม จัดเป็นกลุ่มชีวมวลที่มีสัดส่วนสูงที่สุด คิดเป็น 85% ของศักยภาพชีวมวลทั้งหมดของประเทศ ปัจจุบันในประเทศไทยมีผู้ผลิตไฟฟ้าจากชีวมวลแล้วไม่ต่ำกว่า 20 ราย ซึ่งจะพบในภาคอุตสาหกรรมประเภทที่ใช้กากอ้อยและแกลบเป็นเชื้อเพลิงหลัก (วงศ กวศอภัย, 2547)

ตารางที่ 2.2 ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย สํารวจเมื่อปี พ.ศ. 2546

ผลผลิตทางการเกษตร	ปริมาณผลผลิต (พันตันต่อปี)	ประเภทชีวมวล	ปริมาณชีวมวล (พันตันต่อปี)	เปอร์เซ็นต์ที่เหลือเพื่อผลิตพลังงาน	ค่าความร้อน (MJ/kg)	คิดเป็นค่าพลังงาน (PJต่อปี)
ข้าว	26,057	ฟางข้าว	11,647	70	14.27	83.5
		แกลบ	5,993	50	10.24	42.8
อ้อย	74.258	ต้นและใบ	22,426	98	17.39	382.2
		ชาน	21,610	20	14.4	62.2
ปาล์ม น้ำมัน	4,605	ทะลาย	1,971	60	17.86	21.1
		เส้นใย	677	13	17.62	1.2
		กะลา	226	4	18.46	0.3
ข้าวโพด	4,230	ซัง	1,155	65	18.04	13.5
มัน สำปะหลัง	16,868	ต้น	1,484	40	18.42	11.1
มะพร้าว	1.418	เปลือก	148	60	16.23	5.0
		กะลา	94	40	17.93	1.5

ที่มา : สำนักงานสถิติแห่งชาติ สถิติผลผลิตทางการเกษตร ปี พ.ศ. 2546

2.1.2 ปาล์มน้ำมัน

ปาล์มน้ำมัน (Oil palm) เป็นพืชที่ให้ผลผลิตน้ำมันต่อหน่วยพื้นที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ ในประเทศไทยมีการปลูกปาล์มน้ำมันมากทางภาคใต้และภาคตะวันออก ในช่วงปี พ.ศ.2547 - 2550 รัฐบาลไทยได้สนับสนุนให้เกษตรกรปลูกปาล์มน้ำมันมากขึ้น เนื่องจากเป็นพืชที่สามารถให้น้ำมันสำหรับการบริโภคและสามารถใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้ ส่งผลให้ผลผลิตปาล์มน้ำมันในประเทศไทย ตั้งแต่ปี พ.ศ.2541 – 2550 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยมีผลผลิตเพิ่มขึ้นจาก 2,523 พันตัน เป็น 6,390 พันตัน ภายในระยะเวลา 10 ปี ดังตารางที่ 2.3

องค์ประกอบของทะลายปาล์มสดจากแปลงเพาะปลูก แสดงดังรูปที่ 2.3 จะเห็นว่า เมื่อนำทะลายปาล์มสด 100 ส่วน ป้อนเข้าสู่โรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม จะสามารถผลิตน้ำมันปาล์มได้เพียง 25 – 28 ส่วนเท่านั้น ส่วนที่เหลือจะเป็นองค์ประกอบปาล์มอื่นๆ ได้แก่ ทะลายปาล์มเปล่า (empty fruit bunch) เส้นใยปาล์ม (palm fiber) กะลาปาล์ม (palm kernel) และ เปลือกปาล์ม (palm shell) เป็นต้น ในทางอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันปาล์ม เรียกสิ่งที่เกิดขึ้นเหล่านี้ว่า “กากปาล์มน้ำมัน” ในปัจจุบันการแปรรูปกากปาล์มน้ำมัน มีหลายวิธี เช่น นำไปใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดิน ทำปุ๋ยชีวภาพ ผลิตเยื่อกระดาษ ทำแปลงเพาะเห็ด นำไปเผาทิ้งเพื่อเอาพลังงาน และทำเป็นอาหารสัตว์ เป็นต้น แต่ทั้งนี้หากพิจารณาให้กากปาล์มเหล่านี้เป็นแหล่งชีวมวลแหล่งหนึ่ง การนำไปแปรรูปให้เป็นพลังงานที่คุ้มค่า ผ่านกระบวนการแปรรูปชีวมวลทั้งกรรมวิธีทางเคมีความร้อนและเคมีชีวภาพ จึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ



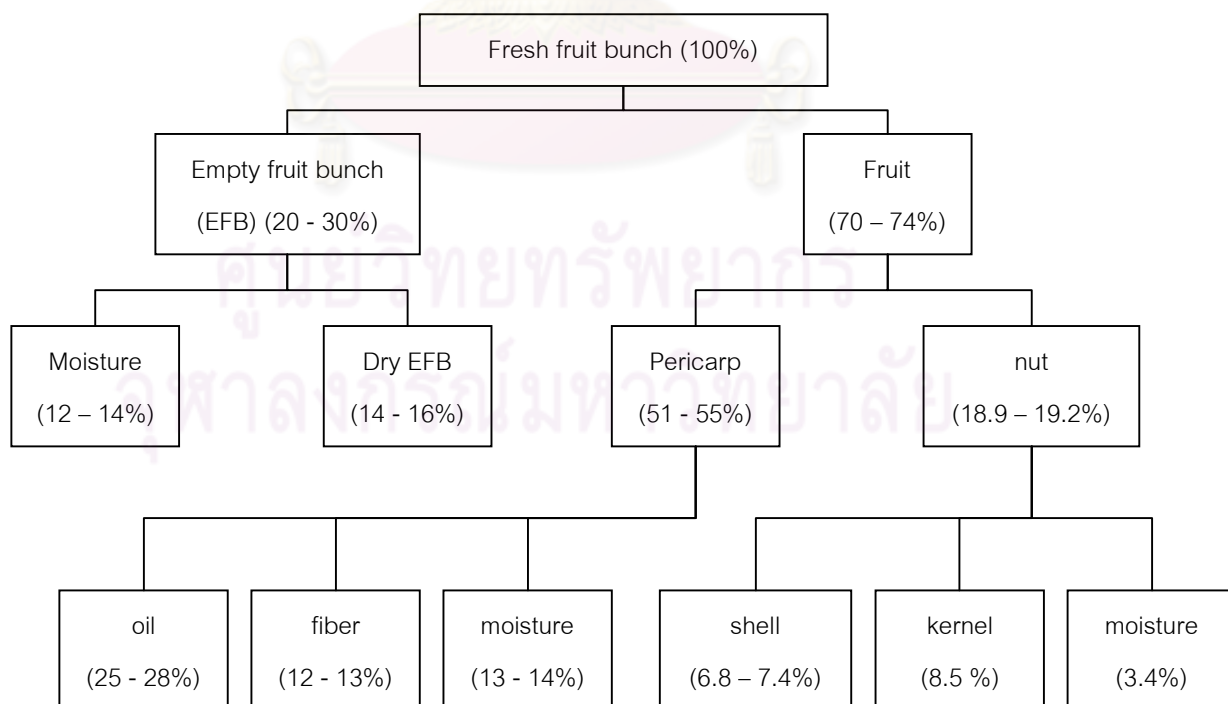
รูปที่ 2.2 ทะลายปาล์มเปล่า

(ที่มา : <http://www.etawau.com/HTML/OilPalm/OilPalm.htm>)

ตารางที่ 2.3 ผลผลิตปาล์มน้ำมันในประเทศไทยในปี พ.ศ.2541 – 2550

ปี พ.ศ.	ผลผลิต (1,000 ตัน)	ผลผลิตต่อไร่ (กก.)	ราคาที่เกษตรกร ขายได้ (บาท/กก.)	มูลค่าของ ผลผลิต (ล้านบาท)
2541	2,523	1,964	3.37	8,502
2542	3,413	2,537	2.21	7,543
2543	3,343	2,325	1.66	5,549
2544	4,097	2,699	1.19	4,875
2545	4,001	2,434	2.30	9,203
2546	4,903	2,725	2.34	11,472
2547	5,182	2,682	3.11	16,115
2548	5,003	2,469	2.76	13,807
2549	6,715	2,828	2.39	16,049
2550	6,390	2,399	4.07	26,007

ที่มา : สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์



รูปที่ 2.3 องค์ประกอบของทะลายปาล์มสด (S.Prasertsan, 1996)

2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล

เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวล สามารถจำแนกได้ 2 เทคโนโลยี คือ กระบวนการทางชีวเคมี (Biochemical process) และ กระบวนการทางความร้อนเคมี (Thermochemical process) โดยกระบวนการทางเคมีความร้อนนี้ สามารถจำแนกออกเป็นกระบวนการย่อยได้อีก 3 กระบวนการ คือ กระบวนการเผาไหม้ (combustion) กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) และกระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification) ทั้งนี้ลักษณะความแตกต่างของแต่ละกระบวนการจะขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการดำเนินการและวัตถุประสงค์ในการนำผลิตภัณฑ์ไปหลักไปใช้งาน

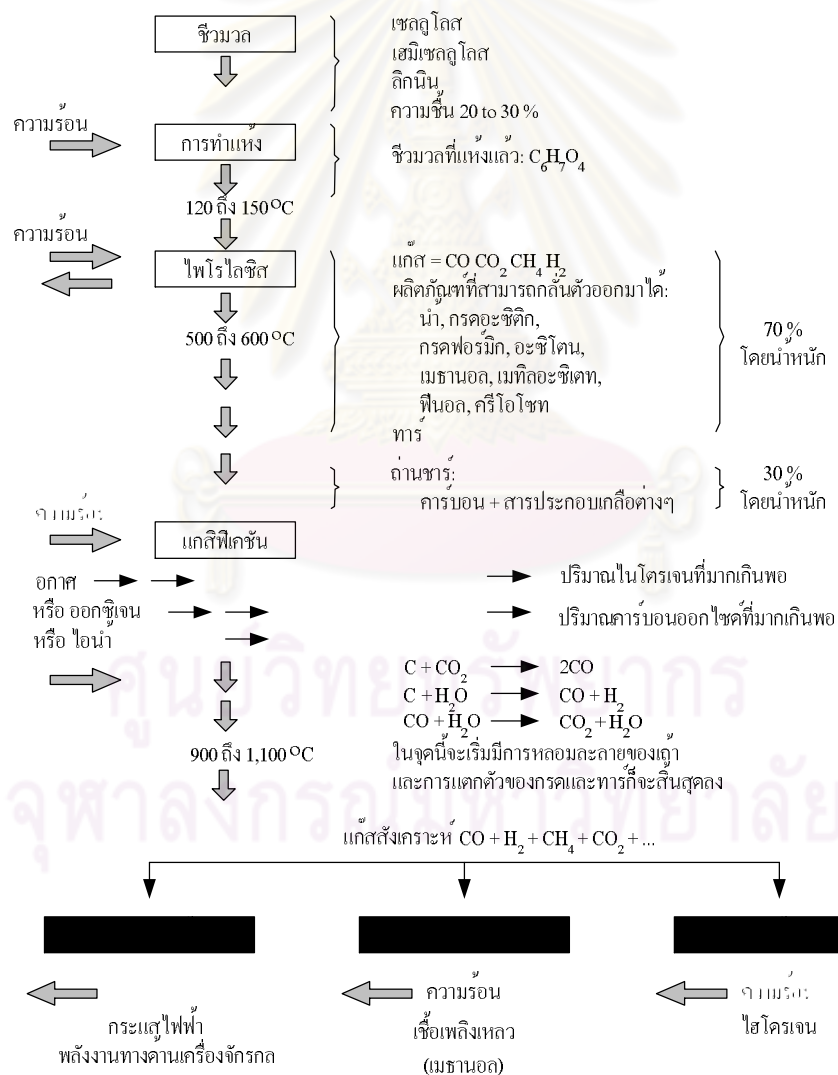
กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี ถือเป็นกระบวนการที่ใช้ภาวะดำเนินงานที่รุนแรงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการทางเคมีความร้อน แต่วิธีการนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลค่อนข้างมาก จึงทำให้กระบวนการทางเคมีความร้อนมีความน่าสนใจมากกว่าทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่หลากหลายกว่ากระบวนการทางชีวเคมี โดยที่กระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแกซิฟิเคชันนั้นมีความน่าสนใจมากกว่ากระบวนการเผาไหม้ เนื่องจากมีข้อได้เปรียบหลายประการ เช่น กระบวนการเผาไหม้จำเป็นต้องติดตั้งระบบปรับปรุงคุณภาพแก๊สจากกระบวนการเผาก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ อีกทั้งยังให้พลังงานความร้อนเพียงอย่างเดียว

ขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสและแกซิฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 2.4 โดยเริ่มจาก การนำชีวมวลเข้ากระบวนการทำแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 120 – 150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นชีวมวลจะได้รับความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500 – 600 องศาเซลเซียส เพื่อทำลายพันธะทางเคมีของโมเลกุลซึ่งเป็นขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิส ได้เป็นผลิตภัณฑ์จำพวกแก๊ส ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่สามารถกลั่นตัวได้ เช่น น้ำ กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก อะซิโตน เมทานอล เมทิลอะซิเตท ฟีนอล เป็นต้น รวมทั้งพวกทาร์และชาร์ หลังจากนั้นเมื่อมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิประมาณ 900 – 1,100 องศาเซลเซียส ประกอบกับมีการเติมตัวออกซิไดส์ให้แก่ระบบจะทำให้ทาร์และถ่านชาร์เกิดการแตกตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สต่อไป ซึ่งขั้นตอนนี้ก็เป็นขั้นตอนของกระบวนการแกซิฟิเคชันนั่นเอง

2.3 กระบวนการแกซีฟิเคชัน

2.3.1 นิยาม

กระบวนการแกซีฟิเคชัน เป็นกระบวนการที่สำคัญกระบวนการหนึ่งในการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่มีอยู่ในชีวมวลให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงแก๊สโดยอาศัยโดยอาศัยหลักการสันดาปเพียงบางส่วน แก๊สที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า แก๊สผลิตภัณฑ์ (producer gas) ส่วนใหญ่ประกอบด้วย คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรเจน (H₂) มีเทน (CH₄) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และไฮโดรคาร์บอนเบา นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้แก่ น้ำมันทาร์ และ ชาร์ เป็นต้น



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสและแกซีฟิเคชัน

(ที่มา http://www.eng.mut.ac.th/Camer/article_detail.asp?ArticleID=148)

2.3.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ในกระบวนการแกซีฟิเคชันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือการไพโรไลซิสของชีวมวลในขั้นตอนแรก ซึ่งจะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไอน้ำและสารระเหยรวมทั้งแก๊สต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นด้วย หลังจากนั้นจะเกิดขั้นตอนที่ 2 คือ กระบวนการแกซีฟิเคชัน โดยน้ำมันทาร์และชาร์เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น (Davi, 2005) แสดงดังรูปที่ 2.4 ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชันมี 3 ประเภทคือ (ฉัตรชัย ธนศรีสุข, 2541)

2.3.2.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน (ถ่านไร้ควัน) เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานกลึงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2.3.2.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากพวกวงแหวนแนฟทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ $C_5 - C_6$ ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด โดยแบ่งออกได้ตามคุณสมบัติที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิ $< 200^{\circ}C$ ได้แก่ เบนซิน เบนโซลดิบ โทลูอีน เอทิลเบนซีน ไซลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ $200 - 250^{\circ}C$ ได้แก่ ฟีนอล ไพรดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ $250 - 300^{\circ}C$ ได้แก่ ไดเมททิลแนฟทาลีน

- น้ำมันแอนทาซีน (anthracence) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 °C ได้แก่ ฟลูออรีนพีแนฟทีน
- พิตช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิ >350 °C ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไซซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

สมบัติทางเคมีของน้ำมันทาร์

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าปริมาณน้ำมันทาร์ที่เกิดจากการเผาไหม้และองค์ประกอบของน้ำมันทาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการสูงขึ้น ปริมาณออกซิเจนจะลดลง และสัดส่วนของ H/C อะตอมก็ลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงถึงการผันกลับของ highly oxygenate pyrolyzate ไปเป็น less oxygenate pyrolyzate และมีความคงที่ของอุณหภูมิมากกว่า (thermally highly aromatic structure stable) ซึ่งในที่สุดจะไม่มีออกซิเจน และคงเหลือแต่โครงสร้างที่เป็นอะโรมาติก องค์ประกอบทางเคมีของทาร์แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบทางเคมีของทาร์ (R. Coll, 2001)

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

2.3.2.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้า

2.3.3 ปฏิกริยาในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ปฏิกริยาความร้อนของการเกิดแก๊สชีวมวลภายในเตาผลิตแก๊สนั้น ถึงแม้ว่าบริเวณที่เกิดจะอยู่ติดกัน แต่ก็ยังสามารถแยกบริเวณต่างๆ ออกจากกันตามปฏิกริยาเคมี และอุณหภูมิที่แตกต่างกันซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 บริเวณด้วยกัน แสดงในรูปที่ 2.5 ประกอบด้วย

- บริเวณเผาไหม้ (combustion zone) อาจเรียกว่า “Oxidation zone” หรือ “Hearth zone” อากาศจะถูกป้อนเข้าทางบริเวณนี้ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เชื้อเพลิงกับอากาศสัมผัสกันเป็นจุดแรก ทำให้เกิดปฏิกริยาเคมีกันระหว่างออกซิเจนในอากาศกับคาร์บอน และไฮโดรเจนในเชื้อเพลิง ทำให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และไอน้ำ (H₂O) ดังสมการ



ปฏิกริยาในสมการ 2.1 และ 2.2 เป็นปฏิกริยาคายความร้อน และความร้อนที่เกิดขึ้นในบริเวณนี้จะถูกนำไปใช้ในปฏิกริยาแบบดูดความร้อนในบริเวณรีดักชัน และบริเวณการกลั่นสลาย อุณหภูมิบริเวณเผาไหม้อยู่ระหว่าง 1,000 – 1,500 องศาเซลเซียส (Overend, 1982) โดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกริยาในบริเวณนี้ คือ ความร้อนและเถ้า

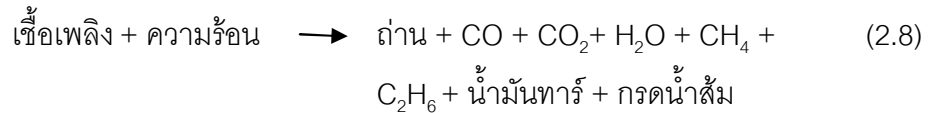
- บริเวณรีดักชัน (reduction zone) เมื่ออากาศเข้าสู่บริเวณเผาไหม้ และทำปฏิกริยากับคาร์บอน และไฮโดรเจน ได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้ว ก็จะไหลเข้าสู่บริเวณรีดักชัน ดังนั้นปฏิกริยาหลักในบริเวณนี้เป็นแบบ reduction reaction อุณหภูมิบริเวณนี้จะอยู่ระหว่าง 500-900 องศาเซลเซียส บริเวณนี้จะเปลี่ยนบางส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้

ไม่ได้ ให้เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้ โดยไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น จะไหลผ่านคาร์บอนที่กำลังลุกไหม้อยู่จะได้คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ดังสมการ

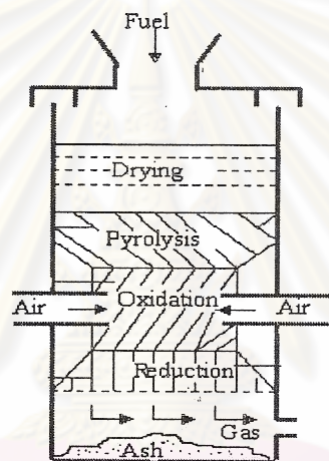
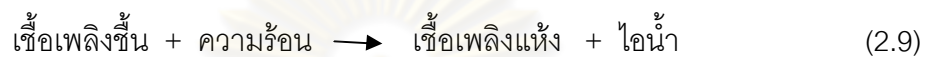


ปฏิกิริยาในสมการที่ 2.3 เรียกว่า Boudouard reaction และปฏิกิริยาในสมการที่ 2.4 เรียกว่า Water gas reaction เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียส (Kaupp and Goss, 1981) และแก๊สที่ได้จาก 2 สมการนี้เป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สที่ได้จากเตาผลิตแก๊ส ส่วนสมการที่ 2.5 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 500 – 600 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยานี้มีความสำคัญเพราะทำให้ส่วนผสมของไฮโดรเจนมีมากขึ้น มีผลทำให้แก๊สมีค่าพลังงานความร้อนสูงขึ้น ถ้ามีไอน้ำมากเกินไปไอน้ำอาจทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2.6 โดยทั่วไปเรียกว่า Water-gas shift reaction ทำให้ค่าความร้อนของแก๊สที่ได้ลดลง ส่วนสมการที่ 2.7 เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ได้แก๊สมีเทนปริมาณเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเมทานชัน (methanation) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในบริเวณรีดักชันนี้จะเป็นตัวกำหนดคุณภาพแก๊สชีวมวลที่ผลิตได้

- บริเวณกลั่นสลาย (distillation zone) หรือการไพโรไลซิส (pyrolysis zone) ในบริเวณนี้จะเป็นบริเวณที่มีการสลายสารอินทรีย์ในเชื้อเพลิง โดยความร้อนที่ใช้ในบริเวณนี้เป็นความร้อนที่ได้จากบริเวณรีดักชัน อุณหภูมิในบริเวณนี้จะเกิดประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส (Overend.,1982) สารระเหยได้ที่ได้จากการสลายสารอินทรีย์นั้นจะประกอบไปด้วยเมทานอล กรดอะซีติก น้ำมันทาร์ และแก๊สต่างๆ ซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้และเผาไหม้ไม่ได้ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และมีเทน ของแข็งที่เหลืออยู่หลังจากผ่านกระบวนการนี้แล้วคือคาร์บอนในรูปของถ่าน ซึ่งจะ去做ปฏิกิริยาต่อในบริเวณรีดักชัน และบริเวณเผาไหม้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณนี้แสดงดังสมการที่ (2.8)



- บริเวณอบแห้ง (drying zone) ในบริเวณนี้อุณหภูมิจะไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของสารระเหยต่างๆ โดยความร้อนที่ได้จากบริเวณไพโรไลซิส จะระเหยความชื้นที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงให้ออกมาในรูปของไอน้ำ อุณหภูมิในบริเวณนี้ประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส (Overend,1982)



รูปที่ 2.5 แสดงโซนการเกิดแก๊สตามปฏิกิริยาทางเคมี และความแตกต่างของอุณหภูมิภายในเตา
(ที่มา: <http://www.ata.or.th/projects/ashram/ash-biomass.htm>)

2.4 การทำความสะอาดแก๊ส (Gas Cleaning)

