

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

อิทธิพลของตัวรองรับที่มีต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับ  
ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลด้วยไอน้ำ

EFFECTS OF SUPPORTS ON PERFORMANCE OF  
NICKEL-SUPPORTED CATALYST FOR ETHANOL STEAM REFORMING



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 62641  
วัน,เดือน,ปี..... 21 ส.ค. 2549

b..... 11 k 2 44 x  
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**EFFECTS OF SUPPORTS ON PERFORMANCE OF  
NICKEL–SUPPORTED CATALYST FOR ETHANOL STEAM REFORMING**



**MISTER WISSARUT YAIYOD  
MISS ARPAPORN JUNPIRAK**

**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

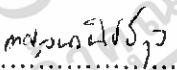
ปริญญานิพนธ์เรื่อง อิทธิพลของตัวรองรับที่มีต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับ  
ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเอทานอลด้วยไอน้ำ  
จัดทำโดย นายวิศรุต ไหญ่ยอด รหัสนักศึกษา 45010720  
นางสาวอาภาภรณ์ จันทร์ปรีกษ์ รหัสนักศึกษา 45010971  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

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

  
.....กรรมการ  
(ดร. สุธาสินี เนรมิตตพงษ์)

  
.....กรรมการ  
(ดร. พงสวรรค์ กาญจนวณิชชกุล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	อิทธิพลของตัวรองรับที่มีต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ		
จัดทำโดย	นายวิศรุต	ใหญ่ยอด	เลขประจำตัว 45010720
	นางสาวอาภาภรณ์	จันทร์ปรีกษ์	เลขประจำตัว 45010971
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง		
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี		
	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์		
	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง		

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับ ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  และ  $ZrO_2$ ) ที่มีต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation) และมีปริมาณโลหะนิกเกิลเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันคงที่ที่ 400 องศาเซลเซียส 1 บรรยากาศ และมีอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น  $5 \times 10^{-4}$  กรัม·นาทิต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สารตั้งต้นที่ใช้มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3:1 โดยโมล ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าชนิดของตัวรองรับที่เลือกใช้จะส่งผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้เป็นอย่างมาก ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับเอทานอลภายใต้สภาวะที่ทำการทดลองเรียงตามลำดับดังนี้  $Ni/ZrO_2 > Ni/SiO_2 \approx Ni/Al_2O_3$

Report Title      Effects of supports on performance of nickel-supported catalyst for ethanol steam reforming

By                    Mister Wissarut            Yaiyod                    Student ID. 45010720  
                         Miss Arpaporn            Junpirak                 Student ID. 45010971

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 influence of supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ ) on performance of nickel-supported catalyst for ethanol steam reforming. The catalyst was prepared by impregnation method and had nickel content of 10 wt%. Experiments were conducted using a packed bed reactor under atmospheric pressure and a constant temperature of  $400^\circ\text{C}$ .  $W/F$  was fixed at  $5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$ . Molar ratio of water to ethanol in feed equaled 3:1. The results showed that the types of the used support significantly affected quantity and purity of the produced hydrogen. Activity of the catalysts was as order of  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}/\text{SiO}_2 \approx \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ด้วยคำแนะนำและคำปรึกษาจาก ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง ซึ่งเป็นอาจารย์ควบคุมงานวิจัย คณะผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ, กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน, ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) และคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยบางส่วน

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟเพื่อใช้ในการวิจัยนี้

ขอขอบคุณบริษัท Saint-Gobain Norpro ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวรองรับ  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  และ  $ZrO_2$  เพื่อใช้ในการวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณรัตนกร ขวงสวัสดิ์ ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษาและความช่วยเหลือต่างๆ เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกคนที่ให้คำแนะนำต่างๆ และคอยให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้คณะผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกครอบครัวของคณะผู้วิจัยที่เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุกเรื่องๆ ทำให้สามารถทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ คณะผู้วิจัยขอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับ ณ ที่นี้

นายวิศรุต ใหญ่ยอด

นางสาวอาภาภรณ์ จันทร์ปรีกษ์

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญรูป	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการศึกษา	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ทฤษฎี	4
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)	4
2.1.2 การผลิตไฮโดรเจน	7
2.1.3 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลด้วยไฮ	9
2.1.4 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	10
2.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน	11
2.1.6 คุณสมบัติของตัวรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้	12
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 การทดลอง	16
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง	16
3.1.1 สารเคมี	16
3.1.2 อุปกรณ์	16
3.1.3 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง	16
3.2 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	17
3.2.1 สารเคมี	17
3.2.2 อุปกรณ์	17
3.2.3 ขั้นตอนการรีดิวซ์	17
3.3 การทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ	18
3.3.1 สารเคมี	18
3.3.2 อุปกรณ์	18
3.3.3 การทดลอง	18
3.4 การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ	19
3.4.1 สารเคมี	19
3.4.2 อุปกรณ์	19
3.4.3 การทดลอง	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	23
4.1 ผลการทดลอง	23
4.1.1 ผลของตัวรองรับที่มีต่อปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา	23
4.1.2 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการเกิดของไฮโดรเจน	24
4.1.3 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการเกิดของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง	25
4.2 การวิเคราะห์ผลการทดลอง	26
4.2.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น	26
4.2.2 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/SiO_2$	27
4.2.3 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$	27
4.2.4 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/ZrO_2$	28

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	29
5.1 สรุปผลการทดลอง	29
5.2 ข้อเสนอแนะ	29
เอกสารอ้างอิง	30
ภาคผนวก	31
กราฟมาตรฐานของ $H_2$	31
กราฟมาตรฐานของ CO	32
กราฟมาตรฐานของ $CO_2$	33



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์	10
3.1	แผนภาพอุปกรณ์การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	20
3.2	แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ	21
3.3	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ	22
4.1.1	ปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาสำหรับตัวรองรับชนิดต่างๆ	23
4.1.2 (ก)	สัดส่วนของความเข้มข้นของไฮโดรเจนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส	24
4.1.2 (ข)	ปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสำหรับตัวรองรับชนิดต่างๆ	24
4.1.3	ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นสำหรับตัวรองรับชนิดต่างๆ	25
4.2.1	ปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลด้วยไอน้ำ	26
ก-1	กราฟมาตรฐานของ $H_2$	31
ก-2	กราฟมาตรฐานของ CO	32
ก-3	กราฟมาตรฐานของ $CO_2$	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สถานการณ์ในปัจจุบัน อัตราการเพิ่มขึ้นของประชากร และการขยายตัวของเศรษฐกิจของประเทศต่างๆ ส่งผลให้ทิศทางการใช้พลังงานเพื่อตอบสนองความต้องการเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้แหล่งพลังงานฟอสซิล (ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน น้ำมัน และหินน้ำมัน เป็นต้น) ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักของโลกและมีอยู่อย่างจำกัดมีแนวโน้มที่จะหมดลงในอนาคต จึงจำเป็นต้องมีการจัดหาและพัฒนาแหล่งพลังงานที่สามารถหมุนเวียนมาใช้ได้ใหม่ โดยที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด และมีปริมาณมากพอที่จะรองรับกับความต้องการ เพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนของพลังงานฟอสซิล ซึ่งเป็นแนวทางหนึ่งในการช่วยลดภาระการจัดการพลังงาน และลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยทางเลือกอื่นหนึ่งที่น่าสนใจของการพัฒนาพลังงานทดแทนคือ การใช้เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง โดยการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจน ซึ่งไม่เกิดกระบวนการเผาไหม้ที่จะก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ ดังนั้นการใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในเซลล์เชื้อเพลิงจึงได้รับความสนใจมากขึ้น

ก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ ซึ่งเอทานอลเป็นหนึ่งในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบได้ นอกจากนี้เอทานอลสามารถผลิตได้ง่ายจากการหมัก (Fermentation) พืชผลทางการเกษตร (อ้อย มันสำปะหลัง และกากน้ำตาล) ซึ่งจัดได้ว่าเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนชนิดหนึ่งที่ประเทศไทยมีศักยภาพ และกำลังการผลิตในปริมาณมากในแต่ละปี จึงเหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำเอทานอลมาเป็นสารตั้งต้นในการวิจัยผลิตก๊าซไฮโดรเจน นอกจากนี้หากมีการวิจัยพัฒนาใช้เอทานอลได้อย่างเต็มที่ซึ่งเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าและแก้ปัญหาความไม่แน่นอนของราคาพืชผลทางการเกษตรของประเทศอีกทางหนึ่งด้วย

โลหะนิกเกิลเป็นสารว่องไวที่นิยมนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีราคาถูก มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่พอเพียง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกโลหะนิกเกิลเป็นโลหะว่องไวสำหรับทดสอบการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ เป็นที่ทราบกันดีว่าความสามารถให้การเร่งปฏิกิริยาและคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีผลมาจากชนิดของตัวรองรับที่เลือกใช้ด้วย ทั้งนี้เพราะตัวรองรับที่มีคุณสมบัติทางเคมี คุณสมบัติทางกายภาพแตกต่างกัน จะมีอันตรกิริยากับโลหะ (Metal-support interaction) แตกต่างกันไป

ส่งผลให้ การกระจายตัวของโลหะว่องไว ความว่องไว การเลือกทำปฏิกิริยา และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป ดังนั้นเราอาจปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้ โดยการเปลี่ยนชนิดของตัวรองรับให้เหมาะสม

