

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ

ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

EFFECTS OF PROMOTERS ON PERFORMANCE OF
Ni/Al₂O₃ CATALYST FOR ETHANOL STEAM REFORMING

นางสาวกัญรัตน์ บัวเกตุ

นางสาวพัฒนา เอี่ยมวิลาวัลย์

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน.....**62692**.....

วัน,เดือน,ปี.....**2.1.ค.ค. 2549**.....

.b.....**72891**.....

.i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**EFFECTS OF PROMOTERS ON PERFORMANCE OF
Ni/Al₂O₃ CATALYST FOR ETHANOL STEAM REFORMING**



**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING
IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้


หัวข้อปริญญาบัตร อธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการเร่งปฏิบัติการฟอรัมมิ่งเอทานอลด้วยเอนไซม์ของ
ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

นักศึกษา นางสาวกัญรัตน์ บัวเกตุ เลขประจำตัว 45010038
นางสาวพัฒนา เอี่ยมวิลาวัณย์ เลขประจำตัว 45010526

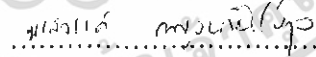
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
พ.ศ. 2548
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง

ปริญญาบัตรนี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาบัตร


.....ประธานกรรมการ
(ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง)


.....กรรมการ
(รศ.ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)


.....กรรมการ
(ดร. พรสวรรค์ กาญจนวณิชชกุล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง อธิพผลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอล
ด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา
จัดทำโดย นางสาวกัญชรัตน์ บัวเกตุ รหัสนักศึกษา 45010038
นางสาวพัฒนา เอี่ยมวิลาวัณย์ รหัสนักศึกษา 45010526
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง
ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำเพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริม ได้แก่ โซเดียม โปแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม (Co-impregnation) โดยมีปริมาณนิกเกิล 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและตัวส่งเสริม 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (Packed-bed reactor) ซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ทำการทดลองภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยป้อนสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3:1 โดยโมล เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหลในสถานะแก๊สเท่ากับ 200 มิลลิลิตรต่ออนาที และวัดความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี จากการทดลองพบว่าชนิดของตัวส่งเสริมที่เลือกใช้มีผลทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้แตกต่างกันโดยตัวส่งเสริมโซเดียม และโปแทสเซียมซึ่งเป็นโลหะหมู่หนึ่งจะยับยั้งปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอลทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเอทิลีนเกิดขึ้นเป็นปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น สำหรับการเติมตัวส่งเสริมแมกนีเซียม และแคลเซียมซึ่งเป็นโลหะหมู่สองจะมีส่วนช่วยทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลกลายเป็นอะซิโตนเกิดเร็วขึ้น นอกจากนี้ตัวส่งเสริมโปแทสเซียมให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำและปริมาณไฮโดรเจนสูงที่สุด

Report Title Effects of promoters on performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for ethanol steam reforming

By Miss Kanyarat Buaket ID.NO. 45010038
 Miss Pattana Aimwilawon ID.NO. 45010526

Advisor Asst. Prof. Dr. Duangkamol Na-Ranong

Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)
 Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering
 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

This research investigated the influence of promoters, i.e., Na, K, Mg and Ca on performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for ethanol steam reforming. The catalyst was prepared by co-impregnation to obtain nickel content of 10 wt % and promoter content of 5 wt%. The reaction was conducted in a packed-bed reactor with 0.1 g of the catalyst under atmospheric pressure and at a constant temperature of 500 °C with the total feed rate of 200 cm³/min containing molar ratio of water to ethanol of 3:1. The concentration of products at the reactor outlet was measured by a gas chromatograph with thermal conductivity detector. The results showed that the promoters influenced the concentration of hydrogen and the product distribution. The alkali promoters (Na, K) retarded ethanol dehydration, therefore, the concentration of ethylene decreased. The alkali–earth promoters (Mg, Ca) accelerated ethanol decomposition to acetone. The Ni/K/Al₂O₃ gave the highest activity to hydrogen production for ethanol steam reforming.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดีด้วยคำแนะนำจาก ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมปริญญานิพนธ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ และดร.พรสวรรค์ กาญจนวณิชย์กุล เป็นอย่างสูง ที่ให้ข้อเสนอแนะในการทำวิจัยและตรวจแก้ปริญญานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกๆ ท่าน

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนบางส่วนสนับสนุนงานวิจัย

ขอขอบคุณคุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และคุณพิมพ์ ภูษณะกิจ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือต่างๆ

ขอขอบคุณคุณคุณรัตนาภร ขวางสวัสดิ์ นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือด้านต่างๆ เสมอมา

ขอขอบคุณเพื่อนๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือด้านต่างๆ และคอยให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และสมาชิกในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุกเรื่องๆ ทำให้ผู้วิจัยสามารถทำปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับ ณ ที่นี้

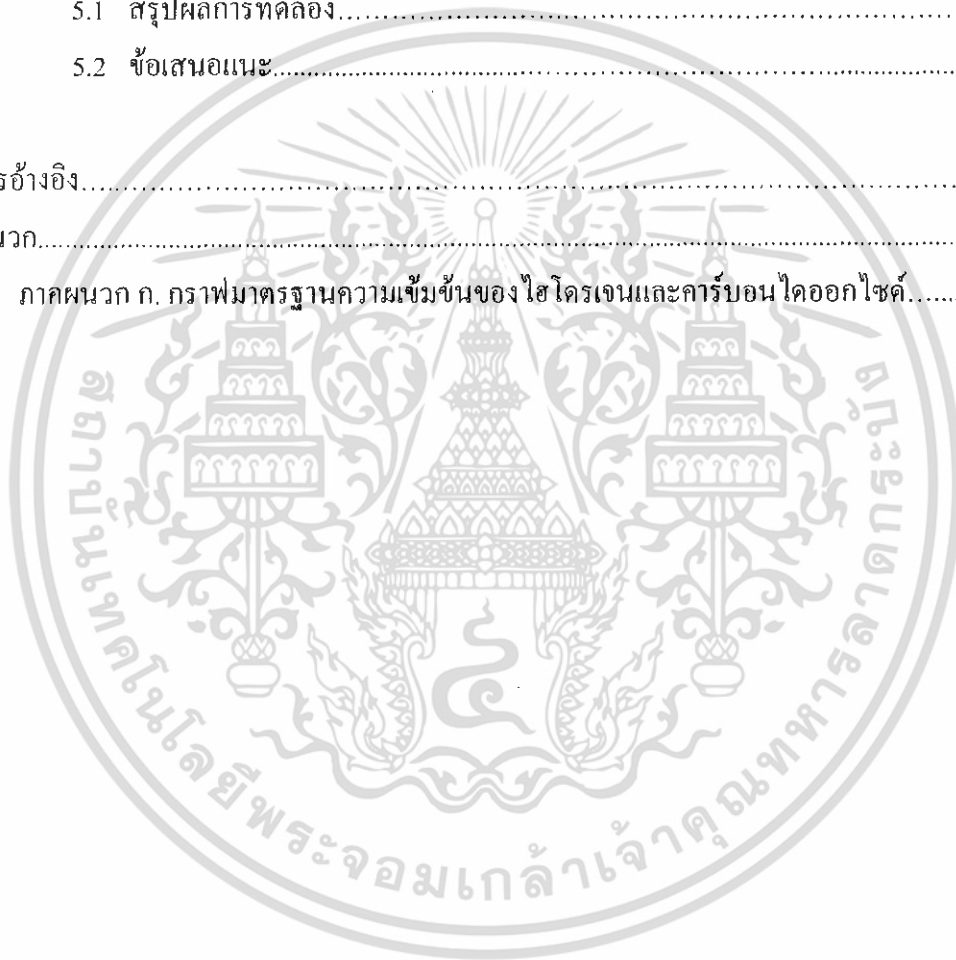
นางสาวกัญรัตน์ บัวเกตุ
นางสาวพัฒนา เอี่ยมวิลาวัณย์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎี.....	4
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.1.2 การผลิตแก๊สไฮโดรเจน.....	6
2.1.3 การผลิตเอทานอลชีวภาพ.....	8
2.1.4 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	9
2.1.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.1.6 การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
อิทธิพลของการเติมโลหะหมู่สอง.....	28
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	30
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	30
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	30
เอกสารอ้างอิง.....	31
ภาคผนวก.....	32
ภาคผนวก ก. กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์.....	32



สารบัญตาราง

ตารางที่

หน้า

2.1 ปฏิริยาธิฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้.....7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	10
3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ.....	19
3.2 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
3.3 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	21
4.1 ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ	22
4.2 ค่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ	23
4.3 ค่าอัตราการไหลเชิง โมลของผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....	24
4.4 ปฏิริยาต่างๆ ที่เกิดระหว่างการเกิดปฏิกิริยาที่ฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ.....	25
ก.1 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	32
ก.2 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์.....	33

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี การเติบโตทางเศรษฐกิจ ทำให้พลังงานเข้ามามีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันมากขึ้น ซึ่งแหล่งพลังงานหลักที่นำมาใช้ ได้แก่ น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน ล้วนเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไปทั้งสิ้น นอกจากนี้การให้กำเนิดพลังงานจากวัสดุพิเศษเหล่านี้ยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมตามมาอีกด้วย ทั้งนี้เพราะการเผาไหม้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิสูงจะก่อให้เกิดแก๊สพิษ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบออกไซด์ของซัลเฟอร์ สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน และไอระเหยของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นเทคโนโลยีใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงในการนำมาผลิตพลังงาน โดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการเปลี่ยนพลังงานเคมีภายในวัสดุตัวนำให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงและไม่ทำให้เกิดปัญหาหมอกควันตามมา แม้ว่าไฮโดรเจนซึ่งเป็นวัสดุตัวนำหลักของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ สามารถผลิตได้จากหลายวิธี การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำจัดว่าเป็นวิธีที่เหมาะสมกับประเทศไทยมากที่สุด ทั้งนี้เพราะประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีศักยภาพในการผลิตเอทานอลสูง และภาครัฐก็ได้ให้ความสนใจที่จะสนับสนุนการวิจัยและพัฒนาเพื่อให้สามารถนำเอทานอลเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

งานวิจัยนี้จึงจัดทำขึ้นเพื่อศึกษาแนวทางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยจะเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีราคาถูก และได้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ แต่อย่างไรก็ตามตัวรองรับอะลูมินาเองซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรดก็จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งจึงมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกแนวทางการเติมตัวส่งเสริมที่มีฤทธิ์เป็นเบสเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยดูจากผลกระทบที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

ศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริมชนิดต่างๆ ที่มีต่อ ปริมาณการผลิตไฮโดรเจน และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

1.3 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม (Co-impregnation) และมีการเติมตัวส่งเสริมชนิดต่างๆ ได้แก่ โลหะหมู่หนึ่ง (โซเดียม และโพแทสเซียม) และโลหะหมู่สอง (แมกนีเซียม และแคลเซียม) โดยกำหนดให้มีปริมาณนิกเกิลเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณตัวส่งเสริม 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในการทดลองจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและทำปฏิกิริยาภายใต้ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิคงที่ที่ 500 องศาเซลเซียส โดยป้อนสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3:1 โดยโมล และกำหนดอัตราการป้อนสารตั้งต้นในสถานะแก๊สคงที่เท่ากับ 200 มิลลิลิตรต่ออนาที จากนั้นทำการวัดความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์เมื่อเข้าสู่สถานะคงตัวด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีแบบ TCD

1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาทฤษฎีเบื้องต้น และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาวิธีการใช้งาน ปรับปรุงอุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับการทดลอง
3. ทดลองเบื้องต้นเพื่อทดสอบอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
4. ทหารีเทนชันไทม์ (Retention time) และทำกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับความเข้มข้นของสารชนิดต่างๆ
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
6. ทดลองเพื่อศึกษาการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ และการกระจายตัวของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น
7. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง
8. จัดทำรายงาน

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

ทราบความเป็นไปได้ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยการเติมตัวส่งเสริมที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง [1]

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่ใช้เปลี่ยนพลังงานทางเคมีของเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนท์ไปเป็นพลังงานทางไฟฟ้า เซลล์เชื้อเพลิงมีหลักการการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่มีข้อแตกต่างจากแบตเตอรี่ คือ เซลล์เชื้อเพลิงให้พลังงานไฟฟ้าและความร้อนอย่างต่อเนื่อง โดยไม่จำเป็นต้องมีการชาร์จซ้ำ เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วประกบกันอยู่รอบๆ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีการป้อนไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด และป้อนออกซิเจนหรืออากาศที่ขั้วแคโทด ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า น้ำ และความร้อน

ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง แบ่งตามชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้ดังนี้

1. **Phosphoric acid fuel cell (PAFC)** สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือกรดฟอสฟอริก เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานในช่วงอุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และพบมากในทางการค้า ส่วนใหญ่จะถูกนำไปใช้เป็นสถานีไฟฟ้าขนาดเล็กในโรงพยาบาล บ้านเรือน โรงแรม สำนักงาน โรงเรียน โรงจ่ายไฟฟ้า สนามบิน และโรงงานกำจัดน้ำเสีย เป็นต้น

ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ

- ใช้แพลทินัมที่มีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- ให้กระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น
- มีขนาดใหญ่และหนัก

2. **Proton exchange membrane fuel cell or solid polymer fuel cell (PEMFC)** สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือกรดพอลิ-เมอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำ คือ ประมาณ 80 องศาเซลเซียส และมีการใช้แพลทินัมที่มีราคาแพงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา PEMFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถให้กำลังไฟฟ้าสูงประมาณ 50-250 กิโลวัตต์และถูกนำไปใช้กับโทรศัพท์มือถือ ยานพาหนะ ภายในอาคารบ้านเรือน หรือแม้แต่ใช้แทนแบตเตอรี่ซึ่งมีขนาดเล็กมาก ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือจำเป็นต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์สูง

3. **Molten carbonate fuel cell (MCFC)** สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือสารประกอบคาร์บอเนตของ ลิเทียม โซเดียม หรือโพแทสเซียม เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการให้กำลังไฟฟ้าที่สูงและทำงานที่สภาวะอุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียสเพื่อให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถนำไฟฟ้าได้ดี ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือมีประสิทธิภาพสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น และนอกจากนี้ยังสามารถเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูกเนื่องจาก MCFC ทำงานที่อุณหภูมิสูง แต่ข้อเสียจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูงคือการสึกกร่อนและอาจเกิดความเสียหายแก่ชิ้นส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงได้

4. **Solid oxide fuel cell (SOFC)** วัสดุที่ใช้ในระบบ SOFC มักจะเป็นเซรามิกแข็งของเซอร์โคเนียมออกไซด์แทนการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสถานะเป็นของเหลว จึงสามารถทำงานได้ที่สภาวะอุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส SOFC สามารถนำไปใช้กับโรงงานอุตสาหกรรม สถานีจ่ายไฟฟ้าขนาดใหญ่ และยานพาหนะประเภทรถยนต์และรถบรรทุก

5. **Alkaline fuel cell (AFC)** สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานในช่วงอุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และให้กำลังไฟฟ้าในช่วง 300 วัตต์- 5 กิโลวัตต์ AFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกนำไปใช้ในยานอวกาศพอลโลเพื่อให้พลังงานไฟฟ้าและน้ำดื่ม ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดจะเกิดเร็วทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูง แต่ข้อเสียคือมีราคาแพงไม่เหมาะแก่การนำมาใช้โดยทั่วไป ภายหลังได้มีการออกแบบเพื่อลดต้นทุนในการผลิตลง

6. **Zinc air fuel cell (ZAFC)** ภายใน ZAFC ประกอบด้วย Gas Diffusion Electrode (GDE) ซึ่งมีสมบัติเป็นเยื่อเลือกผ่านโดยจะยอมให้ออกซิเจนในบรรยากาศผ่านเท่านั้น ลักษณะการทำงานคล้ายคลึงกับ PEMFC แต่มีข้อแตกต่าง คือวิธีการเติมเชื้อเพลิงของ ZAFC จะคล้ายกับการทำงานของแบตเตอรี่ ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือ สังกะสี และอากาศมีราคาถูกสามารถนำเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย

7. **Protonic ceramics fuel cell (PCFC)** เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่ที่สารอิเล็กโทรไลต์ทำจากเซรามิกที่นำไฟฟ้าได้และสามารถเหนี่ยวนำโปรตอนได้ดีที่อุณหภูมิสูงประมาณ 700 องศาเซลเซียส PCFC เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าจากเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากสามารถทำงานที่อุณหภูมิสูง และการที่ PCFC ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ในสภาวะของแข็งจึงไม่มีการรั่วของของเหลวเช่นเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PAFC

2.1.2 การผลิตแก๊สไฮโดรเจน [2]

แก๊สไฮโดรเจนจัดเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีทั่วไป และยังคงนำมาใช้เป็นสารป้อนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานอีกด้วย โดยกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้กันอยู่ทั่วไปมีหลายวิธีการ ดังนี้

1. กระบวนการสลายน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolytic method)

กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าทำโดยผ่านกระแสไฟฟ้าไปยังสารละลายของโลหะแอลคาไลน์ และจะเกิดการสลายตัวของน้ำ ดังสมการ



ปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ซึ่งในทางทฤษฎีต้องอาศัยความต่างศักย์ประมาณ 1.23 โวลต์ที่อุณหภูมิห้อง แต่ในทางปฏิบัติต้องใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงประมาณ 2.0 ถึง 2.5 โวลต์ เนื่องจากเกิดความต่างศักย์เกินของไฮโดรเจนบนขั้วอิเล็กโทรดและเกิดความต้านทานภายในเซลล์ ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากวิธีนี้สูงประมาณ 99.7 เปอร์เซ็นต์

2. กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation process)

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้จากสารตั้งต้นที่หลากหลาย เช่น แก๊สธรรมชาติ น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตาโมเลกุลหนัก โดยอาศัยปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจนในสถานะที่มีไอน้ำ และมักทำที่อุณหภูมิประมาณ 1,300 – 1,500 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างคาร์บอนต่อไฮโดรเจนของสารตั้งต้นและปริมาณไอน้ำที่เติมเข้าไป โดยไม่ขึ้นกับความดันที่ใช้

3. กระบวนการผลิตแก๊สจากถ่านหิน (Coal gasification process)

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปของผสมระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งต้องอาศัยปฏิกิริยา Water-gas-shift และการ Purification เพื่อให้ได้ไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง

4. กระบวนการสลายโมเลกุลของแอมโมเนีย (Ammonia cracking process)

กระบวนการสลายโมเลกุลของแอมโมเนียทำโดยให้ความร้อนแก่แอมโมเนียเหลวเพื่อให้ระเหยกลายเป็นไอที่อุณหภูมิสูงประมาณ 870 องศาเซลเซียส จากนั้นจะผ่านไอของแอมโมเนียที่ได้ไปบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเพื่อให้เกิดการสลายตัว ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. กระบวนการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Steam reforming process)

กระบวนการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่ใช้ไอน้ำทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 700 – 1,100 องศาเซลเซียส โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและสารประกอบออกไซด์ของคาร์บอน โดยในกระบวนการจำเป็นต้องมีการเพิ่มความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้หลายขั้นตอนต่อเนื่องกันตามลำดับ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ [3]

กระบวนการ	ปฏิกิริยาที่เกิด	ตัวเร่งปฏิกิริยา
Desulfurization	$R-S + H_2 \longrightarrow H_2S + R-H$	CoMo/Al ₂ O ₃
Primary steam reforming	$HC + H_2O \longrightarrow H_2 + CO + CO_2 + CH_4$	Ni/MgO , Ni/CaAl ₂ O ₄
Secondary steam reforming	$2CH_4 + 3H_2O \longrightarrow 7H_2 + CO + CO_2$	Ni/CaAl ₂ O ₄ , Ni/α-Al ₂ O ₃
Water-gas shift (HT)	$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$	Fe ₃ O ₄
Water-gas shift (LT)	$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$	CuO
Methanation	$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	Ni/Al ₂ O ₃

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำส่วนใหญ่มาจากแก๊สธรรมชาติ และเนฟทา นอกจากนี้ยังอาจได้จากเอทานอลชีวภาพอีกด้วย

2.1.3 การผลิตเอทานอลชีวภาพ [4-6]

เอทานอลชีวภาพสามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตร และวัตถุดิบเหลือใช้ทางการเกษตร แบ่งเป็น 3 ประเภทใหญ่ ๆ ดังนี้

1. วัตถุดิบประเภทแป้ง ได้แก่ ข้าวเจ้า ข้าวสาลี ข้าวโพด ข้าวบาร์เลย์ ข้าวฟ่าง มันสำปะหลัง มันฝรั่ง มันเทศ เป็นต้น
2. วัตถุดิบประเภทน้ำตาล ได้แก่ อ้อย กากน้ำตาล บีทรูต ข้าวฟ่างหวาน เป็นต้น
3. วัตถุดิบประเภทเซลลูโลส ส่วนใหญ่เป็นผลพลอยได้จากผลผลิตทางการเกษตร รวมทั้งของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

ในประเทศไทยวัตถุดิบที่มีความเหมาะสมที่จะนำมาผลิตเอทานอลมี 3 ชนิด ได้แก่ อ้อย กากน้ำตาล และมันสำปะหลัง [4]

กระบวนการผลิตเอทานอล สามารถทำได้โดยวิธีการทางชีวเคมี ซึ่งเป็นการนำชีวมวล (Biomass) มาย่อยให้เป็นน้ำตาลด้วยกรดหรือเอนไซม์ จากนั้นทำการหมัก (Fermentation) โดยใช้ยีสต์ เพื่อเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสภายใต้สภาวะที่ปราศจากออกซิเจนหรือมีออกซิเจนเพียงเล็กน้อยให้เป็นแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นประมาณร้อยละ 8-12 โดยปริมาตร

ข้อดีของการใช้เอทานอลจากวัสดุทางการเกษตรเป็นพลังงานทดแทน มีดังนี้

1. เกษตรกรมีทางเลือกในการขายวัตถุดิบเพิ่มขึ้น เป็นการสร้างงาน และกระจายรายได้ให้แก่เกษตรกร
2. ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สามารถผลิตเองได้และไม่มีวันหมด
3. ประเทศชาติมีแหล่งพลังงานเพิ่มขึ้น

ประเทศไทยเป็นประเทศที่ส่งออกน้ำตาลรายใหญ่เป็นอันดับ 2 รองจากบราซิล มีโรงงานผลิตเอทานอล 24 โรงงานทั่วประเทศ [5] ซึ่งมีความสามารถในการผลิตเอทานอลในปี 2547 สูงถึง 74 ล้านแกลลอน [6]

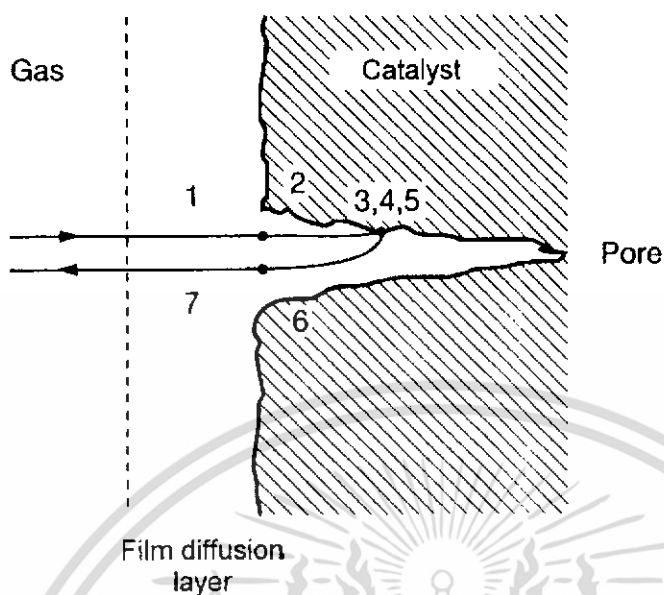
2.1.4 การเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ [7-8]

ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Heterogeneous reaction) มักจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของแข็งซึ่งมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูงสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย

ตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ โลหะว่องไว (Active metal) มีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาโดยตรง และตัวรองรับ (Support) มีหน้าที่เพิ่มพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของโลหะว่องไว นอกจากนี้อาจมีองค์ประกอบอื่น ได้แก่ ตัวส่งเสริม (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่ถูกเติมลงไปเป็นปริมาณน้อย โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโลหะว่องไว และตัวรองรับ เช่น เพิ่มค่าความว่องไว ค่าการเลือกเกิด และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ กลไกของการถ่ายเทมวลสารที่เข้าทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา มี 7 ขั้นตอน ต่อไปนี้

- 2.1.4.1 การแพร่ของสารตั้งต้นจากภายนอก (External diffusion)
- 2.1.4.2 การแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal pore diffusion)
- 2.1.4.3 การดูดซับของสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption)
- 2.1.4.4 การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction)
- 2.1.4.5 การคายซับของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption)
- 2.1.4.6 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion of the products out of the pores)
- 2.1.4.7 การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion of the products away from the catalyst into gas phase)



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ [8]

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาวิวิหพันธ์ดังกล่าว แบ่งเป็น กระบวนการทางกายภาพ ได้แก่ การแพร่ และกระบวนการทางเคมี ได้แก่ การดูดซับ การเกิดปฏิกิริยา และการคายซับ ซึ่งแต่ละขั้นตอนจะมี อัตราเร็วแตกต่างกัน โดยขั้นตอนที่ดำเนินด้วยอัตราการเกิดช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยารวม (Overall reaction rate)

2.1.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) วิธีการตกตะกอน (Precipitation) และวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เป็นต้น จากนั้นอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 องศาเซลเซียส ข้อควรระวังในการอบ คือ อาจเกิดความไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของโลหะว่องไวบนตัวรองรับ ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการอบที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการอบนานขึ้น ต่อจากนั้นจะเผาตัวเร่งปฏิกิริยาหรือแคลไซน์ (Calcination) ภายใต้สภาวะออกซิโดส์หรือรีดิวซ์ หรืออาจมีไอน้ำเพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป และขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแข็งแรงและขนาดที่เหมาะสมกับเครื่องปฏิกรณ์ หรือสภาวะในการทำปฏิกิริยา ในขั้นสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยการรีดิวซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่มีอากาศ เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาและกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการที่เหลืออกออกไป การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

1. วิธีการเคลือบฝัง วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับที่นิยมใช้มากที่สุด ทำโดยแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบโลหะว่องไวและทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยตัวทำละลายนั้น การเคลือบฝังทำได้หลายรูปแบบ เช่น

- การดูดซับ (Adsorption) ตัวดูดซับที่เลือกใช้จะต้องสามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัวเพื่อให้ง่ายต่อการล้างตัวดูดซับ

- การเติมลงไปป็นรูพรุน (Pore filling) วิธีนี้จะต้องวัดปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของโลหะว่องไวในปริมาตรเท่ากับปริมาตรรูพรุน

- การเคลือบฝังร่วม (Co-impregnation) วิธีนี้เป็นการเคลือบฝังสารละลายที่มีตัวทำละลายมากกว่าสองชนิด เช่น การเคลือบฝังโลหะว่องไวมากกว่าสองชนิด และการเคลือบฝังโลหะว่องไวร่วมกับตัวส่งเสริม เป็นต้น โดยจะหยดสารละลายดังกล่าวลงไปบนตัวรองรับจนกระทั่งตัวรองรับชุ่มด้วยตัวทำละลายอย่างทั่วถึง

- การทำให้เปียกอย่างทั่วถึง (Incipient wetness) วิธีนี้จะกวนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับการหยดสารละลายที่มีองค์ประกอบของโลหะว่องไวด้วยบิวเรตลงบนพื้นตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง

2. วิธีการตกตะกอน วิธีการนี้สามารถทำได้โดยเติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของโลหะว่องไว และเติมสารก่อตะกอน (Precipitant) เพื่อให้โลหะว่องไวตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ จากนั้นล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปออกด้วยน้ำ ตัวรองรับที่ใช้อาจมีลักษณะเป็นเม็ด หรือผงไฮโดรเจลและไฮโดรโซลก็ได้

3. วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ตัวรองรับที่นำมาใช้จะต้องสามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซิลิกา ซิลิกาอะลูมินา เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน และถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริก เป็นต้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้มีข้อดี คือ โลหะว่องไวมีการกระจายตัวบนตัวรองรับสูงเนื่องจากแคตไอออนของโลหะว่องไวจะหยุดนิ่งบนตัวรองรับนั้น ดังนั้นปริมาณของโลหะว่องไวที่ฉาบบนตัวรองรับจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคตไอออนนั้น

2.1.6 การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา [3, 7, 10]

การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา นอกเหนือจากการเลือกโลหะว่องไว แล้วจำเป็นจะต้องมีการเลือกตัวรองรับ และตัวส่งเสริมที่เหมาะสม เพื่อเพิ่มคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ควรพิจารณาจากสมบัติต่างๆ ดังนี้ [10]

1. การเลือกเกิด (Selectivity) ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ควรีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ (Side reactions) เช่น การเกิดคาร์บอน ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดการอุดตัน (Coking) บนรูพรุนของตัวรองรับ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ (Deactivation) เป็นต้น

2. ความทนทานต่อความร้อน (Thermal stability) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องสามารถรักษาความว่องไวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดอายุของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่อความคุ้มค่าในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

3. สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีพื้นที่ผิวและการกระจายตัวที่เหมาะสม และทนต่อการใช้งาน

โดยปกติแล้วโรเดียม (Rh) เป็นโลหะที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งด้วยไอน้ำมากที่สุด โลหะมีตระกูล (Noble metals) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อการเกิดการสะสมตัวของคาร์บอน และการเป็นพิษของซัลเฟอร์มากกว่านิกเกิล (Ni) อย่างไรก็ตามเนื่องจากเหตุผลที่นิกเกิลมีราคาถูกกว่า และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่พอเพียงทำให้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้มากในปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ [3]

การเลือกตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน ตัวรองรับที่เหมาะสมควรมีพื้นที่ผิวสูง ทนต่อความร้อนเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพโดยการรวมตัวกันของอะตอมโลหะว่องไว (Sintering) และมีความเป็นกรดต่ำเพื่อป้องกันการสะสมตัวของคาร์บอน (Carbon deposition) [3]

ข้อพิจารณาในการเลือกตัวรองรับที่สำคัญอีกประการหนึ่ง คือ ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength) ของตัวรองรับ แม้ว่าแคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวรองรับที่มีความเป็นเบสสูง แต่แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์มีความแข็งแรงเชิงกลน้อยกว่าอะลูมินา จึงมักจะมีการเติมอะลูมินาลงไปเพื่อเพิ่มความแข็งแรงในรูปของอะลูมินเนต เช่น แคลเซียมอะลูมินเนต แมกนีเซียมอะลูมินเนต ซิลิกาไม่ค่อยถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับเนื่องจากมีความเป็นกรดสูงและมีแนวโน้มที่จะระเหยไปกับไอน้ำได้ง่าย [3] อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่นิยมใช้มากที่สุดตัวหนึ่งเนื่องจากมีราคาไม่แพง และสามารถเตรียมให้มีขนาดอนุภาคเล็กได้ง่าย [7] อีกทั้งในการเตรียมยังสามารถกำหนดพื้นที่ผิวและการกระจายของรูพรุนได้ตามต้องการ [7] ทำให้อะตอมของโลหะว่องไวกระจายตัวได้ดี และเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา แต่อะลูมินามีข้อเสียคือมีความเป็นกรด ดังนั้นอาจเติม

ตัวส่งเสริมที่มีฤทธิ์เป็นเบสเพื่อลดความเป็นกรดของอะลูมินา เพิ่มประสิทธิภาพของโลหะว่องไวหรือตัวรองรับ และช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ [10]

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาและความร้อน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับสภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง ชนิดของโลหะว่องไว และตัวรองรับที่ใช้ นอกจากนี้ยังอาจเติมตัวส่งเสริมเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโลหะว่องไวและตัวรองรับ โดยศึกษาจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานนี้ ดังนี้

Jie Sun และคณะ [11] ศึกษาพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ Ni/Y_2O_3 , Ni/La_2O_3 และ Ni/Al_2O_3 โดยใช้ นิกเกิลออกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Impregnation decomposition reduced method ในขั้นต้นได้ทำการทดลองที่สภาวะคงตัว พบว่า Ni/Y_2O_3 และ Ni/La_2O_3 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ค่าการแปลงผันทางเคมี (Conversion) ของเอทานอลเป็น 82 และ 81 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเป็น 43 และ 50 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 320 องศาเซลเซียส ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลเพิ่มขึ้นเป็น 93 และ 99 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเป็น 53 และ 48 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลและค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนต่ำกว่า อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดต่างมีความเสถียรมากต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ

Johan Lif และคณะ [12] ศึกษาความมีเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาต่อการเกิด Sintering ภายใต้สภาวะที่มีแก๊สผสมของไฮโดรเจนกับแอมโมเนีย โดยศึกษาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี โดยวิธีแรกทำโดยการเคลือบฝังร่วมระหว่างสารตั้งต้นของนิกเกิลกับตัวส่งเสริมที่แตกต่างกัน ได้แก่ ออกไซด์ของลิเทียม โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม แลนทานัม และซีเรียม และวิธีที่สองทำโดยการสร้างเยื่อนิกเกิลอะลูมินตักันระหว่างอนุภาคของนิกเกิลและตัวรองรับแกมมาอะลูมินา จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปวัดพื้นที่ผิวของตำแหน่งว่องไวและพื้นที่ผิวจำเพาะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีแรกจะมีเสถียรภาพทางกายภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีที่สอง นอกจากนี้ชนิดของตัวส่งเสริมที่เติมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

วิธีแรกยังส่งผลต่อความมีเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อีกด้วย กล่าวคือ การเติมโลหะหมู่สองจะทำให้พื้นที่ผิวของตำแหน่งว่องไวลดลงน้อยกว่าการเติมโลหะหมู่หนึ่ง

Juliana da S. Lisboa และคณะ [13] ศึกษาผลของการเติมตัวส่งเสริม แมกนีเซียม และแคลเซียม ที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ผลการทดลอง TPSR (Temperature programmed surface reaction) แสดงให้เห็นว่า ตัวส่งเสริมช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำโดยไม่ทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วย TPO (Temperature programmed oxidation) ยังแสดงให้เห็นว่าการเติมตัวส่งเสริมแมกนีเซียมจะทำให้การเกิดโค้กเกิดได้ช้าลง

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังกล่าว ผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดที่จะปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากมีราคาถูก แต่ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งไม่สูงนักเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่มีราคาแพงกว่า เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแพลานีนออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา เป็นต้น นอกจากนี้จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังร่วมเนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถรักษาเสถียรภาพและตำแหน่งว่องไวได้ดีจากงานวิจัยของ Johan Lif และคณะ [12] และทดลองทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา การเกิดไฮโดรเจนและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังร่วม

สารเคมี

1. นิกเกิลไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เกรด UNILAB ของบริษัท Ajax finechem
2. อะลูมินา (Al_2O_3) ของบริษัท Saint-gobain norpro
3. น้ำบริสุทธิ์ เกรด HPLC ของบริษัท Lab-scan
4. โซเดียมไนเตรด เกรด UNIVAR ของบริษัท Ajax finechem
5. โพแทสเซียมไนเตรด เกรด UNIVAR ของบริษัท Ajax finechem
6. แมกนีเซียมไนเตรด เกรด UNILAB ของบริษัท Ajax finechem
7. แคลเซียมไนเตรด เกรด UNIVAR ของบริษัท Ajax finechem

อุปกรณ์

1. ครกบดสารเคมี
2. ตะแกรงคัดขนาด (Sieve)
3. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
4. เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
5. บิวรต

ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังร่วม [12]

1. บดและคัดขนาดอะลูมินาให้มีขนาด 60-80 เมช หลังจากนั้นนำอะลูมินาไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. เติมน้ำให้ท่วมอะลูมินา หลังจากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก
3. กวนของผสมในข้อ 2 พร้อมทั้งค่อยๆ หยดสารละลายนิกเกิลไนเตรดเฮกซะไฮเดรตที่ผสมสารละลายของตัวส่งเสริมแล้ว ลงไปอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
4. นำของผสมที่ได้ไปทำให้แห้งในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสจนกว่าจะแห้งเป็นผง
5. นำผงที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. แคลไซน์ผงที่ได้ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีอากาศไหลผ่านตลอด เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
7. อัตราที่ได้ให้ป็นเม็ด หลังจากนั้นนำไปบดและคัดขนาดให้ได้ 60-80 เมช อีกครั้ง
8. นำสารที่ได้ไปรีดิวซ์