การทำแก๊สเชื้อเพลิงที่ออกจากเตาผลิตแก๊ส (gasifier) ให้สะอาดนับเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในกระบวนการต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการนำแก๊สเชื้อเพลิงมาเผาไหม้ในกังหันแก๊ส เนื่องจากเป็นการกำจัดและป้องกันปัญหาด้านมลภาวะที่อาจจะเกิดขึ้น อีกทั้งยังเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของระบบและลดปัญหาการเสียหายของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการเนื่องจากการกัดกร่อนของแก๊สกรด หรือการสึกกร่อนด้วยอนุภาคของแข็ง แก๊สเชื้อเพลิงที่ออกจากเตาผลิตแก๊ส จะมีสารเจือปนดังแสดงในตารางที่ 2.5 ซึ่งปริมาณของสารเจือปนนี้จะขึ้นอยู่กับกระบวนการแกซิฟิเคชัน และคุณลักษณะของเชื้อเพลิงที่ใช้

ตารางที่ 2.5 สิ่งเจือปนในแก๊ส ปัญหาและกระบวนการทำแก๊สให้สะอาด(กระทรวงพลังงาน,2549)

Contaminant	Examples	Problems	Cleanup method
Particulates	ash, char, fluid bed materials	Erosion	Filtration,scrubbing
Alkali metals	Sodium and potassium compounds	Hot corrosion	Cooling,condensation,filtration, adsorption
Fuel nitrogen	Mainly NH ₃ and HCN	NO _x formation	Scrubbing, SCRa
Tars	Refractory aromatics	Clog filters,difficult to burn, deposit internally	Tar cracking, Tar removal
Sulfur, chlorine	H ₂ S, HCl	Corrosion, emissions	Lime or dolomite scrubbing or absorption

2.4.1 Hot Gas Cleanup for Particulate

ในแก๊สเชื้อเพลิงจะมีอนุภาคที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ที่มีขนาดเล็กมากซึ่งกำจัดออกได้ยากโดยไซโคลน มีรายงานว่าไม่สามารถลดปริมาณของอนุภาคให้น้อยกว่า 5-30 กรัมลูกบาศก์เมตร ได้โดยใช้ไซโคลนประสิทธิภาพสูง แต่ต้องใช้อุปกรณ์กรองโดย sintered metal หรือ ceramic filters อย่างไรก็ตาม มีรายงานว่าในการทำความสะอาดแก๊สจากไม้ (wood-derived gas) เกิดการอุดตันของตัวกรอง (filters) เนื่องจากเขม่าซึ่งเกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของน้ำมันทาร์ ปัญหานี้แก้ได้โดยลดอุณหภูมิของแก๊สให้ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส และลดความเร็วของแก๊สที่ไหลผ่านตัวกรอง อย่างไรก็ตามเมื่อลดอุณหภูมิของแก๊สให้ต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส จะเกิดปัญหาของการควบแน่นของน้ำมันทาร์ ปัจจุบันมีการพัฒนาระบบการกรองที่เรียกว่า ceramic candle filters ซึ่งจะมีการติดตั้ง automatic pulsing เพื่อจำกัด accumulated filter cake ที่เกาะอยู่ที่ตัวกรอง

2.4.2 Tar Removal

วิธี water scrubbing ถือได้ว่าเป็นวิธีกำจัดทางกายภาพที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดฝุ่นละออง น้ำมันทาร์และสิ่งเจือปนอื่นๆ แต่ในทางปฏิบัติพบว่ามีปัญหาในการกำจัดน้ำมันทาร์ โดยเฉพาะในแง่ของประสิทธิภาพการกำจัดน้ำมันทาร์ ในการกำจัดน้ำมันทาร์จำเป็นต้องใช้วิธีจับทางกายภาพให้น้ำมันทาร์รวมตัวกัน (agglomeration) หรือจับตัวกัน มากกว่าจะใช้เพียงการลดอุณหภูมิเป็นที่ทราบกันดีว่าน้ำมันทาร์จากชีวมวลนั้นรวมตัวกันยาก และจำเป็นต้องใช้ระบบบำบัดที่ยุ่งยาก ซับซ้อนในการกำจัดให้ได้ถึง 90%

2.4.3 Tar Cracking

ความเข้มข้นของน้ำมันทาร์ในแก๊สเชื้อเพลิงจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่แก๊สฟลาย ซึ่งความเข้มข้นของน้ำมันทาร์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาณน้ำมันทาร์จะเป็นฟังก์ชันของชนิดเตาผลิตแก๊ส และภาวะที่ดำเนินการ นอกจากนี้ปริมาณและคุณลักษณะของน้ำมันทาร์จะขึ้นกับเชื้อเพลิงด้วย มีรายงานว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากการแก๊สฟลายไม่มีปริมาณมากกว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากการแก๊สฟลายถ่านหิน ซึ่งน้ำมันทาร์นี้จะทำปฏิกิริยาต่อเกิดเป็นเขม่าซึ่งจะทำให้ตัวกรองอุดตัน วิธีการกำจัดน้ำมันทาร์ โดยการแตกตัวน้ำมันทาร์ไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส มีอยู่ด้วยกัน 2 วิธีหลักๆ ได้แก่

- thermal cracking โดยวิธี partial oxidation หรือ direct thermal contact
- catalytic cracking โดยการใช้โคโคไลไมต์หรือนิกเกิล

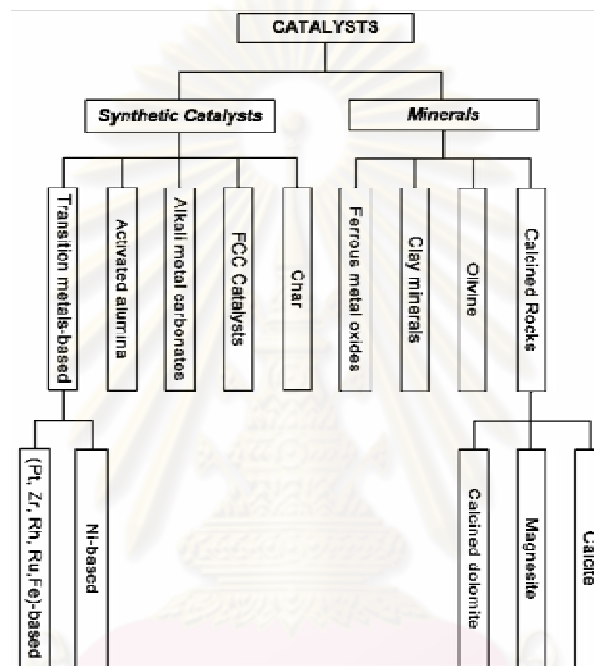
2.4.3.1 Thermal Cracking

น้ำมันทาร์ที่ได้จากชีวมวลจะสลายตัวด้วยความร้อนมากกว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากถ่านหิน ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะกำจัดน้ำมันทาร์ด้วยวิธี thermal treatment อย่างเดียวมีหลายวิธีในการกำจัดน้ำมันทาร์โดย thermal cracking เช่น

1. เพิ่ม residence time ที่บริเวณ freeboard ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธซ์เบด แต่วิธีนี้ได้ผลเพียงแค่บางส่วน
2. สัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวที่ให้ความร้อน ซึ่งวิธีนี้ต้องใช้พลังงานในการให้ความร้อนพื้นผิวเป็นการลดประสิทธิภาพโดยรวมของระบบ วิธีนี้ได้ผลเพียงแค่บางส่วนเช่นกัน
3. ออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) โดยเติมอากาศหรือออกซิเจน วิธีนี้จะทำให้ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพลดลงและเพิ่มค่าใช้จ่ายในการเติมออกซิเจน วิธีนี้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,300 องศาเซลเซียส และเป็นระบบ oxygen gasification

2.4.3.2 Catalytic Cracking

มีรายงานว่า การกำจัดน้ำมันทาร์โดยวิธี catalytic cracking มีประสิทธิภาพมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการลดปริมาณทาร์สามารถจำแนกได้ 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาจากการธรรมชาติ ได้แก่ แร่ธาตุโอลิวีน เคลย์ และตัวเร่งปฏิกิริยาจากการสังเคราะห์ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะหมู่ทรานสิชัน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับลดปริมาณทาร์ (Z. Abu El-Rub, 2004)

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst)

คำว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คะตะ (cata) หมายถึง หัก(down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (spit or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสถาвањеทรานสิชัน (transition – state – theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาต่ำลงนั่นเอง

2.5.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

2.5.1.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (Active Species)

ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่ สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

2.5.1.2 ตัวรองรับ (Support)

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

2.5.1.3 ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยให้สปีชีส์ที่ว่องไวทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น ไปลดการหลอมรวมตัว (sintering) และ fouling ลง

2.5.2 ตัวรองรับ (Catalyst Supports)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สปีชีส์ที่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่ช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที่ยิยมทำกันคือนำเอาสปีชีส์ที่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ซึ่งนอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่องไวแล้ว ในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของ สปีชีส์ที่องไวด้วยและลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่องไวด้วย

การเลือกใช้ตัวรองรับ ขึ้นอยู่กับเกณฑ์หลายข้อ เช่น

1. เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. คุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่นถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดไคซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ฯลฯ ที่เกิดขึ้นในเบดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบดหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างของเบดจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบดและความดันลดที่เกิดขึ้นได้
3. เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการ regenerate ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิที่สูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะไม่ต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ราคาไม่ควรจะแพงเกินไป

2.5.2.1 อะลูมินา (Al_2O_3)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่ถูกใช้งานมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากราคาไม่แพง มีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูง (จุดหลอมเหลวสูงเกินกว่า 2000 องศาเซลเซียส) โครงสร้างที่สำคัญของอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เฟสแกมมาอะลูมินา ($\gamma-Al_2O_3$) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง $\eta-Al_2O_3$ เป็นอีกโครงสร้างหนึ่งที่เคยได้รับความนิยม แต่ใน

ปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้กันเนื่องจากมีความเป็นกรดสูงกว่า $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาบางอย่างที่ต้องการสภาพที่เป็นกรดของตัวรองรับในการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มแรกจะเกิดขึ้นบนโลหะ จากนั้นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนตัวมาทำปฏิกิริยาต่อบนพื้นผิวของตัวรองรับที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จึงเรียกว่า bi-functional catalyst หมายถึง ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจุบันการเพิ่มความเป็นกรดของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทำโดยการเติมไอออน เช่น คลอไรด์หรือฟลูออไรด์เข้าไปในโครงสร้าง

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง (ส่วนมากอยู่ในช่วง $200\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$) แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิขึ้นไปสูงถึง 850 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบ δ และที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบ θ และกลายเป็นรูปแบบ α ในที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.7 ซึ่งในระหว่างนี้โครงสร้างจะเกิดการพังตัว เปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้นและมีพื้นที่ผิวลดลง สำหรับปฏิกิริยาทั่วไป อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามักจะไม่เกินช่วง $500\text{-}600$ องศาเซลเซียส แต่ในช่วงระหว่างการ regenerate (เช่นการเผาโค้ก) อาจมีอุณหภูมิสูงผิดปกติได้

การมีธาตุบางธาตุปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมินาอาจมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินาเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่นโซเดียมออกไซด์ Na_2O จะไปเร่งการเกิด sintering ของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้เร็วขึ้น ซึ่งอัตราเร็วนี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Na_2O ที่มีอยู่ แต่สารบางตัวเช่น La_2O_3 , CeO_2 , BaO และ SiO_2 จะหน่วงการเกิดการหลอมรวมของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้สามารถนำเอา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ไปใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น

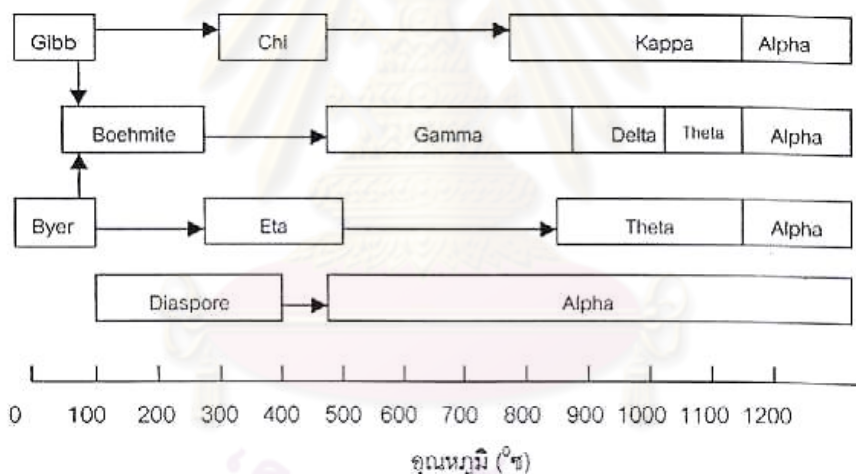
2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal Supported Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) พร้อมกับกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (chemical equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
2. สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพวย เป็นต้น

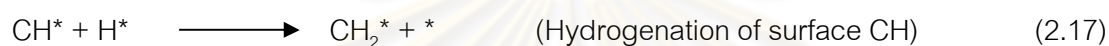
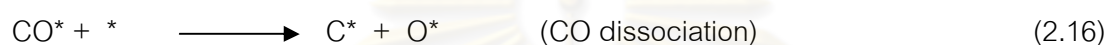
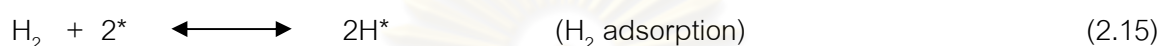


รูปที่ 2.7 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟสต่างๆ คงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง (Bruce, 1991)

2.5.4 โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับโลหะโนเบล (nobel metal) เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) 28 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 58.69 ความหนาแน่น (density) 8.910 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (melting point) 1445 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 2900 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกกะติวิตี

(electron negativity) 1.8 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2.3 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน คือ (Ar) $3d^8 4s^2$ นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนของแข็งไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟเองได้ ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลจะสามารถที่จะติดไฟได้ด้วยตัวเองเมื่อสัมผัสอากาศ โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจนหรือกำจัดไฮโดรเจน เช่น ในการศึกษาการเตรียมแก๊สมีเทน จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (Rajiv and Robert, 1992)



(* = vacant sites, CO^* , H^* = intermediates)

2.5.5 แมกนีเซียม

แมกนีเซียม เป็นธาตุเคมีในตารางธาตุที่มีสัญลักษณ์ Mg แมกนีเซียมมีเลขอะตอม (atomic number) 12 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 24.3050 ความหนาแน่น (density) 1.738 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว (melting Point) 650 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 1090 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกเกติวิตี (electron negativity) 1.31 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Ne) $3s^2$ แมกนีเซียมเป็นธาตุที่มีอยู่มากเป็นอันดับ 8 และเป็นส่วนประกอบของเปลือกโลกประมาณ 2% และเป็นธาตุที่ละลายในน้ำทะเลมากเป็นอันดับ 3 มีการรายงานว่าออกไซด์ของแมกนีเซียม หรือ แมกนีไซต์ (magnesite) มีความไวต่อการแตกตัวของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยช่วยทำให้ปริมาณทาร์ลดลงและเปลี่ยนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น ในช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 780 – 910 องศาเซลเซียส (J. Delgado, 1997) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำออกไซด์ของแมกนีเซียมใช้เป็นตัวโปรโมเตอร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะสามารถช่วยให้ขนาดผลึกของโลหะนิกเกิลมีความเสถียรขึ้น (Z. Abu El-Rub, 2004)

2.5.6 ซีเรียม

ซีเรียม เป็นธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม 58 และสัญลักษณ์คือ Ce ซีเรียมเป็นธาตุเป็นธาตุโลหะลักษณะเงินอยู่ในกลุ่มแลนทาไนด์ (lanthanide group) น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 140.116 ความหนาแน่น (density) 6.77 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว (melting Point) 795 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 3443 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกเกติวิตี (electron negativity) 1.12 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 3 หรือ 4 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Xe) $4f^1 5d^1 6s^2$ ซีเรียมใช้ในการทำโลหะผสมสีและสนิมเหมือนเหล็กแต่อ่อนนุ่มกว่าสามารถยืดเป็นเส้นและตีเป็นแผ่นได้ มันสามารถละลายในสารละลายต่างและกรดเข้มข้นได้อย่างรวดเร็ว ในสภาพที่เป็นโลหะบริสุทธิ์มันสามารถติดไฟได้เองถ้าตัดเฉือนหรือขีดข่วนด้วยมีด นอกจากนี้การรายงานด้านงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการลดปริมาณสารจากกระบวนการแก๊สเฟสเคชันนั้น ได้มีการนำออกไซด์ของซีเรียม (CeO_2) มาทำหน้าที่เป็นตัวโปรโมเตอร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมและนิกเกิล โดยได้แสดงให้เห็นว่าการมีซีเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบจะช่วยให้ปริมาณสารลดลง และทำให้ปริมาณไฮโดรเจนมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งชนิดอื่นๆ นอกจากนี้การมีซีเรียมออกไซด์จะมีความว่องไวต่อการแตกตัวที่สภาวะการดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ ($600^{\circ}C$) ได้เป็นอย่างดี (M. Asadullah, 2003)

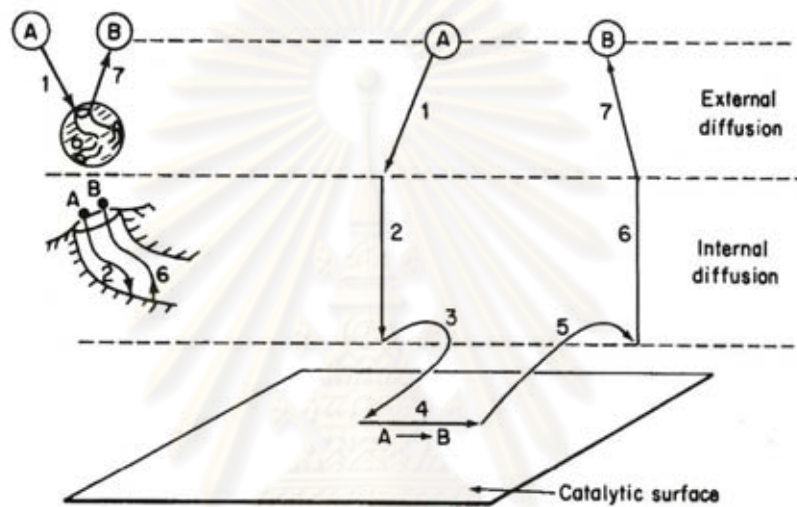
2.5.7 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (active site)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การหลุดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มกลับไปยังของไหลที่ไหลผ่าน

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงแค่ขั้นตอนของการแพร่ของสาร เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนของการแพร่นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธ์์ถูกแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์์ (วิโรจน์ บุญอำนาจวิทยา)

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ถ้าหากของไหลไหลผ่านด้วยความเร็วสูง ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปได้ง่ายขึ้นและทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าของไหลไหลช้า ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะมีควมหนามาก ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลำบากปฏิกิริยาจะเกิดน้อยลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มประสิทธิภาพ แต่ถ้าใช้ความเร็วที่สูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลงปฏิกิริยาก็จะเกิดน้อยลงด้วย

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาด

โมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่องไว เหล่านี้เป็นโลหะมีค่า เช่น Pt Au และ Ag เป็นต้น ก็จะมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไป ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไว จะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก

ขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด จะเกิดการแข่งกันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่สภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

2.5.8 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งกับตัวสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ในกรณีที่เป็นระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้เรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent) และแก๊สเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate) การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) การดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีความแตกต่างกันอย่างมาก ทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นการดูดซับ ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.6

2.5.8.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) แรงนี้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (electrostatic Attraction) แรงดึงดูดที่เกิดจากความขั้ว (dipole moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงดึงดูดเนื่องจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนเกิดเป็นขั้ว จากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (non-polar atoms or molecules) เรียกแรงเหล่านี้ว่า แรง

ดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (induced dipolar attraction) แรงเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ซึ่งเป็นเพียงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น

ตารางที่ 2.6 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534 :13)

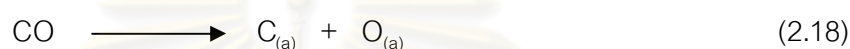
ลักษณะ	การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
เอนทาลปีของการดูดซับ ($-\Delta H_{ads}$) (กิโลจูลต่อโมล)	400-800	8-20
พลังงานกระตุ้น (E)	มีค่าน้อย	มีค่าเป็นศูนย์
อุณหภูมิการดูดซับ	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น โดยปกติมีค่าต่ำ	ขึ้นกับจุดเดือดของสาร โดยปกติมีค่าต่ำ
จำนวนชั้นการดูดซับ	ไม่เกิน 1 ชั้น	เกิน 1 ชั้นได้

2.5.8.2 การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

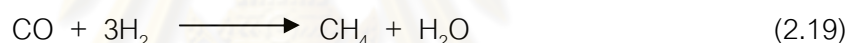
เป็นการดูดซับที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยช่องว่างของออร์บิทัลของอะตอมหรือโมเลกุลของตัวดูดซับ จะดึงดูดโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ทำให้ตัวถูกดูดซับเกาะติดบนตัวดูดซับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ของโมเลกุล (rearrangement) โดยออร์บิทัล

การดูดซับทางเคมีสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด ตามลักษณะการเกาะของตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับ คือการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล (associative chemisorption) และการดูดซับทางเคมีแบบแยกโมเลกุล (dissociative chemisorption) แสดงดังรูปที่ 2.9 พิจารณาการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินา บนโลหะทองแดง และบนโลหะนิกเกิล พบว่าไม่เกิดพันธะเคมีขึ้น ระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแอลฟาอะลูมินา แต่เกิดการดูดซับทางกายภาพ เนื่องจากตัวรองรับอะลูมินาไม่สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเกิดการดูดซับทางกายภาพขึ้นแทน พลังงานของการดูดซับระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอน

มอนนอกไซด์กับคาร์บอนมอนนอกไซด์เหลวบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ โดยปรากฏการณ์นี้เกิดที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น การเกิดการดูดซับทางเคมีระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะทองแดง เป็นการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะทองแดงมีพลังงานมากกว่าพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ แต่ไม่มากพอที่จะทำให้ลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O) ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกรณีการดูดซับระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะนิกเกิล อันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะมากพอพอที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกทำให้พันธะของคาร์บอนกับออกซิเจนแตกออกดังสมการ



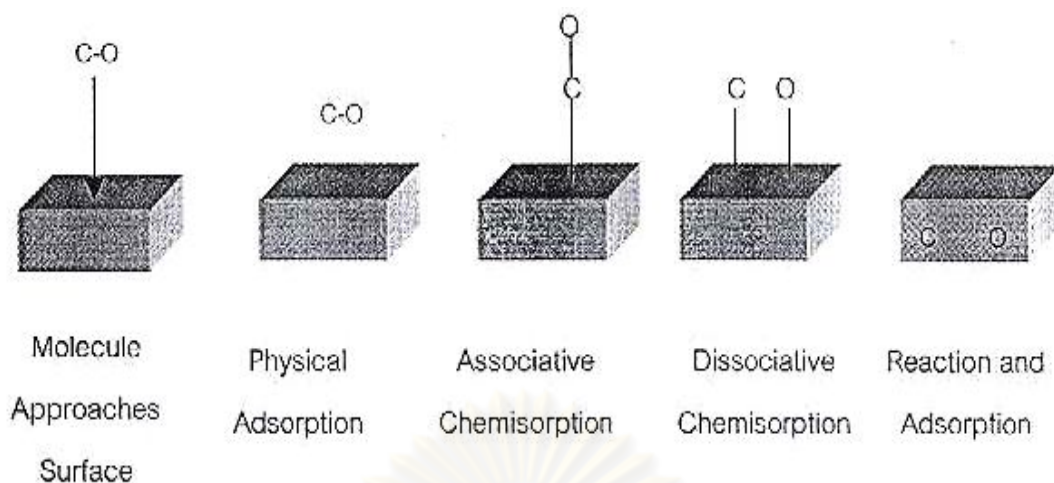
จากการเกิดการดูดซับทางเคมีแบบแตกโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนนิกเกิล นำไปสู่การเตรียมมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนดังสมการข้างล่าง