## 1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา

งานวิจัยนี้มุ่งหวังที่จะศึกษาผลของตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  ที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรเจนและการกระจายของผลิตภัณฑ์ สำหรับการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยน้ำเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลเป็นโลหะว่องไว เพื่อหาแนวทางในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนให้มีความคุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์มากขึ้น

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์ 3 ชนิด คือ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  ในการศึกษาจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation) โดยกำหนดให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีปริมาณโลหะนิกเกิลเท่ากับคือ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ทำงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันคงที่ที่ 400 องศาเซลเซียส 1 บรรยากาศ และกำหนดให้อัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น  $5 \times 10^{-1}$  กรัม-นาที่ ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สารตั้งต้นที่ใช้มีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเป็น 3:1 โดยโมล และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

## 1.4 ขั้นตอนของการศึกษา

- 1.4.1 ศึกษาทฤษฎีเบื้องต้น และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 ศึกษาการใช้งานเครื่องมือและชุดอุปกรณ์การทดลอง
- 1.4.3 ปรับปรุง และแก้ไขชุดอุปกรณ์การทดลอง
- 1.4.4 ทดสอบอุปกรณ์การทดลอง และทำการทดลองเบื้องต้น
- 1.4.5 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยวิธีเคลือบฝัง
- 1.4.6 ทำกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับความเข้มข้นของสารต่างๆ
- 1.4.7 ทำการทดลองเพื่อวัดการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
- 1.4.8 วิเคราะห์ผลการทดลอง
- 1.4.9 สรุปผลการทดลอง
- 1.4.10 จัดทำรายงาน

## 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.5.1 ทราบข้อมูลเบื้องต้นที่จำเป็นในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับ สำหรับใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากเอทานอลเพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง
- 1.5.2 ทราบแนวทางในการเลือกชนิดของตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

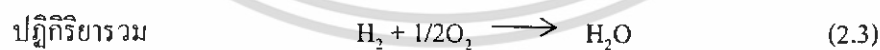
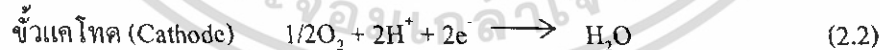
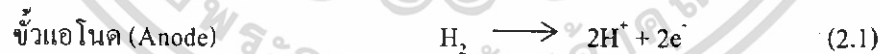
### 2.1 ทฤษฎี

#### 2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจน ซึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง โดยไม่ต้องมีกระบวนการเผาไหม้ที่จะก่อให้เกิดมลพิษ และไม่มีการเคลื่อนไหวยของอุปกรณ์ที่จะทำให้เกิดเสียงดัง ทั้งยังมีประสิทธิภาพสูงกว่าการให้กำเนิดพลังงานด้วยเครื่องยนต์เผาไหม้ถึง 1-3 เท่า [1] ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง และชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้

#### หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (Electrode) 2 ขั้วประกบติดกับสารอิเล็กโทรไลต์ ผลิตรกระแสไฟฟ้าโดยการผ่านก๊าซไฮโดรเจนเข้าที่ขั้วลบ (แอโนด) และผ่านก๊าซออกซิเจนเข้าที่ขั้วบวก (แคโทด) ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาโลหะบนขั้วไฟฟ้าและเกิดการแตกตัวเป็นโปรตอน ( $H^+$ ) และอิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะนำไปใช้เป็นพลังงานสำหรับอุปกรณ์ต่างๆ ส่วนโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดเพื่อรวมตัวกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนกลายเป็นโมเลกุลน้ำออกมา ในเซลล์เชื้อเพลิงบางชนิด ออกซิเจนจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดและเคลื่อนที่ผ่านทางอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งใช้ออกซิเจนไอออนเป็นตัวเคลื่อนที่ (Charge carrier) ในอิเล็กโทรไลต์ บางชนิดอาจใช้ไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) เป็นตัวเคลื่อนที่ก็ได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงทั่วไปสามารถเขียนแสดงได้ดังสมการที่ (2.1)-(2.3)



### ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายชนิด แต่ทุกชนิดจะให้กระแสไฟฟ้าออกเป็นไฟฟ้ากระแสตรง (DC) ที่สามารถนำไปจ่ายมอเตอร์ หลอดไฟ หรือเครื่องใช้ไฟฟ้าอื่นๆ ได้ โดยชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งแบ่งตามชนิดสารอิเล็กโทรไลต์หรือสารเคมีที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง ได้ดังต่อไปนี้

#### 1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้สารอิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบของแผ่นโพลีเมอร์บาง เช่น กรดฟลูออโรซัลโฟนิก ทำงานที่อุณหภูมิค่าประมาณ 80 องศาเซลเซียส เชื้อเพลิงที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ สามารถให้พลังงานไฟฟ้าได้ตั้งแต่ช่วง 50-250 กิโลวัตต์

#### 2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารอิเล็กโทรไลต์จำพวกโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ใช้ไฮโดรเจนและออกซิเจนบริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิง ทำงานที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงถึง 70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งองค์การนาซาใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศในโครงการอพอลโล และโครงการเจมินีมาแล้ว

#### 3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten carbonate fuel cell, MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้อาจใช้สารลิเทียมคาร์บอเนต โซเดียมคาร์บอเนต หรือโปตัสเซียมคาร์บอเนตที่หลอมเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์

#### 4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้ออกไซด์ของแข็ง เช่น เซอร์โคเนียออกไซด์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิ 800-1,000 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะสมในการนำมาใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดใหญ่ เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มาก

#### 5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric-acid fuel cell, PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 150-200 องศาเซลเซียส มักจะถูกนำไปใช้ในสถานีไฟฟ้าขนาดเล็ก เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่าแบบ PEMFC ทำให้ต้องใช้เวลาในการอุ่นระบบที่นานไม่เหมาะนำมาใช้ให้กำเนิดพลังงานสำหรับรถยนต์

#### 6. เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนสารเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอลได้โดยตรง ไม่ต้องผ่านสารเข้าระบบรีฟอร์มเมอร์ ซึ่งแตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นที่จะทำงานโดยการป้อนไฮโดรเจนเข้าระบบโดยตรง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 50-100 องศาเซลเซียส และมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์

#### 7. เซลล์เชื้อเพลิงแบบระบบหมุนเวียนน้ำ (Regenerative)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานแบบหมุนเวียนน้ำในระบบ โดยน้ำจะถูกแยกด้วยไฟฟ้าที่ผลิตจากเซลล์แสงอาทิตย์เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน ไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ได้จะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าต่อไป ซึ่งนอกจากจะได้กระแสไฟฟ้าแล้วยังได้ความร้อนเป็นผลิตร่วมอีกด้วย น้ำที่ได้จากการผลิตกระแสไฟฟ้าจะถูกนำไปแยกด้วยกระแสไฟฟ้าอีกครั้งจึงทำให้น้ำถูกหมุนเวียนอยู่ในระบบปิดตลอดเวลา ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังอยู่ในขั้นการวิจัยและพัฒนาโดยองค์การนาซาและสถาบันอื่น ๆ ทั่วโลก

#### 8. เซลล์เชื้อเพลิงแบบสังกะสี-อากาศ (Zinc-Air)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้ปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ มีโลหะสังกะสีเป็นขั้วแอโนดและอากาศเป็นขั้วแคโทด ใช้ก๊าซไฮโดรเจนหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นเชื้อเพลิง และมีแผ่นกรองสำหรับแยกแก๊สออกซิเจนออกมาจากอากาศเพื่อป้อนเข้าสู่ระบบ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียส

#### เชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

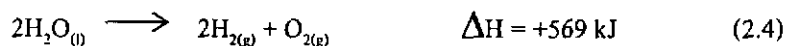
เชื้อเพลิงที่เป็นสารตั้งต้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน, แก๊สธรรมชาติ, เมทานอล, แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยา Gasification ของถ่านหิน, แก๊สโซลีน, แก๊สโพรเพน, น้ำมันก๊าด, น้ำมันดีเซล และแก๊สที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมัน โดยการที่จะเลือกใช้เชื้อเพลิงชนิดใดเป็นสารตั้งต้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆ ปัจจัยด้วยกัน เช่น ราคาของเชื้อเพลิง, ความสามารถในการใช้ประโยชน์, การขนส่ง, การบรรจุ และความปลอดภัย เป็นต้น ซึ่งชนิดของเชื้อเพลิงที่เลือกใช้จะมีผลอย่างมากต่ออุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิง และผลที่ตามมาคือชนิดสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ หรือระบบการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิง

### 2.1.2 การผลิตไฮโดรเจน [3]

การผลิตไฮโดรเจนสามารถผลิตได้ด้วยวิธีการ ดังต่อไปนี้

#### 1. Electrolytic method

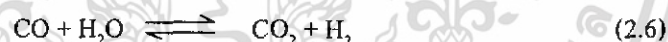
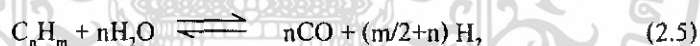
การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการนี้จะสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยการผ่านไฟฟ้ากระแสตรงในสารละลายต่างเพื่อแยกน้ำดังสมการ