3.2 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี

1. ซิลิกาแซนด์ (Silica sand)
2. ควอตซ์วูล (Quartz wool)
3. ไนโตรเจนบริสุทธิ์เกรด Ultra high purity 99.999 % ของบริษัท ภัตตรกร แลป เซ็นเตอร์
4. ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เกรด Ultra high purity 99.999 % ของบริษัท ภัตตรกร แลป เซ็นเตอร์

อุปกรณ์

1. Metering valve สำหรับควบคุมการไหลของแก๊ส
2. เครื่องปฏิกรณ์เคมี มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.8 เซนติเมตร ทำด้วยแก้วควอตซ์
3. เตาเผาแบบไฟฟ้า (Heater) ที่ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) และเครื่องควบคุมแบบ PID โดยมีเทอร์มอคัปเปิลชนิด K เป็นตัววัดอุณหภูมิ

ขั้นตอนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ดัง รูปที่ 3.1
2. เปิดไนโตรเจนไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมกับเพิ่มอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์เป็น 550 องศาเซลเซียส
3. รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรนาน 1 ชั่วโมง
4. รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน ความเข้มข้น 100 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรนาน 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การทำปฏิกิริยาฟีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ

สารเคมี

1. เอทานอล (C_2H_5OH) เกรด ACS, ISO PRO ANALYSIS ความบริสุทธิ์ 99.9 % ของบริษัท Merck
2. น้ำบริสุทธิ์ เกรด HPLC ของบริษัท Lab-scan
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์
4. สารเคมีข้อ 1-4 ของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

อุปกรณ์

1. Metering valve สำหรับควบคุมการไหลของแก๊ส
2. เครื่องปฏิกรณ์เคมี มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.8 เซนติเมตร ทำด้วยแก้วควอตซ์
3. เตาเผาแบบไฟฟ้า ที่ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และเครื่องควบคุมแบบ PID โดยมีเทอร์มอสตัทประเภท K เป็นตัววัดอุณหภูมิ

การทดลอง

1. ผสมสารตั้งต้น อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล 3 : 1
2. ปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (วิธีการทดลองเหมือนการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาข้อ 1-4)
3. ป้อนสารละลายของเอทานอลและน้ำที่เตรียมไว้ผ่านเข้าเครื่องปฏิกรณ์
4. เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ TCD ทำเช่นนี้จนเข้าสู่สภาวะคงตัวโดยพิจารณาจากค่าพื้นที่ใต้กราฟของสารผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลาที่ค่าพื้นที่ใต้กราฟของสารผลิตภัณฑ์ทุกชนิดคงที่แล้ว

3.4 การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี

สารเคมี

1. ซีเลียมบริสุทธิ์ (Ultra high purity grade) 99.999% ของบริษัท จิตรกร แลป เซ็นเตอร์
2. อาร์กอนบริสุทธิ์ (Ultra high purity grade) 99.999% ของบริษัท Prax air

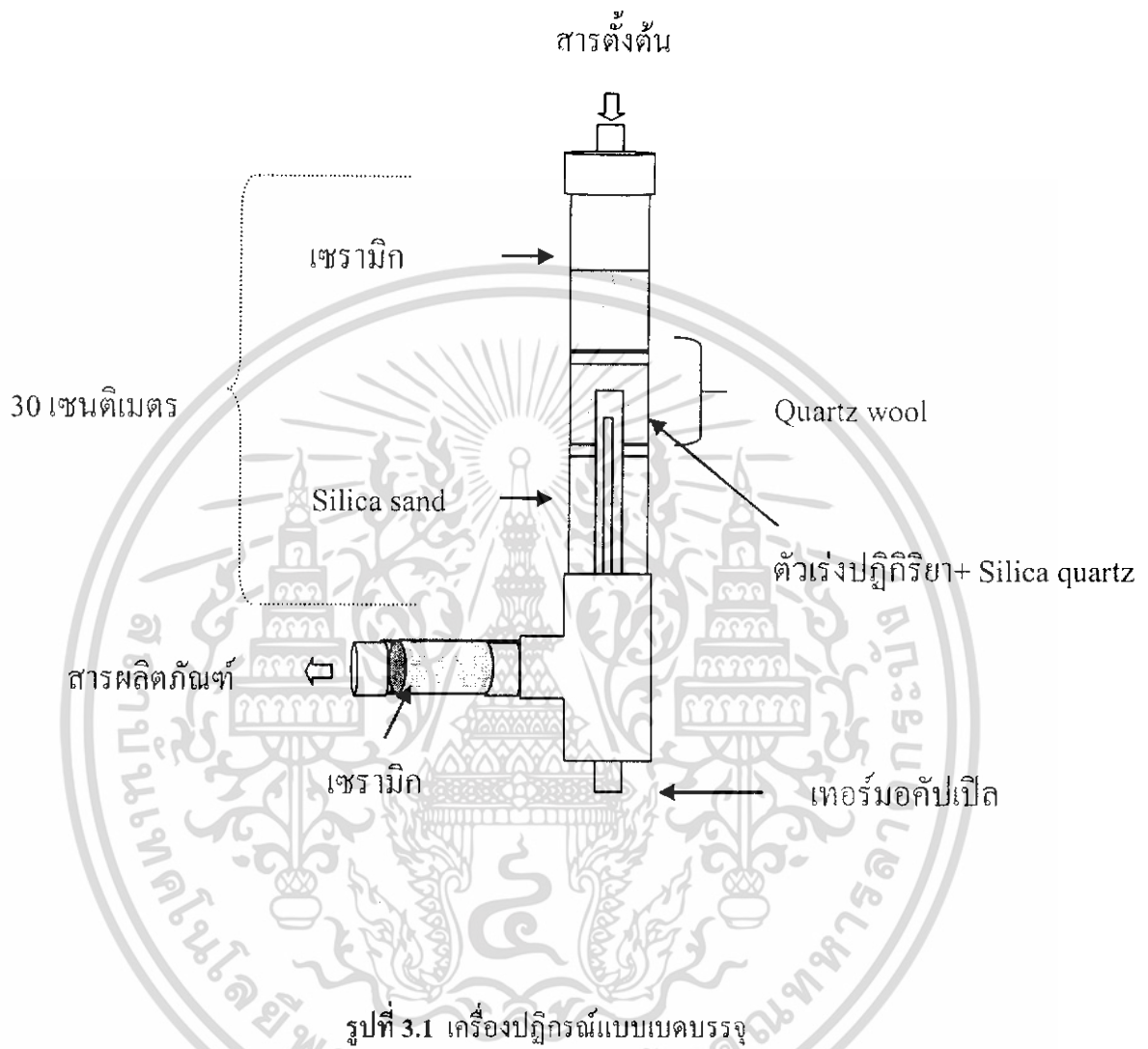
อุปกรณ์

1. ตัวตรวจวัดสัญญาณแบบ Thermal Conductivity Detector (TCD)
2. อุปกรณ์ขยายสัญญาณ Analog ที่วัดได้จาก TCD
3. ตู้อบที่สามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ได้ในช่วง 30-80 องศาเซลเซียส
4. คอลัมน์ที่ใช้แยกสาร 2 ชนิด ได้แก่
 - 4.1 ท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/8 นิ้ว ภายในบรรจุ Porapak Q เพื่อใช้แยกคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน เอทิลีน อีเทน อะเซทิลดีไฮด์ อะซิโตน น้ำ และเอทานอล
 - 4.2 ท่อเหล็กกล้าไร้สนิม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/8 นิ้ว ภายในบรรจุ Molecular Sieve 5A เพื่อใช้แยกไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์

การทดลอง

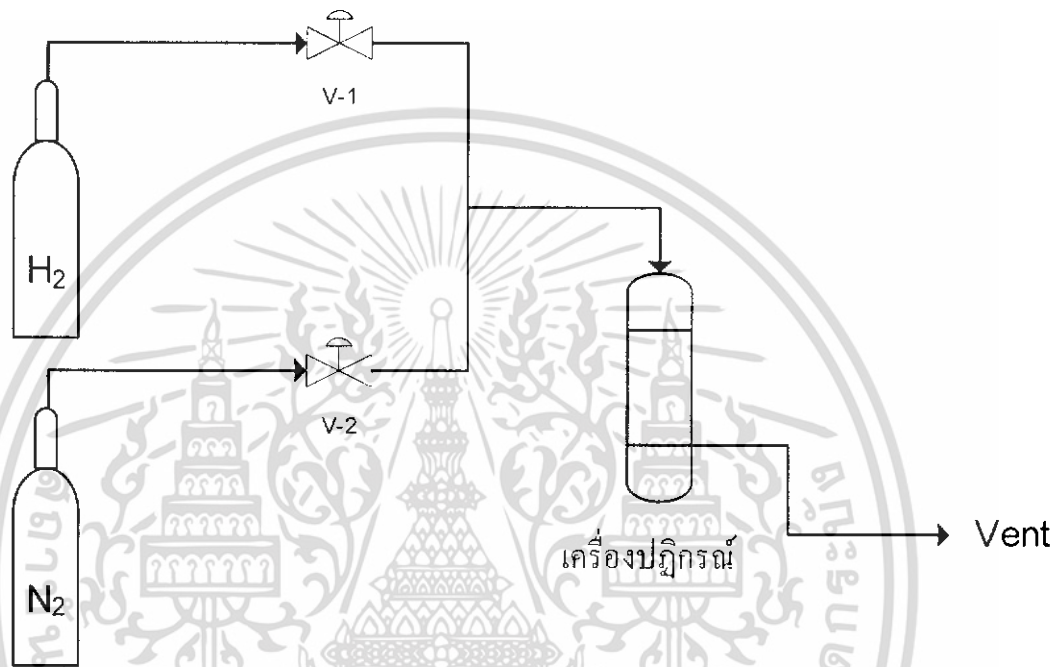
1. การหารีเทนชัน ไทม์ของแก๊สต่าง ๆ
 - 1.1 วิเคราะห์ตัวอย่างแก๊สแต่ละชนิด ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ อะเซทิลดีไฮด์ อะซิโตน น้ำ และเอทานอล
 - 1.2 หาเวลาการเกิดพื้นที่ได้กราฟ (Peak area) ของแก๊สแต่ละชนิด
2. การทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

หาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ได้กราฟของแก๊สไฮโดรเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์



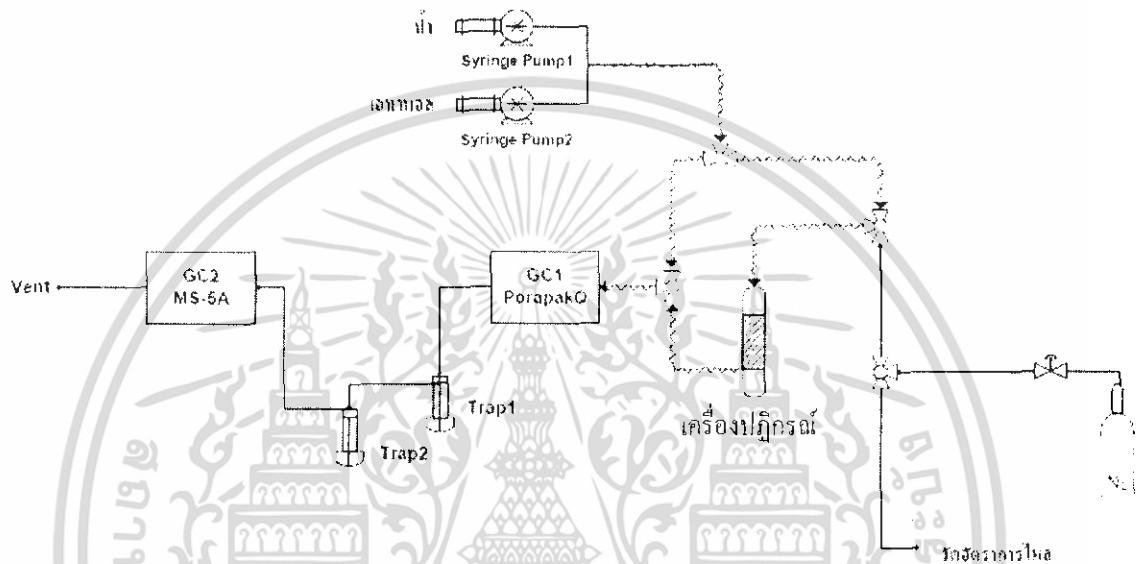
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

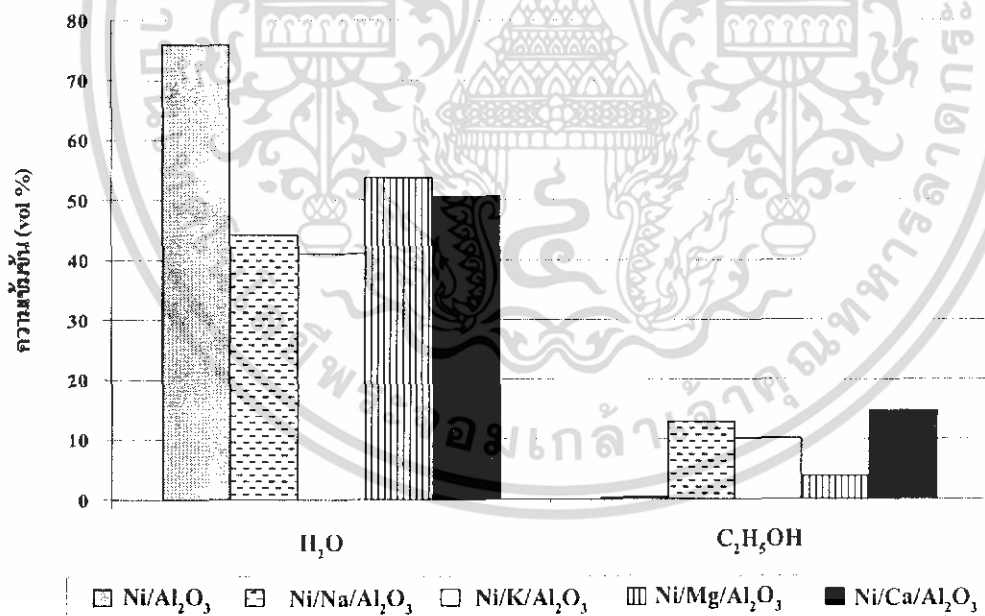
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 ผลการทดลอง

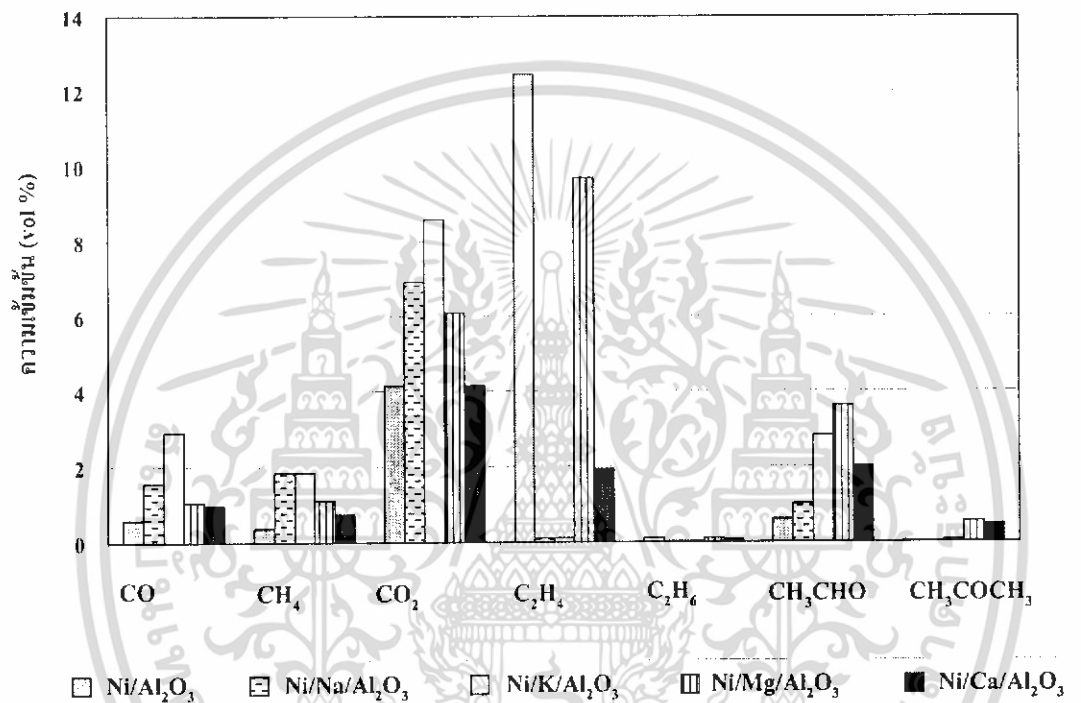
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ไม่มีการเติมตัวส่งเสริมเปรียบเทียบกับการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่มีการเติมตัวส่งเสริม Na , K ซึ่งเป็นโลหะหมู่หนึ่ง และ Mg , Ca ซึ่งเป็นโลหะหมู่สอง จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวพบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลายชนิดด้วยกัน คือ H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO และ CH_3COCH_3 ปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 4.1 ซึ่งมีแนวโน้ม คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวส่งเสริมมี H_2O เหลือจากการทำปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริม และการเติมตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่งจะทำให้มีการใช้ H_2O ในการทำปฏิกิริยามากขึ้นกว่าการเติมตัวส่งเสริมโลหะหมู่สอง ในขณะที่การเติมตัวส่งเสริมทำให้ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

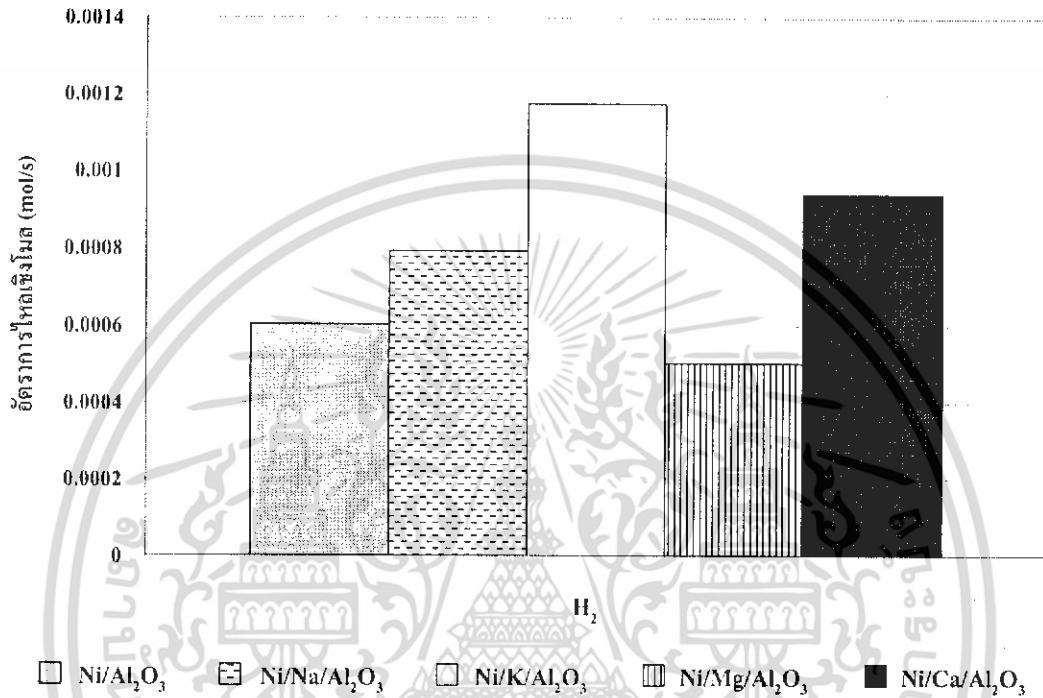
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำภายใต้สภาวะคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 4.2 มีแนวโน้มดังนี้คือการเติมตัวส่งเสริมทำให้ CO, CH₄, CO₂, CH₃CHO และ CH₃COCH₃ ที่เกิดมีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่ทำให้ C₂H₄ ที่เกิดมีปริมาณลดลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่งแทบไม่มี C₂H₄ เกิดขึ้นเลย



รูปที่ 4.2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ปริมาณ H_2 ที่สามารถผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 4.3 กล่าวคือการเติมตัวส่งเสริมชนิดต่างๆ ช่วยทำให้สามารถผลิต H_2 ได้เป็นปริมาณมากขึ้น โดยเฉพาะตัวส่งเสริม K ทำให้ได้ H_2 มากกว่าในกรณีไม่มีตัวส่งเสริมถึงประมาณสองเท่า



รูปที่ 4.3 ปริมาณ H_2 ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

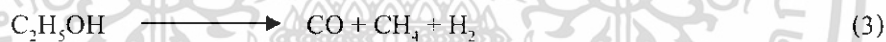
4.2.2 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃

รูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า C₂H₅OH ถูกใช้ทำปฏิกิริยาไปจนเกือบหมด ณ สภาวะที่ทำการทดลอง จึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ใช้มีความว่องไวสูงในการเปลี่ยนรูป C₂H₅OH การตรวจพบผลิตภัณฑ์จำพวก CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CH₃CHO และ CH₃COCH₃ ทำให้เราสามารถสันนิษฐานได้ว่า นอกจาก C₂H₅OH จะทำปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งกับไอน้ำตามสมการที่ (1) และ (2) แล้ว C₂H₅OH ยังทำปฏิกิริยาตามปฏิกิริยาที่ (3)-(5) อีกด้วย และ C₂H₄ ที่เกิดก็สามารถทำปฏิกิริยาต่อกลายเป็น C₂H₆ ตามสมการที่ 6 นอกจากนี้เป็นที่ทราบกันดีว่า Ni/Al₂O₃ สามารถเร่งปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งของมีเทนได้ด้วย ดังนั้นการที่มี CH₄ และ H₂O อยู่ด้วยกันในระบบก็อาจทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งของมีเทนตามสมการที่ 7 ได้เช่นกัน

ปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ



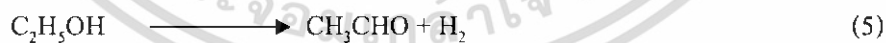
ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นมีเทน



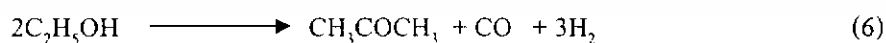
ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนให้กับเอทิลีน



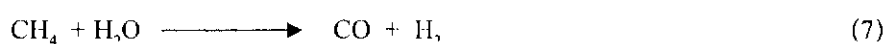
ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากเอทานอล



ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นอะซิโตน

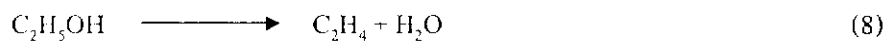


ปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล



ทั้งนี้หาก $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ส่วนใหญ่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาอีพอกซ์ด้วยอิน้ำปริมาณ H_2O ต่อ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ที่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาจะมีอัตราส่วน 3:1 โดยโมล แต่จากรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า แม้จะใช้สารตั้งต้นที่มี H_2O ต่อ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ในอัตราส่วนตามมวลสารสัมพันธ์ แต่สัดส่วนของ H_2O ต่อ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่า 3:1 โดยโมล อย่างเห็นได้ชัด ประกอบกับการที่มี C_2H_4 เกิดขึ้นเป็นปริมาณมาก ทำให้เราสามารถสรุปได้ว่า $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ที่หายไปส่วนหนึ่งได้ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอลตามสมการที่ (8) ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากสภาพความเป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้ ซึ่งมีแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล (สมการที่ 8) ได้ดี [14-15].

การตรวจพบ CH_4 , C_2H_6 และ CH_3COCH_3 ในผลิตภัณฑ์ตามรูปที่ 4.2 ทำให้ทราบว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นมีเทน (สมการที่ 3) ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนให้กับเอทิลีน (สมการที่ 4) และปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นอะซิโตน (สมการที่ 6) เกิดขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์เหล่านี้เกิดขึ้นเป็นปริมาณน้อย จึงไม่น่าจะมีความสำคัญต่อการทำปฏิกิริยาโดยรวม

4.2.3 อิทธิพลของตัวส่งเสริมชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃

ตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่ง

จากรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่งทำให้ปริมาณ H₂O ต่อ C₂H₅OH ที่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยามีค่าลดลงอย่างมากเปรียบเทียบกับกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ และรูปที่ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่งทำให้ปริมาณ C₂H₄ ลดลงอย่างเห็นได้ชัดและไม่พบ C₂H₆ ในผลิตภัณฑ์ ทำให้สรุปได้ว่าการเติมตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่งช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล (สมการที่ 8) ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองในรูปที่ 4.3 คือ มี H₂ เกิดขึ้นเป็นปริมาณมากขึ้น กล่าวคือ C₂H₅OH จะไม่ถูกใช้ไปอย่างเปล่าประโยชน์ในการผลิต C₂H₄ แต่จะถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับไอน้ำเพื่อเปลี่ยนเป็น H₂ ได้มากขึ้น

แม้ว่าการตรวจพบ CH₃CHO (ดังแสดงในรูปที่ 4.3) จะแสดงให้เห็นว่าการเติมตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่งอาจทำให้ C₂H₅OH บางส่วนถูกดึง H₂ ออกตามสมการที่ 5 แต่ผลิตภัณฑ์ชนิดนี้มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์อื่น จึงอาจกล่าวได้ว่าภายใต้สภาวะที่ทำการทดลองทั้งสองปฏิกิริยาไม่มีผลสำคัญต่อปฏิกิริยารวม

ตัวส่งเสริมโลหะหมู่สอง

Mg

เมื่อพิจารณาผลการทดลองในรูปที่ 4.3 จะพบว่า H₂ ที่ผลิตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริม Mg มีปริมาณน้อยที่สุด แม้ว่า C₂H₅OH จะถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยามากกว่ากรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริม และใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวส่งเสริม และเมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่น เช่น C₂H₄ มีปริมาณใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวส่งเสริม CH₃CHO และ CH₃COCH₃ เกิดขึ้นเป็นปริมาณมากที่สุดเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาทั้งหมด จึงสรุปได้ว่าการเติม Mg ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ นอกจากจะไม่ช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาอีพอกไซด์ของเอทานอลด้วยไอน้ำได้ดีขึ้นแล้ว ยังทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการเพิ่มขึ้นอีกด้วย

Ca

เมื่อพิจารณาผลการทดลองในรูปที่ 4.1 - 4.3 สำหรับกรณีเติม Ca เปรียบเทียบกับกรณีเติมตัวส่งเสริมโลหะหมู่หนึ่ง พบว่าการเติม Ca ก็มีช่วยทำให้ C_2H_5OH เกิดปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิ่งกับ ให้น้ำได้มากขึ้นเช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามปริมาณของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจำพวก C_2H_4 และ CH_3COCH_3 ที่พบมีปริมาณมากกว่ากรณีการเติมโลหะหมู่หนึ่ง และมี CH_3CHO เกิดขึ้นด้วย เช่นเดียวกับการเติมโลหะหมู่หนึ่ง (ดังแสดงในรูปที่ 4.3) จึงสรุปได้ว่ายังมี C_2H_5OH เป็นปริมาณมากพอสมควรที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการในการผลิต H_2 อยู่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การเติมตัวส่งเสริมที่มีความเป็นเบสจะไปยังยังปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล (สมการที่ 8) ดังนั้นการเติมโลหะหมู่หนึ่ง ได้แก่ Na และ K ซึ่งมีความเป็นเบสสูงกว่าโลหะหมู่สอง ได้แก่ Mg และ Ca จึงทำให้เกิด C_2H_4 เป็นปริมาณน้อยที่สุด การเติมตัวส่งเสริมที่เป็นโลหะหมู่สอง ได้แก่ Mg และ Ca ทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นอะซิโตน (สมการที่ 6) เกิดได้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การเติมตัวส่งเสริมที่เป็นโลหะหมู่หนึ่ง ได้แก่ Na และ K จึงทำให้เกิด CH_3COCH_3 เป็นปริมาณมากที่สุด

จากการทดลองที่ผ่านมา สรุปได้ว่าการเติมตัวส่งเสริมชนิดต่างๆ ได้แก่ Na, K และ Ca ลงไปมีผล ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 สูงขึ้น โดยจะไปยังยังการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล (สมการที่ 8) และช่วยเพิ่มปริมาณการเกิดไปเป็น H_2 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ โดยอัตราการไหลเชิงโมลของ H_2 ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $Ni/K/Al_2O_3 > Ni/Ca/Al_2O_3 > Ni/Na/Al_2O_3 > Ni/Al_2O_3 > Ni/Mg/Al_2O_3$

ตัวส่งเสริม K จะทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำและเกิด H_2 เป็นปริมาณมากที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาเพิ่มเติมว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/K/Al_2O_3$ มีอิทธิพลต่อการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ โดยอาจทำการเปลี่ยนแปลงสถานะที่ทำการทดลอง เช่น ที่อุณหภูมิ 400 และ 600 องศาเซลเซียส เพื่อให้สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น และเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเป็น 29 : 1 เพื่อให้ใกล้เคียงกับเอทานอลชีวภาพที่มีความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

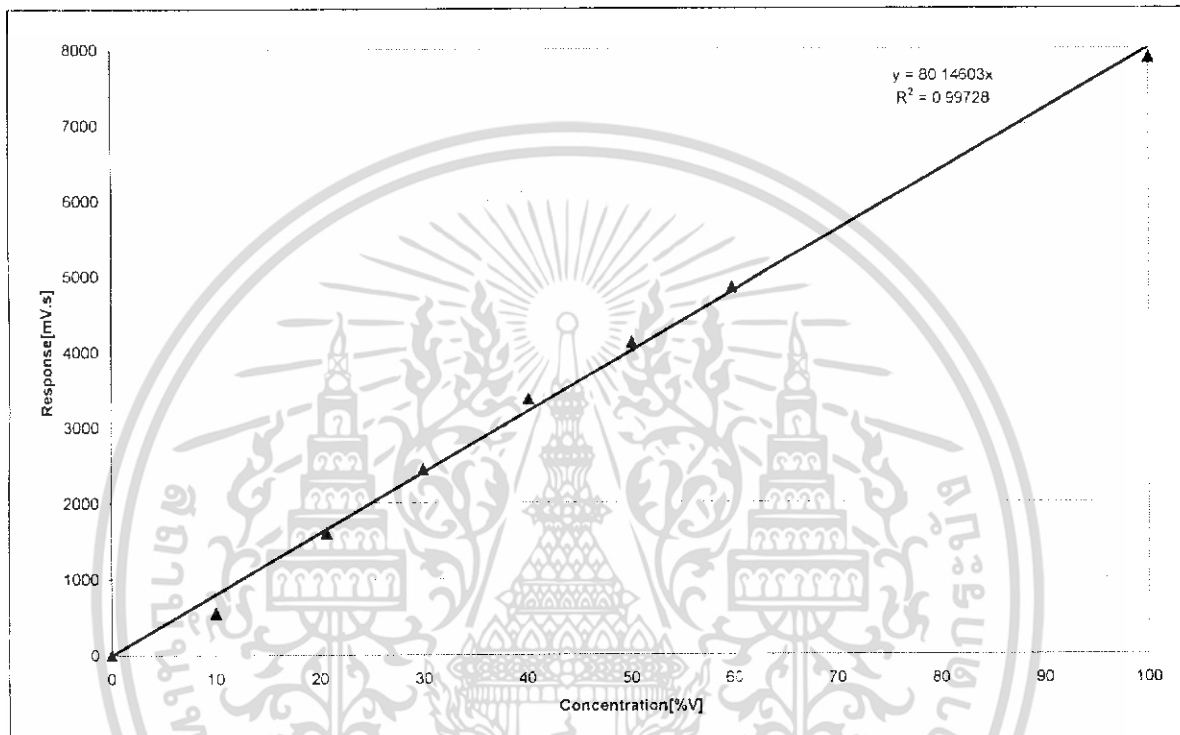
เอกสารอ้างอิง

- [1] "Fuel Cells Basics". [Online] Available: <http://www.fuelcells.org/> 2000.
- [2] George T. Austin, "Sherve's Chemical Process Industries", McGraw-Hill Book Company 1984.
- [3] R.J.Farrauto and C.H.Bartholomew, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie-Academic and Professional 1999.
- [4] คณะกรรมาธิการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, พลังงานทดแทน เอทานอลและไบโอดีเซล, บริษัท แปลน ปรินติ้ง จำกัด 2003.
- [5] "Biofuels Take off in Some Countries". [Online] Available: <http://www.planetark.com/dailynewsstory.cfm/newsid/31182/story.html/> 2005.
- [6] "Ethanol's Potential". [Online] Available: http://www.earthpolicy.org/Updates/2005/Update49_data.html/ 2005.
- [7] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์, โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 2003.
- [8] Jen Hagen, Industrial Catalysis: A Practical Approach, Wiley-VCH 1999.
- [9] Martin V.Twigg, Catalysis Handbook, Manson Publishing 1996.
- [10] สมชัย อัครทิวา, ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง, สำนักพิมพ์ท็อป 2003
- [11] Jie Sun, Xin-Ping Qiu, FengWu and Wen-Tao Zhu, H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application, International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005) 437-445.
- [12] Johan Lif, Magnus Skoglundh and Lars Lowendahl, Stabilising alumina supported nickel particles against sintering in ammonia/hydrogen atmosphere, Applied Catalyst A : General, 274 (2004) 61-69
- [13] Juliana da S. Lisboa, Danielle C.R.M. Santos, Fabio B. Passos and Fabio B. Noronha, Influence of the addition of the promoters to steam reforming catalysts, Catalysis Today 101 (2005) 15-21
- [14] V.Fierro, O. Akdim, H. Provendier and C. Mirodatos, Ethanol oxidative steam reforming over Ni based catalysts, Journal of Power Sources 145 (2005) 659-666
- [15] Toshiya Nishigushi, Tomoaki Matsumoto, Hiroyoshi Kanai, Kazunori Utani, Yasuyuki Matsumura, Wen-Jie Shen and Seiichiro Imamura, Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone, Applied Catalysis: General 279 (2005) 273-277

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

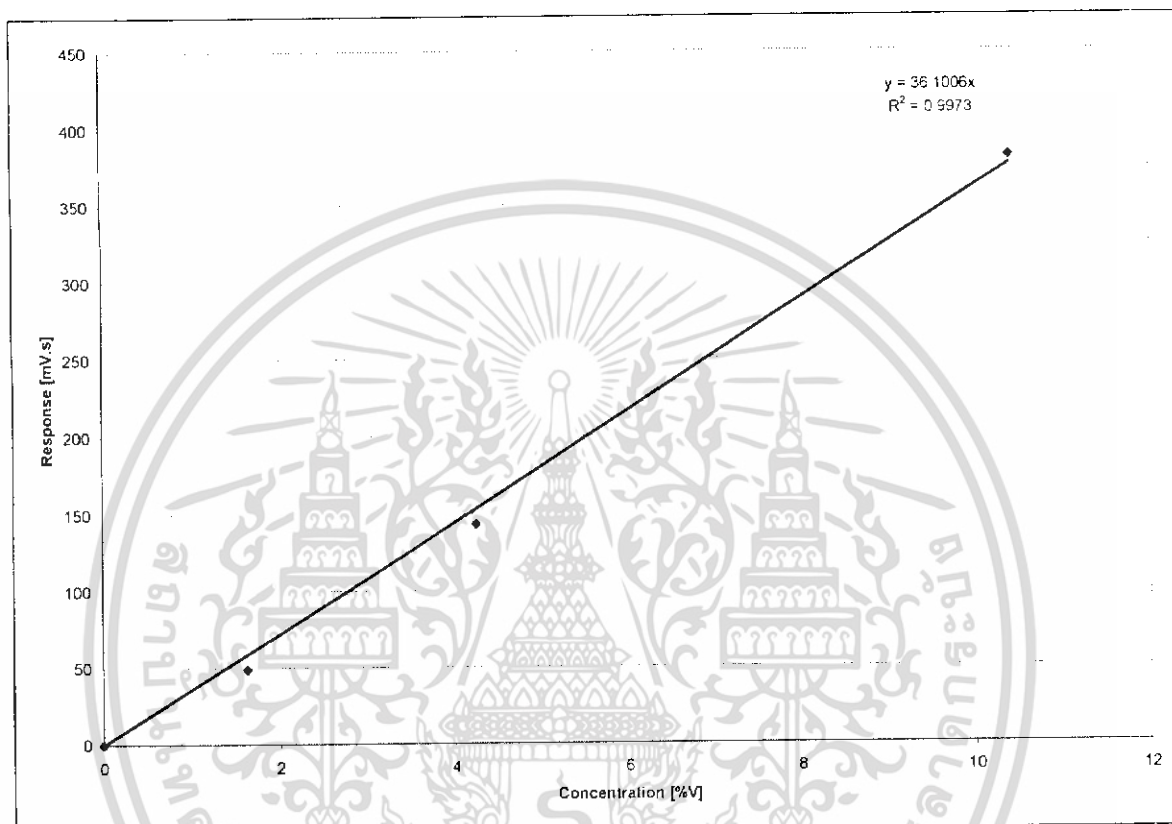
ภาคผนวก ก

กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ ก.1 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไฮโดรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.2 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้