2.5.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Preparation of supported metal catalysts)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ โดยทั่วไปสามารถแบ่งขั้นตอนการเตรียมได้ 4 ขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Bond, 1987)

1. การเตรียมสารเตรียมการ (precursor) ของสารว่องไว โดยส่วนใหญ่นิยมเตรียมให้อยู่ในรูปที่มีสารละลายเป็นตัวกลาง
2. การทำแห้ง (drying)
3. การแคลไซน์ชัน (calcination) ซึ่งอาจจะไม่จำเป็น
4. การรีดักชัน (reduction)



รูปที่ 2.9 การดูดซับลักษณะต่าง ๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแข็งชนิดต่าง ๆ (Spencer, 1989)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา สามารถเตรียมได้หลายวิธีโดยในแต่ละวิธีก็จะให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันทั้งในเรื่องประสิทธิภาพ ร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา และความยากง่ายของการเตรียม เป็นต้น วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ วิธีการตกตะกอน (precipitation) วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีเอแอลอี (Atomic Layer Epitaxy, ALE) วิธีการพอกพูนการตกตะกอน (deposition-precipitation) และวิธีเคลือบฝัง (impregnation) แต่สาเหตุที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผาขึ้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (reactor)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (supported catalysts) ที่เตรียมด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน และมีรองรับที่แตกต่างกัน โดยมีโลหะวงไวตัวเดียวกัน จะให้ความว่องไวที่ต่างกัน ขั้นตอนการทำให้แห้งเป็นการไล่ตัวทำละลาย หรือของเหลวที่เหลือออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากขั้นการเตรียมการ โดยการทำแห้งที่อุณหภูมิ 50 ถึง 230 องศาเซลเซียส เมื่อตัวทำละลายถูกเปลี่ยนฟอร์มของโลหะที่เกาะบนตัวรองรับให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์โดยการให้ความร้อนในภาวะที่มีอากาศซึ่งให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 230 องศาเซลเซียส แล้วตามด้วยการรีดักชันโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะที่มีวาเลนซ์ศูนย์ด้วยความร้อนในบรรยากาศรีดักชัน (reduction atmosphere) โดยปกติใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวรีดักชัน

2.5.9.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation)

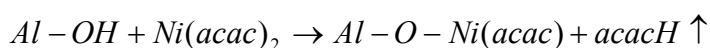
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยวิธีการตกตะกอนนี้จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาสูง สามารถขึ้นรูปได้ตามต้องการ และมีอนุภาคนิกเกิลที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ การเตรียมทำได้โดยผสมสารละลายของนิกเกิลกับสารละลายอะลูมิเนียมในสารละลายเบสเข้มข้นที่มี pH ประมาณ 10 จะเกิดตะกอนของสารประกอบนิกเกิลอะลูมิเนียมออกไซด์ออกมา

2.5.9.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอน (Co-precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยวิธีนี้จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาสูง และสามารถขึ้นรูปได้ตามต้องการ การเตรียมทำได้โดยการผสมสารละลายอะลูมิเนียมในเตรท กับสารละลายนิกเกิลในเตรทที่มีปริมาณของนิกเกิล/อะลูมิเนียมตามต้องการ จากนั้นทำการเพิ่ม pH ของสารละลายประมาณ 8 รอจนตกตะกอนหมด กรองตะกอนที่ได้ออกมา แล้วจึงล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น ตามด้วยนำไปทำให้แห้งและขึ้นรูปตามต้องการ ในการขึ้นรูปจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ความแข็งแรง การเปิดของรูพรุน ค่าใช้จ่าย เป็นต้น ตะกอนที่แข็งปกติจะมีจุดหลอมเหลวสูงซึ่งยากต่อการขึ้นรูปเป็นเม็ด การบดทำให้ได้ปริมาตรรูพรุนลดลง ทำให้การแพร่ในขณะทำปฏิกิริยาเป็นไปได้ยาก การขึ้นรูปที่เหมาะสมควรมีสัดส่วนปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.5 ลบ.ซม.ต่อกรัม ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงทำการแคลไซน์และรีดักชันต่อไป

2.5.9.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเอแอลอี (Atomic Layer Epitaxy)

วิธีเอแอลอี (ALE, Atomic Layer Epitaxy) เป็นวิธีการเตรียมโดยทำให้สารเตรียมการ เช่น สารประกอบนิกเกิลอะซิทิโทเนต (Nickel Acetylacetonate) ให้กลายเป็นไอแล้วลอยขึ้นไปเกาะบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูง จากนั้นจึงสลายสารประกอบนิกเกิลนี้ด้วยความร้อน เนื่องจากสารประกอบนิกเกิลนี้สลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 230 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปรีดักชันต่อไป โดยการกระจายตัวของตัวเตรียมการบนตัวพวยเกิดขึ้นในขั้นการทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับของแข็ง ปริมาณของนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นคำนวณได้จากปริมาณของนิกเกิลที่ถูกดูดซับทางเคมีกับตัวรองรับสมการเคมีที่เกิดขึ้นในขั้นนี้ (Marina et al., 1994)



และพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลในวุ้นปฏิกริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา จะทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางในทิศทางลง ซึ่งอาจเกิดจากขนาดของผลึกนิกเกิลออกไซด์ที่ ใหญ่ขึ้น ที่ร้อยละนิกเกิลในวุ้นปฏิกริยานิกเกิล/อะลูมินา ร้อยละ 10 (โดยน้ำหนัก) มีร้อยละการ กระจาย 23 จากการดูดซับทางเคมีโดยแก๊สไฮโดรเจน

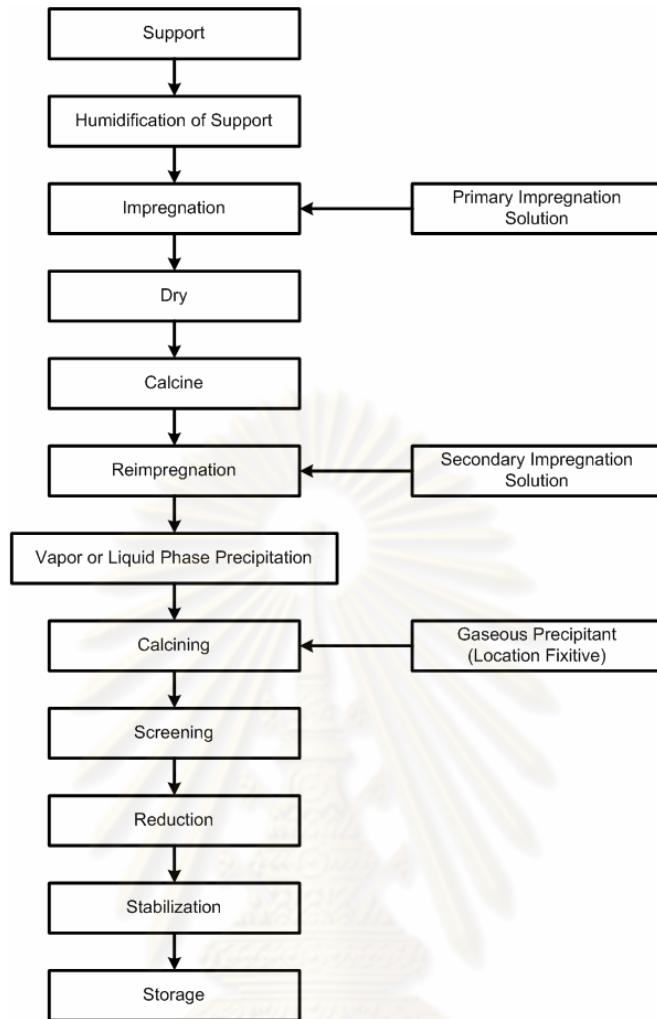
2.5.9.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาโดยวิธีการพอกพูน (Deposition-Precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาโดยวิธีการพอกพูน-ตกตะกอน (deposition-precipitation) มีความคล้ายกับวิธีการเคลือบฝัง คือเป็นการแช่ตัวพองในสารละลายที่ไอออนของสารเตรียมการอยู่แต่วิธี นี้จะมีการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดตะกอนของสารเตรียมการด้วย

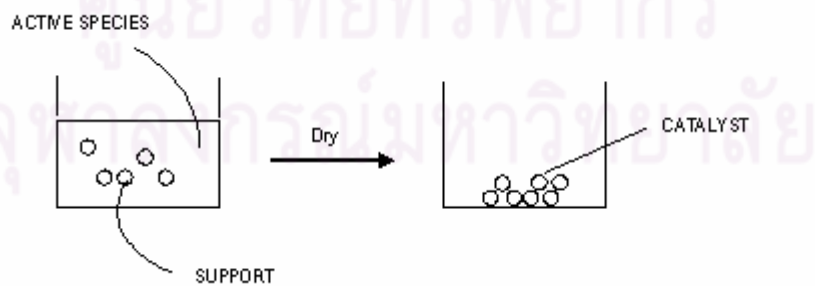
2.5.9.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาโดยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาโดยวิธีนี้เป็นที่นิยมมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากให้ร้อยละ การกระจายตัวสูง ประหยัด และไม่ซับซ้อน ขั้นตอนการเตรียมในอุตสาหกรรมแสดงดังรูปที่ 2.10 (Alvin and Stiles, 1983:6)

จากรูปที่ 2.10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาโลหะบนตัวรองรับปฏิบัติโดยขั้นแรกเป็นการได้ ความชื้นออกจากตัวพอง แล้วนำตัวพองที่ไม่มีความชื้นมาแช่ในสารละลายอิมเพรกแนนต์ จากนั้นจึง ทำแห้ง และแคลไซน์ตามลำดับ ตามด้วยการเคลือบฝังซ้ำ (reimpregnation) ด้วยสารละลาย อิมเพรกแนนต์ตัวที่สอง (secondary impregnation solution) ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาด้วยวิธีการ ข้างต้น เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) โดยจะทำการ เคลือบฝังโลหะแต่ละชนิดที่ต้องการศึกษาพร้อมๆ กันบนตัวรองรับ แล้วจึงระเหยตัวทำละลายออกจน หมดแสดงดังรูปที่ 2.11 ตามด้วยการแคลไซน์ คัดขนาด และรีดักชันให้ได้โลหะที่มีวาเลนซี (valency) เป็นศูนย์กระจายบนตัวรองรับ ตามลำดับ เพื่อความสะดวกในการเก็บรักษาจึงต้องเพิ่มความเสถียรให้ ตัวเร่งปฏิกริยาโดยการลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยาก่อนการเก็บต่อไป



รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง



รูปที่ 2.11 แสดงการเตรียมตัวเร่งด้วยวิธี wet impregnation (ฉวีวรรณ มงคลศิริ)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yamazaki และคณะ (1996) ศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลให้มีเสถียรภาพสูง เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ ภายใต้ภาวะอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนต่ำ โดยนักวิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดได้แก่ Ni-Mg-O solid solution ($\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$, atomic ratio) และ Ni/ Al_2O_3 -MgO ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีจำหน่ายในทางการค้า Ni-Mg-O solid solution เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ซึ่งมีปริมาณนิกเกิลน้อยมาก และผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง ($>1073\text{ K}$) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว และมีเสถียรภาพสูงต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ ในภาวะที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 1:1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ที่ผ่านการรีดิวซ์ มีความว่องไว และเสถียรภาพสูงกว่า Ni/ Al_2O_3 -MgO โดยสามารถใช้งานได้นานกว่า 60 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1123 K เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนเกาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ในขณะที่ Ni/ Al_2O_3 -MgO สามารถใช้งานได้ประมาณ 20 ชั่วโมง เพราะมีคาร์บอนจำนวนมากเกิดขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยนักวิจัยสรุปว่าการที่ $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ สามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนได้ เนื่องจากขนาดอนุภาคนิกเกิลที่เล็ก และมีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Haiping และคณะ (2006) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของกากปาล์มน้ำมันในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยทำการศึกษาถึงปัจจัยดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ส่งผลต่อแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตขึ้น จากการทดสอบองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี พบว่าประกอบด้วยไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน จากการทดสอบเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 500 เป็น 900 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุด ประมาณร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งแก๊สดังกล่าวประกอบไปด้วยไฮโดรเจนร้อยละ 33.49 โดยปริมาตร และคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 41.33 โดยปริมาตร จากการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาพบว่าช่วงเวลาที่เหมาะสมที่สุดคือ 9 วินาที ซึ่งสามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงสุด 10.40 กรัมต่อกิโลกรัมชีวมวล และเมื่อศึกษาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ได้แก่ นิกเกิล แกมมาอะลูมินา เหล็กออกไซด์ แลนทานัมบอเนอalumina และอื่นๆ พบว่า เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งประเภทอื่นๆ คือ 29.78 กรัมต่อกิโลกรัมชีวมวล

Kimura และคณะ (2006) ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซีเรียมนบนอะลูมินา ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม (Co-impregnation) และวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (Sequential impregnation) ในกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำของชีวมวล จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซีเรียมนบนอะลูมินา ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอะลูมินา และ นิกเกิล-ซีเรียมนบนอะลูมินาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซีเรียมนบนอะลูมินาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม จะให้ร้อยละผลได้ของไดค็อกและทาร์ค่อนข้างต่ำ แต่จะให้ร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์สูง นอกจากนี้พบว่าอัตราการกีดกันระหว่างนิกเกิล และซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม จะแข็งแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ ซึ่งอัตราการกีดกันระหว่างนิกเกิลและซีเรียมออกไซด์ มีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพของกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำของชีวมวล

Requies และคณะ (2006) ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ด้วยโลหะออกไซด์ของเบส คือ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) สำหรับใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากมีเทนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic partial oxidation, CPO) และออกซิเดชันบางส่วนแบบมีไอน้ำร่วม (wet-CPO) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเตรียมด้วยวิธีแบบเคลือบฝัง (Impregnation) และทำการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD XPS TPR และTPO จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ จะช่วยทำให้มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลที่สูงขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายตัวของมีเทนในภาวะที่มีและไม่มีไอน้ำได้ และจากการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว พบว่าโครงสร้างของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ จะมีเสถียรภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยแคลเซียมออกไซด์

Ruiqin และคณะ (2006) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดทาร์โดยผ่านปฏิกิริยาซีฟอนิงด้วยไอน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีเคลือบฝัง มี 3 ชนิด คือ นิกเกิลบนโอลีวีนที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก นิกเกิล-ซีเรียมนบนโอลีวีนที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณซีเรียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยเลือกใช้เบนซีนและโทลูอีนแทนสารประกอบจำลองของทาร์ ทำการทดลองในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700 และ 830 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-ซีเรียมนบนโอลีวีนที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนักและมีปริมาณซีเรียมออกไซด์

ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิงของน้ำมันทาร์มากที่สุด อีกทั้งยังมีความต้านทานต่อการเกิดโค้กมากที่สุดด้วย

สมฤทัย ชุนโสภา (2007) ศึกษาและพัฒนาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสำหรับการแตกตัวทาร์ในกระบวนการแกซีฟิเคชันของชีวมวลด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยชีวมวลที่นำมาศึกษา คือ แกลบ ตัวแปรที่ทำการศึกษา คือ ชนิดของเบสออกไซด์ คุณสมบัติในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา และวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม (Mg) และเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (Sequential impregnation) ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะช่วยเร่งปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิงด้วยไอน้ำของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีเสถียรภาพสูงสำหรับการแตกตัวทาร์ เนื่องจากสามารถป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนได้เป็นอย่างดีส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำงานมากกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังร่วม (Co-impregnation) เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการทำงานเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะให้ผลตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพ

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ที่ได้นำเสนอไว้ข้างต้น จะกล่าวถึงการลดปริมาณทาร์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการฟรีฟอร์มิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและกระบวนการแกซีฟิเคชันของชีวมวล โดยพบว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในระบบจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตแก๊ส เนื่องจากปริมาณทาร์เกิดการสลายตัวมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับต่างชนิดจะให้ผลต่อการลดลงของทาร์ที่ต่างกัน อีกทั้งยังพบว่าการเติมสารบางชนิดลงไปเช่น แมกนีเซียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์ จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีประสิทธิภาพต่อการแตกตัวทาร์เพิ่มขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยโลหะออกไซด์ของแมกนีเซียมและซีเรียมต่อการสลายตัวของทาร์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำของทะเลาปาล์มน้ำมัน โดยจะแสดงค่าความสามารถเชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งด้วยค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในชีวมวลไปเป็นทาร์และแก๊ส และแสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดด้วย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ เตรียมโดยวิธีเคลือบฝังตามลำดับและเคลือบฝังร่วม โดยมีวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

- 1) อ่างอะลูมิเนียม (water bath)
- 2) เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
- 3) บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 4) แท่งคน
- 5) ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
- 6) เตาอบ (oven)
- 7) เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
- 8) โกร่ง (mortar)
- 9) ช้อนตักสาร
- 10) หลอดหยด (dropper)
- 11) Crucible

3.1.2 อุปกรณ์เตรียมละลายปาล์มเปล่า

- 1) เครื่องบดซีเมนต์ชนิดหยาบ
- 2) เครื่องบดซีเมนต์ชนิดละเอียด
- 3) ตะแกรงร่อนขนาด 150, 250 ไมครอน

3.1.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (drop-tube fixed-bed)

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

1) เครื่องปฏิกรณ์แบบ drop-tube fixed-bed ทำจากแก้วควอทซ์ (quartz) ทนความร้อนสูง 53.5 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 20 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 22 มิลลิเมตร โดยที่บริเวณกึ่งกลางมีการสอดแก้วเพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

2) อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller) ของแก๊สไนโตรเจน โดยควบคุมอัตราการไหลรวมให้คงที่ที่ 130 มิลลิลิตรต่อนาที

3) HPLC pump ทำหน้าที่ดูดจ่ายน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ โดยใช้ร้อยละของไอน้ำ 60 โดยปริมาตร (0.15 มิลลิลิตรต่อนาที)

4) เทอร์โมคัพเพิล (thermocouple) ชนิด K

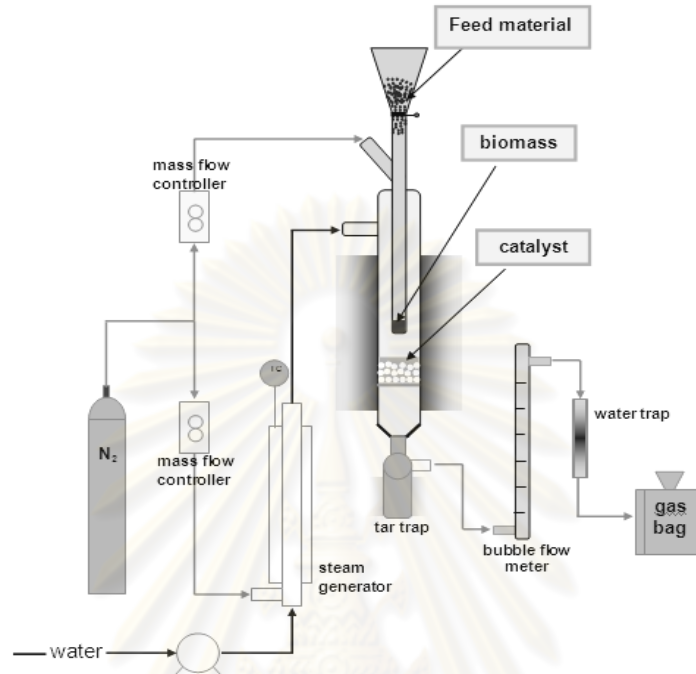
5) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) สำหรับผลิตไอน้ำ

6) เครื่องให้ความร้อน (tube furnace) ในการเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ต้องการ (600 - 800 องศาเซลเซียส)

7) อุปกรณ์ดักจับทาร์ ทำจากแก้ว สูง 30 เซนติเมตร

8) อุปกรณ์วัดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล

- 9) อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (bubble flow) ของแก๊สขาออก
 9) ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



รูปที่ 3.2 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

3.1.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

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



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สอาร์กอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	Unibeads C packed column
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	60, 120 และ 140 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) ทะลายปาล์มเปล่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150-250 ไมโครเมตร
- 2) นิกเกิลอะซีเตท ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) จาก บริษัท Fluka
- 3) แมกนีเซียมไนเตรท ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จากบริษัท UNILAB
- 4) ซีเรียมแอมโมเนียมไนเตรท ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) จากบริษัท Fluka
- 5) อะลูมินา (Al_2O_3) ขนาดอนุภาค 150 ไมโครเมตร จากบริษัท Sumitomo Chemical
- 6) ซิลิกาเจล จากบริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
- 7) แก๊สไนโตรเจน 99.99% จากบริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล

3.3.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis)

วิเคราะห์ตามมาตรฐานของ ASTM D3172-3175 ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณเถ้า ปริมาณสารระเหยได้ และปริมาณคาร์บอนคงตัว

3.3.1.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)

วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่อง CHN analyzer

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ NiO/MgO/Al₂O₃ และ NiO/CeO₂/Al₂O₃ โดยวิธีเคลือบฝังตามลำดับและวิธีเคลือบฝังร่วม

3.3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation)

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายแมกนีเซียมไนเตรท เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร หรือซีเรียมแอมโมเนียมไนเตรท เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของแมกนีเซียมหรือซีเรียมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (แมกนีเซียมร้อยละ 10 ซีเรียมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)
2. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับอะลูมินา ให้ความร้อนด้วยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
3. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.
4. จากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส หรือที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ MgO/Al₂O₃ หรือ CeO₂/Al₂O₃
5. หลังจากนั้นเตรียมสารละลาย นิกเกิลอะซีเตรท เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (นิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)
6. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บน MgO/Al₂O₃ หรือ CeO₂/Al₂O₃ ให้ความร้อนโดยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
7. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส หรือ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ NiO/MgO/Al₂O₃ หรือ NiO/CeO₂/Al₂O₃ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ วิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)

3.3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝังร่วม (co-impregnation)