ในทางทฤษฎีกระบวนการแยกนี้ที่อุณหภูมิห้องจะต้องใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าประมาณ 1.23 โวลต์ แต่ในความเป็นจริงต้องใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าประมาณ 2.0-2.25 โวลต์ เพราะเกิดแรงดันเกิน (Over voltage) ของไฮโดรเจนที่ขั้วอิเล็กโทรดและมีความต้านทานภายในเซลล์ ในทางการค้าจะใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 %เปอร์เซ็นต์เป็นอิเล็กโทรไลต์ ใช้เหล็กเป็นขั้วแคโทด และใช้เหล็กชุบนิเกิลเป็นขั้วแอโนด โดยมีแผ่นใยหินบางๆ (Asbestos diaphragm) เป็นตัวกั้น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส แผ่นนิเกิลของขั้วแอโนดจะเป็นตัวลดแรงดันเกินของออกซิเจน โดยเซลล์ส่วนมากจะผลิตไฮโดรเจนได้ประมาณ 56 ลิตรต่อเมกะจูล ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ได้ประมาณ 99.7 เปอร์เซ็นต์

#### 2. กระบวนการรีฟอร์มมิงสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Steam-hydrocarbon reforming process)

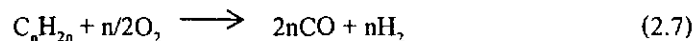
กระบวนการนี้จะใช้ไอน้ำในการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนรูป แก๊สธรรมชาติ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่น แนฟทา ที่อุณหภูมิสูงโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดเป็นสารผสมของไฮโดรเจน และออกไซด์ของคาร์บอน ดังสมการ



ปฏิกิริยาแรกเป็นปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนอย่างรุนแรง และเพื่อให้จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์มากกว่าโมลของสารตั้งต้น จึงต้องทำให้ปฏิกิริยาสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงและความดันต่ำ โดยทั่วไปในกระบวนการจะมีการป้อนไอน้ำให้มากเกินไป แม้ว่าจุดประสงค์พื้นฐานจะเพื่อป้องกันการสะสมตัวของคาร์บอน แต่ช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาสมบูรณ์ขึ้น ปฏิกิริยาที่สองเป็นปฏิกิริยา Water gas shift ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนต้องทำที่อุณหภูมิต่ำ และมีไอน้ำมากเกินไป โดยทั้งสองปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นในเตารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 760-980 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ของกระบวนการนี้จะประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจนประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 8 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 15 เปอร์เซ็นต์

### 3. Partial oxidation processes

เป็นกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่สามารถใช้ได้ทั้งก๊าซและของเหลว เช่นพวกน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาโมเลกุลหนักเป็นสารตั้งต้นโดยไม่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ต้องทำที่อุณหภูมิระหว่าง 1300-1500 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สที่ผลิตได้ขึ้นกับอัตราส่วนคาร์บอนต่อไฮโดรเจนในสารป้อน ความดันไม่มีผลต่อสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยปกติจะทำความดันประมาณ 40-20 บรรยากาศ

### 4. Coal gasification processes

การใช้ถ่านหินเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตไฮโดรเจนกำลังเพิ่มความสำคัญมากขึ้นในขนาดเมื่อปริมาณสำรองของก๊าซและของเหลวไฮโดรคาร์บอนลดลง กระบวนการ Coal gasification มีสมการปฏิกิริยาดังนี้



### 5. Cracked ammonia

แก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของแอมโมเนีย ซึ่งปฏิกิริยานี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมของไนโตรเจน 1 ส่วน และไฮโดรเจน 3 ส่วน โดยในกระบวนการจะประกอบด้วยการระเหยแอมโมเนียเหลวจากถังระบอบที่อุณหภูมิ 870 องศาเซลเซียส และผ่านไบบนตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้ก๊าซเย็นลงด้วยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน

### 6. Photolytic method

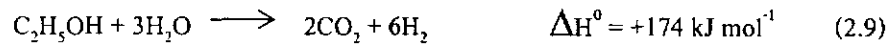
เป็นการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์เพื่อแยกน้ำออกเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

6.1 Photoelectrolysis คือกระบวนการที่แสงอาทิตย์ถูกดูดกลืนในสารกึ่งตัวนำ (Semi conductor) เพื่อแยกน้ำทำให้เกิดไฮโดรเจนและออกซิเจน ในปัจจุบันกระบวนการดังกล่าวมีเพียงเล็กน้อย

6.2 Photo biological คือกระบวนการที่ใช้แสงแดดและกระบวนการทางชีวภาพของสาหร่ายเซลล์เดียว และแบคทีเรีย ในการแยกน้ำให้กลายเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน

### 2.1.3 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) จึงต้องใช้ความร้อนมาช่วยในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้นด้วย สามารถเขียนสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ อาจมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นดังนี้

ปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออกจากเอทานอล (Ethanol dehydrogenation)



ปฏิกิริยาการตั้งน้ำออกจากเอทานอล (Ethanol dehydration)



ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นมีเทน (Ethanol decomposition to methane)



ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นอะซิโตน (Ethanol decomposition to acetone)



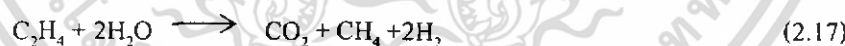
ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของอะเซทัลดีไฮด์ด้วยไอน้ำ (Acetaldehyde steam reforming)



ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยไอน้ำ (Methane steam reforming)



ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทิลีนด้วยไอน้ำ (Ethylene steam reforming)



ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของเอทิลีน (Ethylene hydrogenation)



Water-gas shift reaction



สัดส่วนของการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงดังกล่าวจะเป็นตัวกำหนดค่าการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ในการทำปฏิกิริยา เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ เป็นต้น

### 2.1.4 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [4]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม ซึ่งโดยทั่วไปมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือก๊าซ เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดัน และอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ และสารตั้งต้นได้ง่าย

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไว (Active component) มีหน้าที่หลักในการเร่งปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวมาก นอกจากนี้บางครั้งยังอาจมีการเติมองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โพรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อย เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว (Activity) ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และเสถียรภาพ (Stability) ดีขึ้น

ปฏิกิริยาเร่งแบบวิวิธพันธุ์ สามารถแบ่งได้ 7 ขั้นตอนดังนี้ (รูปที่ 2.1)

ขั้นตอนที่ 1 สารตั้งต้นแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของไหลไปยังบริเวณผิวด้านนอกของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 2 สารตั้งต้นแพร่ผ่านรูพรุนภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3 สารตั้งต้นถูกดูดซับบนตำแหน่งว่องไว (Active site) โดยในการเร่งปฏิกิริยานั้นการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นการดูดซับเชิงเคมี (Chemical adsorption) เสมอ

ขั้นตอนที่ 4 สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งว่องไวเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

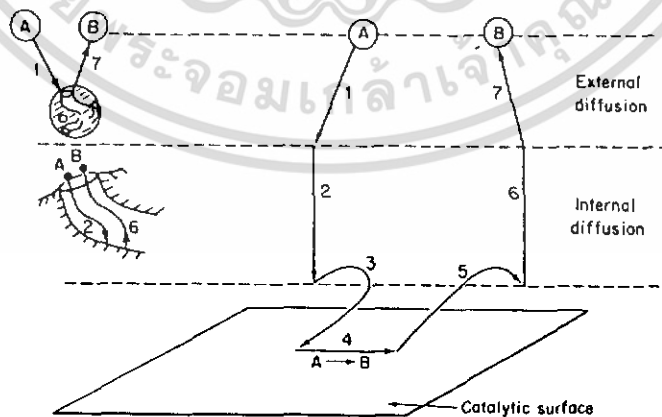
ขั้นตอนที่ 5 สารผลิตภัณฑ์ถูกคายซับ (Desorption) ออกจากตำแหน่งว่องไว

ขั้นตอนที่ 6 สารผลิตภัณฑ์แพร่ผ่านรูพรุนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังผิวหน้าของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 7 สารผลิตภัณฑ์แพร่ผ่านชั้นฟิล์มของไหลไปยังของไหลภายนอกตัวเร่ง

ปฏิกิริยา



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยานี้จะต้องทำหน้าที่ได้ 2 อย่างคือ

1. สามารถดูดซับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และแตกพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอน และพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน ภายในโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนนั้นได้ โดยส่วนที่ทำหน้าที่นี้มีมักเป็นตำแหน่งวงไวบนโลหะวงไว

2. สามารถดูดซับและแตกพันธะภายในโมเลกุลน้ำได้ โดยส่วนที่ทำหน้าที่นี้คือตำแหน่งวงไวบนสารประกอบออกไซด์ที่เป็นตัวรองรับ

เนื่องจากโดยทั่วไปปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จึงควรมีความเสถียรทนต่อความร้อนได้ดี นอกจากนี้การสะสมของคาร์บอนยังเป็นปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงได้ง่าย ดังนั้นเพื่อเป็นการป้องกันปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยเลือกตัวรองรับและตัวส่งเสริมซึ่งสามารถสนับสนุนปฏิกิริยาการเปลี่ยนคาร์บอนให้กลายเป็นก๊าซ (Gasification) ดังสมการที่ (2.22)