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายแมกนีเซียมไนเตรท เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร หรือซีเรียมแอมโมเนียมไนเตรท เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร และสารละลายนิกเกิลอะซีเตรท เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของแมกนีเซียมหรือซีเรียม และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (แมกนีเซียมร้อยละ 10 ซีเรียมร้อยละ 10 นิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)
2. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับอะลูมินา ให้ความร้อนด้วยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
3. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.
4. จากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส หรือที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ $\text{NiO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ วิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะ (TPR)

3.3.3 การแกซีฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

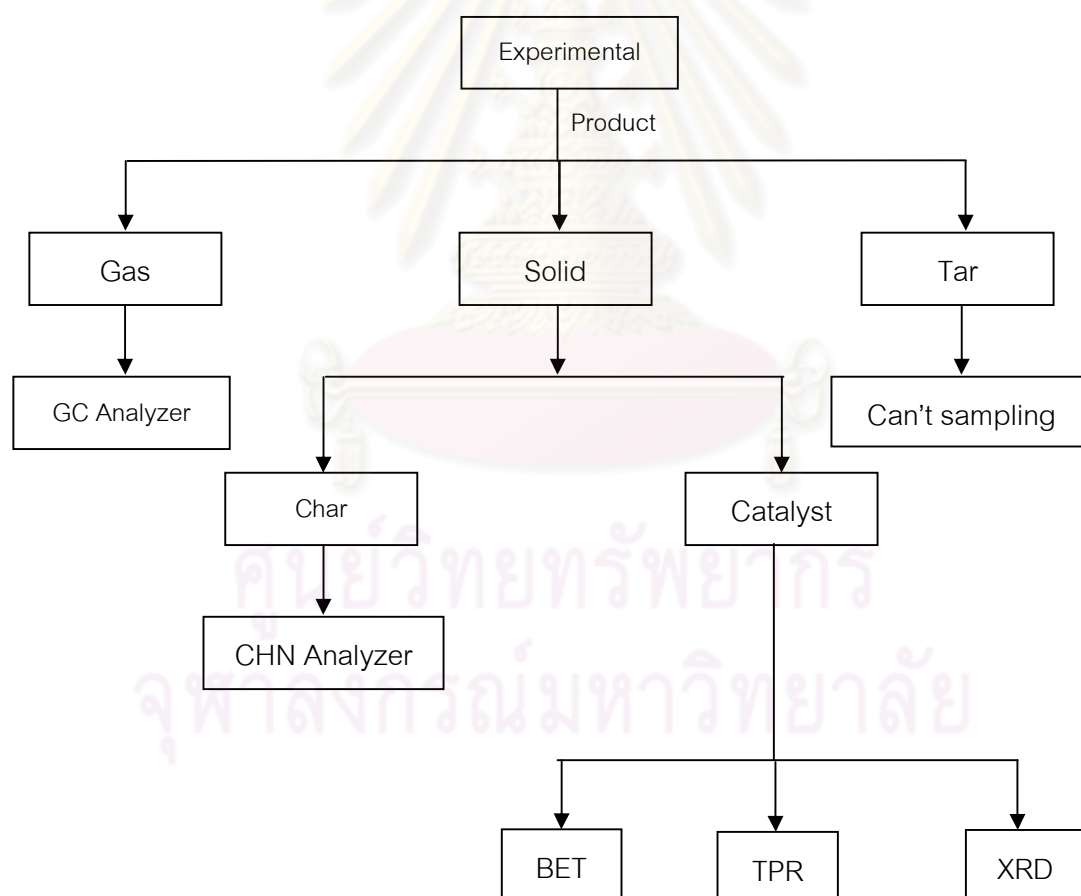
1. เตรียมทะเลาะปาล์มเปล่าขนาด 150 – 250 ไมโครเมตร
2. ชั่งทะเลาะปาล์มเปล่าหนัก 120 มิลลิกรัม เพื่อเตรียมปล่อยลงในท่อชั้นในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใส่ quart wool รอบบริเวณปลายของท่อชั้นในเพื่อรองรับซารัวไมให้ร่วมทำปฏิกิริยา
3. ชั่งอะลูมินาบอล 7.5 กรัม ใส่ลงในท่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองด้วย quart wool บริเวณปลายท่อ จะได้ความสูงเบดประมาณ 1.5 เซนติเมตร จากนั้นจึงใส่ลงในท่อชั้นนอกของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
4. เปิดปั้มน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตามร้อยละของไอน้ำที่ต้องการ (60 โดยปริมาตร)

5. เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหลเข้าท่อชั้นใน 35 มิลลิลิตรต่อนาที และเข้าท่อชั้นนอก 95 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศที่อยู่ภายในออก พร้อมทั้งเปิดสวิทช์ขดลวดความร้อน
8. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (600 - 800 องศาเซลเซียส) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่ หลังจากนั้นทำการบ้อนทะเลลายปาล์มเปล่า ปริมาณ 120 มิลลิกรัม ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์
6. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 50 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 2 ลิตรแล้ว นำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาชนิดของแก๊สและสัดส่วนของแก๊สแต่ละชนิดด้วย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
7. ปิดเครื่องปั้มน้ำ เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเครื่องให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา
8. เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงปิดแก๊สไนโตรเจน และเก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว พร้อมกับชั่งน้ำหนักส่วนที่เหลือ (residual) และเก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.4

3.3.4 การแยกฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมทะเลลายปาล์มเปล่าขนาด 150 – 250 ไมโครเมตร
2. ชั่งทะเลลายปาล์มเปล่าหนัก 120 มิลลิกรัม เพื่อเตรียมปล่อยลงในท่อชั้นในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง โดยใส่ quart wool รองบริเวณปลายของท่อชั้นใน เพื่อรองรับซาร์ไว้
3. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 กรัม อะลูมินาบอล 7.5 กรัม ใส่ลงในท่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองด้วย quart wool บริเวณปลาย จะได้ความสูงเบตประมาณ 1.5 เซนติเมตร จากนั้นจึงใส่ลงในท่อชั้นนอกของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
4. เปิดปั้มน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตามร้อยละของไอน้ำที่ต้องการ (60 โดยปริมาตร)
5. เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหลเข้าท่อชั้นใน 35 มิลลิลิตรต่อนาที และเข้าท่อชั้นนอก 95 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศที่อยู่ภายในออก พร้อมทั้งเปิดสวิทช์ขดลวดความร้อน

6. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (600 - 800 องศาเซลเซียส) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่ หลังจากนั้นทำการป้อนทะเลายปาล์มเปล่า ปริมาณ 120 มิลลิกรัม ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์
7. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 50 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 2 ลิตรแล้ว นำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาชนิดของแก๊สและสัดส่วนของแก๊สแต่ละชนิดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
8. ปิดเครื่องปั๊ม น้ำ เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเครื่องให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา
9. เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงปิดแก๊สไนโตรเจน และเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว พร้อมกับชิ้นส่วนที่เหลือ (residual) และเก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ และการทดสอบต่างๆ

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ศึกษาการแปรรูปละลายปาล์มน้ำมันให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงด้วยกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ อะลูมินา ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ช่วยในการสลายตัวของน้ำมันที่ก่อกำเนิดขึ้นระหว่างกระบวนการ ในการทดลองได้ทำการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยโลหะออกไซด์ของแมกนีเซียมและซีเรียม โดยทำการศึกษาผลของปัจจัยด้านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ และเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแตกตัวน้ำมันด้วยไอน้ำ พร้อมทั้งศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (XRD) และวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (TPR) นอกจากนี้การได้ทำการทดสอบเสถียรภาพ (stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยโลหะออกไซด์ของแมกนีเซียมและซีเรียมด้วย

การแสดงผลและการวิเคราะห์ผลการทดลองในงานวิจัยนี้ได้กำหนดสัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมขึ้นจากสภาวะการเตรียมที่ต่างกัน ไว้ดังตารางที่ 4.1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา กำหนดสัญลักษณ์เป็น Ni500 และ Ni950 โดยตัวเลขที่กำกับแสดงถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม จะใช้สัญลักษณ์ “Ni/MA” หรือ “Ni-MA” โดยเครื่องหมาย “/” แสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ และเครื่องหมาย “-” แสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม และกรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียม จะใช้สัญลักษณ์ “Ni/CA” และ “Ni-CA”

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 6 ส่วน ดังนี้ ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของละลายปาล์มน้ำมัน ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ส่วนที่ 2 คือผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ด้วยเทคนิค BET, XRD และ TPR ส่วนที่ 3 คือผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยแมกนีเซียมและซีเรียมต่อการแตกตัวทาร์และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ส่วนที่ 4 คือ ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์

และเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่ 5 คือผลของอุณหภูมิ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนสุดท้าย แสดงผลการทดสอบ เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมและซีเรียม

ตารางที่ 4.1 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่เตรียมขึ้นจากสภาวะการเตรียมที่ต่างกัน

สัญลักษณ์	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	เทคนิคการเตรียม	อุณหภูมิในการแคลไซน์
Ni500	10 wt% Ni	impregnation	500°C
Ni950	10 wt% Ni	impregnation	950°C
Ni/MA500	10 wt% Ni 10 wt% Mg	sequential impregnation	500°C
Ni/MA950	10 wt% Ni 10 wt% Mg	sequential impregnation	950°C
Ni-MA500	10 wt% Ni 10 wt% Mg	co-impregnation	500°C
Ni-MA950	10 wt% Ni 10 wt% Mg	co-impregnation	950°C
Ni/CA500	10 wt% Ni 10 wt% Ce	sequential impregnation	500°C
Ni/CA950	10 wt% Ni 10 wt% Ce	sequential impregnation	950°C
Ni-CA500	10 wt% Ni 10 wt% Ce	co-impregnation	500°C
Ni-CA950	10 wt% Ni 10 wt% Ce	co-impregnation	950°C

4.1 องค์ประกอบทางเคมีของทะเลาะลายปาล์มน้ำมัน

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของทะเลาะลายปาล์มน้ำมันทั้งแบบธรรมดาและแบบแยกธาตุ แสดงดังตารางที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าทะเลาะลายปาล์มน้ำมันมีปริมาณสารระเหย เป็นองค์ประกอบในปริมาณสูงถึงร้อยละ 68 โดยน้ำหนัก จึงเหมาะสมที่จะนำมาเป็นวัตถุดิบป้อนในการทดลอง เพื่อศึกษาการสลายตัวของน้ำมันทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของทะเลายปาล์มน้ำมัน

ชนิดของเชื้อเพลิง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
ทะเลายปาล์มน้ำมัน	ความชื้น	เถ้า	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว
	5.98	4.27	68.34	21.39

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของทะเลายปาล์มน้ำมัน

ชนิดของเชื้อเพลิง	ธาตุ (% daf)*			
ทะเลายปาล์มน้ำมัน	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน
	36.75	5.17	1.14	56.92

* daf = dry ash free

4.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้

การวิเคราะห์ปริมาณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET) แสดงดังตารางที่ 4.4 จากตารางพบว่าตัวรองรับอะลูมินาเมื่อผ่านการแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศของอากาศ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะมีพื้นที่ผิวลดลงอย่างมากจาก 119.03 เหลือเพียง 17.05 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะทำให้อะลูมินาเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุนสูงกลายเป็นโครงสร้างที่มีความหนาแน่นมากขึ้น โดยอุณหภูมิทำให้เกิดการพังทลายของรูพรุนและเกิดเป็นช่องว่างภายในที่มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย (Oh, 2003) เมื่อมีการเติมโลหะนิกเกิลลงไปพบว่าค่าพื้นที่ผิวจะมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ Al_2O_3 ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการปกคลุมผิวด้วยโลหะนิกเกิล ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ Al_2O_3 ที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว จะพบว่า ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al_2O_3 จะมีค่าสูงกว่า แม้ว่าจะผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงก็ตาม ซึ่งให้เห็นว่าการเติมโลหะนิกเกิลลงไป จะช่วยยับยั้งการพังทลายของโครงสร้างอะลูมินาได้ส่วนหนึ่ง เนื่องจากโลหะนิกเกิลเกิดแรงกระทำที่แข็งแกร่งกับตัวรองรับอะลูมินาได้ เมื่อทำการเติมโลหะออกไซด์ของแมกนีเซียมและซีเรียมลงไป พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาตรของรูพรุนมีค่าลดลง เนื่องจากโลหะแมกนีเซียมและซีเรียมจะเข้าไปปกคลุมพื้นผิวและฝังตัวลงบนโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของอะลูมินา เกิดแรงกระทำกับตัวรองรับอะลูมินาได้ (Rho et al., 2008 และ Valentini et al., 2004) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกัน พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่

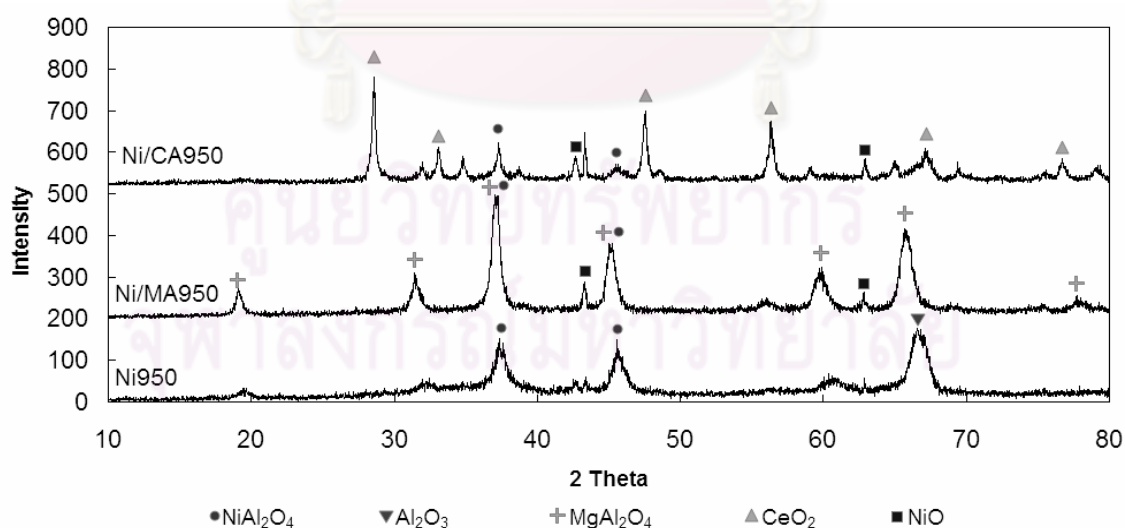
อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ทั้งนี้ผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้กล่าวไว้ในส่วนถัดไป

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)
Al ₂ O ₃	119.03	0.2297	77.2
calcined Al ₂ O ₃	17.05	0.1128	264.6
Ni500	116.39	0.2200	75.6
Ni/MA500	110.30	0.1617	58.6
Ni/CA500	87.10	0.1413	64.9
Ni950	42.76	0.1762	164.9
Ni/MA950	17.10	0.1129	262.1
Ni/CA950	8.91	0.0166	74.5

ปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni, Mg และ Ce ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับอะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก่อนทำปฏิกิริยา

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก่อนใช้ ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.1 จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 จะปรากฏพีคที่แสดงถึงผลึกนิกเกิลอะลูมิเนต (NiAl_2O_4) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 37.4° และ 45.5° และปรากฏพีคของผลึกอะลูมินา (Al_2O_3) ขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 66.7° กรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 พบว่าพีคที่แสดงถึงผลึกนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งใกล้เคียงกัน คือ 2θ เท่ากับ 37.2° , 43.3° , 44.4° , 62.9° และ 65.28° ซึ่งแสดงถึงองค์ประกอบผสมระหว่างนิกเกิลออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ (Ni-Mg-O) และแมกนีเซียมอะลูมิเนต (MgAl_2O_4) จากการรายงานที่ผ่านมีได้ รายงานว่า องค์ประกอบทั้งสองนี้สามารถเพิ่มเสถียรภาพให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ (Requies et al., 2004) กรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 ปรากฏพีคที่แสดงถึงผลึกซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.3° , 32.9° , 47.3° , และ 56.2° นอกจากนี้ยังปรากฏพีคขององค์ประกอบ NiAl_2O_4 ที่ตำแหน่ง 37.3° และ Al_2O_3 ที่ตำแหน่ง 66.7° ด้วย เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 กับ Ni/CA950 จะพบว่า ลักษณะพีคของ NiAl_2O_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 จะมีลักษณะกว้างและความเข้มของพีคต่ำกว่า แสดงถึงการมีขนาดผลึก NiAl_2O_4 ที่เล็กลง ส่งผลให้องค์ประกอบนิกเกิลซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่ามีการกระจายตัวที่ดีขึ้น และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 มีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย (Cai et al., 2008) นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถคำนวณหาขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ด้วยสมการของ Scherrer แสดงค่าดังตารางที่ 4.5 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมและซีเรียม จะมีขนาดผลึก NiO ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะมีขนาด NiO เล็กลงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งขนาดผลึกที่เล็กลง ส่งผลให้มีการกระจายตัวขององค์ประกอบนิกเกิลดีขึ้น (Requies et al., 2006 และ Wang et al., 1998)

การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค

Temperature programmed reduction (TPR) แสดงดังรูปที่ 4.2 จากรูปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา จะปรากฏพีคการรีดักชัน 2 พีค ที่อุณหภูมิต่ำ (337°C และ 534°C) แสดงถึงการรีดักชันของโลหะนิกเกิลออกไซด์อิสระ (free NiO) หรือนิกเกิลออกไซด์ที่มีแรงกระทำอย่างอ่อนกับตัวรองรับอะลูมินา (Ni^{2+} Ni^0) และพีคที่อุณหภูมิสูง (558°C และ 891°C) แสดงถึงการรีดักชันขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ที่มีแรงกระทำที่แข็งแกร่งกับตัวรองรับอะลูมินา ในรูปของนิกเกิลอะลูมิเนต (NiAl_2O_4) (Zhang et al., 2002) พิจารณาเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 และ Ni950 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 จะปรากฏพีคการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 แสดงว่าองค์ประกอบนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 มีความสามารถในการรีดิวซ์ (reducibility) ที่ดีกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 นั้นเอง และเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟซึ่งแสดงถึงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดักชัน จะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 องค์ประกอบนิกเกิลส่วนใหญ่ที่พบจะอยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์อิสระ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 องค์ประกอบส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของนิกเกิลอะลูมินेट ซึ่งลักษณะที่แตกต่างขององค์ประกอบนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้ จะส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการแตกตัวคาร์บอนต่างกัน ทั้งนี้ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะได้อีกกล่าวไว้ในส่วนถัดไป

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดผลึคนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลวิเคราะห์จากเทคนิค XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เทคนิคการเตรียม	อุณหภูมิในการแคลไซน์	ขนาดผลึก NiO (nm) ^a
Ni500	impregnation	500°C	4.14
Ni950	impregnation	950°C	5.72
Ni/MA500	sequential impregnation	500°C	1.04
Ni/MA950	sequential impregnation	950°C	5.85
Ni-MA500	co-impregnation	500°C	*N.A.
Ni-MA950	co-impregnation	950°C	N.A.
Ni/CA500	sequential impregnation	500°C	4.60
Ni/CA950	sequential impregnation	950°C	7.27
Ni-CA500	co-impregnation	500°C	1.40
Ni-CA950	co-impregnation	950°C	N.A.

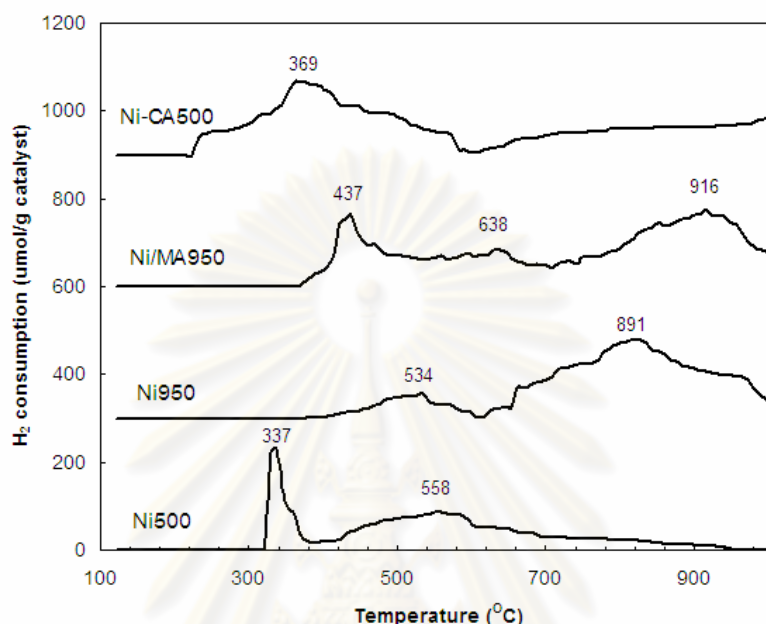
ปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni, Mg และ Ce รั้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวรองรับอะลูมินา

a คำนวณจากสมการของ Scherrer (Kumar et al., 2009)

N.A. = ไม่สามารถคำนวณได้ เนื่องจากไม่ปรากฏผลึกของ NiO

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะพบพีคการรีดักชันขององค์ประกอบนิกเกิลในช่วงอุณหภูมิสูง โดยช่วงอุณหภูมิที่มีการรีดิวซ์มากอยู่ระหว่าง 638 ถึง 916 องศาเซลเซียส แสดงถึงองค์ประกอบผสมระหว่างนิกเกิลออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ (NiO-MgO) และนิกเกิลอะลูมินेट (NiAl₂O₄) (Requies et al., 2006) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค XRD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 พบว่าองค์ประกอบนิกเกิลมีช่วงอุณหภูมิการรีดักชันที่กว้างและเริ่มรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 แสดงว่าเมื่อมีการเติมซีเรียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะทำให้รูปแบบขององค์ประกอบนิกเกิลเปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้กล่าวไว้ในส่วนของผลการทดลอง

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในหัวข้อถัดไป นอกจากนี้ยังพบพีคการรีดักชันเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิสูง ประมาณ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงการรีดักชันขององค์ประกอบ CeAlO_3 (Valentini et al., 2004)

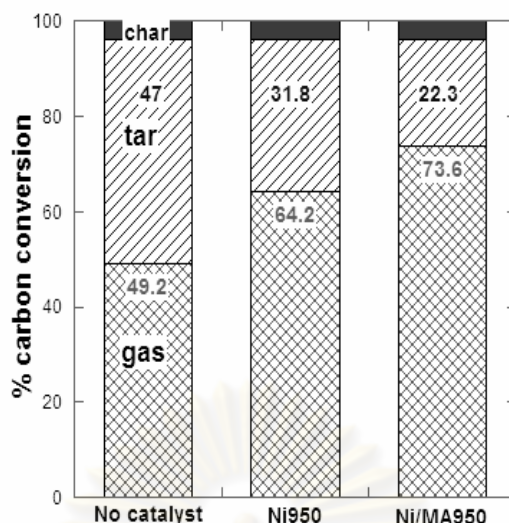


รูปที่ 4.2 รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก่อนทำปฏิกิริยา

4.3 แกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำของทะเลาะปาล์มน้ำมัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

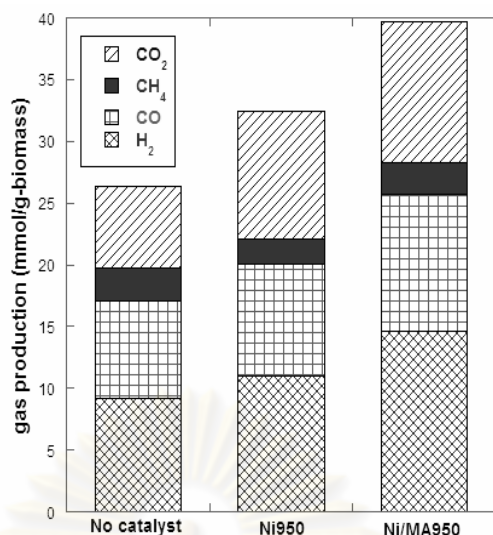
4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg) ในกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำของทะเลาะปาล์มน้ำมัน

ผลของการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยการเติมแมกนีเซียมต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 4.3 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 กับ Ni/MA950 พบว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแมกนีเซียม จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมีปริมาณเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 64.2 เป็น 73.6 ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์มีปริมาณลดลงจากร้อยละ 31.8 เป็น 22.3 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันทาร์ และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนดังสมการที่ (4.1) และ (4.2) ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 โดยจะทำให้ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์เกิดการสลายตัวเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบามากขึ้น



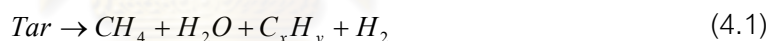
รูปที่ 4.3 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาผลของการเติมแมกนีเซียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ ในรูปที่ 4.4 เปรียบเทียบระหว่างกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น จาก 9.2 เป็น 10.9 มิลลิโมลต่อกรัมชีวมวล และมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 7.8 เป็น 9.0 มิลลิโมลต่อกรัมชีวมวล สามารถอธิบายได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลนอกจากจะช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวทาร์และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลยังมีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนได้ดังสมการที่ (4.3) และ (4.4) (Yamazaki et al., 1996) อีกด้วย เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 กับ Ni/MA950 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม จะให้ปริมาณไฮโดรเจน มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการเติมแมกนีเซียมจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของทาร์และไฮโดรคาร์บอนได้ดียิ่งขึ้นนั่นเอง

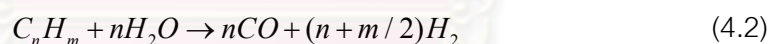


รูปที่ 4.4 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

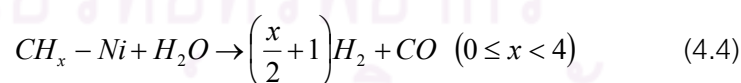
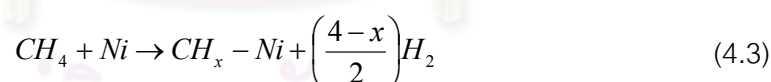
Tar cracking:



Steam reforming of hydrocarbon :



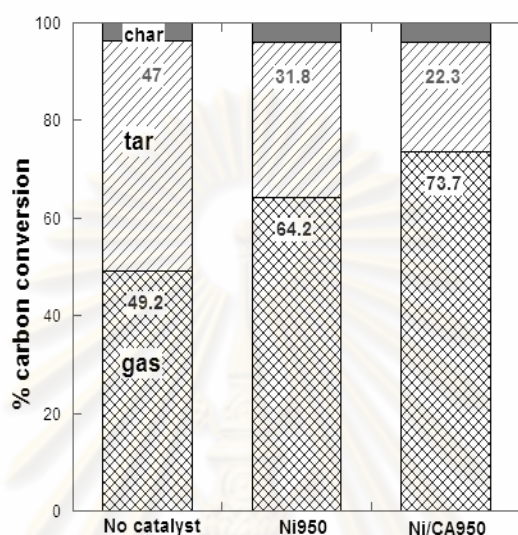
Methane reforming:



4.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม (Ce) ในกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำของทะเลสาบปาล์มน้ำมัน

ผลของการเติมซีเรียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 4.5 พิจารณาเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 กับ Ni/CA950 พบว่าการปรับปรุงประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยซีเรียม จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจาก ร้อยละ 64.2 เป็น 73.7 ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนของ

คาร์บอนเป็นทาร์ลดลงจากร้อยละ 31.8 เป็น 22.3 แสดงให้เห็นว่าการเติมซีเรียมลงไป สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลได้ โดยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทาร์และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดังสมการที่ (4.1) และ (4.2) ส่งผลให้น้ำมันทาร์ถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้นนั่นเอง



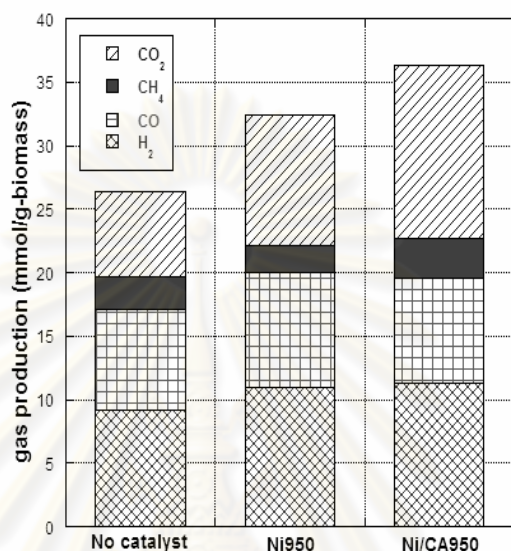
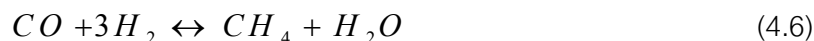
รูปที่ 4.5 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียมต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.6 แสดงผลของการเติมซีเรียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 กับ NiCA950 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiCA950 จะมีปริมาณไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น ในขณะที่ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา water gas shift ดังสมการที่ (4.5) ได้ เนื่องจากองค์ประกอบซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) สามารถทำหน้าที่เป็นสารกักเก็บออกซิเจน (oxygen storage capacitor) ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อปฏิกิริยา water gas shift (Jacobs et al., 2004) นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณมีเทนเพิ่มขึ้นด้วย จึงสันนิษฐานว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 สามารถเร่งปฏิกิริยา methanation ดังสมการที่ (4.6) ได้ โดยไอออนของโลหะซีเรียม (Ce^{3+}) จะเกิดอันตรกิริยากับออกซิเจนของโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความแข็งแรงของพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนลดลง ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นมีเทนได้มากขึ้น (Xavier et al., 1999) ส่งผลให้กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 มีปริมาณมีเทนเพิ่มขึ้นด้วยนั่นเอง

Water gas shift :



Methanation :



รูปที่ 4.6 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียมต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

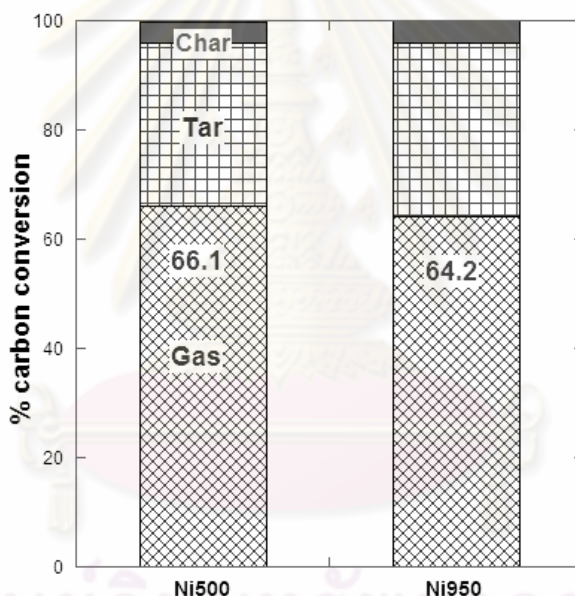
4.3.3 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซต์

4.3.3.1 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซต์ที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃

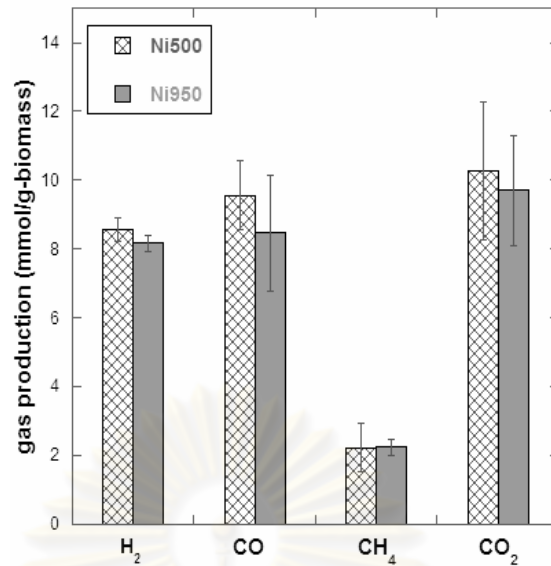
จากรูปที่ 4.7 แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซต์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซต์จาก 500 เป็น 950 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์จะลดลงจาก ร้อยละ 66.1 เป็น 64.2 ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์จะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 29.1 เป็น 34.1 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซต์ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลลดลง จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซต์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะมีพื้นที่ผิวลดลงจาก 116.39 เป็น 42.76 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งการลดลง

ของพื้นที่ผิวจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของพื้นที่ที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active sites) ลดลง และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 จะมีองค์ประกอบนิกเกิลเกิดอะลูมิเนต (NiAl_2O_4) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีความว่างไวต่ำกว่านิกเกิลออกไซด์ (Chen, 1994) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 ดังนั้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 มีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 นั่นเอง

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต์ขององค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 4.8 จะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 จะมีปริมาณไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 เป็นการยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni500 สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทาร์และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni950 อย่างเห็นได้ชัด

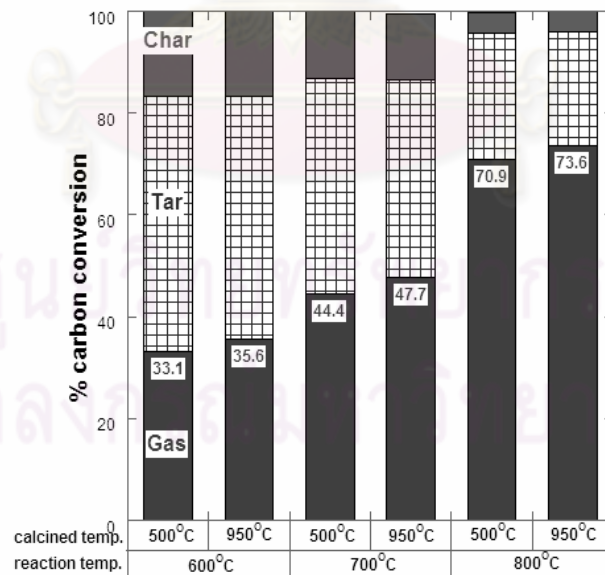


รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร



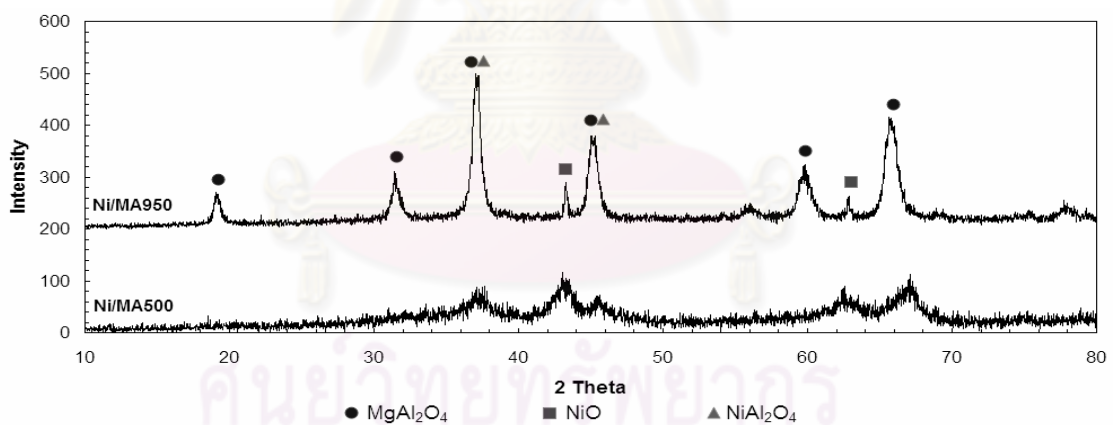
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร

4.3.3.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation)



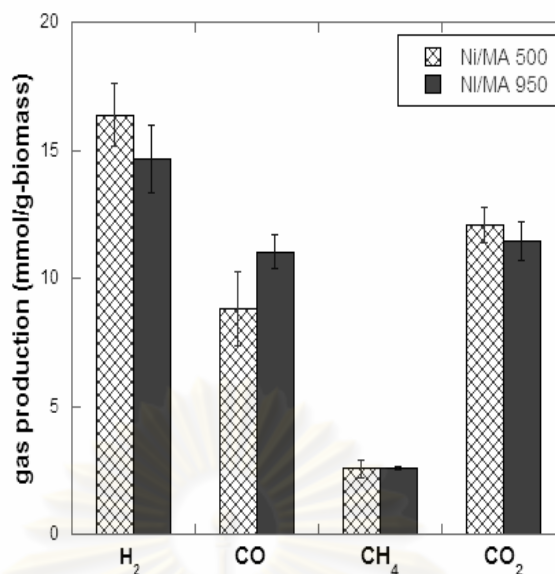
รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส พิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.9 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่า และมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA500 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง มีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาก็คพบว่าให้แนวโน้มในลักษณะเดียวกัน ซึ่งจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA500 และ Ni/MA950 ก่อนนำไปทดสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงผลดังรูปที่ 4.10 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะมีลักษณะพีคของแมกนีเซียมอะลูมิเนต (MgAl₂O₄) และ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ค่อนข้างแคบและสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA500 อย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าองค์ประกอบทั้งสองมีความเป็นผลึกมากขึ้น โดยเฉพาะผลึก MgAl₂O₄ มีการรายงานว่า องค์ประกอบดังกล่าวสามารถยับยั้งการเกิดแรงกระทำระหว่าง NiO กับ Al₂O₃ หรือ MgO เกิดเป็นสารประกอบ NiAl₂O₄ หรือ NiO-MgO ที่เสถียร และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่า NiO (Kee et al., 2008) ได้ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 มีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยามากกว่า Ni/MA500 นั่นเอง



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃

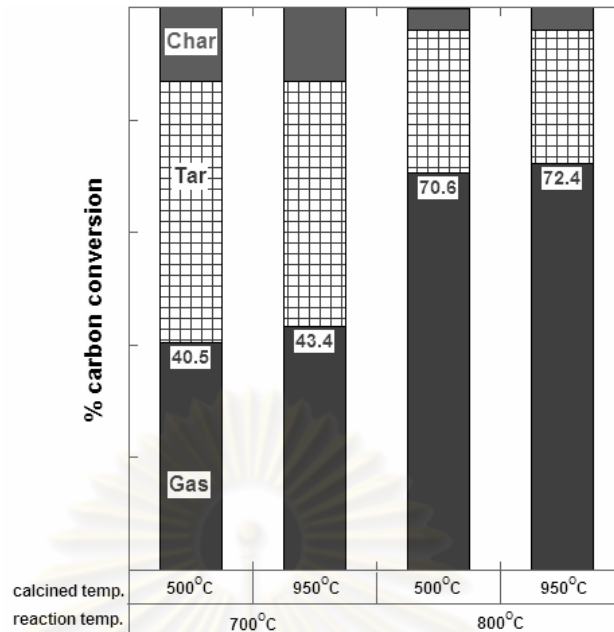
รูปที่ 4.11 แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะมีปริมาณไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่า ในขณะที่คาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA500 แสดงว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA เร่งปฏิกิริยา water gas shift ดังสมการที่ (4.5) ได้น้อยลง



รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

4.3.3.3 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม (co-impregnation)

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส พิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 จะมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมากกว่า และมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA500 ซึ่งแสดงผลในลักษณะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ ทั้งนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงจะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ แม้ว่าจะมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน

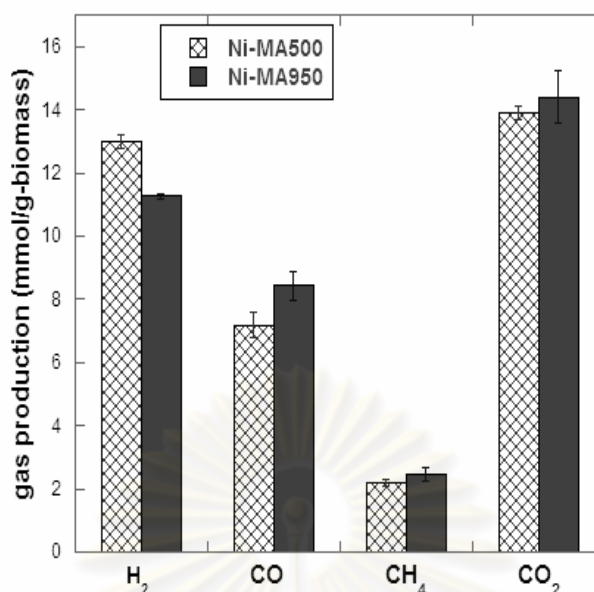


รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการแกซฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 จะมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA500 ซึ่งให้ผลลักษณะใกล้เคียงกับกรณีเตรียมตัวเร่งด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาถึงปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นเปรียบเทียบกับกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 จะมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นน้อยกว่า ในขณะที่มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย จึงเป็นไปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ดังสมการที่ (4.7) ทั้งนี้เป็นผลมาจากเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันนั่นเอง ซึ่งผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะได้อธิบายไว้ในส่วนถัดไป

Oxidation of CO :

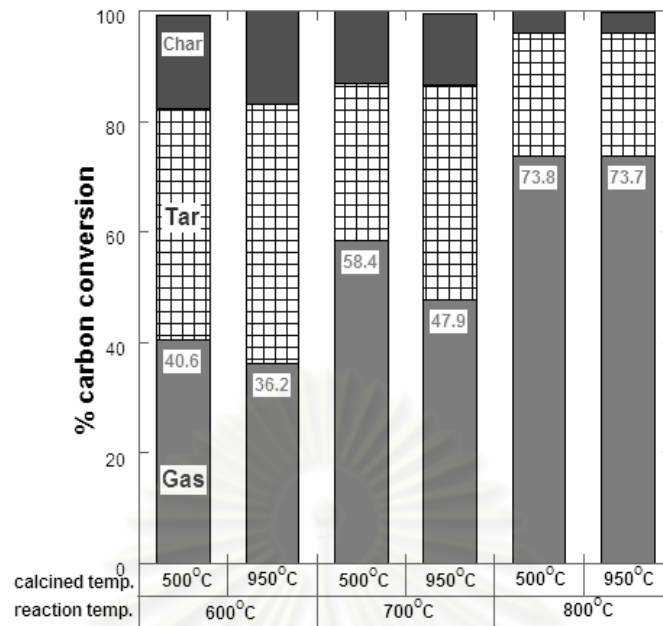




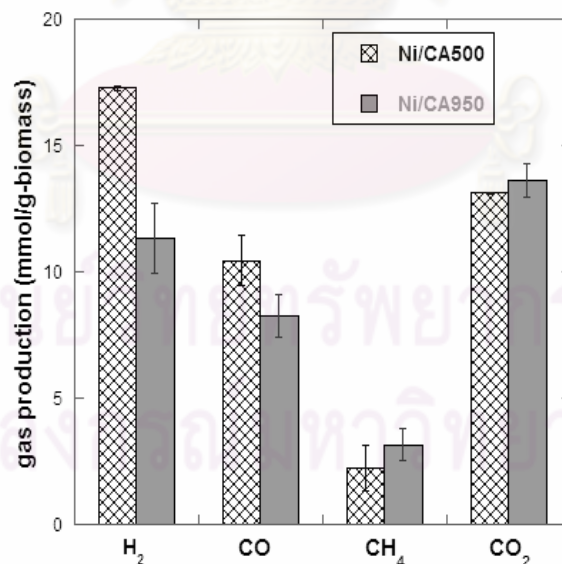
รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกชปีเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม

4.3.3.4 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO₂/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation)

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO₂/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส พิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.14 พบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 จะมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากกว่า และมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO₂/Al₂O₃ มีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ลดลง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก สังเกตได้จากค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สและทาร์ที่ใกล้เคียง ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 และ Ni/CA950



รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO₂/Al₂O₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ



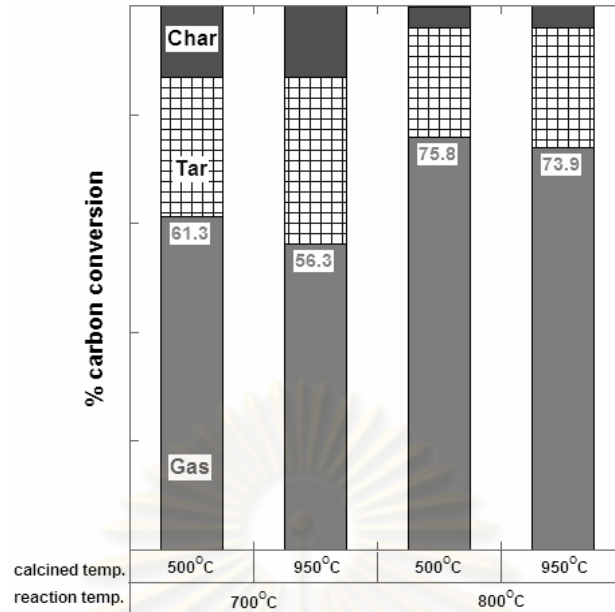
รูปที่ 4.15 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CeO₂/Al₂O₃ ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.15 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 ให้ปริมาณไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 มีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และปฏิกิริยาที่ฟอร์มมิ่งของมีเทน ดังสมการที่ (4.2) ถึง (4.4) ได้เป็นอย่างดี

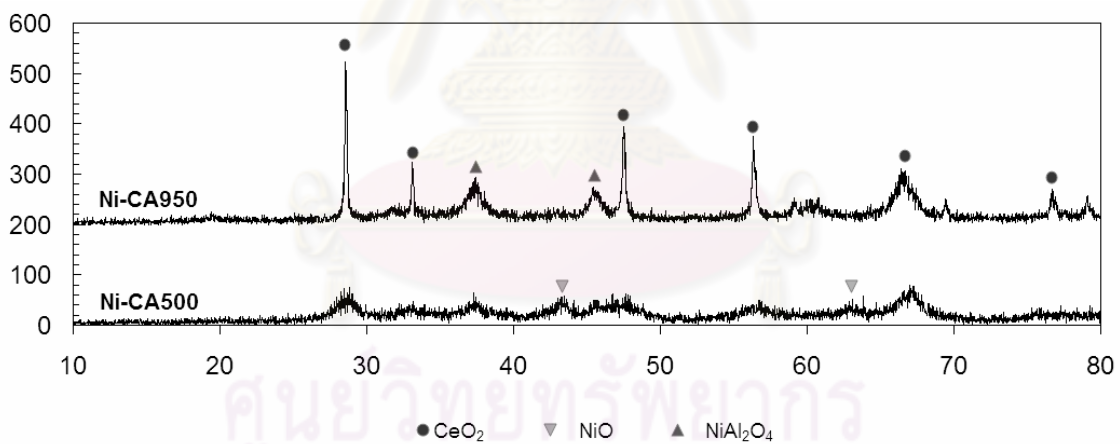
4.3.3.5 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสเปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CeO₂/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม (co-impregnation)