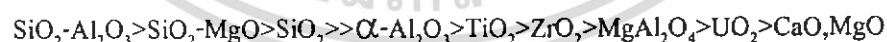


โลหะและโลหะผสมที่สามารถนำมาใช้เร่งปฏิกิริยานี้ได้ มีหลายชนิด เช่น Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Ni, Re, Os, Ni-Co และ Ni-Cu ซึ่งโดยทั่วไปโลหะมีตระกูลจะทนต่อการสะสมของคาร์บอน และทนต่อการเป็นพิษ (Poisoning) ซึ่งเกิดจากซัลเฟอร์ได้ดีกว่าโลหะนิกเกิล แต่เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีราคาถูก หาได้ง่าย และมีประสิทธิภาพดีพอสมควร จึงถูกนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในทางการค้ามากที่สุด

สำหรับตัวรองรับที่น่าสามารถนำมาใช้ได้มีหลายประเภทด้วยกัน ซึ่งในการใช้งานจะต้องคำนึงถึงคุณสมบัติสำคัญสองประการคือ ควรมีความคงทนต่อความร้อนดี และสภาพความเป็นกรดต่ำ เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพในการใช้งาน โดยความคงทนต่อความร้อนของตัวรองรับสามารถเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้



และสภาพความเป็นกรด สามารถเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้



นอกจากนี้ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength) ก็เป็นอีกสิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงในการเลือกชนิดของตัวรองรับ ซึ่งความแข็งแรงเชิงกลสามารถพิจารณาได้จากจากจุดหลอมเหลวของสารชนิดนั้น คือ สารที่มีจุดหลอมเหลวสูงจะมีความแข็งแรงและความแข็งแรงตามไปด้วย

จากการพิจารณาปัจจัยข้างต้นดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมักประกอบด้วยโลหะวงไวประเภทโลหะมีตระกูล หรือนิกเกิล และตัวรองรับจำพวก  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  หรือ  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$



### เซอร์โคเนีย (Zirconia) [7]

เซอร์โคเนียเป็นโลหะออกไซด์ที่มีผลึกสีขาว มีสูตรทั่วไปคือ  $ZrO_2$  มีโครงสร้างผลึกแบบ โมโนคลินิก (Monoclinic) ที่อุณหภูมิห้อง และอาจเปลี่ยนไปเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) หรือลูกบาศก์ (Cubic) ได้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างในระหว่างใช้งานจะส่งผลให้ปริมาตรของเซอร์โคเนียเปลี่ยนแปลงและความแข็งแรงของโครงสร้างลดลงได้ ดังนั้นในบางครั้งจึงมีการเติมออกไซด์บางชนิดเช่น  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  และ  $CeO$  ลงในเซอร์โคเนียเพื่อรักษาโครงสร้างแบบเตตระโกนอลหรือแบบลูกบาศก์ของเซอร์โคเนียเอาไว้

เซอร์โคเนียที่นำมาใช้เป็นตัวรองรับจะมีพื้นที่ผิวประมาณ  $0.03-280 \text{ m}^2/\text{g}$  โดยที่ตัวรองรับ เซอร์โคเนียนี้จะมีสภาพเป็นได้ทั้งกรดและเบส มีความคงทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเนื่องจาก มีจุดหลอมเหลวสูง และมีอันตรกิริยาต่อโลหะที่แข็งแรง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนมักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ ดังนั้นตัวรองรับที่ใช้จึงน่าจะส่งผลกระทบต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ค่าการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน ค่าการแปลงผันทางเคมีของสารตั้งต้น และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ที่ผ่านมาจึงได้มีการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจบทบาทของตัวรองรับที่มีต่อประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังจะได้อธิบายต่อไปนี้

Fatsikostat และคณะ [8] ศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ (Steam reforming) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 17 wt% นิกเกิล (Ni) บนตัวรองรับหลายชนิด คือ  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YSZ และ MgO ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation) โดยได้วัดความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (ความว่องไวและค่าการเลือกเกิด) และความเสถียร (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีค่าเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของโค้กที่สะสมบนพื้นผิวของนิกเกิล ผลการทดลองที่ 750 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลน้ำต่อเอทานอลเป็น 3:1 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ  $\text{La}_2\text{O}_3$  มีความว่องไว และการเลือกเกิดของไฮโดรเจนสูงกว่าตัวรองรับชนิดอื่น และยังมี ความเสถียรในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากสามารถเกิด lanthanum oxycarbonate species บนอะตอมของนิกเกิล และทำให้ไม่เกิดการสะสมของโค้กบนโลหะนิกเกิล ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับ  $\text{La}_2\text{O}_3$  แต่จะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดการสะสมของโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับ MgO จะมีค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนน้อยกว่าตัวรองรับอื่น แต่มีความเสถียรในการเร่งปฏิกิริยา

Jordi และคณะ [9] ศึกษาผลของการใช้โลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น  $\text{MgO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , และ  $\text{SiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิระหว่าง 300 องศาเซลเซียส และ 450 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการแปลงผันทางเคมี (Conversion) ของเอทานอลจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา เมื่อพิจารณาความว่องไว ความเสถียร และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ พบว่าการใช้  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{V}_2\text{O}_5$  จะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงที่อุณหภูมิต่ำ (350 องศาเซลเซียส) แต่ไม่เหมาะกับการผลิตไฮโดรเจน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะทำให้เกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล (Ethanol Dehydration) เป็นปริมาณมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MgO}$  และ  $\text{SiO}_2$  จะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลต่ำกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ และทำให้เกิดอะเซทัลดีไฮด์จากปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากเอทานอล (Ethanol Dehydrogenation) เป็นปริมาณมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CeO}_2$  จะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  จะเกิดการเสื่อมสภาพอย่างเห็นได้ชัดในระหว่างการทดสอบ โดยสังเกตได้จากค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลดลงจาก 100 เปอร์เซ็นต์ลงมาถึง 3.9 เปอร์เซ็นต์ และจาก 67.2 เปอร์เซ็นต์ลงมาถึง 37.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เมื่อใช้แล้วจะมีสีดำที่เกิดจากการสะสมของคาร์บอนระหว่างการทำปฏิกิริยาคั่ว

Jordi และคณะ [10] ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยารีดอร์มิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> และ Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300–400 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเป็น 13 : 1 พบว่า Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะเร่งปฏิกิริยารีดอร์มิ่งของเอทานอลได้น้อยมาก คือมีค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน 0.8% แต่มีแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยาการคั่งน้ำออก (Dehydration) จากเอทานอลเกิดเป็นอีthinขึ้นแทน ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากสภาพความเป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินาภายใต้สภาวะที่ทำให้การทดลอง Co/MgO จะให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน 55% และค่าการแปลงผันทางเคมี (Conversion) ของเอทานอลต่ำเพียง 30% ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาการคั่งไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ของเอทานอลไปเป็นอะเซทัลดีไฮด์ Co/SiO<sub>2</sub> จะให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน 49.8% มีปฏิกิริยาหลักเป็นปฏิกิริยาการคั่งไฮโดรเจนออกของเอทานอลไปเป็นอะเซทัลดีไฮด์ Co/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> จะให้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน 53.5% และที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลเป็น 100% ซึ่ง 84 เปอร์เซ็นต์ของเอทานอลที่เปลี่ยนไปจะเกิดจากปฏิกิริยาการคั่งไฮโดรเจนออกไปเป็นอะเซทัลดีไฮด์ Co/ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในกลุ่มที่ทำการศึกษา ก็จะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลเป็น 100 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนสูงที่สุด คือ 73.8 เปอร์เซ็นต์

Breen และคณะ [11] ศึกษาปฏิกิริยารีดอร์มิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 400–700 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะว่องไว (Rh, Pd, Pt และ Ni) บนตัวรองรับโลหะออกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลน้ำต่อเอทานอลในสารป้อนเป็น 3:1 พบว่าตัวรองรับที่ใช้มีความสำคัญมากในการเร่งปฏิกิริยารีดอร์มิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะมีความว่องไวมากในการเร่งปฏิกิริยาการคั่งน้ำออกจากเอทานอลไปเป็นอีthinที่อุณหภูมิต่ำ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (550 องศาเซลเซียส) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับชนิดนี้จะเร่งปฏิกิริยารีดอร์มิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำได้ดีเช่นกัน โดยมีไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลักและมีมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์รอง เมื่อพิจารณาความว่องไวของโลหะว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าสามารถเรียงตามลำดับได้ดังนี้ คือ Rh>Pd>Ni=Pt สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับ CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> จะให้ค่าการแปลงผันทางเคมี (Conversion) ของเอทานอลสูงถึง 100% และไม่ทำให้เกิดอีthinขึ้นในปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงพบว่าความว่องไวของโลหะว่องไวสามารถเรียงตามลำดับได้ดังนี้ คือ Pt>Rh>Pd ในกรณีใช้ตัวรองรับผสม คือ นำตัวรองรับ CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> กับตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มาผสมกัน พบว่าที่อุณหภูมิสูงการเกิดของอีthinจะไม่ไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยารีดอร์มิ่งด้วยไอน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

##### 3.1.1 สารเคมี

1.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เกรด UNILAB ของบริษัท Ajax Finechem
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ของบริษัท Saint-Gobain Norpro
3.  $\text{SiO}_2$  ของบริษัท Saint-Gobain Norpro
4.  $\text{ZrO}_2$  ของบริษัท Saint-Gobain Norpro
5. น้ำบริสุทธิ์ เกรด HPLC ของบริษัท Lab-Scan

##### 3.1.1 อุปกรณ์

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

##### 3.1.3 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. บดและคัดขนาดตัวรองรับ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$ ) ให้มีขนาด 60-80 เมช หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. เติมน้ำให้ท่วมตัวรองรับ หลังจากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก
3. กวนของผสมในข้อ 2 พร้อมทั้งค่อยๆ หยดสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ลงไปอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
4. นำของผสมที่ได้ไปทำให้แห้งในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกว่าจะแห้งเป็นผง
5. นำผงที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 12 ชั่วโมง และแคลไซน์ (Calcine) ต่อที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีอากาศไหลผ่านตลอด เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
6. นำสารที่ได้ไปรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง 30 นาที (รูปที่ 3.1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. อัดผงที่ได้ให้เป็นเม็ด หลังจากนั้นนำไปบดและคัดขนาดให้ได้ 60-80 เมช อีกครั้ง

### 3.2 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.2.1 สารเคมี

1. ซิลิกาแซนด์ (Silica sand)
2. ควอตซ์วูล (Quartz wool)
3. ไนโตรเจนบริสุทธิ์ เกรด Ultra High Purity 99.999 % ของบริษัท แพรกแอร์ จำกัด
4. ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เกรด Ultra High Purity 99.999 % ของบริษัท ฉัตรกร แลป เซ็นเตอร์

#### 3.2.2 อุปกรณ์

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

#### 3.2.3 ขั้นตอนการรีดิวซ์

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ดังแผนภาพ รูปที่ 3.3
2. เปิดไนโตรเจนไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมกับเพิ่มอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์เป็น 550 องศาเซลเซียส
3. รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร นาน 1 ชั่วโมง
4. รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน ความเข้มข้น 100 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร นาน 30 นาที

### 3.3 การทำปฏิกิริยาอีพอกไซด์ของพอลิเอทานอลด้วยไอน้ำ

#### 3.3.1 สารเคมี

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์แล้ว
2. เอทานอล ( $C_2H_5OH$ ) เกรด ACS, ISO PRO ANALYSIS ความบริสุทธิ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์ ของบริษัท Merck
3. น้ำบริสุทธิ์ เกรด HPLC ของบริษัท Lab-Scan
4. ซิลิกาแซนด์ (silica sand)
5. ควอตซ์วูล (quartz wool)
6. ไนโตรเจนบริสุทธิ์ เกรด Ultra High Purity 99.999% ของบริษัท แพรกส์แอร์ จำกัด

#### 3.3.2 อุปกรณ์

1. Metering valve สำหรับควบคุมการไหลของแก๊ส
2. เครื่องปฏิกรณ์เคมี มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.8 เซนติเมตร ทำด้วยแก้วควอตซ์
3. เต้าเสียบไฟฟ้า ที่ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบ PID โดยมีเทอร์โมคัปเปิลชนิด K เป็นตัววัดอุณหภูมิ

#### 3.3.3 การทดลอง

1. ปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจน ความเข้มข้น 100 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เป็นเวลา 30 นาที โดยอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์เป็น 550 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ  $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
2. ลดอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการปรับสภาพ ให้เท่ากับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง
3. ป้อนเอทานอลและน้ำผ่านเข้าเครื่องปฏิกรณ์ โดยปรับให้ได้อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นในสถานะแก๊สเป็น 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
4. เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี ทำเช่นนี้จนเข้าสู่สภาวะคงตัว

### 3.4 การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph)

#### 3.4.1 สารเคมี

1. Porapak Q (80-100 เมช)
2. Molecular Sieve (60-80 เมช)
3. ไนโตรเจนบริสุทธิ์ เกรด Ultra high purity 99.999% ของบริษัท แพรกแอร์ จำกัด
4. ฮีเลียมบริสุทธิ์ เกรด Ultra high purity 99.999% ของบริษัท แพรกแอร์ จำกัด

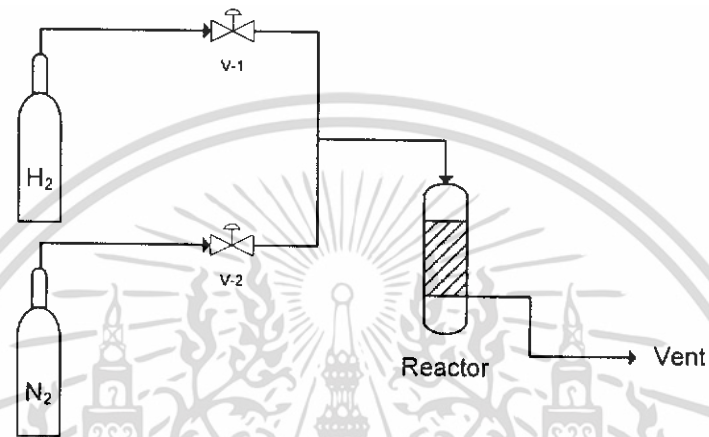
#### 3.4.2 อุปกรณ์

เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ประกอบด้วยส่วนสำคัญดังนี้ คือ

1. ตัวตรวจวัดแบบ Thermal Conductor (TCD)
2. อุปกรณ์ขยายสัญญาณ Analog ที่วัดได้ TCD
3. ตู้บที่สามารถเพิ่มอุณหภูมิและสามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่
4. คอลัมน์ที่ใช้แยกสาร 2 คอลัมน์ ใช้ท่อสแตนเลสขนาด 1/8 นิ้ว ได้แก่
  - 4.1 ภายในคอลัมน์บรรจุ Porapak Q เพื่อใช้แยก คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน เอทิลีน อีเทน น้ำ อะเซทิลดีไฮด์ เอทานอล และอะซิโตน
  - 4.2 ภายในคอลัมน์บรรจุ Molecular Sieve เพื่อใช้แยก ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน

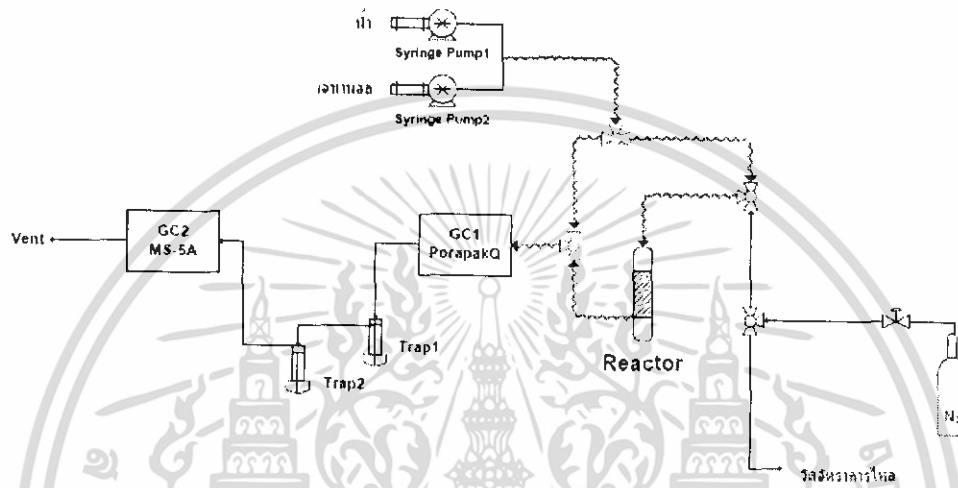
#### 3.4.3 การทดลอง

1. การหา retention time (Retention time) ของแก๊สต่างๆ  
วิเคราะห์ตัวอย่างแก๊สแต่ละชนิด ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ อะเซทิลดีไฮด์ เอทานอล อะซิโตน และไฮโดรเจน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ
2. การทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)  
หาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ กับพื้นที่ใต้กราฟ



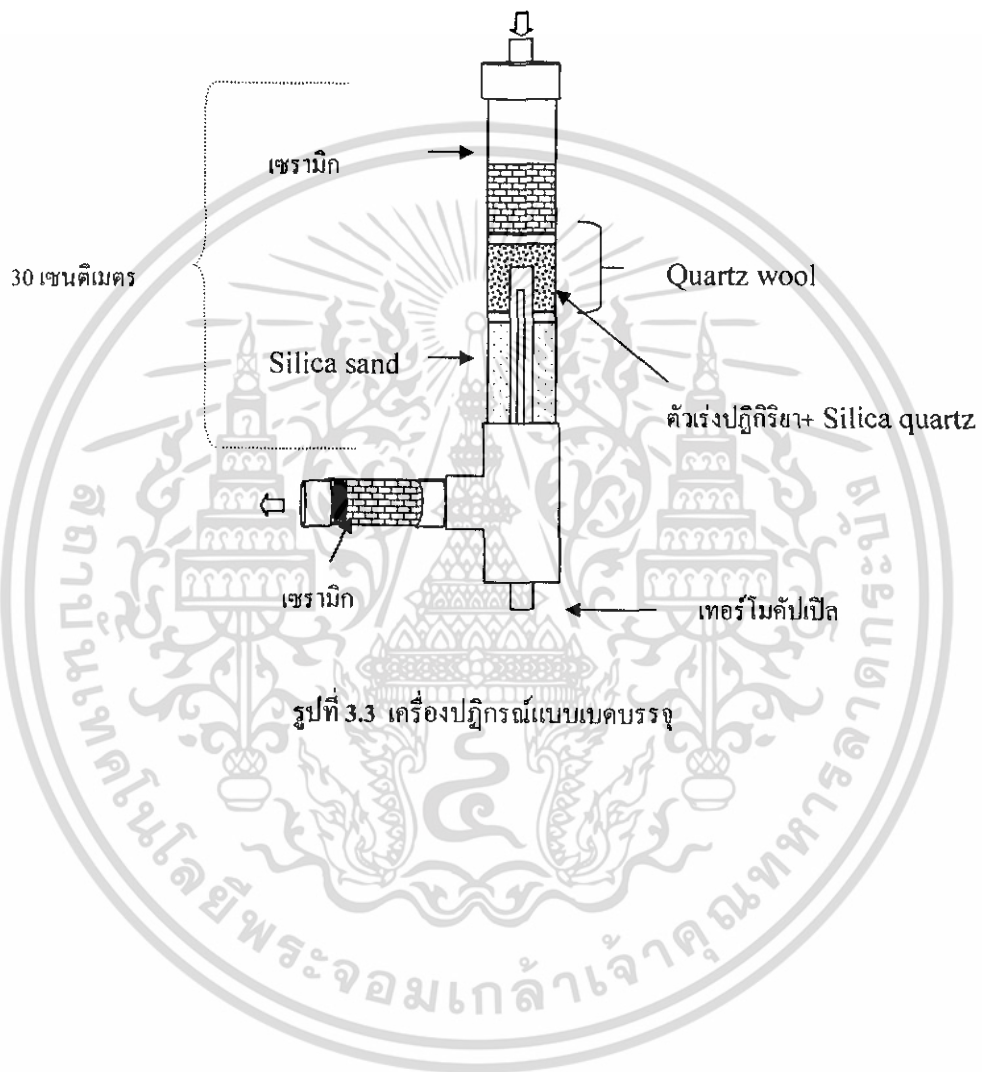
รูปที่ 3.1 แผนภาพอุปกรณ์การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



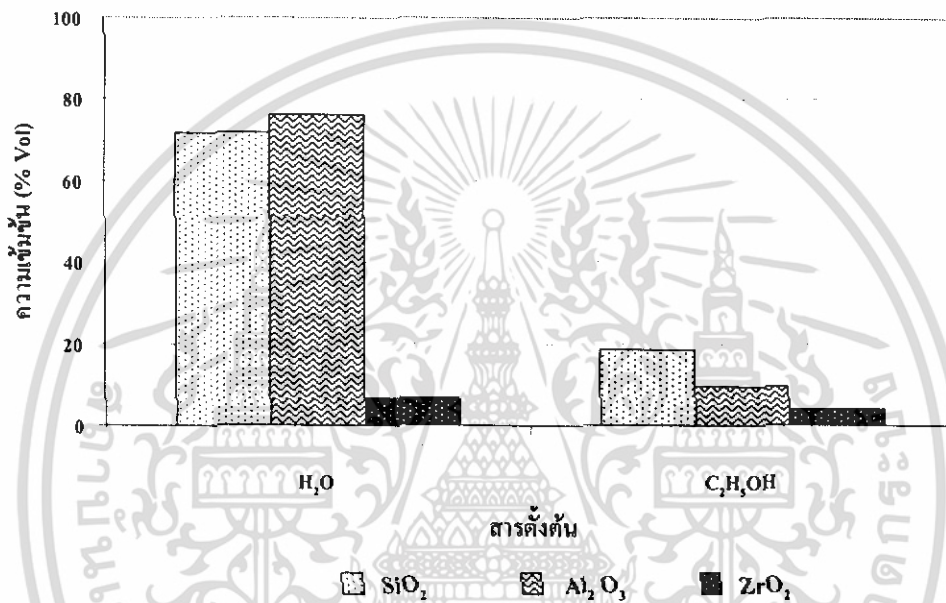
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 ผลการทดลอง

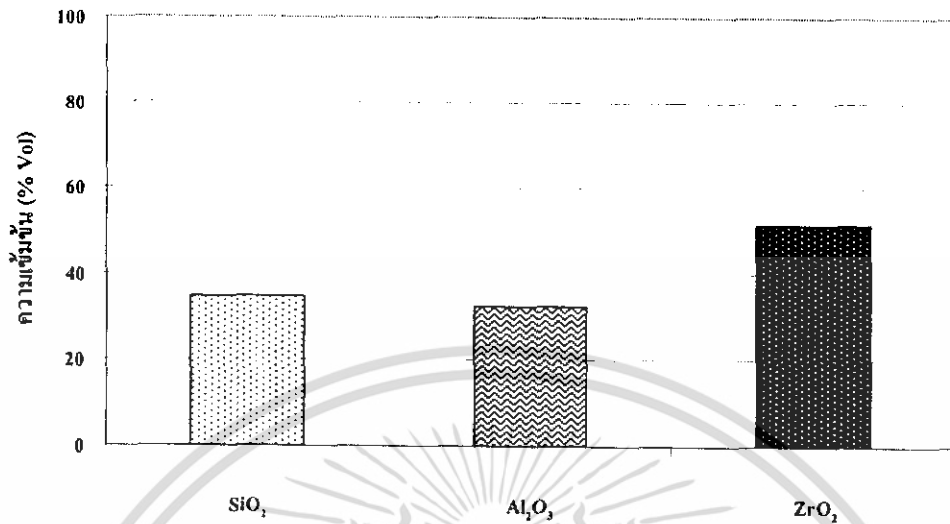
##### 4.1.1 ผลของตัวรองรับที่มีต่อปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา



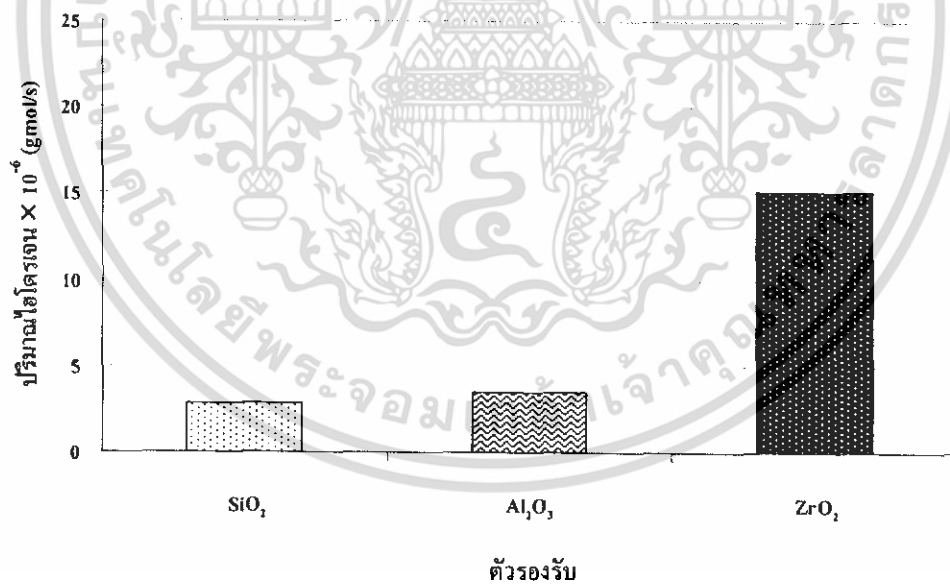
รูปที่ 4.1.1 ปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาสำหรับตัวรองรับชนิดต่างๆ

รูปที่ 4.1.1 แสดงให้เห็นว่าเราเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO<sub>2</sub> ทำให้น้ำถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยามากที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะใช้น้ำไปในการทำปฏิกิริยาน้อยที่สุด เมื่อพิจารณาเอทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่ง พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO<sub>2</sub> ทำให้มีการใช้เอทานอลไปในการทำปฏิกิริยามากที่สุด รองลงมาคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> ทำให้เอทานอลถูกใช้ไปน้อยที่สุด

#### 4.1.2 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการเกิดของไฮโดรเจน



รูปที่ 4.1.2 (ก) สัดส่วนของความเข้มข้นของไฮโดรเจนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส



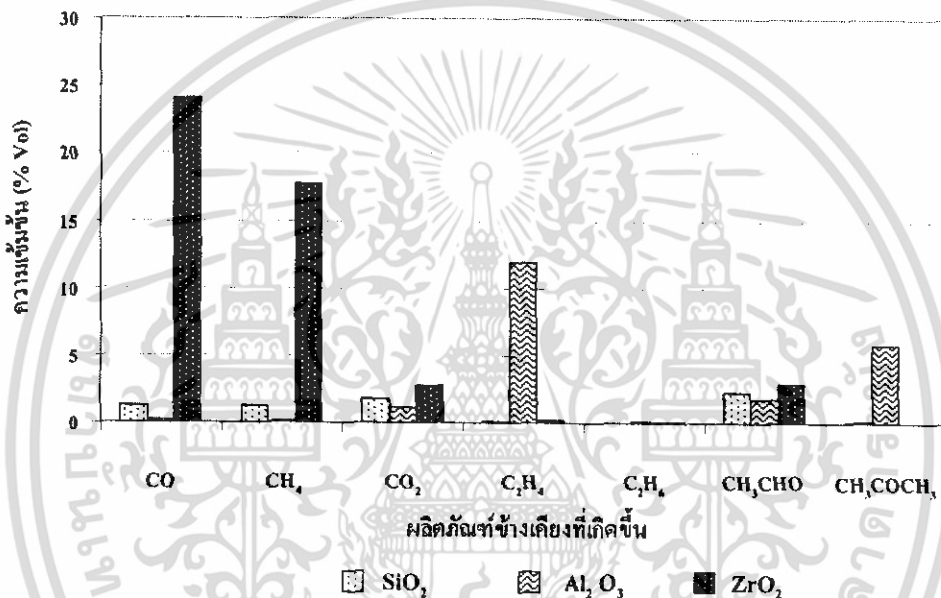
รูปที่ 4.1.2 (ข) ปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสำหรับตัวรองรับชนิดต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.1.2 (ก) แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/ZrO}_2$  จะทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีค่ามากที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/SiO}_2$  และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  จะทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ได้ไม่ต่างกันมากนัก

รูปที่ 4.1.2 (ข) แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/ZrO}_2$  จะทำให้สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ปริมาณมากที่สุด คิดเป็นประมาณ 3 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/SiO}_2$

#### 4.1.3 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการเกิดของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง



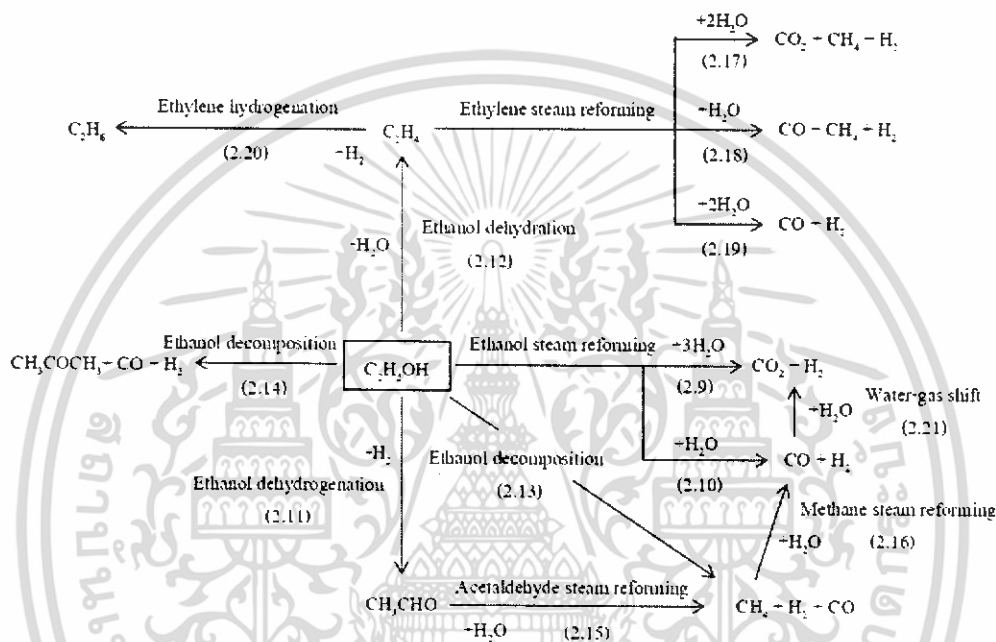
รูปที่ 4.1.3 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นสำหรับตัวรองรับชนิดต่างๆ

รูปที่ 4.1.3 แสดงให้เห็นว่าการเลือกตัวรองรับ  $\text{ZrO}_2$  จะทำให้เกิด  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  และ  $\text{CH}_3\text{CHO}$  เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับชนิดอื่นๆ แต่ไม่ทำให้เกิด  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  สำหรับการเลือกใช้ตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  มี  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  และ  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  เกิดขึ้นเป็นปริมาณมากที่สุด

## 4.2 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

### 4.2.1 ปฏิริยาที่เกิดขึ้น

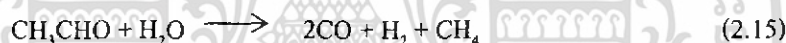
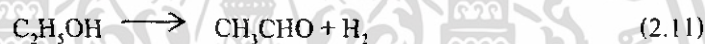
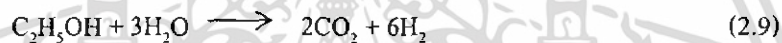
เมื่อพิจารณาจากชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและข้อมูลที่รวบรวมได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาสามารถสันนิษฐานได้ว่าในขณะที่เกิดปฏิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำจะมีปฏิริยาต่างๆเกิดขึ้นพร้อมกัน ดังแสดงในแผนภาพรูปที่ 4.2.1



รูปที่ 4.2.1 ปฏิริยาต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ

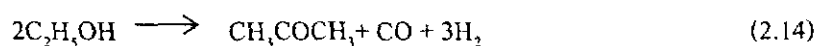
#### 4.2.2 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub>

เนื่องจากสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (ดังแสดงในรูปที่ 4.1.1) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> มีปริมาณมากแสดงว่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ภายใต้สภาวะที่ทำการทดลองมีค่าน้อย นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสัดส่วนของน้ำต่อเอทานอลที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาพบว่ามีความใกล้เคียงกับ 3 และปริมาณสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นพวกเอทิลีน อะซีโตน ที่เกิดขึ้นมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทำให้สรุปได้ว่าเอทานอลส่วนใหญ่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำตามสมการที่ 2.9 อย่างไรก็ตามเอทานอลยังมีบางส่วนถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาคังไฮโดรเจน (Ethanol dehydrogenation) ตามสมการที่ 2.11 [9-11] กลายเป็นอะเซทัลดีไฮด์ โดยอะเซทัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับไอน้ำต่อไปกลายเป็นมีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ได้ตามสมการที่ 2.15 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่พบทั้งอะเซทัลดีไฮด์ มีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้เอทิลีน และอีเทนที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ที่ตรวจวัดได้มีปริมาณน้อยมากทำให้สรุปได้ว่าปฏิกิริยาการคังน้ำออก (Dehydration) จากเอทานอลไปเป็นเอทิลีนตามสมการที่ 2.12 เกิดขึ้นน้อยมาก ณ สภาวะที่ศึกษา



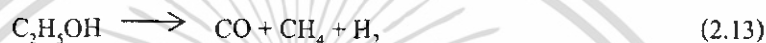
#### 4.2.3 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

เนื่องจากสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (ดังแสดงในรูปที่ 4.1.1) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีปริมาณมากแสดงว่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ภายใต้สภาวะที่ทำการทดลองมีค่าต่ำ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสัดส่วนของน้ำต่อเอทานอลที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาพบว่าน้อยกว่า 1 มาก และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นซึ่งพบทั้ง เอทิลีน และอะซีโตนเป็นปริมาณมาก ทำให้สรุปได้ว่าเอทานอลส่วนใหญ่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาการคังน้ำออกจากเอทานอลเกิดเป็นเอทิลีนตามสมการที่ 2.12 และปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นอะซีโตน (Ethanol decomposition to acetone) ตามสมการที่ 2.14 ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มที่ว่าปฏิกิริยาทั้งสองสามารถเกิดได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรด [10, 13] เมื่อพิจารณาสัดส่วนของเอทิลีนต่ออะซีโตนที่เกิดขึ้นพบว่ามีความประมาณ 0.5 จึงทำให้สรุปได้ว่าเอทานอลถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.12 และ 2.14 ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน



#### 4.2.4 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO<sub>2</sub>

เนื่องจากสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (ดังแสดงในรูปที่ 4.1.1) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO<sub>2</sub> มีปริมาณน้อยและมีไฮโดรเจน (ดังแสดงในรูปที่ 4.1.2 (ข)) เกิดขึ้นเป็นปริมาณมาก จึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO<sub>2</sub> มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับไอน้ำภายใต้สภาวะที่ทำการทดลองสูง อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำให้เกิดมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปริมาณมาก ซึ่งมีเทนอาจเกิดได้จากสองทางด้วยกัน คือ 1) การสลายตัวของเอทานอลไปเป็นมีเทน (Ethanol decomposition to methane) ตามสมการที่ 2.13 และ 2) ปฏิกิริยาการคั่งน้ำออกจากเอทานอล (2.12) ตามด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทิลีนที่เกิดตามสมการที่ 2.18 แต่เนื่องจากไม่พบเอทิลีนในผลิตภัณฑ์จึงทำให้พิจารณาได้ว่ามีเทนที่เกิดขึ้นนั้นเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ 2.13



สำหรับการตรวจพบอะเซทิลดีไฮด์ทำให้สรุปได้ว่ามีปฏิกิริยาการคั่งไฮโดรเจนออกจากเอทานอลตามสมการที่ 2.11 [13] เกิดขึ้นในระบบด้วย

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาผลของตัวรองรับที่มีต่อสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา การเกิดไฮโดรเจน และการกระจายของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงชนิดอื่นที่สภาวะคงตัว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับ ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ ทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันคงที่ที่ 400 องศาเซลเซียส 1 บรรยากาศ ในสารตั้งต้นที่ใช้มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเป็น 3:1 และมีอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น  $5 \times 10^{-4}$  กรัม·นาที่ ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับต่างชนิดกัน จะส่งผลอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำ และเอทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni/ZrO_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับไอน้ำได้ดีที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับการศึกษาเพื่อเดิม ควรศึกษาถึงผลของตัวรองรับชนิดอื่นๆ เช่น  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $La_2O_3$  เป็นต้น ผลของอุณหภูมิ และอัตราส่วนน้ำต่อเอทานอล ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำ และปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น และควรศึกษาถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำด้วย

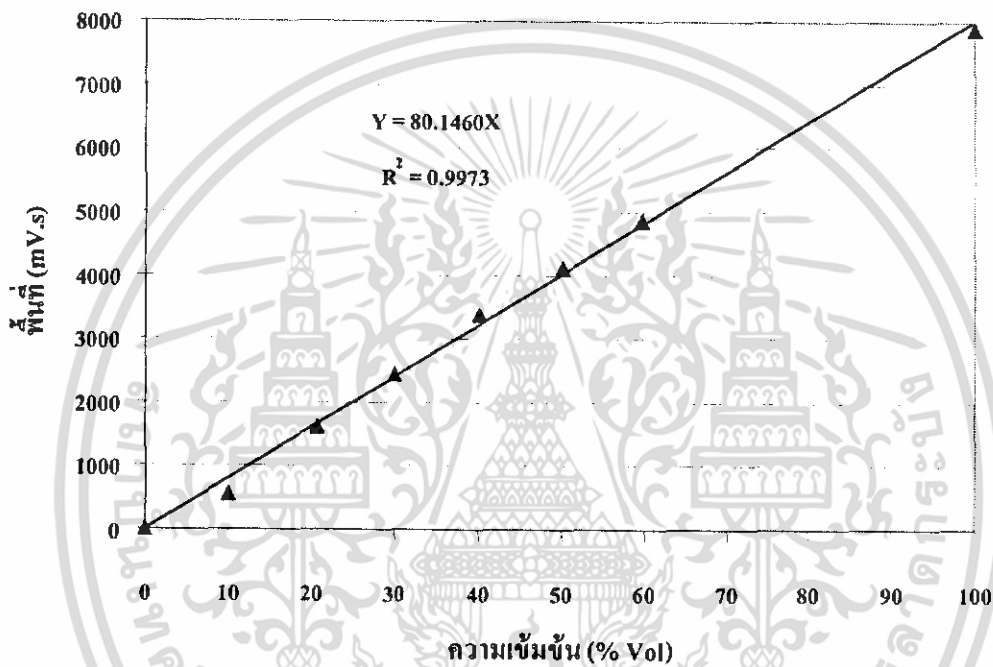
## เอกสารอ้างอิง

- [1] สุรัฐ ขวัญเมือง, ธนิษฐ์ ปราณีนรารัตน์, อธิคม เพียงใจก และวรรณศิริ ลิ้มสุขนิรันดร์, **Fuel Cells พลังงานแห่งอนาคต**, [Online] Available: encyclopedia.learn.in.th.
- [2] บุญรักษ์ กาญจนวรวณิชย์, **สารนำร่องของเซลล์เชื้อเพลิง**, งานข้อมูลเทคโนโลยีวัสดุ, [Online] Available: www.mtec.or.th
- [3] George T. Austin, **Shreve's Chemical Process Industries**, 5<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill Book Company.
- [4] จตุพร วิฑาคุณ และนุรักษ์ กฤษดาณรงค์, **การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์**, โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ: 2547.
- [5] H. Scott Fogler, **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 2<sup>nd</sup> edition, Prentice Hall International Series. 1992.
- [6] Robert J. Farrauto and Calvin H. Bartholomew, **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**, Blackie Academic professional.
- [7] **Zirconium dioxide**, [Online] Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconia>.
- [8] Athanasios N. Fatsikostas, Dimitris. I. Kondarides and Xenophon E. Verykios, **Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol**, *Catalysis Today*, vol. 75, 2002, pp. 145-155.
- [9] Jordi, L. and P. Ramirez, **Direct production of hydrogen from ethanol aqueous solutions over oxide catalysts**, *The royal society of chemistry. Chem. commun.* 641-642 (2001).
- [10] Jordi L., N. Homs, J. Sales and P. Ramirez de la Piscina, **Efficient Production of Hydrogen over supported Cobalt Catalysts from Ethanol Reforming**, *Journal of catalysis*, vol. 209, 2002, pp. 306-317.
- [11] Breen, J.P., R. Burch and H. M. Coleman, **Metal-catalyzed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications**, *Applied catalysis B: Environmental*, vol 39, 2002, pp 65-74.
- [12] Toshiya Nishiguchia, Tomoaki Matsumotoa, Hiroyoshi Kanaia, Kazunori Utania, Yasuyuki Matsumurab, Wen-Jie Shenc and Seiichiro Imamura, **Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone**, *Applied Catalysis A: General* vol 279, 2005, pp 273–277.
- [13] Jens Hagen, **Industrial Catalysis A Practical Approach**, Wiley-VCH, 1999.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก  
กราฟมาตรฐาน

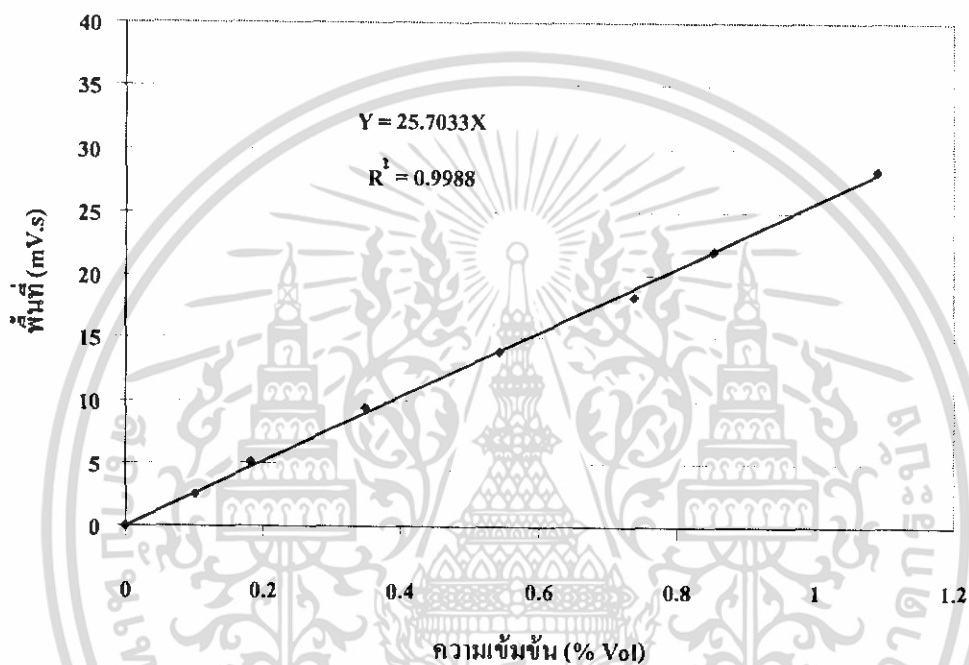
กราฟมาตรฐานของ H<sub>2</sub>



รูปที่ ก-1 กราฟมาตรฐานของ H<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

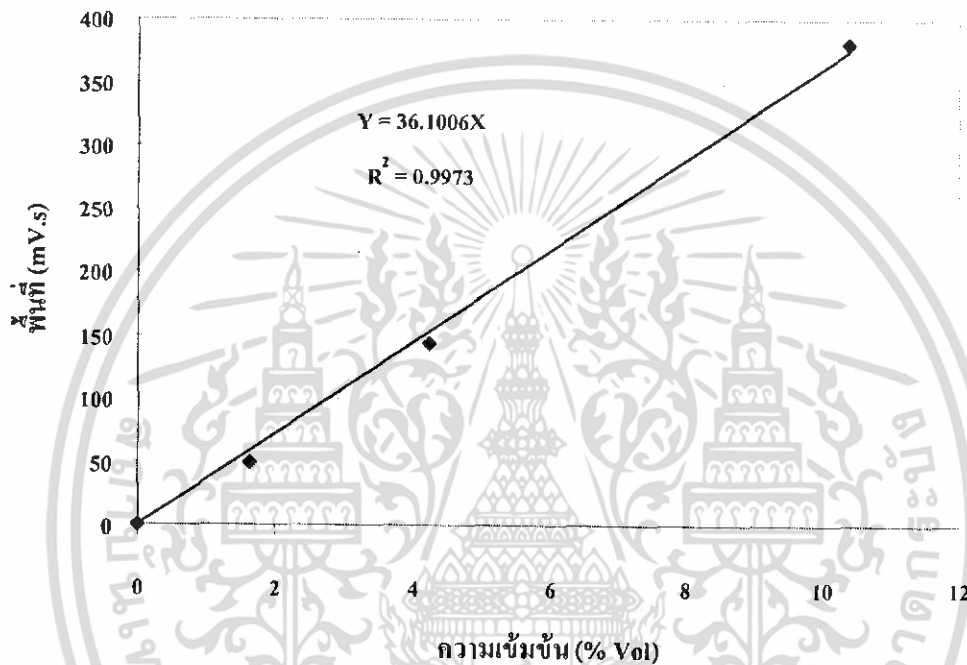
## กราฟมาตรฐานของ CO



รูปที่ ก-2 กราฟมาตรฐานของ CO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กราฟมาตรฐานของ CO<sub>2</sub>



รูปที่ ก-3 กราฟมาตรฐานของ CO<sub>2</sub>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้