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CeO₂/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส พิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่ออัตราการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.16 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 จะมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมากกว่า และมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA950 ซึ่งแสดงผลในลักษณะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ ทั้งนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำจะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง แม้ว่าจะมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคที่ต่างกัน

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 และ Ni-CA950 ก่อนทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่า รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA950 จะปรากฏพีคที่แสดงถึงองค์ประกอบซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) และนิกเกิลอะลูมิเนต (NiAl₂O₄) ที่มีลักษณะแคบและสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 อย่างเห็นได้ชัด แสดงถึงการมีผลึก CeO₂ และ NiAl₂O₄ ขนาดใหญ่ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 นอกจากจะมีลักษณะพีคขององค์ประกอบ CeO₂ และ NiAl₂O₄ ที่กว้างและความสูงต่ำกว่าแล้ว ยังปรากฏพีคที่แสดงถึงองค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีความว่องไวสูงอีกด้วย จากการรายงานที่ผ่านมาได้อธิบายไว้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียมนั้น จะเกิดแรงกระทำที่แข็งแกร่งระหว่างองค์ประกอบนิกเกิลและซีเรียม เกิดเป็นพื้นที่กั้นขวาง (interface region) ระหว่างองค์ประกอบนิกเกิลกับตัวรองรับอะลูมินา สามารถลดโอกาสการเกิดองค์ประกอบ NiAl₂O₄ ซึ่งมีความว่องไวต่ำกว่า NiO ได้ (Valentini et al.,2004) ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 มีประสิทธิภาพสูงกว่า Ni-CA950 นั่นเอง

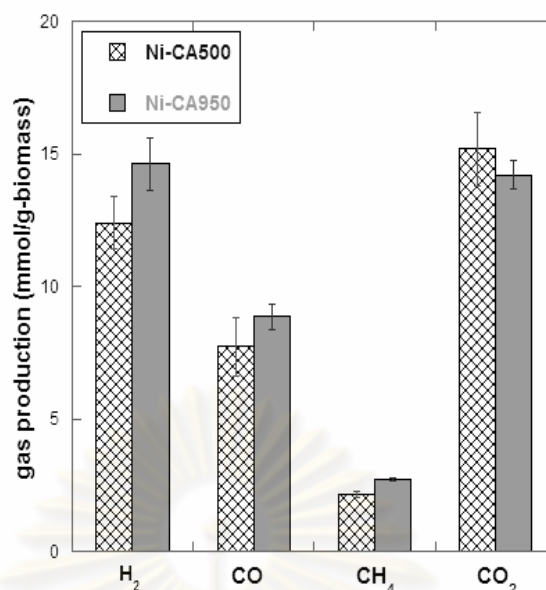


รูปที่ 4.16 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม



รูปที่ 4.17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.18 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 จะมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA950 ซึ่งให้ผลต่างกับกรณีเตรียมตัวเร่งด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ แสดงให้เห็นว่านอกจากผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์แล้ว เทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นอีกปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ได้อธิบายเพิ่มเติมในส่วนถัดไป



รูปที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CeO₂/Al₂O₃ ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม

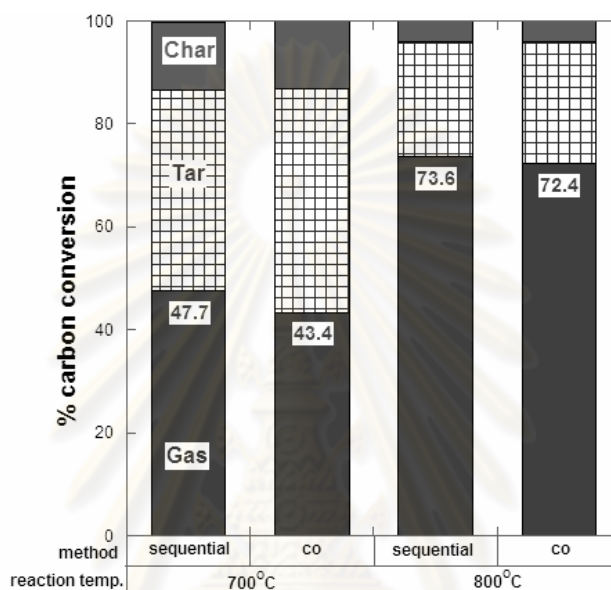
4.3.4 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถือเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝัง (impregnation) ซึ่งสามารถแบ่งประเภทตามลำดับของการเติมสารได้ 2 ประเภท คือ การเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) และ การเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) ซึ่งจากหลายงานวิจัยพบว่าเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแบบนี้ ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน (T. Kimura et al., 2006) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับเปรียบเทียบกับเทคนิคการเคลือบฝังร่วม ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมและซีเรียม

4.3.4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับเปรียบเทียบกับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg)

ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 4.19 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950

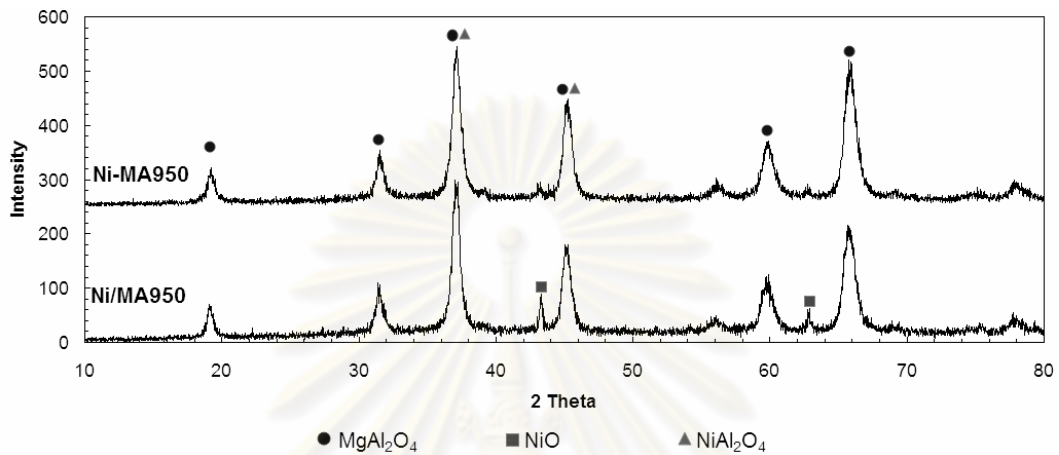
องศาเซลเซียส เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 มีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากกว่า และมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 แสดงว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับจะมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม



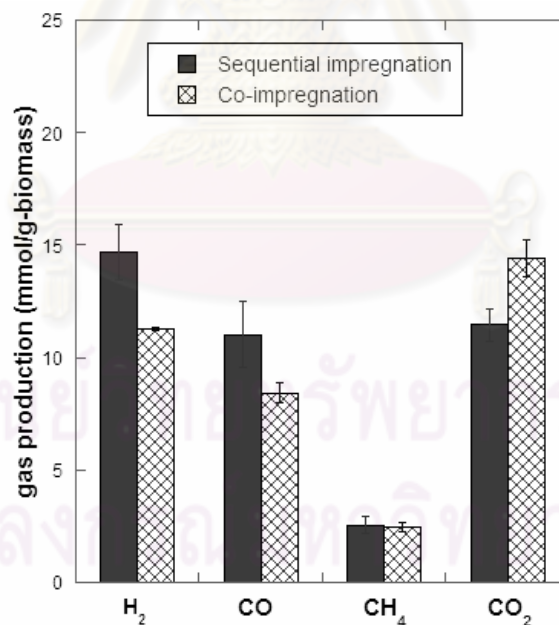
รูปที่ 4.19 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Mg ต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคทั้งสอง ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.20 จะพบว่า กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะปรากฏพีคที่แสดงถึง องค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA500 พีคของ NiO จะมีลักษณะกว้างและความเข้มของพีคต่ำกว่า แสดงว่า ความเป็นผลึกของ NiO มีน้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจาก ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ จะทำการเติมแมกนีเซียมลงบนตัวรองรับอะลูมินาแล้วนำไปแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ซึ่ง ณ อุณหภูมิดังกล่าวแมกนีเซียมสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับตัวรองรับอะลูมินา เกิดเป็นองค์ประกอบ $MgAl_2O_4$ ซึ่งมีความเสถียรสูง (G. Fornasari, 1994) หลังจากนั้นทำการเติมโลหะนิกเกิลลงไป เมื่อนำไปแคลไซต์ทำให้โลหะนิกเกิลเปลี่ยนรูปเป็นนิกเกิลออกไซด์ จึงทำให้พบผลึกนิกเกิลออกไซด์ที่เด่นชัดในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 นั่นเอง ในขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังร่วม คือการเติมทั้งแมกนีเซียมและนิกเกิลไปพร้อมกันบนตัวรองรับอะลูมินา จะทำให้โอกาสที่

นิกเกิลจะสร้างแรงกระทำที่แข็งแกร่งกับตัวรองรับอะลูมินาเกิดเป็น NiAl_2O_4 มีมากขึ้น ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีความว่องไวน้อยกว่า NiO ด้วยเหตุนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ จึงมีประสิทธิภาพในการแตกตัวสูงกว่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วมกันเอง



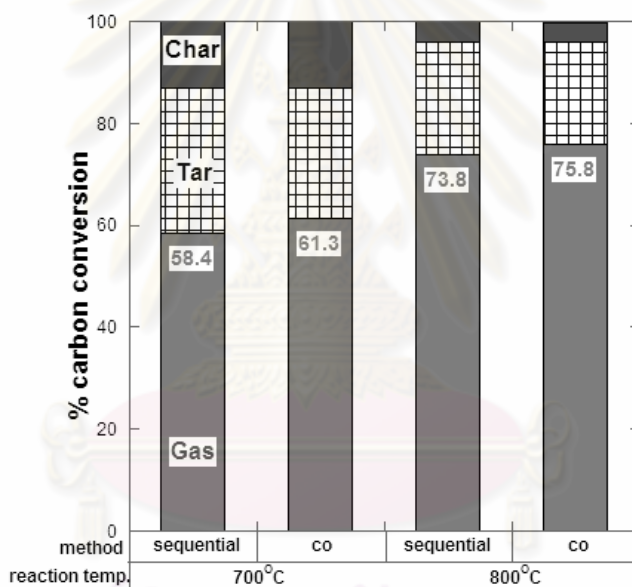
รูปที่ 4.20 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Mg



รูปที่ 4.21 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Mg ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 4.21 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะให้ปริมาณไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 แสดงให้เห็นว่าเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 มีแนวโน้มที่จะช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของทาร์และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 นั้นเอง

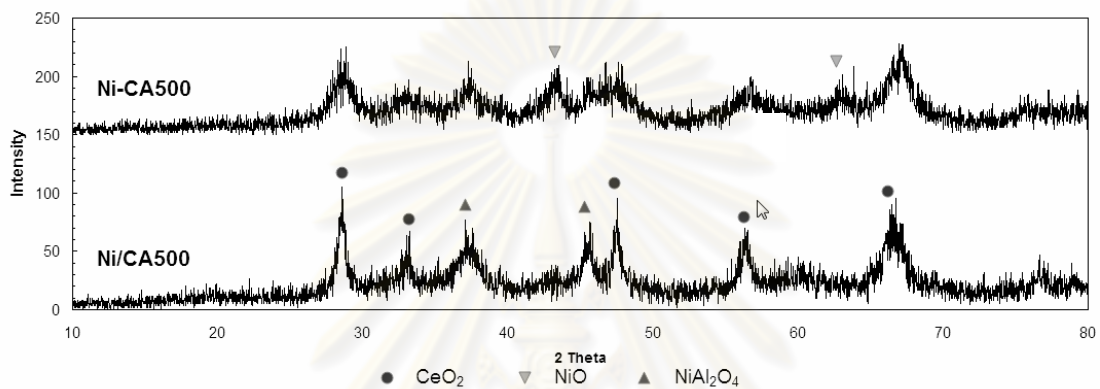
4.3.4.2 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับเปรียบเทียบกับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม (Ce)



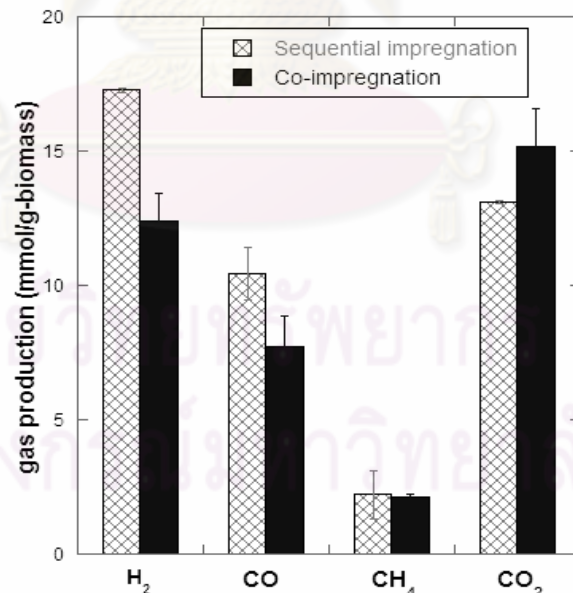
รูปที่ 4.22 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Ce ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส

ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียมต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 4.22 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 มีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากกว่า และมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 แสดงว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียมที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วมจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่

เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ ทั้งนี้พิจารณาได้จากรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ดังรูปที่ 4.23 พบว่ากรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Ce500 จะพบพีคของผลึกนิกเกิลออกไซด์ ในขณะที่พีคของผลึก NiAl_2O_4 มีลักษณะกว้างและความเข้มต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce500 แสดงถึงการมีผลึก NiAl_2O_4 ขนาดเล็กกว่า ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เกิดผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียม และเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังร่วม จะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ



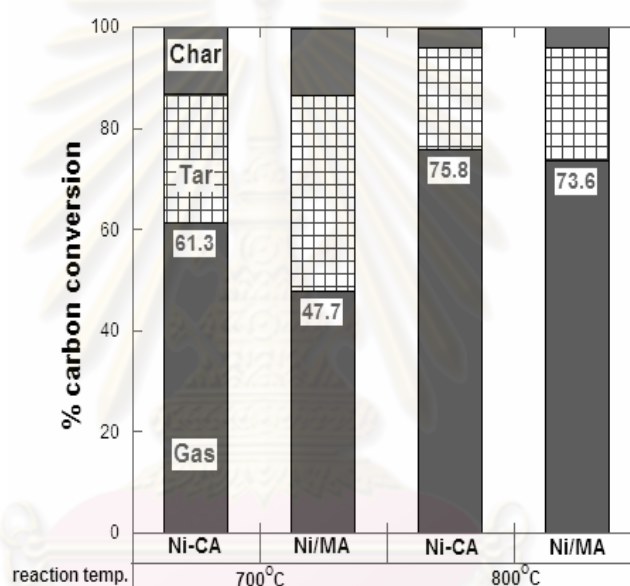
รูปที่ 4.23 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เกิดผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Ce



รูปที่ 4.24 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เกิดผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย Ce ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 จะมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 ซึ่งเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 ช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี ซึ่งมีความเป็นไปได้สูงเนื่องจากองค์ประกอบ CeO_2 มีความสามารถที่จะให้ออกซิเจนแก่องค์ประกอบที่เป็นคาร์บอนบนพื้นผิวของโลหะนิกเกิลได้เป็นอย่างดี

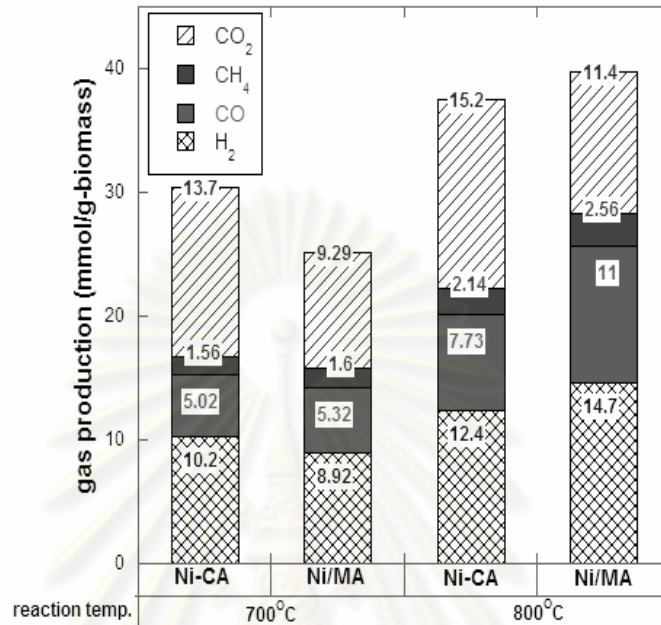
4.3.5 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน



รูปที่ 4.25 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร

จากผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองในส่วนก่อนหน้านี ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิในการแคลไซน์ และ เทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยโลหะออกไซด์ของแมกนีเซียมและซีเรียมมีผลที่แตกต่างกันชัดเจน สำหรับกรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม นั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์สูงสุด และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียม นั้น พบว่าตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพการแตกตัวทาร์สูงสุด คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย

เทคนิคเคลือบฝังร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่อนำประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงแล้วด้วยโลหะออกไซด์ทั้งสองชนิด แสดงดังรูปที่ 4.25 และ 4.26



รูปที่ 4.26 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียม (Mg) และ ซีเรียม (Ce) ต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 700 - 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60 โดยปริมาตร

จากรูปที่ 4.25 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมเปรียบเทียบกับซีเรียมในเทอมของร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA จะมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมากกว่า และปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA ทั้งที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 700 และ 800 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA มีความไวต่อการแตกตัวได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA อย่างเห็นได้ชัด เมื่อพิจารณาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียมและซีเรียมต่อองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ (รูปที่ 4.26) พิจารณาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA จะมีปริมาณไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่า ในขณะที่ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา water gas shift ดังสมการที่ (4.5) ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA ทั้งนี้เนื่องจากการมีซีเรียมออกไซด์ (CeO₂) สามารถทำ

หน้าที่เป็นสารกักเก็บออกซิเจน ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อปฏิกิริยา water gas shift ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในส่วนก่อนหน้า

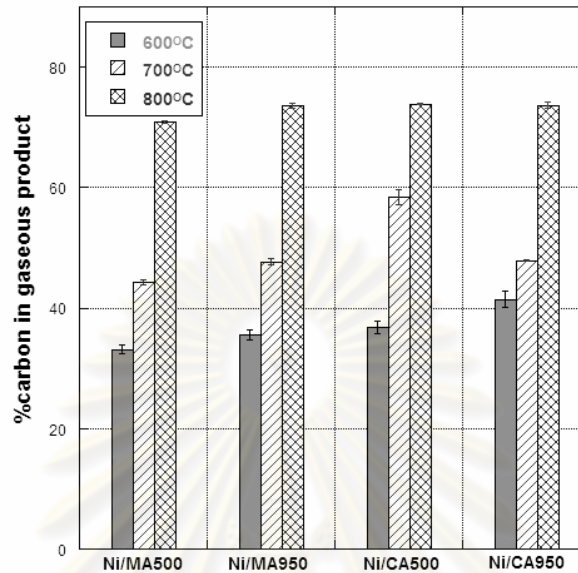
แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาเป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่าองค์ประกอบแก๊สที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA มีแนวโน้มที่เปลี่ยนไป โดยจะพบว่ามีเพียงคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA ซึ่งเป็นไปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการทดลองทำให้ปฏิกิริยา water gas shift เกิดได้น้อยลง เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายพลังงาน ในทางกลับกันเมื่อพิจารณากรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA นั้น พบว่ามีปริมาณไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA สามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวทาร์และปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งของมีเทนดังสมการที่ (4.1) – (4.3) ได้ดี เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคูดพลังงาน แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลสำคัญต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้อธิบายในส่วนถัดไป

4.4 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในกระบวนการแกซิฟเคชันด้วยไอน้ำ

4.4.1 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในกระบวนการแกซิฟเคชันด้วยไอน้ำ

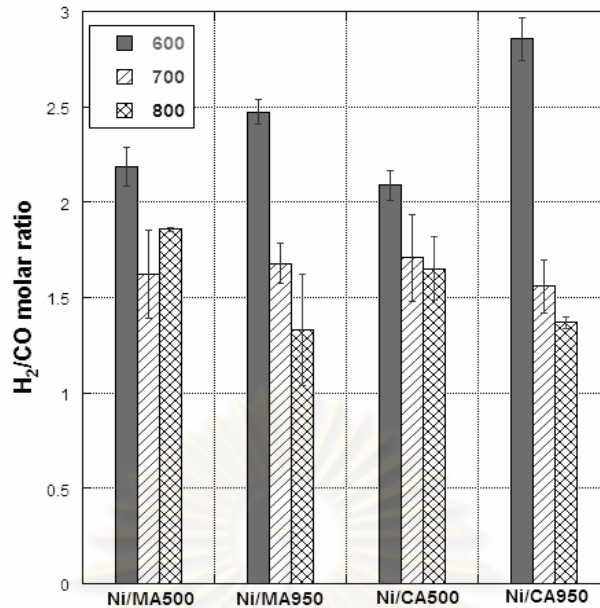
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ถือเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสและแกซิฟเคชันของชีวมวล เนื่องจากอุณหภูมิสามารถกำหนดการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ โดยทั่วไปจะพบว่าที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมากขึ้น และน้ำมันทาร์ลดลง (D. Xianwen, 2000) สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟเคชัน ที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.27 แสดงผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ จากรูปพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทดลองจาก 600 ไปจนถึง 800 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์และชาร์ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัวทาร์และปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง เพราะเป็นปฏิกิริยาคูดพลังงาน ส่งผลให้ปริมาณชาร์และทาร์เกิดการแตกตัวและเปลี่ยนรูปไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทดลองจนถึง 800 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะมีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ที่

ใกล้เคียงกัน แสดงว่าที่อุณหภูมิสูงผลของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมากกว่าผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา



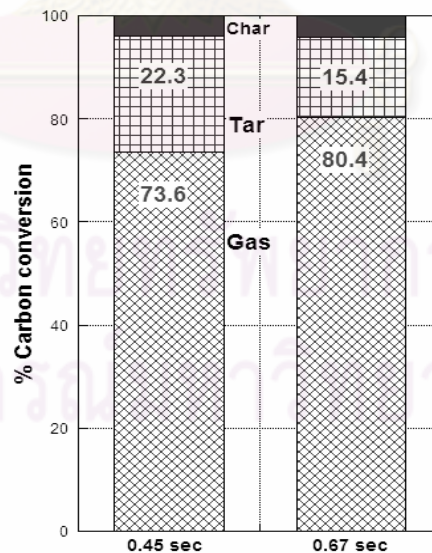
รูปที่ 4.27 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละคาร์บอนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

คุณภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ ถือเป็นอีกปัจจัยสำคัญสำหรับการพิจารณานำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้ประโยชน์ ซึ่งตัวแปรหนึ่งที่สามารถกำหนดคุณภาพของแก๊สได้ก็คือ อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) โดยทั่วไปการนำแก๊สสังเคราะห์ไปผลิตเมทานอล ค่า H_2/CO ควรใกล้เคียง 2 ในขณะที่การนำแก๊สสังเคราะห์ไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลวด้วยกระบวนการฟิชเชอร์โทรปส์ (Fisher Tropsh process) ค่า H_2/CO ควรใกล้เคียง 1 ทั้งนี้จากการทดลองผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่า H_2/CO แสดงดังรูปที่ 4.28 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทดลองจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส ค่า H_2/CO จะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทำให้ปฏิกิริยา water gas shift ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักในการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเกิดได้ลดลง เพราะเป็นปฏิกิริยาคายพลังงาน ด้วยเหตุนี้สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิการทดลองมีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้แตกต่างกัน ทั้งในเทอมของปริมาณแก๊สที่ผลิตได้และคุณภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีการนำแก๊สที่ผลิตได้ไปใช้ประโยชน์ต่อไป



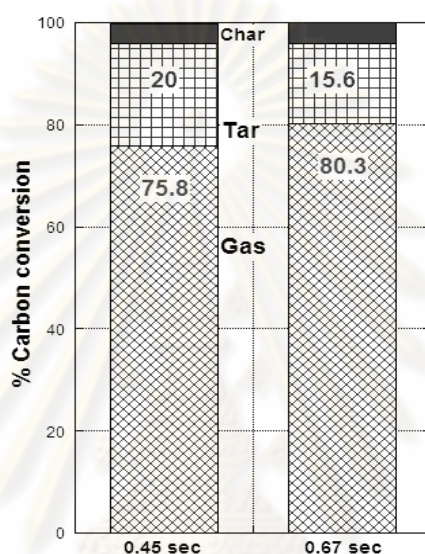
รูปที่ 4.28 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ต่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์ จากกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

4.4.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ



รูปที่ 4.29 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950

เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (residence time) ถือเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสและแกซิฟิเคชัน (Demcirbas et al., 2002) การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณทาร์และชาร์ลดลง (Yang et al., 2006) ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการแตกตัวทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ทั้งที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมและซีเรียม ดังแสดงในรูปที่ 4.29 และ 4.30 ตามลำดับ

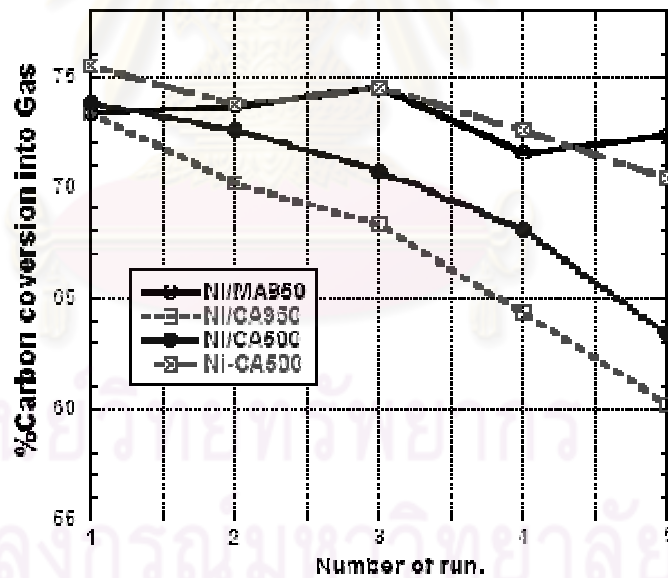


รูปที่ 4.30 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ ไอน้ำร้อยละ 60 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500

จากรูปที่ 4.29 พบว่ากรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 0.45 วินาที เป็น 0.67 วินาที จะทำให้ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 73.6 เป็น 80.4 ในขณะที่ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ลดลงจาก 22.3 เป็น 15.4 ในทำนองเดียวกัน กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้มีปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สเพิ่มขึ้นและปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ลดลงเช่นกัน (รูปที่ 4.30) ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ทาร์ที่เกิดขึ้นมีเวลาสัมผัส (contacting time) กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้นานขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาการสลายตัวของทาร์ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และปฏิกิริยาการเปลี่ยน (shift reaction) เกิดได้ดีขึ้นนั่นเอง (Yang et al., 2006) จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็นอีกแนวทางหนึ่งเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแตกตัวทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลได้เป็นอย่างดี

4.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

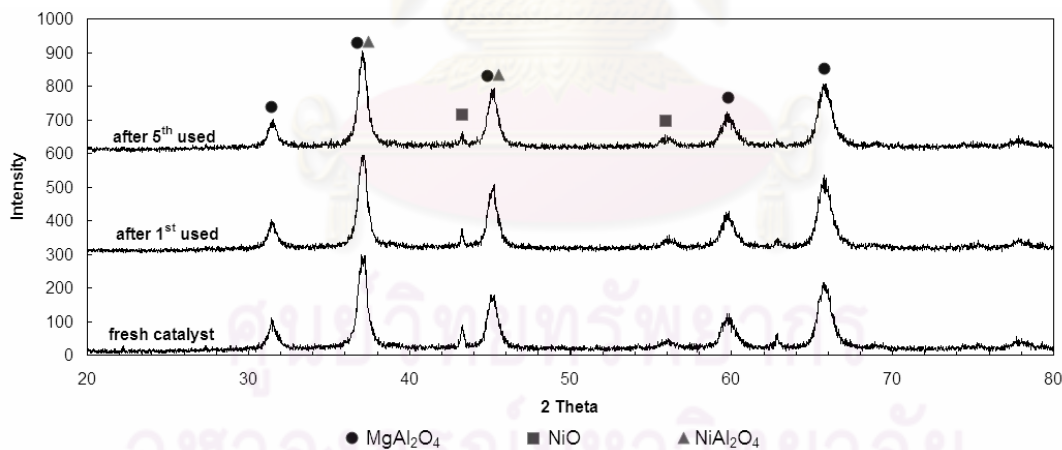
ปัญหาสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล คือ การเสื่อมสภาพ (deactivation) อย่างรวดเร็ว อันเนื่องมาจาก การเกิดการฝังตัวของโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (coke deposition) หรือการหลอมรวมตัวกันของอนุภาคโลหะ (sintering) โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ เนื่องจากตัวรองรับอะลูมินามีความเป็นกรดสูง และว่องไวต่อการเกิดโค้ก จากงานวิจัยที่ผ่านมา (สมฤทัย, 2549) ได้ทำการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ โดยการนำไปทดสอบซ้ำเป็นจำนวนหลายๆครั้ง การทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มจำนวนการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ มีประสิทธิภาพลดลงอย่างชัดเจน และจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ หลังการทดลองไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะพบว่าผลึก NiAl₂O₄ มีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว เกิดการหลอมรวมตัวระหว่างองค์ประกอบนิกเกิลและอะลูมินา นอกจากนี้ยังพบพีกที่แสดงถึงองค์ประกอบแกรไฟต์ ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของสารประกอบคาร์บอน จึงทำให้ทราบว่า การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ เกิดจากการหลอมรวมตัวขององค์ประกอบบนตัวเร่งปฏิกิริยา (sintering) และการฝังติดของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (carbon formation) นั้นเอง



รูปที่ 4.31 ผลเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊ส ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 60

ดังนั้นแนวทางการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มเสถียรภาพจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่สำคัญ สำหรับในงานวิจัยนี้ได้เลือกทำการปรับปรุงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยเติมโลหะออกไซด์

ของแมกนีเซียมและซีเรียมลงไป ซึ่งจากผลการทดลอง ในรูปที่ 4.31 กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนการทดลองไปจนถึงครั้งที่ 5 ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สค่อนข้างคงที่อยู่ที่ร้อยละ 72 – 73 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 มีเสถียรภาพที่ดี และจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังใช้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.32) พบว่าโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังใช้มีลักษณะใกล้เคียงกัน คือ ยังคงปรากฏพีคขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) แมกนีเซียมอะลูมินา ($MgAl_2O_4$) และ นิกเกิลอะลูมินา ($NiAl_2O_4$) ซึ่งมีการรายงานว่าองค์ประกอบ $MgAl_2O_4$ และ NiO-MgO สามารถช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ (Requies et al., 2006) และสามารถต้านการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี (Guo et al., 2004) จากงานวิจัยที่ผ่านมา (สมฤทัย, 2549) ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MA950 ไปทดสอบเสถียรภาพ พบว่าให้ผลในลักษณะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ ถึงแม้ว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 เล็กน้อย ทั้งนี้แสดงให้เห็นว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมและแคลเซินที่อุณหภูมิสูง นอกจากจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแล้วยังมีเสถียรภาพสูงอีกด้วย โดยสามารถต้านทานต่อการฝังติดของคาร์บอน (carbon deposition) และการหลอมรวมตัวของโลหะ (sintering) อีกด้วย

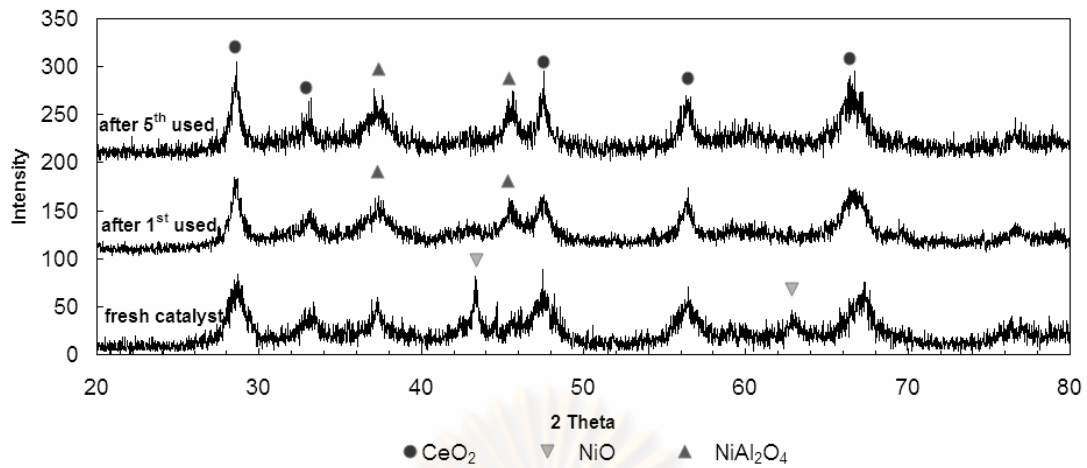


รูปที่ 4.32 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา

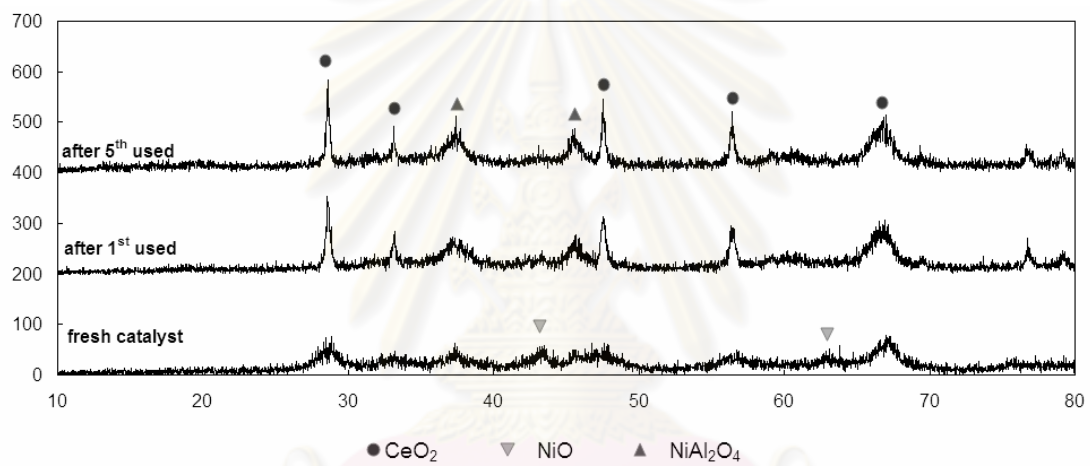
พิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม จากรูปที่ 4.31 จะพบว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 และ Ni/CA950 พบว่าเมื่อจำนวนการทดลองเพิ่มขึ้น ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊ส มีแนวโน้มลดลง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดการเสื่อมสภาพ และจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.33 เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังใช้พบว่ารูปแบบ

XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ จะไม่ปรากฏพีคขององค์ประกอบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ในขณะที่ความเข้มของพีคนิกเกิลอะลูมิเนต (NiAl_2O_4) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีความว่องไวต่ำกว่า NiO มีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA950 มีรูปแบบ XRD ในลักษณะเดียวกัน แสดงว่าหลังจากการทำปฏิกิริยาขององค์ประกอบนิกเกิลและอะลูมินาสามารถสร้างแรงกระทำระหว่างกัน เกิดเป็นองค์ประกอบ NiAl_2O_4 ได้มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 และ Ni/CA950 นั้นเกิดจากการหลอมรวมตัวขององค์ประกอบโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (sintering) ส่งผลให้มีความว่องไวต่ำลง

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนการทดลอง ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมีปริมาณค่อนข้างใกล้เคียงกัน แม้จะลดลงในการทดลองครั้งที่ 5 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยซีเรียมแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 มีเสถียรภาพที่สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้แสดงให้เห็นว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียมนั้น ปัจจัยเรื่องเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.34 พบว่า รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ครั้งที่ 1 และ 5 มีความเข้มของพีคที่แสดงถึงผลึก NiO ลดลง ในทางตรงกันข้ามความเข้มของพีคที่แสดงถึงผลึก NiAl_2O_4 มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าหลังการทดลองครั้งที่ 5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 เกิดการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากการหลอมรวมตัวขององค์ประกอบนิกเกิลและอะลูมินา (sintering) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งการทดลอง ความเข้มของพีคที่แสดงถึงผลึกซีเรียมออกไซด์มีค่าสูงขึ้น แสดงว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำหลายครั้ง แรงกระทำระหว่างนิกเกิลและซีเรียมออกไซด์จะลดลง จึงเกิดเป็นผลึกซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งแรงกระทำระหว่างนิกเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์นั้นมีความสำคัญอย่างมากต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียมออกไซด์ (Kimura et al., 2006)



รูปที่ 4.33 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CA500 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.34 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำของทะเลายปาล์ม น้ำมัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg) พบว่า การเติมโลหะออกไซด์ของแมกนีเซียม จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแตกตัวทาร์ ส่งผลให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยเฉพาะไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของทาร์และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนได้เป็นอย่างดี

5.1.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม (Ce) พบว่า การเติมโลหะออกไซด์ของซีเรียม จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแตกตัวทาร์ ส่งผลให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยเฉพาะไฮโดรเจน มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเร่งปฏิกิริยา water gas shift และปฏิกิริยา methanation ได้เป็นอย่างดี

5.1.3 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ส่งผลให้ประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิสูงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง และมีโอกาสเกิดแรงกระทำระหว่างโลหะนิกเกิลและตัวรองรับอะลูมินา เกิดเป็นองค์ประกอบที่มีความว่องไวต่ำลงได้

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม และเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ (Ni/MA) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA500 ทุกช่วงอุณหภูมิการทดลอง

ตั้งแต่ 600 – 800 องศาเซลเซียส โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 จะให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA500 เป็นผลมาจากปฏิกิริยาการย้อนกลับของปฏิกิริยา Boudouard

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg) พบว่า เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสจะมีประสิทธิภาพการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทั้งที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับและเคลือบฝังรวม

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม (Ce) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ทั้งที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับและเคลือบฝังรวม โดยจะเห็นความแตกต่างชัดเจนเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส

5.1.4 ผลของเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg) และเคลือบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับจะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังรวม

กรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม (Ce) และเคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังรวมจะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ

5.1.5 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการแตกตัวทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมและซีเรียมแล้ว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 มีประสิทธิภาพในการแตกตัวทาร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 โดยที่

อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะเห็นความแตกต่างมากกว่าอุณหภูมิการทดลอง 800 องศาเซลเซียส

- 5.1.6 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทดลอง ผลิตภัณฑ์แก๊สจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณทาร์ลดลง นอกจากนี้อุณหภูมียังมีผลต่อค่าอัตราส่วน H_2/CO โดยพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อค่าอัตราส่วนระหว่าง H_2/CO จะมีค่าลดลง ซึ่งค่าอัตราส่วน H_2/CO เป็นประโยชน์ต่อการนำแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ไปใช้ประโยชน์
- 5.1.7 การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (residence time) ทำให้ปริมาณทาร์ที่เกิดขึ้นลดลง เนื่องจากสารตั้งต้นมีเวลาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้ได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น
- 5.1.8 ผลจากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สใกล้เคียงกัน แม้จะทดลองซ้ำเป็นจำนวนหลายครั้ง ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงด้วยซีเรียม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CA500 ซึ่งให้แนวโน้มใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MA950 ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยา พบว่าการเติมแมกนีเซียมและซีเรียม สามารถลดการเกิดการฝังตัวของโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (coke deposition) และการหลอมรวมตัวของค้ประกอบบนตัวเร่งปฏิกิริยา (sintering) ได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา เช่น ปริมาณของแมกนีเซียมและซีเรียมที่เหมาะสม และอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนในชีวมวล (S/C) เป็นต้น
2. ศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยโลหะออกไซด์ชนิดอื่น เช่น แลนทานัมออกไซด์ เป็นต้น
3. ปรับปรุงกระบวนการโดยนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่างๆ เช่น ฟลูอิดไคด์เบด ฟลูอิดไคด์เบดแบบหมุนเวียน เป็นต้น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลผลิตที่ได้อีก
4. ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- ฉัตรชัย ธนศรีสุข. การกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญา
มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.
- ธราธร มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.
- วงกต วงศ์อภัย. ชีวมวล:อีกทางเลือกหนึ่งของพลังงานไทย. มติชนสุดสัปดาห์ (7 พ.ค. 2547) : 31
- วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. คະຕະໂລໂຊສແບບເສທເທວໂຣເຈີເນຍສ. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย, 2534
- วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2544.
- เศรษฐ์กิจการเกษตร, สำนักงาน. ผลผลิตปาล์มน้ำมันในประเทศไทยในปี พ.ศ.2541 – 2550. กระทรวง
เกษตรและสหกรณ์, 2550.
- สมฤทัย ชุนโสภา. การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีเสถียรภาพสำหรับการแตกตัวของน้ำมันทาร์ใน
แก๊สซิฟิเคชันด้วยไอน้ำของชีวมวล. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะ
วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

ภาษาอังกฤษ

- Abu, Z.; Rub, E.; Bramer, E.A. and Brem, G. Review of Catalysts for Tar Elimination in
Biomass Gasification Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research
43 (2004) : 6911- 6919.
- Antonio, C.; Teixeira, S.C. and Reinaldo, G. Deactivation of steam reforming catalysts by
sintering: experiments and simulation. Chemical Engineering Science 54 (1999) :
3609 – 3618.
- Ayhan, D. and Gonenc, A. An Overview of Biomass Pyrolysis. Energy Sources 24 (2002)
: 471–482.
- Goswami, D.Y. Alternative Energy in Agriculture. 4th ed. New york : CRC Press, 1986.

- Bond, G. C. Heterogeneous Catalysis Principles and Applications. 2nd ed. Oxford : Calarender Press , 1987.
- Cheng, Z.; Wu, Q.; Li, W.; Li, J. and Zhu, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst. Catalysis Today 30 (1998) : 147-155.
- Chunfei, Wu. and Paul, T. W. Effects of gasification temperature and catalyst ratio on hydrogen production from catalytic Steam pyrolysis-gasification of polypropylene. Energy&Fuels 22 (2008) : 4125-4132.
- Gargi, D.; Umesh, V.W.; Tinku, B. and Hegde, M.S. Hydrogen Spillover on CeO₂/Pt: Enhanced Storage of Active Hydrogen. Chemistry of materials 19 (2007) : 6430-6436.
- Gary, J.; Adam, C.; Leann, W.; Patricia, M.P. and Burtron, H.D. Low temperature water-gas shift: comparison of thoria and ceria catalysts. Applied Catalysis A: General 267 (2004) : 27-33.
- Gorte, R.J. and Zhao, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals Catalysis Today 104 (2005) : 18-24.
- Guo, J.; Lou, H.; Zhao, H.; Chai, D. and Zheng, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. Applied Catalysis A: General 273 (2004): 75-82.
- Haiping, Y.; Rong, Y.; Hanping, C. and Dong, H. L. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases. Fuel Processing Technology 87 (2006): 935-942.
- Jens, S.; Johannes, A.P.; Gelten, I.N.; Remediakis, H.B. and Jens, K.N. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. Journal of Catalysis 223 (2004) : 432-443.
- Jiahui, X.; Connie, M.Y.; Yeung, J.N.; Frederic, M. and Nadia, A. Methane steam reforming for hydrogen production using low water-ratios without carbon formation over ceria coated Ni catalysts. Applied Catalysis A: General 345 (2008) : 119-127.

- Jixiang, C.; Rijie, W.; Jiyan, Z.; Fei, H. and Sen, H. Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane reforming with carbon dioxide. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 235 (2005) : 302–310.
- Juliana, L.; Danielle, S.; Fabio, B.P. and Fabio, B.N. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. Catalysis Today 101(2005) : 15–21.
- Kazuya, N.; Tomohisa, M.; Takuya, S.; Toshihiro, M.; Shuichi, N.; Noorjahan, B.; Kimio, K. and Keiichi, T. Promoting effect of MgO addition to Pt/Ni/CeO₂/Al₂O₃ in the steam gasification of biomass. Applied Catalysis B: Environmental (2008).
- Kee, Y.K.; Rohb, H.S.; Seoc, Y.T. and Seoc, D.J. A highly effective and stable nano- sized Ni/MgO-Al₂O₃ catalyst for gas to liquids (GTL) process. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) : 2036 – 2043.
- Komandur, V.R.; Pendyala, R. and Vishwanathan, V. Synthesis and high performance of ceria supported nickel catalysts for hydrodechlorination reaction. Catalysis Communications 7 (2006) : 974-978.
- Lingzhi, Z.; Xueqin, W.; Bing, T. and Umit, S.O. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni-Al₂O₃ catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 297 (2009) : 26–34.
- Mazzonic, D. A.; sainz, A. M.; Caballero, A. and Aglietti, E. F. Formation and sintering of spinels (MgAl₂O₄) in reducing atmospheres. Materials Chemistry and Physics 78 (2002): 30–37.
- Myren, C.; Hornell, C.; Bjornbom, E. and Sjostrom, K. Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica. Biomass and Bioenergy 23 (2002): 217–22.
- Oscar, W.; Perez, L.; Andressa, S.; Nilson, R. M. and Marla, A.L. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. Applied Catalysis A: General 303 (2006) : 234–244.
- Prashant, K.; Yanping, S. and Raphael, O.I. Comparative Study of Ni-based Mixed Oxide Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane. Energy&Fuels 22 (2008):3575 - 3582.

- Rajiv, Y. and Robert, G. Step-Response Kinetics of Methanation over a Ni/Al₂O₃ Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992): 502-508.
- Requies, J.; Cabrero, M.A.; Barrio, V.L.; Cambra, J.F. and Guemez, M.B. Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation. Catalysis Today 116 (2006): 304–312.
- Roh, H-S. and Jun, K-W. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on Al₂O₃ modified with La₂O₃, MgO, and CaO. Catal Surv Asia 12 (2008) : 239–252.
- Rolando, Z.; Krister, S. and Emilia, B. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. Biomass and Bioenergy 23 (2002) : 357 – 366.
- Sahli, N.; Petit, C.; Roger, A.C.; Kiennemann, A.; Libs, S. and Bettahar, M.M. Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane. Catalysis Today 113 (2006) : 187-193.
- Sehested, J.; Carlsson, A.T.; Janssens, V.W.; Hanse, P. L. and Datye, A. K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts on MgAl₂O₄ spinel supports. Journal of Catalysis 197 (2001) : 200 – 209.
- Sehested, J.; Johannes, G. and Stig, H. Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants. Applied Catalysis A: General 309 (2006) : 237–246.
- Shaobin, W. and Lu, G.Q.M. CO₂ Reforming of Methane on Ni Catalysis: Effects of the Support Phase and Preparation Technique. Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998): 267-277.
- Shaobin, W. and Lu, G.Q.M. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental 19 (1998): 267-277.
- Shibiao, R.; Jinheng Q.; Chunyan, W.; Bolian, X.; Yining F. and Chen, Y. Influence of Nickel Salt Precursors on the Hydrogenation Activity of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst. Chinese Journal Of Catalysis 28 (2007) : 651–656.
- Srinakruang, J.; Sato, K.; Vitidsant, T. and Fujimoto, K. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam. Catalysis Communications 6 (2005): 437– 440.

- Tetsuya, S.; Masanori, S.; Hiroyuki, M.; Masuo, K.; Ye, W.; Ken, T. and Katsuomi, T. Partial oxidation of methane over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors. Applied Catalysis A: General 223 (2002) : 35–42.
- Valentini, A.; Carreno, N. and Leite, E. Improved activity and stability of Ce-Promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Latin American applied research 34 (2004): 165 – 174.
- Victor, M.; Gonzalez, D.; Juan, P.; Rosa, P. and Alfonso, C. Morphology changes induced by strong metal–support interaction on a Ni–ceria catalytic system. Journal of Catalysis 257 (2008): 307–314.
- Wang, T.; Chang, J.; Cui, X.; Zhang, Q. and Fu, Y. Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel–magnesium solid solution catalysts. Fuel Processing Technology 87 (2006): 421–428.
- Weiqing, Z.; Jian, Z.; Qingjie, G.; Hengyong, X. and Wenzhao, L. Effects of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen. Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008): 98–105.
- Xavier, K.; Sreekala, R.; Rashid, K.; Yusuff, K. and Sen, B. Doping effects of cerium oxide on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation. Catalysis Today 49 (1999): 17-21.
- Xiulan, Cai.; Xinfu, D. and Weiming, L. Effect of CeO₂ on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for autothermal reforming of methane. Journal of Natural Gas Chemistry 17 (2008) : 98–102.
- Yamasaki, O.; Tomishige, K. and Fujimoto, K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio. Applied Catalysis A: General 136 (1996) : 49-56.
- Yang-guang, C. and Jie, R. Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts: Effect of Ni-Al₂O₃ interactions. Catalysis Letters 29 (1994) : 39-48.
- Yong, Li.; Baocai, Z.; Xiaolan, T.; Yide, X. and Wenjie, Shen. Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts. Catalysis Communications 7 (2006) : 380–386.

Younghun, K.; Changmook, K.; Pil, K. and Jongheop, Y. Effect of preparation conditions on the phase transformation of mesoporous alumina. Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) : 550–556.

Zhang, Z. L.; and Verykios, E. X., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. Catalysis Today 21(1994): 589-595.

Zhang, X.; Liu, J.; Jing, Y. and Xie, Y. Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al₂O₃ for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. Applied Catalysis A: General 240 (2003) : 143–150.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของทะเลาะปาล์มเปล่า

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (desiccator) ที่ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่างกลับ
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = 100(W1 - W2) / W$$

เมื่อ	M	=	ร้อยละของความชื้น
	W1	=	น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)
	W2	=	น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 ถ้ำ (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W3 - W4) / W$$

เมื่อ	A	=	ร้อยละของถ้ำ
	W3	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝานที่มีถ้ำ (กรัม)
	W4	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาน (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน บันทึกผล
- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที

- 5) หย่อนครุฑิเบิลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุฑิเบิลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = [100(W5 - W6) / W] - M$$

เมื่อ V	=	ร้อยละของสารระเหย
W5	=	น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
W6	=	น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
M	=	ร้อยละของความชื้น

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - M - A - V$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

วิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

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

โดยแก๊สโครมาโตกราฟีมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

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

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1. แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้ใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจายดี มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

2. คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสารด้วยเทคนิคทาง GC เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วน ๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์มาก

3. ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

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

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

ดีเทคเตอร์แบบ TCD

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

ภาคผนวก ค

การคำนวณ

1. หาอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเข้าท่อชั้นในและชั้นนอก

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อชั้นใน 8 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของท่อชั้นใน 10 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อชั้นนอก 20 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของท่อชั้นนอก 22 มิลลิเมตร

$$\text{ความเร็ว/พื้นที่หน้าตัด} = \text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}}/A_{\text{ท่อชั้นใน}} = \text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}}/A_{\text{ท่อชั้นนอก}}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad \text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}}/\text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} = A_{\text{ท่อชั้นใน}}/A_{\text{ท่อชั้นนอก}}$$

$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}}/\text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} = \pi r_{\text{ท่อชั้นใน}}^2/\pi r_{\text{ท่อชั้นนอก}}^2$$

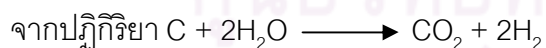
$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}}/\text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} = \pi (4)^2/\pi [(10)^2 - (5)^2]$$

$$\text{จะได้} \quad \text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}} = 0.213 \text{ flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}}$$

2. หาอัตราการป้อนไอน้ำ

น้ำหนักละลายปาล์มเปล่า 0.12 กรัม

ร้อยละคาร์บอนในละลายปาล์มเปล่า 39.66



$$C = 0.12 * (39.66/100) = 0.0476 \text{ กรัม} = 0.0476/12 = 0.00396 \text{ โมล}$$

$$H_2O = 0.00396 * 2 = 0.00793 \text{ โมล} = 0.00793 * 18 = 0.1428 \text{ กรัม} = 0.1428 \text{ มิลลิลิตร}$$

จะได้ อัตราการป้อนไอน้ำ 0.1428 มิลลิลิตร/นาที

3. หาร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ

เปิดตารางไอน้ำ (Steam Table) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ได้ specific volume 4.952

ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม

อัตราการไหลของไอน้ำ 0.14 มิลลิลิตร/นาที = 0.14 กรัม/นาที

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น Specific Volume} &= 4.952 \text{ ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม} * 0.14 \text{ กรัม/นาที} * \\ & (1 \text{ กิโลกรัม/1000 กรัม}) * (1000 \text{ ลิตร/1 ลูกบาศก์เมตร}) * \\ & (1000 \text{ มิลลิลิตร/1 ลิตร}) \\ & = 693.28 \text{ มิลลิลิตร/นาที} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของไนโตรเจน 130 มิลลิลิตร/นาที

$$\text{จาก } V_1/V_2 = T_1/T_2$$

$$130/V_2 = 298/1073$$

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

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น ร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ (\%Vol)} &= 693.28 / (468.087 + 693.28) * 100 \\ &= 59.7 \end{aligned}$$

4. Carbon Balance ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน

กรณี ทะลายปาล์มเปล่า + ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส (ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.14 มิลลิลิตรต่อนาที)

น้ำหนักทะลายปาล์มเปล่า 0.12 กรัม

คาร์บอนในทะลายปาล์มเปล่า เท่ากับ 39.66 wt%

$$\text{เพราะฉะนั้น น้ำหนักคาร์บอนในทะลายปาล์มเปล่า} = 0.12 * 39.66 / 100 = 0.0476 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักชาร์ที่ได้จากการทดลอง เท่ากับ 0.009 กรัม

คาร์บอนในชาร์ (C, Char) เท่ากับ 22.0 wt%

$$\text{เพราะฉะนั้น น้ำหนักคาร์บอนในชาร์} = 0.009 * 22.0 / 100 = 0.00198 \text{ กรัม}$$

คาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการทดลอง (CO + CH₄ + CO₂) เท่ากับ 0.03489 กรัม

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น น้ำหนักคาร์บอนในน้ำมันทาร์} &= \text{น้ำหนักคาร์บอนในละลายปาล์มเปล่า} - (\text{น้ำหนัก} \\
 &\quad \text{คาร์บอนในซาร์} + \text{น้ำหนักคาร์บอนในแก๊ส}) \\
 &= 0.0476 - (0.00198 + 0.03489) \\
 &= 0.01073 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น คิดเป็นร้อยละ จะได้

$$\text{คาร์บอนในซาร์} = (0.00198/0.0476) * 100 = 4.16 \text{ wt\%}$$

$$\text{คาร์บอนในน้ำมันทาร์} = (0.01073/0.0476) * 100 = 22.54 \text{ \%wt}$$

$$\text{คาร์บอนในแก๊ส} = (0.03489/0.0476) * 100 = 73.30 \text{ wt\%}$$



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

การหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ตาราง ง1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N ₂
H ₂	39740.5	1.00
CO	2424.1	1.00
CH ₄	7567.2	1.00
CO ₂	2197.3	1.00

อัตราการไหลแก๊สรวม 130 มิลลิลิตรต่อนาที

เวลาที่เก็บแก๊สทุก 10 นาที บรรจุในถุงเก็บแก๊ส เป็นเวลา 50 นาที

ปริมาตรแก๊สในถุงเก็บแก๊ส 1 ถุง เท่ากับ 1300 มิลลิลิตร

ตัวอย่างเช่น ทะลายปาล์มเปล่า + NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ที่

อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.14 มิลลิลิตรต่อนาที น้ำหนัก

ทะลายปาล์มเปล่า 0.12 กรัม

ตาราง ง2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวอย่าง

1) ถุงที่ 1 (10 นาทีแรก)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊ส ในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	70039.1	1.7624	22.9113	0.9369
CO	4382.8	1.8080	23.5041	0.9612
CH ₄	3321.0	0.4389	5.7053	0.2333
CO ₂	1350.4	0.6146	7.9894	0.3267

2) ถังที่ 2

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊ส ในถัง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	30492.9	0.7673	9.9749	0.4079
CO	881.3	0.3636	4.7262	0.1933
CH ₄	636.5	0.0841	1.0935	0.0447
CO ₂	2287.9	1.0412	13.5360	0.5535

3) ถังที่ 3

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊ส ในถัง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	23898.2	0.6014	7.8176	0.3197
CO	182.5	0.0753	0.9787	0.0400
CH ₄	0.0	0.0000	0.0000	0.0000
CO ₂	1159.8	0.5278	6.8618	0.2806

4) ถังที่ 4

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊ส ในถัง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	10491.1	0.2640	3.4319	0.1403
CO	14.6	0.0060	0.0783	0.0032
CH ₄	0.0	0.0000	0.0000	0.0000
CO ₂	769.3	0.3501	4.5514	0.1861

5) ถังที่ 5

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊ส ในถัง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	4439.8	0.1117	1.4524	0.0594
CO	0.0	0.0000	0.0000	0.0000
CH ₄	0.0	0.0000	0.0000	0.0000
CO ₂	351.0	0.1597	2.0766	0.0849

ดังนั้นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เก็บได้ในเวลา 50 นาที

ชนิดแก๊ส	จำนวนโมล (mmol)	จำนวนโมล/น้ำหนักชีวมวล (mmol/g biomass)
H ₂	1.8642	15.5354
CO	1.1977	9.9805
CH ₄	0.2780	2.3169
CO ₂	1.4319	11.9324

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก จ

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง จ1 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) อุณหภูมิแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ ในการทำ ปฏิกิริยา	ชนิด แก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 2 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 3 (mmol/g biomass)	เฉลี่ย	SD
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation	600°C	H ₂	6.2028	6.1111	-	6.1569	0.0648
		CO	2.9312	2.7008	-	2.8160	0.1629
		CH ₄	1.2961	1.2752	-	1.2856	0.0148
		CO ₂	6.8984	6.8077	-	6.8530	0.0641
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation	600°C	H ₂	6.5816	6.1936	7.4363	6.7372	0.6358
		CO	2.0274	2.1044	2.3854	2.1724	0.1884
		CH ₄	0.9090	1.2463	1.1024	1.0859	0.1692
		CO ₂	10.7018	10.3793	9.4333	10.1715	0.6593
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation	700°C	H ₂	8.8632	7.4218	-	8.1425	1.0192
		CO	4.7513	5.2948	-	5.0230	0.3843
		CH ₄	1.6069	1.6577	-	1.6323	0.0359
		CO ₂	8.4081	8.4383	-	8.4232	0.0213
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ co-impregnation	700°C	H ₂	10.9106	9.3609	-	10.1357	1.0958
		CO	5.3566	4.2786	-	4.8176	0.7623
		CH ₄	1.3231	1.6568	-	1.4900	0.2360
		CO ₂	7.1016	7.0340	-	7.0678	0.0478
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation	700°C	H ₂	9.9583	10.5516	8.5653	9.6917	1.0196
		CO	6.6604	5.4412	4.9236	5.6751	0.8917
		CH ₄	1.7148	2.0977	1.8519	1.8881	0.1940
		CO ₂	11.6251	12.1956	12.4750	12.0986	0.4332
NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ co-impregnation	700°C	H ₂	11.2306	9.1766	-	10.2036	1.4524
		CO	4.6703	5.3607	-	5.0155	0.4881
		CH ₄	1.7032	1.4215	-	1.5624	0.1992
		CO ₂	13.9762	13.3629	-	13.6695	0.4337
NiO/Al ₂ O ₃ impregnation	800°C	H ₂	8.8166	8.3122	-	8.5644	0.3566
		CO	10.2740	8.8468	-	9.5604	1.0092
		CH ₄	2.7259	1.7370	-	2.2314	0.6993
		CO ₂	8.8382	11.6732	-	10.2557	2.0046

ตาราง ๑1 (ต่อ) ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) อุณหภูมิแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 2 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 3 (mmol/g biomass)	เฉลี่ย	SD
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation	800°C	H ₂	15.4462	17.2870	-	16.3666	1.3016
		CO	8.3436	9.2692	-	8.8064	0.6545
		CH ₄	2.5116	2.6085	-	2.5600	0.0685
		CO ₂	12.6183	11.5244	-	12.0714	0.7735
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ co-impregnation	800°C	H ₂	12.8290	13.1362	-	12.9826	0.2173
		CO	7.4549	6.9038	-	7.1794	0.3897
		CH ₄	2.1405	2.2945	-	2.2175	0.1089
		CO ₂	14.0781	13.7710	-	13.9246	0.2172
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation	800°C	H ₂	17.2065	17.3365	-	17.2715	0.0919
		CO	11.1397	9.7599	-	10.4498	0.9756
		CH ₄	1.5848	2.8592	-	2.2220	0.9011
		CO ₂	13.0791	13.1314	-	13.1052	0.0370
NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ co-impregnation	800°C	H ₂	11.6896	13.1120	-	12.4008	1.0058
		CO	6.9542	8.5117	-	7.7330	1.1013
		CH ₄	2.0583	2.2161	-	2.1372	0.1116
		CO ₂	16.1658	14.1980	-	15.1819	1.3915

ตาราง ๑2 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 2 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 3 (mmol/g biomass)	เฉลี่ย	SD
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation	600°C	H ₂	6.3714	6.3938	4.5682	6.3826	1.0476
		CO	2.5305	2.6349	2.3179	2.5827	0.1615
		CH ₄	1.0589	1.0729	0.9909	1.0659	0.0438
		CO ₂	8.4609	7.7804	8.4457	8.1207	0.3885
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation	600°C	H ₂	4.2317	4.9312	4.0385	4.4004	0.4697
		CO	2.0664	2.8876	2.8024	2.5855	0.4516
		CH ₄	0.8624	1.1539	0.9869	1.0011	0.1463
		CO ₂	9.0976	7.9016	8.1594	8.3862	0.6294

ตาราง ๑2(ต่อ) ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) อุณหภูมิเคลือบ 950 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 2 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 3 (mmol/g biomass)	เฉลี่ย	SD
NiO/Al ₂ O ₃ impregnation	700°C	H ₂	8.9364	8.4484	8.1440	8.5096	0.3997
		CO	5.4196	4.7854	5.9992	5.4014	0.6071
		CH ₄	2.1334	1.7024	0.3740	1.4033	0.9171
		CO ₂	6.6440	8.1834	8.6665	7.8313	1.0562
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation	700°C	H ₂	8.7035	8.9225	-	8.9225	0.1548
		CO	5.8147	4.8153	-	5.3150	0.7067
		CH ₄	1.7576	1.4402	-	1.5989	0.2245
		CO ₂	8.9358	9.6469	-	9.2914	0.5028
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ co-impregnation	700°C	H ₂	8.7101	8.5822	-	8.6461	0.0905
		CO	4.7832	6.1988	-	5.4910	1.0010
		CH ₄	1.3279	1.4238	-	1.3759	0.0678
		CO ₂	7.8838	7.0712	-	7.4775	0.5745
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation	700°C	H ₂	6.9052	7.8969	-	7.4010	0.7012
		CO	4.8787	4.6203	-	4.7495	0.1827
		CH ₄	1.7712	1.8840	-	1.8276	0.0798
		CO ₂	10.0538	9.3348	-	9.6943	0.5084
NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ co-impregnation	700°C	H ₂	9.8199	7.0619	-	8.4409	1.9501
		CO	4.9166	4.2801	-	4.5983	0.4501
		CH ₄	1.9100	1.4042	-	1.6571	0.3576
		CO ₂	12.0342	12.6845	-	12.3593	0.4598
NiO/Al ₂ O ₃ impregnation	800°C	H ₂	8.3323	7.9965	-	8.1644	0.2375
		CO	7.2768	9.6519	-	8.4644	1.6794
		CH ₄	2.0731	2.4170	-	2.2451	0.2431
		CO ₂	10.8389	8.5576	-	9.6982	1.6132
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation	800°C	H ₂	13.7887	15.5354	-	14.6620	1.2351
		CO	12.0545	9.9805	-	11.0175	1.4665
		CH ₄	2.8119	2.3169	-	2.5644	0.3500
		CO ₂	10.9606	11.9324	-	11.4465	0.6872
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ co-impregnation	800°C	H ₂	11.2116	11.3128	-	11.2622	0.0716
		CO	8.1034	8.7425	-	8.4230	0.4519
		CH ₄	2.2938	2.6007	-	2.4473	0.2170
		CO ₂	14.9914	13.8099	-	14.4006	0.8354

ตาราง ๑2 (ต่อ) ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	ชนิดแก๊ส	ครั้งที่ 1 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 2 (mmol/g biomass)	ครั้งที่ 3 (mmol/g biomass)	เฉลี่ย	SD
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation	800°C	H ₂	12.3032	10.3310	-	11.3171	1.3946
		CO	8.8527	7.6747	-	8.2637	0.8330
		CH ₄	3.5946	2.7197	-	3.1571	0.6187
		CO ₂	13.1409	14.0815	-	13.6112	0.6651
NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ co-impregnation	800°C	H ₂	15.7403	13.8254	14.2614	14.6090	1.0037
		CO	9.1555	9.1347	8.3143	8.8682	0.4798
		CH ₄	2.7709	2.6679	2.7547	2.7312	0.0553
		CO ₂	13.6182	14.2686	14.6772	14.1880	0.5341

ตาราง ๑3 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน เมื่อลดอัตราการไหลรวมของระบบจาก 130 เป็น 90 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 800 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อมูล	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation calcined 950°C	H ₂ (mmol/g biomass)	13.3891	10.7989	-	12.0940	1.8315
	CO (mmol/g biomass)	10.5283	7.4718	-	9.0000	2.1613
	CH ₄ (mmol/g biomass)	2.5317	2.9885	-	2.7601	0.3230
	CO ₂ (mmol/g biomass)	13.6273	15.9938	-	14.8105	1.6734
	%C in gas	80.7480	80.0426	-	80.3953	0.4988
	%C in tar	15.0916	15.7971	-	15.4444	0.4988
	%C in char	4.1604	4.1604	-	4.1604	0.0000
	NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ co-impregnation calcined 500°C	H ₂ (mmol/g biomass)	8.7838	9.6150	9.4604	9.2864
CO (mmol/g biomass)		8.8019	8.5306	8.4349	8.5891	0.1904
CH ₄ (mmol/g biomass)		2.4732	2.4859	2.5038	2.4876	0.0153
CO ₂ (mmol/g biomass)		15.1192	15.4761	15.7447	15.4467	0.3138
%C in gas		79.8620	80.1591	80.7363	80.2525	0.4446
%C in tar		15.9777	15.6805	15.1033	15.5872	0.4446
%C in char		4.1604	4.1604	4.1604	4.1604	0.0000

ตาราง ๑4 ข้อมูลการทดลองผลของเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และซีเรียม (Ce) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	number of run	%C in tar	%C in gas
NiO/MgO/Al ₂ O ₃ sequential impregnation calcined 950°C	1	22.7277	73.3978
	2	22.5089	73.6762
	3	21.6496	74.5240
	4	24.2771	71.5411
	5	23.4481	72.3700
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation calcined 950°C	1	22.7785	73.2836
	2	26.2239	69.8382
	3	29.5022	66.5599
	4	31.7321	64.3300
	5	35.7078	60.1830
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ sequential impregnation calcined 500°C	1	22.2375	73.8245
	2	23.4880	72.5740
	3	25.3334	70.7287
	4	28.1293	68.0842
	5	32.4967	63.3942
NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ co-impregnation calcined 950°C	1	20.3585	75.4811
	2	22.0830	73.7567
	3	21.3621	74.4776
	4	23.0453	72.6052
	5	25.4045	70.4351

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุภชิตา เกริกไกววัล เกิดเมื่อวันที่ 20 กันยายน พ.ศ.2528 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์) คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2550



ศูนย์วิทยพัชการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย