

**สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง**

อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการสะสมของคาร์บอน  
บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ  
EFFECT OF PROMOTERS ON CARBON DEPOSITION  
OVER Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DURING STEAM REFORMING OF ETHANOL



นางสาว เยาวเรศ จันทรโอภากร

นางสาว ละออตา ธนชัยวิวัฒน์

2/6/50  
83195  
2551

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 83195  
วัน,เดือน,ปี..... - 6 ส.ค. 2551

b. 119 b220x  
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**EFFECT OF PROMOTERS ON CARBON DEPOSITION  
OVER Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DURING STEAM REFORMING OF ETHANOL**



**Miss Yaowarate Chantaraopakorn  
Miss Laorta Thanachaiwiwat**

**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**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
2007


หัวข้อปริญญานิพนธ์ อธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
ในปฏิกิริยาอีพอกไซด์พอลิเมอไรเซชันด้วยไอน้ำ


นักศึกษา นางสาว เขาวเรศ จันทโรภากร เลขประจำตัว 47010608  
นางสาว ละออลดา ธนชัยวิวัฒน์ เลขประจำตัว 47010634

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขา วิศวกรรมเคมี  
พ.ศ. 2550  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ดวงกมล ณะระนอง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

  
.....ประธานกรรมการ  
(ผศ.ดร.ดวงกมล ณะระนอง)

  
.....กรรมการ  
(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)

  
.....กรรมการ  
(ดร.สุชาสนี เนรมิตคกพงศ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีผลต่อการสะสมของคาร์บอน  
บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปฏิกิริยาอีธานอลด้วยไอน้ำ  
จัดทำโดย นางสาว เขาวเรศ จันทรโอภากร เลขประจำตัว 47010608  
นางสาว ละออตา ธนชัยวิวัฒน์ เลขประจำตัว 47010634  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ดวงกมล ฌ ระนอง  
ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี  
ภาควิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาอีธานอลด้วยไอน้ำ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาซึ่งเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง โดยปรับเปลี่ยนปริมาณโลหะนิกเกิลในช่วง 0–30%wt และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมตัวส่งเสริม 5%wt (Na, K, Mg, Ca, La) เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาอีธานอลซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ต้องการได้ดี โดยพิจารณาจากความสามารถในการผลิตไฮโดรเจน, ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอล (ethanol conversion), การกระจายของผลิตภัณฑ์ และความสามารถในการลดการสะสมของคาร์บอน การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 500°C โดยป้อนสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3:1, contact time เท่ากับ 0.02 h และอัตราการไหลในสภาวะแก๊สเท่ากับ 100 cc min<sup>-1</sup> จากการทดลองพบว่าค่าการแปลงผันทางเคมีและปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้แปรผันตามปริมาณนิกเกิล ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะนิกเกิล 20%wt ให้ค่าการแปลงผันทางเคมี (72.74%) และปริมาณไฮโดรเจนสูง (0.0171 mol) รวมทั้งมีผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยจนถือว่าไม่มีนัยสำคัญ จึงมีความเหมาะสมในการนำมาพัฒนาและศึกษาคือในเรื่องอิทธิพลของตัวส่งเสริม โดยพบว่า 5%K-20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ปริมาณไฮโดรเจนสูงที่สุด (0.0376 mol) และสามารถต้านทานการสะสมของคาร์บอนได้ดี ทั้งนี้คาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ คาร์บอนชนิดที่ถูกกำจัดได้ง่าย (C<sub>d</sub>) และคาร์บอนชนิดที่ถูกกำจัดได้ยาก (C<sub>c,b</sub>) ทั้งนี้ 5%Na-20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ส่งผลให้สัดส่วนของ C<sub>d</sub>/C<sub>c,b</sub> สูงที่สุด (0.7994) แสดงว่าหากต้องการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ จะสามารถกำจัดคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title           Effect of promoters on carbon deposition over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during steam reforming of ethanol

By                       Miss Yaowarate   Chantaraopakorn  
                              Miss Laorta        Thanachaiwiwat

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

Performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for steam reforming of ethanol has been investigated in this study. The catalysts were prepared by impregnation method with different percents of nickel loading (0-30%wt). The catalyst contained 5%wt of a promoter (Na, K, Mg, Ca and La). In order to evaluate the performance of the catalyst, we considered hydrogen productivity, ethanol conversion, product distribution and resistance to carbon deposition. The reaction test was performing using a pack-bed reactor operated under atmospheric pressure and isothermal condition. The temperature was 500°C. The contact time was 0.02 h with the total feed rate of 100 cc min<sup>-1</sup>. The molar ratio of water to ethanol was 3:1. The results showed that ethanol conversion and hydrogen productivity increased with increasing of the amount of nickel. 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gave a high ethanol conversion (72.74%) and high hydrogen productivity (0.0171 mol) with small amount of by-products. Therefore, 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was selected for further investigation. We found that 5%K-20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gave the highest hydrogen productivity (0.0376 mol) and reasonably high resistance to the carbon deposition. The deposited carbon was classified into two types: the one was eliminated easily (C<sub>α</sub>) and the other could hardly be eliminated (C<sub>c+β</sub>). The 5%Na-20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the most easily to be regenerated since the ratio of C<sub>α</sub> to C<sub>c+β</sub> was highest.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี จากความช่วยเหลือของบุคคลหลายท่าน โดยเฉพาะ ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง อาจารย์ผู้ควบคุมงานวิจัยที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษา ตลอดจนแนวทางการแก้ไขปัญหา ทั้งในด้านวิชาการ แนวคิด อีกทั้งตรวจแก้ไขข้อบกพร่องของปริญญานิพนธ์ ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งและขอขอบพระคุณในความกรุณาเป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบคุณสำนักงานสภาวิจัยแห่งชาติ, สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ, กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน และสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย

ขอขอบคุณคุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และคุณพิมพ์ใจ ภูษณะกิจ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ให้ความช่วยเหลือสำหรับเครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณคุณรัตนกร ขวงสวัสดิ์ นักศึกษาปริญญาเอก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังในการให้ความช่วยเหลือ และให้คำแนะนำต่างๆ

ขอขอบคุณเพื่อนๆ นักศึกษาปริญญาตรีที่ร่วมแลกเปลี่ยนความรู้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา สำหรับกำลังใจที่มอบให้ และความช่วยเหลือด้านต่างๆทำให้ผู้วิจัยทำงานได้อย่างลุล่วง

สุดท้ายนี้คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแต่ผู้ที่มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใดๆ ผู้วิจัยขอน้อมรับไว้ ณ ที่นี้

คณะผู้จัดทำ

# 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 ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน.....	7
2.3 การผลิตเอทานอลจากการหมัก.....	8
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยการรีฟอร์มมิ่ง สารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....	11
2.5 ปฏิกิริยาที่เกิดในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ.....	12
2.6 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย.....	14
2.7 การสะสมของคาร์บอน.....	15
2.8 ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์.....	18
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 การทดลอง.....	22
3.1 การทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ.....	22
สารเคมี.....	22
อุปกรณ์.....	22
การทดลอง.....	22
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	26
4.1 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิล.....	26
4.1.1 ผลผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยา.....	26
4.1.2 ผลผลิตภัณฑ์รวมการทำปฏิกิริยา.....	27
4.1.3 คาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา.....	28
4.2 อิทธิพลของตัวส่งเสริม.....	31
4.2.1 ผลผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยา.....	31
4.2.2 คาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา.....	33
4.2 ชนิดของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	39
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	39
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	40
ภาคผนวก.....	41
ภาคผนวก ก.กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไนโตรเจน.....	41
ภาคผนวก ข.คุณสมบัติของ $Al_2O_3$ .....	42



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ผลกระทบที่ได้จากการหมัก.....	10
4.1 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การลดลงของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง.....	34



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ VII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กระบวนการผลิตเอทานอล.....	9
2.2 กลไกการเกิดโค้กในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ.....	16
2.3 ลักษณะของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อวิเคราะห์ด้วย TEM.....	17
2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์.....	18
3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ.....	24
3.2 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	25
4.1 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์แก๊ส และค่าการเปลี่ยนผ่านทางเคมี.....	26
4.2 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลต่อเปอร์เซ็นต์โมลผลิตภัณฑ์.....	27
4.3 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลในการนำกลับคาร์บอน จากการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ.....	28
4.4 ก. และ ข. ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ผสมควอตซ์ ก่อนทำปฏิกิริยา และหลังทำปฏิกิริยา ตามลำดับ.....	29
4.5 ภาพถ่ายจาก TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> หลังทำปฏิกิริยา.....	30
4.6 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> และ CO.....	31
4.7 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อเปอร์เซ็นต์โมลผลิตภัณฑ์.....	32
4.8 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อคาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา.....	33
4.9 โครมาโทแกรมแสดงผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์จาก TCD เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%K-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
4.10 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้จากการออกซิไดซ์คาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
4.11 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่ออัตราส่วนระหว่าง C <sub>α</sub> /C <sub>β</sub> .....	38

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในขณะที่หลายประเทศมีอัตราการเจริญเติบโตทั้งด้านเศรษฐกิจ อุตสาหกรรม และครัวเรือนสูงขึ้น จึงทำให้มีความต้องการที่จะใช้พลังงานมากขึ้นอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ แต่แหล่งเชื้อเพลิงส่วนใหญ่มาจาก น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน ซึ่งเป็นทรัพยากรทางธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัดและอาจจะต้องหมดไปในที่สุด ด้วยเหตุนี้นานาชาติจึงให้ความสำคัญในการค้นคว้าด้านพลังงานทดแทนรูปแบบใหม่ เพื่อหาแนวทางแก้ไขวิกฤตการณ์การขาดแคลนแหล่งพลังงานให้สามารถตอบสนองความต้องการของมนุษย์ได้ทั้งด้านอุปโภคและบริโภคอย่างเพียงพอ

ไฮโดรเจนเป็นพลังงานทดแทนทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เพราะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและสามารถผลิตได้จากหลายกระบวนการ โดยเฉพาะสำหรับประเทศเกษตรกรรมอย่างประเทศไทยสามารถใช้ประโยชน์จากเศษวัสดุทางการเกษตรในการผลิตไฮโดรเจนได้ โดยผ่านกระบวนการหมักกับชีสดีเพื่อผลิตและนำเอทานอลชีวภาพมาใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทน แต่เนื่องจากเอทานอลชีวภาพที่ได้มีความเข้มข้นต่ำ การใช้งานด้วยวิธีทั่วไปจึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการกลั่นเพื่อให้ความบริสุทธิ์สูง ซึ่งเสียค่าใช้จ่ายในกระบวนการแยกสารสูงมาก ดังนั้นการนำเอทานอลชีวภาพไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความเหมาะสมเป็นอย่างยิ่ง

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบมีตัวรองรับถูกนำมาใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในระดับอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เพราะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดี และมีราคาถูก นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ในระดับที่น่าพอใจ อย่างไรก็ตามปัญหาใหญ่ของโลหะนิกเกิล คือการสะสมของคาร์บอน (carbon deposition) หรือโค้ก ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการทดลองปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยเติมตัวส่งเสริม เพื่อศึกษาความสามารถในการต้านทานการสะสมของคาร์บอน ซึ่งจะเป็นข้อมูลสำคัญในการออกแบบและพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งของเอทานอลด้วยไอน้ำต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการปรับเปลี่ยนปริมาณนิกเกิลต่อความสามารถในการผลิตไฮโดรเจน, ค่าการแปลงผันทางเคมี (conversion) ของเอทานอล และการกระจายของผลิตภัณฑ์
2. เพื่อลดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมตัวส่งเสริม

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นจากวิธีเคลือบฝัง ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่ปฏิบัติงานภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยป้อนสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 3:1, อัตราการไหลในสถานะแก๊สเท่ากับ  $100 \text{ cc min}^{-1}$ , อุณหภูมิทำปฏิกิริยา  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , contact time = 0.02 h, ปริมาณของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0-30% wt และศึกษาอิทธิพลของการเติมตัวส่งเสริม Na, K, Ca, Mg และ La ที่มีต่อความสามารถในการต้านทานการสะสมของคาร์บอนโดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาวิธีใช้เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
3. ทำการทดลองเบื้องต้น
4. ทหารีเทนชันไทม์ (retention time) และกราฟมาตรฐานของไฮโดรเจนและไนโตรเจน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับความเข้มข้นของสาร
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
6. การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณนิกเกิล และชนิดตัวส่งเสริมที่มีต่อความสามารถในการผลิตไฮโดรเจน, ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอล, การต้านทานการสะสมตัวของคาร์บอน และการกระจายของผลิตภัณฑ์

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบอิทธิพลของปริมาณนิกเกิด และการเติมตัวส่งเสริม ที่มีต่อความสามารถในการผลิตไฮโดรเจน ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอล และการกระจายของผลิตภัณฑ์ เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำได้ดี
2. สามารถป้องกันการสะสมคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเติมตัวส่งเสริม สำหรับใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ ร้องอ้ำอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง(1)

แก๊สไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นเชื้อเพลิงอนาคต เนื่องจากไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อเกิดการเผาไหม้กับแก๊สออกซิเจน โดยจะมีเพียงไอน้ำเป็นผลพลอยได้ ซึ่งต่างจากเชื้อเพลิงอื่นๆ ที่ให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ที่เป็นแก๊สเรือนกระจก (greenhouse gas) ส่งผลกระทบต่อโดยตรงต่อการทำให้โลกร้อนขึ้น (global warming) นอกจากนี้ยังสามารถนำแก๊สไฮโดรเจนไปผลิตกระแสไฟฟ้าโดยป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ซึ่งขณะนี้นักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจเป็นอย่างมากในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เนื่องจากประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงกว่าอุปกรณ์ผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆ มาก ทั้งนี้เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ประกอบด้วย สารอิเล็กโทรไลต์, ขั้วแอโนด, ขั้วแคโทด, อากาศหรือออกซิเจน และเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี-ไฟฟ้า ระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้า ทั้งนี้ไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงจะแตกตัวเป็นไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอนที่ขั้วแอโนด ส่วนออกซิเจนจากอากาศจะจับไฮโดรเจนไอออนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์มายังแคโทด กลายเป็นน้ำ โดยอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะไหลเวียนทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้า กล่าวคือเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีคุณสมบัติคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่สามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าได้โดยตรง ไม่ต้องนำมาอัดประจุใหม่ ทั้งนี้เซลล์เชื้อเพลิงแบ่งเป็นชนิดต่างๆ ดังนี้

#### ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

##### 1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric-Acid Fuel Cell : PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์

- ข้อดี เป็นเซลล์ที่สามารถใช้กับเชื้อเพลิงได้หลายชนิดแม้แต่น้ำมันเชื้อเพลิง แต่ต้องกำจัดกำมะถันในน้ำมันออกให้เหลืออยู่น้อยที่สุดก่อน
- ข้อเสีย ใช้โลหะแพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเซลล์มีขนาดใหญ่ น้ำหนักมาก มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์ชนิดอื่นและจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี

## 2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell : PEMFC)

ลักษณะที่สำคัญ คือ ใช้อิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบแผ่น โพลีเมอร์บาง

**ข้อดี** ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งจึงไม่มีปัญหาการรั่วซึมและเกิดการกัดกร่อนน้อย จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในอาคารบ้านเรือนและรถยนต์

**ข้อเสีย** ต้องใช้เชื้อเพลิงที่ความบริสุทธิ์สูง รวมทั้งต้องใช้โลหะแพลทินัม และแผ่นเมมเบรนซึ่งมีราคาแพง

## 3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งทำจากสารประกอบเซรามิก เช่น เซอร์โคเนียมออกไซด์ เป็นต้น

**ข้อดี** ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถใช้ออกซิเจนได้หลากหลายชนิดเพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี

**ข้อเสีย** เสียเวลาในการอุ่นเครื่องนาน และต้องสร้างผนังหนาเพื่อป้องกันความร้อนที่แผ่ออกมา

## 4. เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell : AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงถึง 70% ใช้เป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าและน้ำให้กับยานอวกาศ

**ข้อดี** ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีราคาถูก

**ข้อเสีย** จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนและออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ทำให้ต้นทุนการผลิตของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีราคาแพง

## 5. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้สารลิเทียมคาร์บอเนต หรือ โซเดียมคาร์บอเนต หรือ โพแทสเซียมคาร์บอเนตที่หลอมเหลวเป็นสารอิเล็กโทรไลต์

**ข้อดี** สามารถประยุกต์ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนได้หลายชนิด เช่น ไฮโดรเจน, แก๊สธรรมชาติ, โพรเพน, น้ำมันดีเซล เป็นต้น

**ข้อเสีย** ถ้าอุณหภูมิสูงจะมีการกัดกร่อนค่อนข้างมากจึงไม่เหมาะกับการใช้งานขนาดเล็ก

## 6. เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนสารเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกพัฒนาขึ้นมาจาก เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอลได้โดยการป้อนไฮโดรเจนเข้าระบบโดยตรง

**ข้อดี** ทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าจึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น คอมพิวเตอร์แล็ปท็อป, โทรศัพท์มือถือ หรือรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าแบบเติมเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 7. เซลล์เชื้อเพลิงแบบระบบหมุนเวียนน้ำ (Regenerative)

เซลล์เชื้อเพลิงทำงานแบบหมุนเวียนน้ำในระบบ น้ำจะถูกแยกด้วยไฟฟ้าที่ผลิตจากเซลล์แสงอาทิตย์ได้เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน ซึ่งจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงป้อนระบบเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าออกมา ซึ่งนอกจากกระแสไฟฟ้าแล้วยังได้ความร้อนและน้ำเป็นผลผลิตร่วมด้วย น้ำที่ได้จะถูกนำไปแยกด้วยกระแสไฟฟ้าอีกครั้ง ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ยังอยู่ในขั้นการวิจัยและพัฒนา

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

เซลล์เชื้อเพลิงสังกะสี-อากาศใช้โลหะสังกะสีเป็นขั้วแอโนด เชื้อเพลิงที่ใช้คือไฮโดรเจนหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ขั้วแคโทดเป็นอากาศและใช้แผ่นกรองสำหรับแยกออกซิเจนออกมาจากอากาศเพื่อป้อนเข้าระบบ เซลล์ชนิดนี้ใช้สารโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิการทำงานของระบบอยู่ในช่วงประมาณ 700 °C

ข้อดี โลหะสังกะสีที่ใช้ทำขั้วแอโนดมีราคาต่ำ เซลล์ทำงานได้โดยไม่ต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยา และยังสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลายรูปแบบตั้งแต่ไฮโดรเจนบริสุทธิ์จนถึงน้ำมันเชื้อเพลิง

ข้อเสีย จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแผ่นสังกะสีใหม่เรื่อยๆ เนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีทำให้โลหะสังกะสีเปลี่ยนเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน[2]

ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากหลายวิธี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่ใช้, ปริมาณ และคุณภาพของไฮโดรเจน ซึ่งสามารถแบ่งตามเทคโนโลยีการผลิตเป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. **Thermo-chemical Technologies** คือ เทคโนโลยีที่ใช้ความร้อนและปฏิกิริยาเคมีในการแปลงไฮโดรคาร์บอนหรือวัตถุดิบจำพวกชีวมวล (biomass) เพื่อผลิตไฮโดรเจน ได้แก่

1.1 วิธีการรีฟอร์มมิงสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (steam reforming process)

กระบวนการที่สารไฮโดรคาร์บอนทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่อุณหภูมิสูงโดยอาศัยความร้อนปฏิกิริยา ผลผลิตหลักที่ได้เป็นของผสมระหว่างไฮโดรเจนและสารประกอบออกไซด์ของคาร์บอน

1.2 วิธีการผลิตแก๊สจากถ่านหิน (coal gasification process)

กระบวนการเปลี่ยนคาร์บอนจากถ่านหินให้เป็นแก๊ส ผลผลิตหลักที่ได้เป็นของผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์

2. **Electrolytic Technologies** คือ เทคโนโลยีที่ใช้กระแสไฟเพื่อทำให้เกิดการสลายตัวของน้ำ ได้ผลิตแก๊สเป็นออกซิเจนและไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์

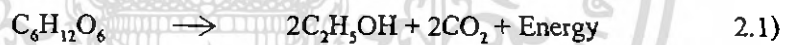
3. **Photolytic Technologies** คือ เทคโนโลยีที่ใช้พลังงานแสงอาทิตย์ในการแยกไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลของน้ำ เช่น วิธี Photobiological เป็นการผลิตไฮโดรเจนโดยอาศัยการสังเคราะห์แสงของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กที่มีเอนไซม์อะโรมาติก ทำหน้าที่สลายน้ำแล้วปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมในรูปของไฮโดรเจนและออกซิเจน

### 2.3 การผลิตเอทานอลจากการหมัก[3]

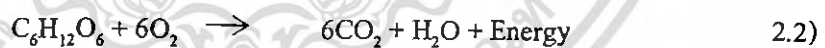
ในงานวิจัยนี้สนใจการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน โดยปฏิกิริยานี้สามารถเลือกใช้สารตั้งต้นได้หลากหลาย เช่น มีเทน, เมทานอล เป็นต้น แต่สำหรับประเทศไทยสารตั้งต้นที่มีความน่าสนใจ คือ เอทานอล ( $C_2H_5OH$ ) เพราะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมักเศษวัสดุเหลือใช้จากพืชมีแป้งและน้ำตาลสูง โดยการผลิตเอทานอลจากการหมักเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยม เพราะมีวัตถุดิบที่สามารถเลือกใช้ได้หลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของแต่ละประเทศ เอทานอลที่ได้จากการหมักจะเรียกว่า “เอทานอลชีวภาพ” ซึ่งในเบื้องต้นของการผลิตมีรายละเอียดต่างกันเล็กน้อยในเรื่องการเตรียมวัตถุดิบ ดังนี้

1. วัตถุดิบที่มีน้ำตาล เช่น อ้อย, ข้าวฟ่างหวาน เป็นต้น นำมาบีบหรือรีดเพื่อให้ได้ของเหลวที่มีน้ำตาล
2. วัตถุดิบที่มีแป้งหรือเซลลูโลส เช่น มันสำปะหลัง, ข้าว, ข้าวโพด, ผักคบขวา เป็นต้น จะใช้เอนไซม์หรือแบคทีเรียย่อยแป้งหรือเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลออกมา

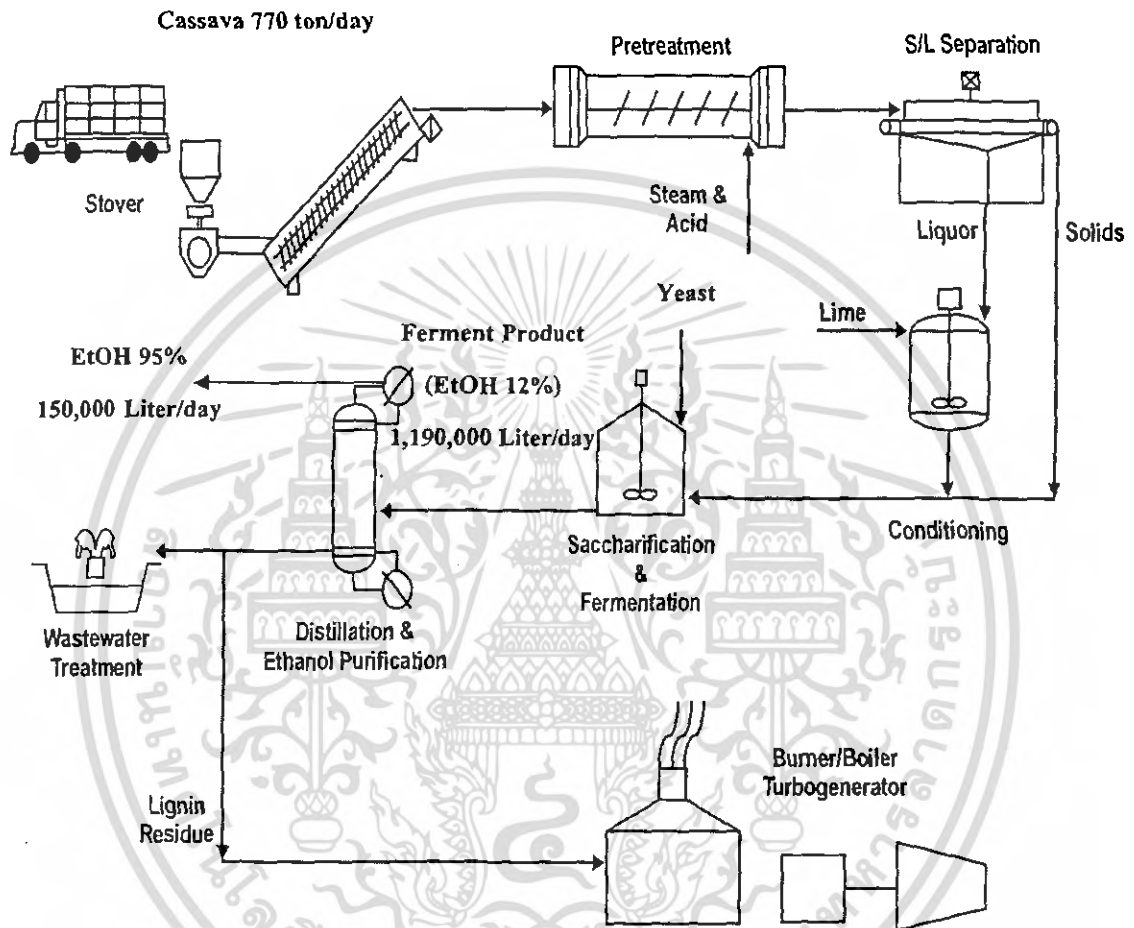
จากนั้นเติมยีสต์ลงในน้ำตาลที่ได้ ซึ่งต้องดำเนินการหมักเป็นระบบสูญญากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้ยีสต์สัมผัสกับอากาศ ยีสต์จะใช้น้ำตาลเป็นอาหารแล้วผลิตเอทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา ดังสมการ



แต่ถ้าอากาศเข้าสู่ภาชนะที่ใช้หมัก จะทำให้ยีสต์หายใจแบบใช้ออกซิเจน เกิดสมการดังนี้



ในขั้นตอนนี้จะใช้เวลาประมาณ 2-3 วัน ในกรณีการหมักแบบชั่วคราว และ 36 ชั่วโมง ในกรณีการหมักแบบต่อเนื่อง แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตเอทานอล[3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างไรก็ตามปริมาณของผลิตภัณฑ์จะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสายพันธุ์ของยีสต์และการควบคุมสภาวะแวดล้อมของการหมัก แต่โดยทั่วไปได้ความเข้มข้นดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งสามารถนำไปผ่านกระบวนการกลั่น เพื่อให้เอทานอลมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

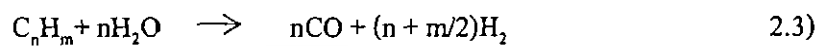
ตารางที่ 2.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมัก[4]

ผลิตภัณฑ์	ความเข้มข้น (%vol)
เอทานอล	12
กรดแลคติก	1
กลีเซอรอล	1
มอลโทส	0.0001
น้ำ	86

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน[5]

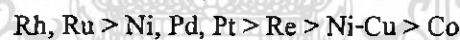
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยานี้จะทำให้พันธะระหว่างคาร์บอนในโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแตกพันธะที่ตำแหน่งวงไว และช่วยให้ดูดซับ ioni น้ำ เพื่อที่จะผลิต CO และ H<sub>2</sub> แสดงได้ดังสมการ



ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ที่ทำให้จำนวนโมลรวมของสารในระบบเพิ่มขึ้น จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูงและความดันต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามด้วยธรรมชาติของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการสะสมของคาร์บอน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ จึงพยายามแก้ไขปัญหานี้ โดยการเลือกตัวรองรับและตัวส่งเสริมที่เหมาะสม ซึ่งจะช่วยสนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนคาร์บอนให้เป็นแก๊ส (gasification) ทำให้ลดการเสื่อมสภาพนี้ได้ ดังสมการ

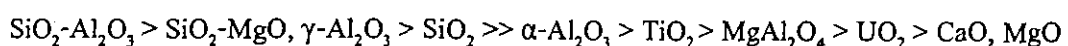


ส่วนของโลหะที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิด เรียงตามความว่องไวปฏิกิริยาดังนี้



แต่ความว่องไวของโลหะจะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น Pt และ Pd ที่อุณหภูมิต่ำ จะมีความว่องไวมากกว่า Ni สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูง เป็นต้น และจากรายงานต่างๆ Rh เป็นโลหะที่มีความว่องไวมากที่สุด ซึ่ง Rh เป็นโลหะมีตระกูลสามารถป้องกันการเกาะตัวของคาร์บอนและทนต่อการเป็นพิษ (poisoning) ของซัลเฟอร์ได้ดีกว่าโลหะบริสุทธิ์ทั่วไป อย่างไรก็ตาม เมื่อคำนึงถึงความว่องไว และราคาที่ถูกกว่า โลหะ Ni นิยมใช้ในการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในระดับอุตสาหกรรมมากกว่า

สำหรับตัวรองรับในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำต้องมีความเป็นกรดต่ำและมีความเสถียรทนต่อความร้อนได้ เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจาก sintering และการเกาะตัวของคาร์บอนบนพื้นที่ทำปฏิกิริยา โดยเรียงลำดับความเป็นกรดดังนี้



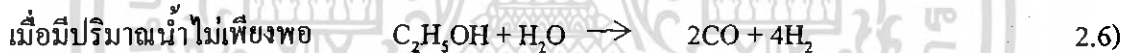
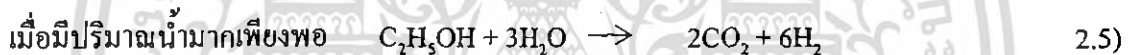
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงคือ ความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) ซึ่งพิจารณาจากจุดหลอมเหลว โดยสารที่มีจุดหลอมเหลวสูงจะมีความแข็ง (hardness) และความแข็งแรง (strength) ส่วนสารที่มีจุดหลอมเหลวต่ำจะมีความเหนียวและอ่อน ซึ่ง CaO และ MgO เป็นตัวรองรับที่มีความเป็นกรดต่ำ แต่มีความแข็งแรงเชิงกลต่ำกว่า  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้ คือ เตรียมให้อยู่ในรูปของ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

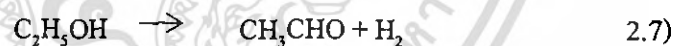
นอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยเติมสารที่มีคุณสมบัติเป็นเบสสามารถลดความเป็นกรดของตัวรองรับ เรียกว่าตัวส่งเสริม ได้แก่  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ , ธาตุหมู่ 1 และหมู่ 2 ที่นิยมใช้คือ สารประกอบของโพแทสเซียม เช่น Potassium Alumionsilicate

## 2.5 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ[6]

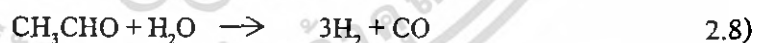
ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำเป็นวิธีผลิตไฮโดรเจนแบบหนึ่ง โดยการแยกโมเลกุลไฮโดรเจนออกจากเอทานอล โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น และเพราะว่าเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน (endothermic) จึงต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์มากที่สุด ซึ่งหลายปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมๆกัน ดังสมการ



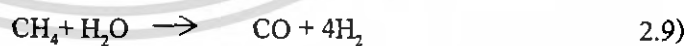
นอกจากนี้ยังอาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นได้ ดังสมการด้านล่างนี้  
ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากเอทานอล (Ethanol dehydrogenation)



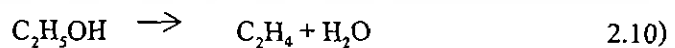
ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งอะซีทัลดีไฮด์ด้วยไอน้ำ (Acetaldehyde steam reforming)



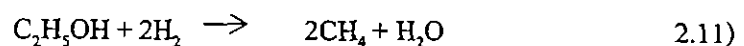
ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ (Methane steam reforming)



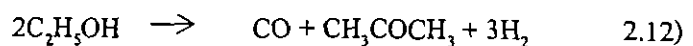
ปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล (Ethanol dehydration)



ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของเอทานอล (Ethanol hydrogenation)

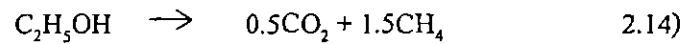
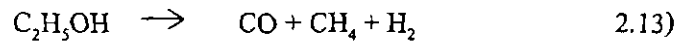


ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นอะซีโตน (Ethanol decomposition to acetone)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

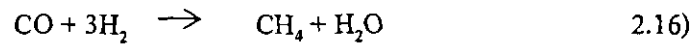
ปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอลไปเป็นมีเทน (Ethanol decomposition to methane)



ปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีทัลดีไฮด์ไปเป็นมีเทน (Acetaldehyde decomposition to methane)



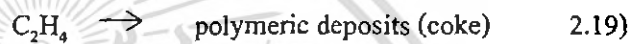
ปฏิกิริยาการสลายตัวไปเป็นมีเทน (Decomposition to methane)



ปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทน (Methane decomposition)



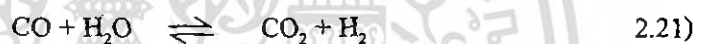
ปฏิกิริยาการเกิด โคล์ก (coke formation)



Boudouard reaction



Water gas shift reaction



ซึ่งการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะ ในการทำปฏิกิริยา จะมีผลต่อรูปแบบ ในการเกิดปฏิกิริยาและ ปริมาณ ไฮโดรเจนที่ผลิตได้

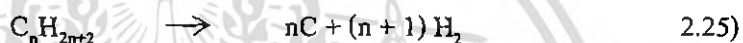
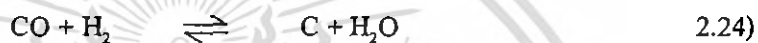
## 2.6 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำนิยมใช้นิกเกิลเป็นโลหะว่องไว[7] เพราะมีความแข็งแรงเชิงกลสูง สามารถต้านทานความร้อนสูงได้ดี และมีราคาถูกเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นที่มีความว่องไวใกล้เคียงกัน ซึ่งความว่องไวของนิกเกิลจะแปรผันตามพื้นที่ผิวที่มากขึ้น อย่างไรก็ตามถ้ามีพื้นที่ผิวมากเกินไปจะทำให้ความแข็งแรงเชิงกลลดลง ดังนั้นถ้าพื้นที่ผิวน้อย ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) หรือการกระจายตัวของนิกเกิลบนตัวรองรับต่ำ (น้อยกว่า 0.5%) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความแข็งแรงเชิงกลสูง จึงควรเลือกนิกเกิลที่มีความแข็งแรงเชิงกลและความสามารถต้านทานความร้อนอยู่ในระดับปานกลาง คือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีการกระจายตัวของนิกเกิล 2-5% หรือมีขนาด 20-50 nm

ตัวรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )[8] ซึ่งมีพื้นที่ผิว  $208 \text{ m}^2/\text{g}$  ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะว่องไว อีกทั้งยังสามารถกำหนดพื้นที่ผิวและความพรุนได้ตามต้องการ นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมให้มีขนาดเล็กได้ง่ายและราคาไม่แพง อย่างไรก็ตามตัวรองรับอะลูมินามีคุณสมบัติเป็นกรด เพราะหากอะลูมินาสัมผัสความชื้น จะเกิดการดูดซับน้ำ และเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ  $100-150^\circ\text{C}$  จะเหลือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ทำให้อะลูมินามีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดแบบอ่อน การแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $300^\circ\text{C}$  จะทำให้ลดตำแหน่งที่เป็นกรดแบบบรอนสเตดและถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นกลุ่ม -OH ที่อยู่ใกล้กันจะรวมกลุ่มกันปล่อย  $\text{H}_2\text{O}$  ออกมาทำให้เกิด  $\text{Al}^{3+}$  เป็นตำแหน่งที่เป็นกรดแบบลิวอิส และ  $\text{O}^{2-}$  เป็นเบสแบบลิวอิส จึงมีความว่องไวสูงในการเร่งปฏิกิริยา อะลูมินามีหลายเฟส แต่ที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับทางอุตสาหกรรมคือ แกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เนื่องจากมีความพรุนสูง ทำให้มีพื้นที่ผิวมาก โดยเตรียมได้จากการกำจัดน้ำจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $900^\circ\text{C}$  แต่เฟสที่เสถียรที่สุด คือ แอลฟาอะลูมินา ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

## 2.7 การสะสมของคาร์บอน

ในระดับอุตสาหกรรม นิกเกิลเป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายสำหรับการเร่งปฏิกิริยาฟอรัมมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ เนื่องจากมีราคาไม่แพง เมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นที่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน แต่มักจะพบปัญหาการสะสมของคาร์บอน หรือที่รู้จักกันทั่วไปว่า “การเกิดโค้ก” ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดการปิดกั้นรูพรุน การรวมตัวของผลึกโลหะ การทำลายโครงสร้างตัวรองรับ หรือการเกาะของคาร์บอนที่ผนังเครื่องปฏิกรณ์ จนทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้การเกิดโค้กระหว่างการทำปฏิกิริยาฟอรัมมิงด้วยไอน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจนเป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้[9]



สำหรับกลไกการเกิดของคาร์บอนระหว่างการทำปฏิกิริยาฟอรัมมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ แสดงดังรูปที่ 2.2 สามารถแบ่งคาร์บอนได้เป็น 3 ชนิด[9,10]คือ

### 1. คาร์บอนชนิดที่ถูกกระตุ้นได้ง่าย ( $C_\alpha$ )

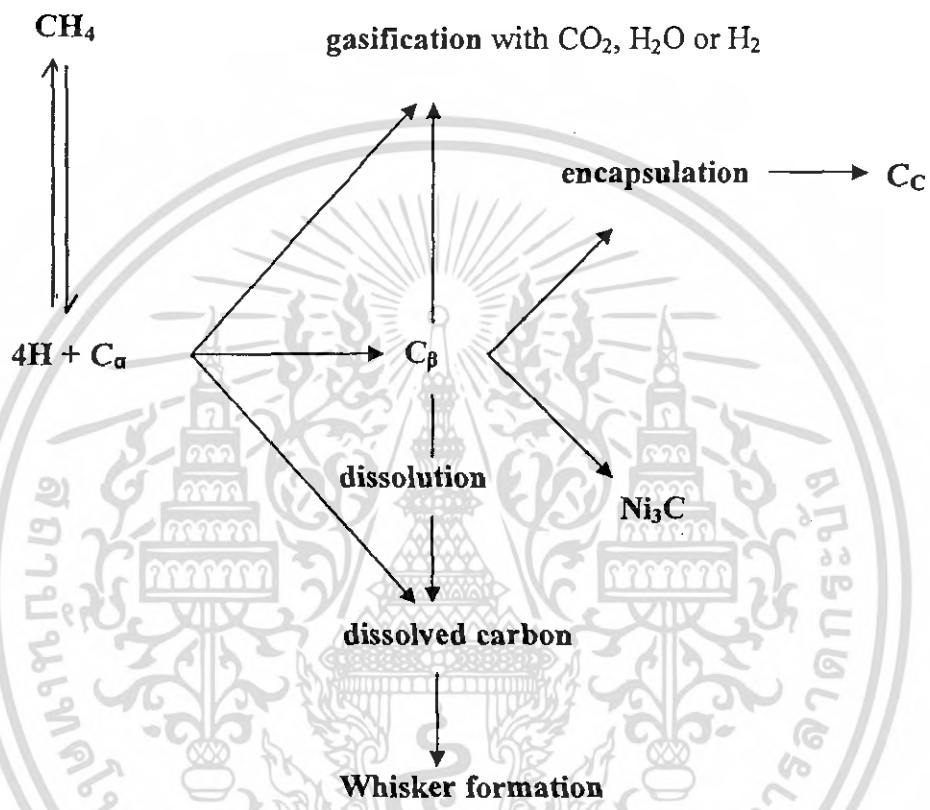
เป็นอะตอมของคาร์บอนซึ่งแตกตัวมาจากสารไฮโดรคาร์บอน และเป็นโค้กส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวนิกเกิล สามารถกำจัดได้ง่ายที่สุด

### 2. คาร์บอนชนิดที่ถูกกระตุ้นได้ค่อนข้างยาก ( $C_\beta$ )

เป็นโพลีเมอร์คาร์บอน ที่มาจากการจัดเรียงตัวของ  $C_\alpha$

### 3. คาร์บอนชนิดที่ถูกกระตุ้นได้ยาก ( $C_\gamma$ )

เป็นผลึกคาร์บอนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ทำให้กำจัดได้ยากที่สุด เนื่องจากมีพันธะที่แข็งแรงสุด



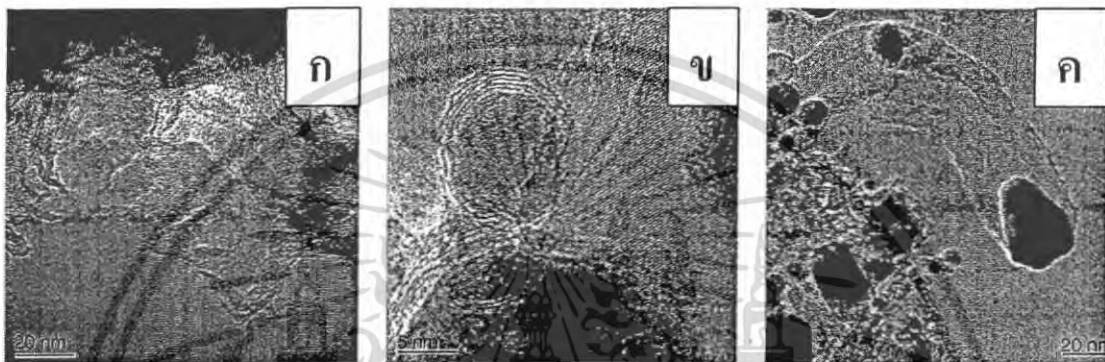
รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดโค้กในปฏิกรณ์ฟอรัมมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ[9, 12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ลักษณะการสะสมของคาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็นหลายประเภท[11] เช่น

1. pyrolytic carbon (รูปที่ 2.3ก) เกิดจากการ thermal cracking ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C
2. encapsulate carbon (รูปที่ 2.3ข) ซึ่งเป็นโพลีเมอร์ของคาร์บอน มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง ปิดกั้นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา มักจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C
3. whisker/filamentous carbon (รูปที่ 2.3ค) มีลักษณะเป็นเส้นใย โดยที่มีกลุ่มอนุภาคนิกเกิลเกิดอยู่บนเส้นใยนั้น มักจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 450 °C



รูปที่ 2.3 ลักษณะของ คาร์บอนตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อวิเคราะห์ด้วย TEM [12]

ก) pyrolytic carbon บน  $MgAl_2O_4$ , ข) encapsulating carbon และ ค) whisker carbon บน  $Ni/MgAl_2O_4$

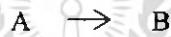
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ 83195 เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8 ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์

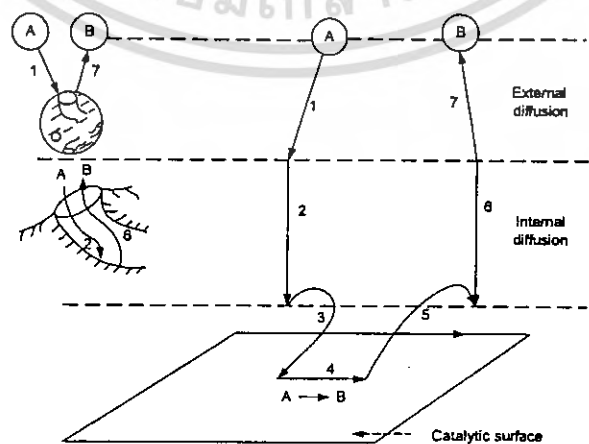
โดยทั่วไปปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์[8] จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง และมีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส ปฏิกิริยาแบบนี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่าย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยทั่วไปประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ โลหะว่องไว (active component) และตัวรองรับ (support) โดยตัวรองรับที่ใช่มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวมาก เพื่อให้โลหะว่องไวกระจายตัวได้ดี นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เรียกว่า ตัวส่งเสริม (promoter) โดยการเติมส่งเสริมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ความว่องไว (activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

กระบวนการทั้งหมดที่เกิดขึ้นมีด้วยกัน 7 ขั้นตอน[13, 14] ดังแสดงในรูปที่ 2.4

สมมติเกิดปฏิกิริยา



1. การแพร่ของสารตั้งต้น (A) จากของไหลภายนอกไปยังผิวสัมผัสระหว่างของไหลและตัวเร่งปฏิกิริยา (พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา)
2. การแพร่ภายใน (intraparticle diffusion) ของสารตั้งต้นเข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การดูดซับของสารตั้งต้น A ที่ตำแหน่งว่องไวภายในของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนตั้งต้นที่ถูกดูดซับให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งยังคงถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งว่องไว
5. การคายซับของผลิตภัณฑ์ที่ออกจากตำแหน่งว่องไว
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกสู่พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวสัมผัสระหว่างของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังกระแสการไหล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์[14]นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การผลิตไฮโดรเจนโดยวิธีรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ สภาวะในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลอย่างมากต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตและอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ (SRR) ของโลหะว่องไว (Rh, Pt, Ni, Cu, Zn, Fe) และบทบาทของตัวรองรับ ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, 12%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>0.63</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>2</sub>) Fabien Auprêtre และคณะ[15] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะต่างชนิดกันบนตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เหมือนกัน Rh และ Ni มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา SRR มากที่สุด แต่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา WGSR ในขณะที่ Pt, Cu, Zn และ Fe สามารถเร่งปฏิกิริยา WGSR แต่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา SRR จำกัด ส่วนบทบาทของตัวรองรับพบว่า (i) ความว่องไวในปฏิกิริยา SRR แปรผันตามจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนตัวเร่งปฏิกิริยา เรียงตามลำดับความว่องไวดังนี้ Ce<sub>0.63</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>2</sub> > 12%CeO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ii) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์แปรผกผันกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา WGSR เรียงตามลำดับจากมากไปน้อย  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 12%CeO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub> > Ce<sub>0.63</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>2</sub> ดังนั้นปฏิกิริยานิวเคลียสแบบนี้จึงดึงดูดใจเลือกนิกเกิลที่มีความว่องไวในปฏิกิริยา SRR มากเป็นโลหะว่องไว และเลือก  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งมีความว่องไวในปฏิกิริยา SRR น้อยเป็นตัวรองรับ เพื่อที่จะสามารถอนุมานได้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา SRR มาจากอิทธิพลของนิกเกิลเท่านั้น

อย่างไรก็ตาม ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นิกเกิลเป็นโลหะว่องไวนั้นมักจะประสบปัญหาการสะสมของคาร์บอน[11] จากงานวิจัยของ Andre L. Alberton และคณะ[16] ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิทำปฏิกิริยา 723 และ 773 K ต่อการสะสมของคาร์บอนในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง และทำการวัดปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยา 0-3 h. โดยสังเกตลักษณะการสะสมของคาร์บอนจากเทคนิค SEM ผลการทดลองพบลักษณะการสะสมของคาร์บอน 2 ประเภท ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่างกัน โดย filamentous carbon เกิดที่อุณหภูมิ 723 K และ encapsulating carbon เกิดที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 773 K จากนั้นวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนด้วยเครื่องมือ TG/DTA ซึ่งแสดงให้เห็นว่า แม้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาค่ากว่า และมีปริมาณคาร์บอนมากกว่า แต่เนื่องจากเป็น filamentous carbon ทำให้อนุภาคนิกเกิลบางส่วนเคลื่อนที่จากตัวรองรับไปที่พื้นผิวของ filamentous carbon ช่วยให้นิกเกิลกระจายตัวได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าการแปลงผันทางเคมีมากกว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 773 K ในทางตรงกันข้าม encapsulating carbon ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 773 K ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณน้อยกว่า แต่ลักษณะการเกิดที่เป็นแผ่นฟิล์มจะไปปิดกั้นพื้นที่ทำปฏิกิริยาของนิกเกิล ส่งผลให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลลดลงอย่างรวดเร็ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยเหตุนี้จึงพยายามปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมส่งเสริม เช่น การเติมตัวส่งเสริมที่เป็นโลหะหมู่ 1 จากงานวิจัยของ J. Juan-Juan และคณะ [17] ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโพแทสเซียม (K) ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปฏิกิริยา รีฟอร์มมิ่งมีเทนโดยไม่ใช้อุณหภูมิ (dry reforming of Methane) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล 10%wt และ K<sub>2</sub>O 0-5%wt เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง ทำการวัดปริมาณโค้กหลังจากทำปฏิกิริยา 6 h. โดยใช้เครื่อง mass spectrometer ซึ่งมีอัตราในการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 20 K/min จากอุณหภูมิห้องจนถึง 1223 K ด้วยแก๊สผสมออกซิเจน 16 %vol. ในฮีเลียม (100 ml/min) พบว่าสัดส่วนของ K/Ni แปรผกผันกับปริมาณโค้กที่พบ โดย Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ปราศจากตัวส่งเสริมพบการเกิดโค้ก 280 mg./1g cat แต่ NiK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบการเกิดโค้ก 30 mg./1g cat เมื่อ K/Ni = 0.04 จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า K ช่วยลดการเกิดโค้ก และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพช้าลง

ส่วนการเติมตัวส่งเสริมที่เป็นโลหะหมู่ 2 Juliana da S. Lisboa และคณะ [18] ศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริม Mg และ Ca ซึ่งนิยมใช้ลดการสะสมของคาร์บอนในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งไฮโดรคาร์บอนด้วย ใช้น้ำโดยใช้ 5, 10 และ 20 %wt. Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Temperature programmed oxidation (TPO) พบว่ามีพีคเกิดขึ้น 2 พีค โดยเป็นพีคที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 550 °C) ซึ่งคาดว่าเกิดจากคาร์บอนชนิดที่ถูกกำจัดได้ง่าย (C<sub>w</sub>) และพีคที่อุณหภูมิสูง (600-650 °C) คาดว่าเกิดจากคาร์บอนแกรไฟต์ (C<sub>g</sub>) ที่กำจัดได้ยากกว่า ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวส่งเสริมจะทำให้พีคที่อุณหภูมิต่ำมีขนาดใหญ่กว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปราศจากตัวส่งเสริม ถึงแม้ว่าปริมาณรวมของคาร์บอนจะสูงขึ้นแต่จะกลายเป็นคาร์บอนชนิดที่กำจัดได้ง่ายมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวส่งเสริมหมู่ 2 จะช่วยในการลดปัญหาการสะสมคาร์บอนได้ ส่วน Zhaoyin Hou และคณะ [19] ศึกษาลักษณะการส่งเสริมของแคลเซียม ต่อ Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิล 8% wt และเติมแคลเซียมต่อนิกเกิลเป็นอัตราส่วนโดยโมล (Ca/Ni) ในช่วง 0-2 พบว่าอิทธิพลของแคลเซียมที่มีต่อ Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ขึ้นกับปริมาณที่เติม ทั้งนี้ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ H<sub>2</sub>-TPR, XRD และ XPS มีความสอดคล้องกัน โดยถ้าเติม Ca/Ni น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.2 จะช่วยให้เกิดกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดีขึ้นเพิ่มความแข็งแรงในการจับตัวกันของนิกเกิลและอะลูมินา และช่วยชะลอการเกิด sintering แต่ในทางตรงกันข้ามถ้า Ca/Ni มากกว่า 0.2 ปริมาณแคลเซียมที่มากเกินไปจะขัดขวางการจับตัวกันของนิกเกิลและอะลูมินา นอกจากนี้แคลเซียมยังส่งผลเสียบางประการ คือ สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทนซึ่งจะทำให้การสะสมของคาร์บอนเพิ่มขึ้น ดังนั้นการเติมแคลเซียมมากเกินไปจะเป็นสาเหตุหลักในการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ไม่เติมตัวส่งเสริมจะมีเสถียรภาพต่ำในการต่อต้านการเกิด sintering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาถึงตัวส่งเสริมที่เป็นโลหะอื่นๆ เช่น J.W.C. Liberatori และคณะ[20] ศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่มีการเติม La และ Ag เป็นตัวส่งเสริมในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเอทานอลด้วยไอน้ำ เติรมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 500-900 K พบว่า La จะมีผลต่อความว่องไวและเสถียรภาพในการต่อต้านการเกิดโค้กของ  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็นอย่างยิ่ง จึงทำให้พบการเกิดโค้กบน  $15\%\text{Ni}/12\%\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  น้อยกว่า  $15\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ทั้งนี้ La ส่งผลให้ (i) เพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการสลายตัวคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นมีเทน (ii) ลดความเป็นกรดของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอลซึ่งให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนที่อาจเปลี่ยนไปเป็นโค้ก แต่สำหรับการเติม Ag นั้นมีผลเพียงเล็กน้อย

จากการศึกษางานวิจัยที่กล่าวข้างต้น พบว่าการเติมตัวส่งเสริมที่เป็นทั้งโลหะหมู่ 1, 2 หรือ La มีความสามารถในการลดการสะสมของคาร์บอนทั้งสิ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจทำการทดลอง โดยการเติมตัวส่งเสริม Na, K, Mg, Ca และ La เพื่อเปรียบเทียบสมรรถนะในการต้านทานการสะสมของคาร์บอน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ รวมทั้งการกระจายของผลิตภัณฑ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 การทำปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ

##### สารเคมี

1. นิกเกิลไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) เกรด UNILAB ของบริษัท Ajax finechem
2. อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ของบริษัท Saint-gobain norpro
3. เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ของบริษัท Merck
4. น้ำบริสุทธิ์ เกรด HPLC ของบริษัท J.T Baker
5. ซิลิกาแซนด์ (Silica sand) ของบริษัท Kanto Chemical
6. ควอตซ์แซนด์ (Quartz sand) ของบริษัท Merck
7. ควอตซ์วูล (Quartz wool)
8. ไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.999% ของบริษัท แพรกซ์ แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
9. ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.999% ของบริษัท ฉัตรกร สเตปเซียล แก๊ส จำกัด

##### อุปกรณ์

1. วาล์วควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส
2. เครื่องปฏิกรณ์เคมี เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ซม.
3. เต้าเผาแบบไฟฟ้า
4. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ
5. เครื่องควบคุมแบบ PID
6. เทอร์โมคัปเปิล

##### การทดลอง

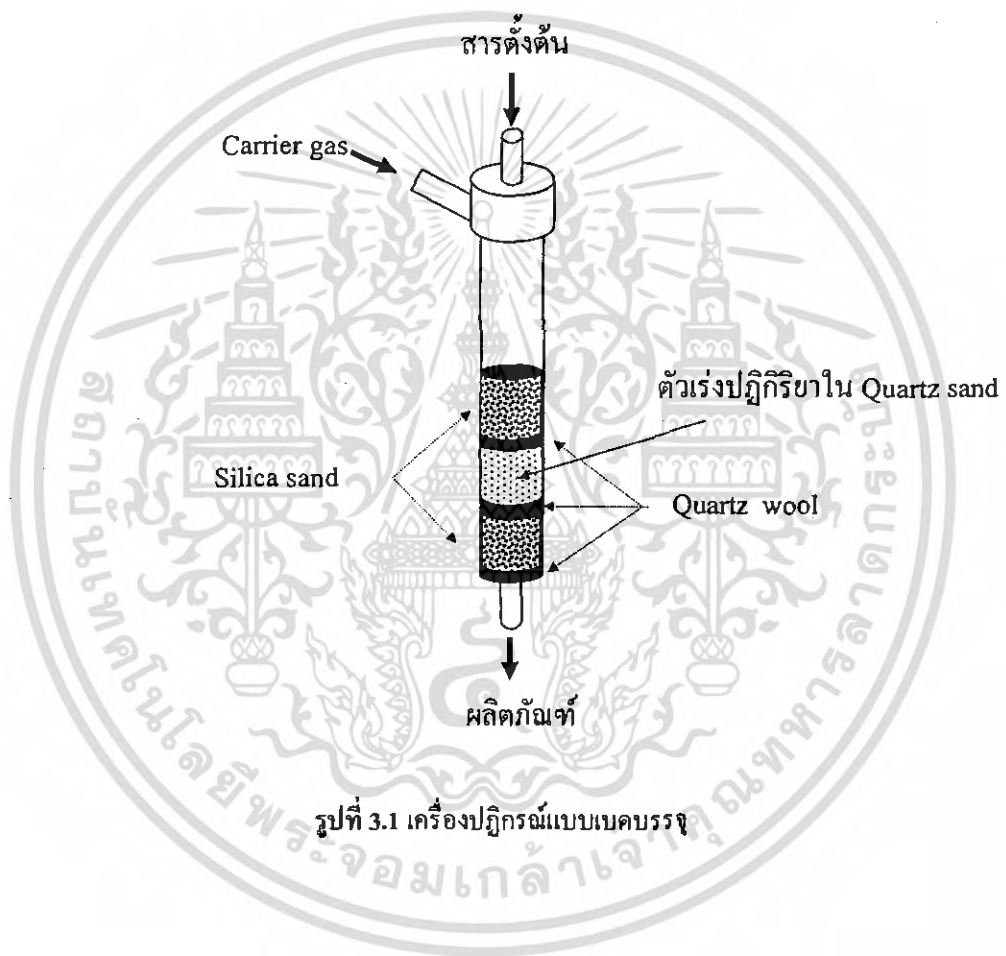
1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง
2. รีดิซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนความเข้มข้น 10%vol ในไนโตรเจน 1 ชั่วโมงและไฮโดรเจนความเข้มข้น 99.999%vol นาน 30 นาทีที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$
3. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 3.1
4. ปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนความเข้มข้น 10%vol ในไนโตรเจน 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$
5. ผสมสารตั้งต้น น้ำและเอทานอล
6. ป้อนสารละลายเอทานอลกับน้ำที่เตรียมไว้ผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ขอสงวนสิทธิ์ในไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์แก๊สในถุง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ TCD และวิเคราะห์ปริมาณ organic gas ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ FID ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ FID
8. เผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400°C
9. เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์แก๊สในถุง นำไปวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ TCD

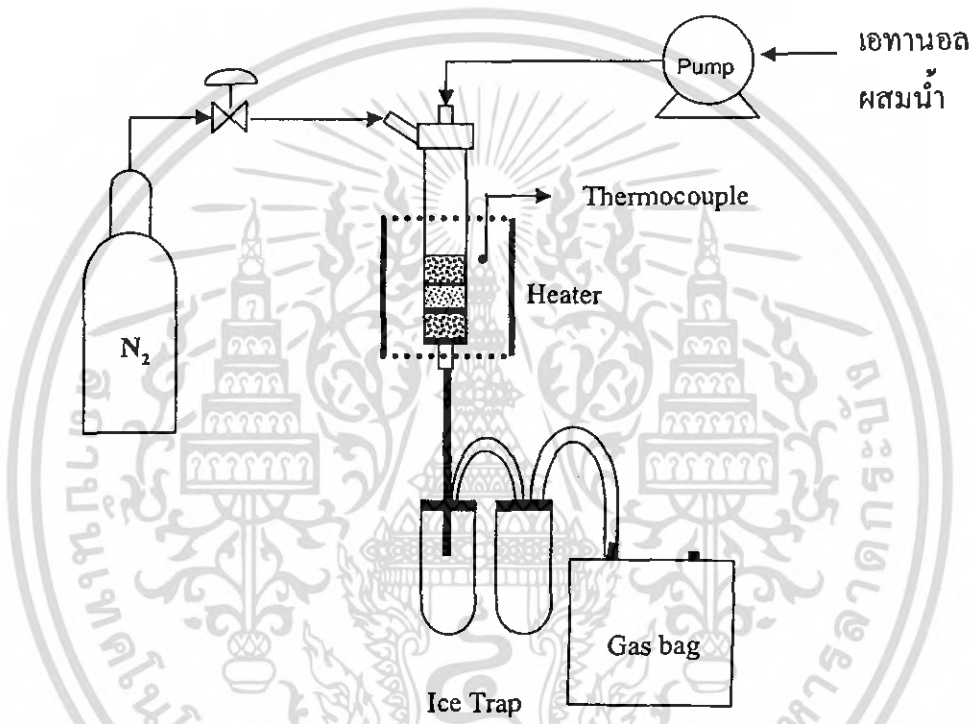


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

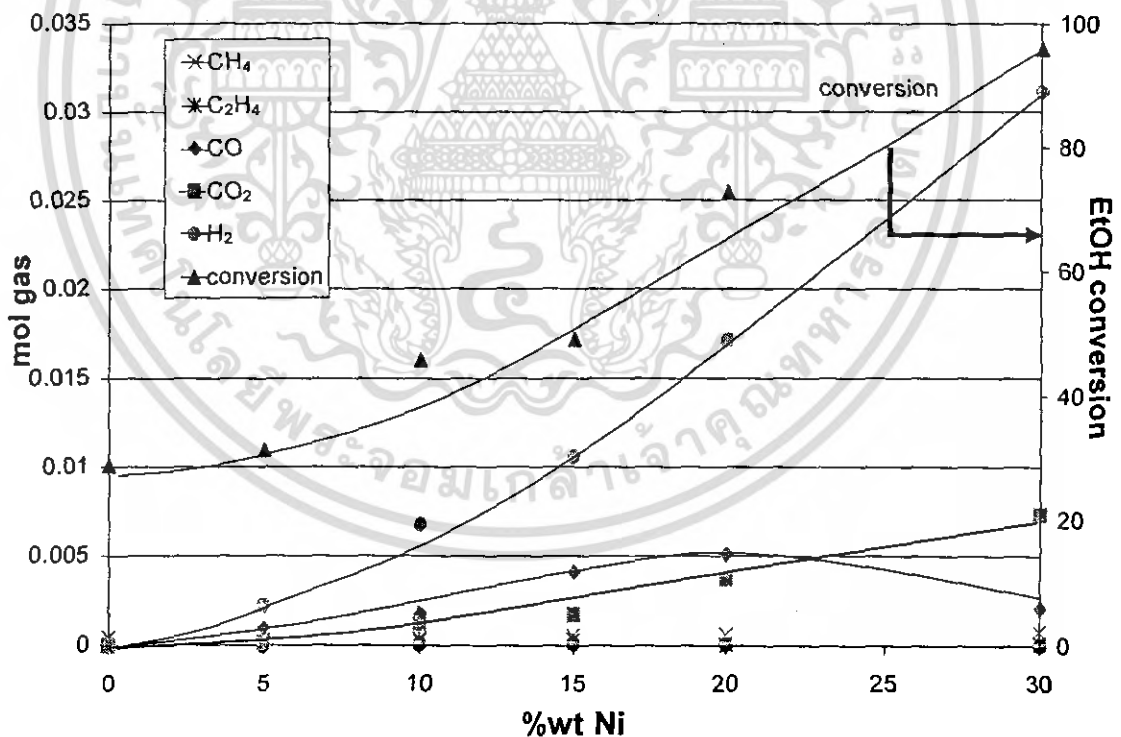
### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงปริมาณนิกเกิล และชนิดตัวส่งเสริม เมื่อใช้โลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ทำการทดลองโดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเป็น 3:1 ภายใต้ความดันบรรยากาศ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  ผลการทดลองแสดงการวิเคราะห์ ซึ่งนำไปสู่ข้อสรุปตามวัตถุประสงค์ดังนี้

#### 4.1 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิล

##### 4.1.1 ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยา

ปริมาณไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการแปลงผันทางเคมีเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้น แต่ที่ปริมาณนิกเกิล 30%wt คาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลง แสดงดังรูปที่ 4.1



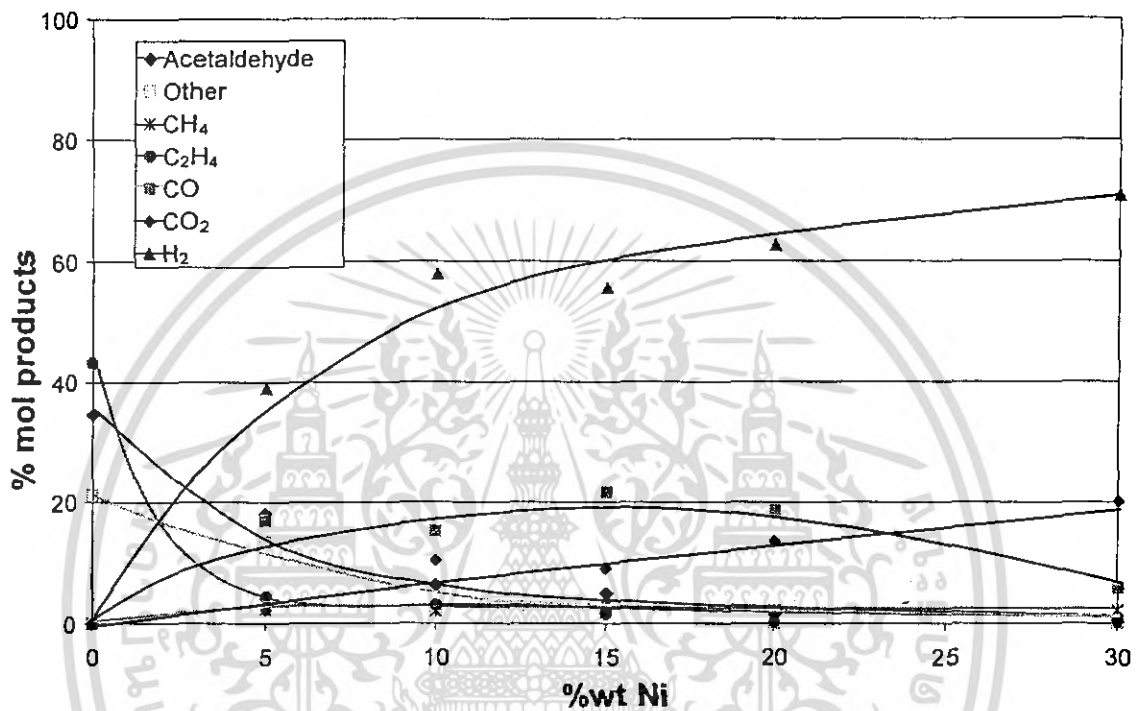
รูปที่ 4.1 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์แก๊ส และค่าการแปลงผันทางเคมี

( $F_T = 100 \text{ cc/min}$ , contact time = 0.02 h,  $T = 500^\circ\text{C}$ , molar ratio S/E = 3:1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2 ผลกระทบจากการทำปฏิกิริยา

เมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้น พบว่าเปอร์เซ็นต์โดยโมลของไฮโดรเจนมีแนวโน้มสูงขึ้น ส่วนเอทิลีน และอะซีทัลดีไฮด์ที่มีแนวโน้มลดลง แต่ในช่วง 5-25%wt Ni คาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าค่อนข้างคงที่



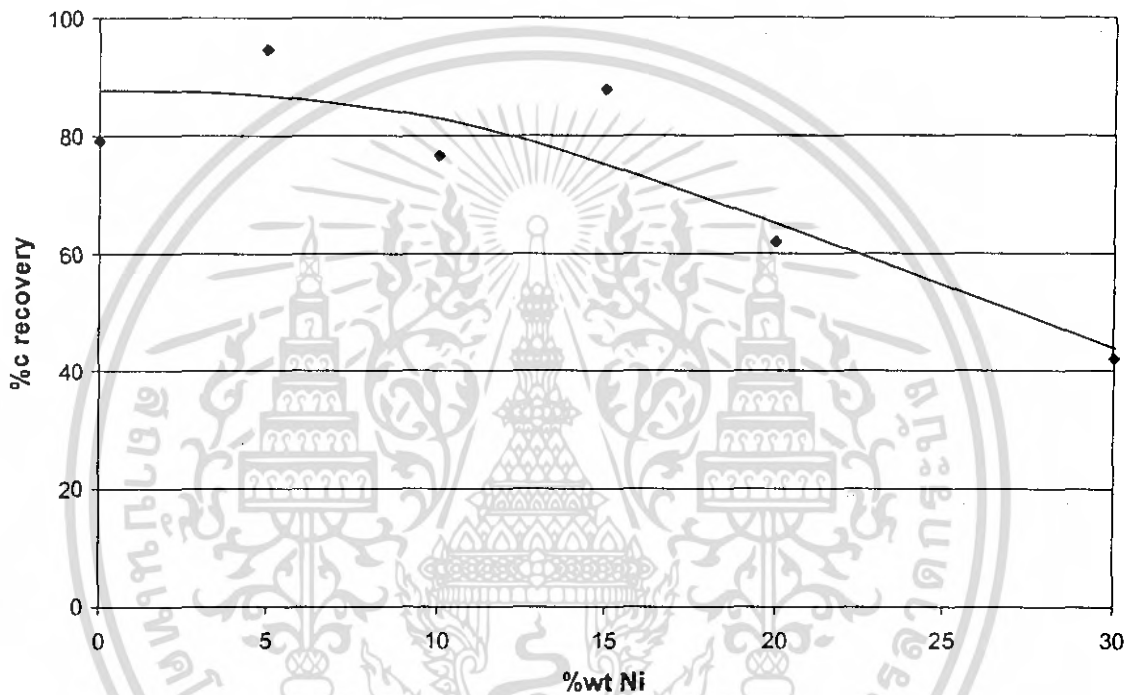
รูปที่ 4.2 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลต่อเปอร์เซ็นต์โมลผลิตภัณฑ์

( $F_T = 100$  cc/min, contact time = 0.02 h,  $T = 500$  °C, molar ratio S/E = 3:1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.3 คาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา

คาร์บอนจากสารตั้งต้นที่กลายเป็นผลิตภัณฑ์ หรือคาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา มีแนวโน้มน้อยลง ตามปริมาณนิกเกิลที่มากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.3 ทั้งนี้เมื่อพิจารณาผลการทดลอง พบว่าไม่สอดคล้องกับกฎอนุรักษ์มวลสาร ซึ่งปริมาณคาร์บอนที่ได้จากผลิตภัณฑ์จะต้องมีค่าเท่ากับ สารตั้งต้น จึงสันนิษฐานว่าคาร์บอนจากสารตั้งต้นที่ไม่ได้กลายเป็นผลิตภัณฑ์เกิดเป็นคาร์บอน สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

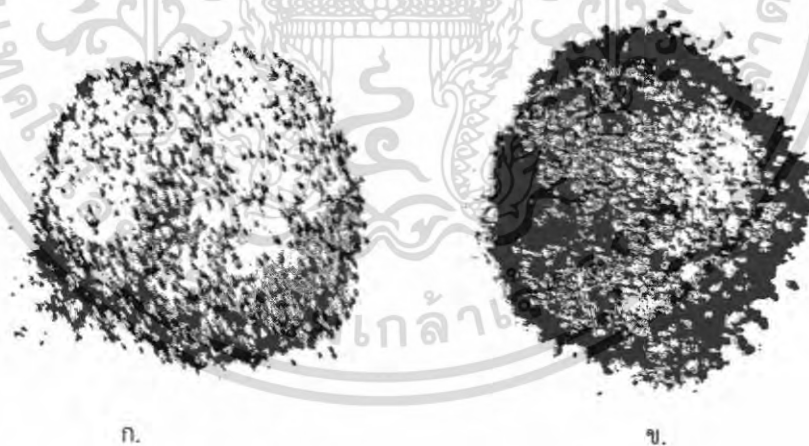


รูปที่ 4.3 อิทธิพลของปริมาณนิกเกิลในการนำกลับคาร์บอนจากการทำปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ

( $F_T = 100$  cc/min, contact time = 0.02 h,  $T = 500$  °C, molar ratio S/E = 3:1)

จากผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา ( $0\%Ni/Al_2O_3$ ) พบว่าเอทิลีนและอะซีทัลดีไฮด์มีปริมาณมากที่สุด (ปฏิกิริยาที่ 2.7) โดยมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนของนิกเกิลต่ออะลูมินาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อะลูมินามีบทบาทในการเร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากเอทานอลและปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอล (ปฏิกิริยาที่ 2.10) เมื่อพิจารณาผลของปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มขึ้น พบว่าค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงขึ้น โดยมีผลิตภัณฑ์หลัก คือ ไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งมีแนวโน้มแปรผันตามปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มขึ้น จึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni/Al_2O_3$  มีความไวในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำสอดคล้องกับปฏิกิริยาที่ 2.5 และ 2.6 อย่างไรก็ตามยังตรวจพบมีเทน และอะซีทัลดีไฮด์ ปริมาณเล็กน้อย เนื่องจากทั้งมีเทน และอะซีทัลดีไฮด์ ทำหน้าที่เสมือนเป็นสารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยา 2.7, 2.10, 2.13-2.15 และถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งอะซีทัลดีไฮด์ และมีเทนด้วยไอน้ำ (ปฏิกิริยา 2.8, 2.9) ในขณะเดียวกัน

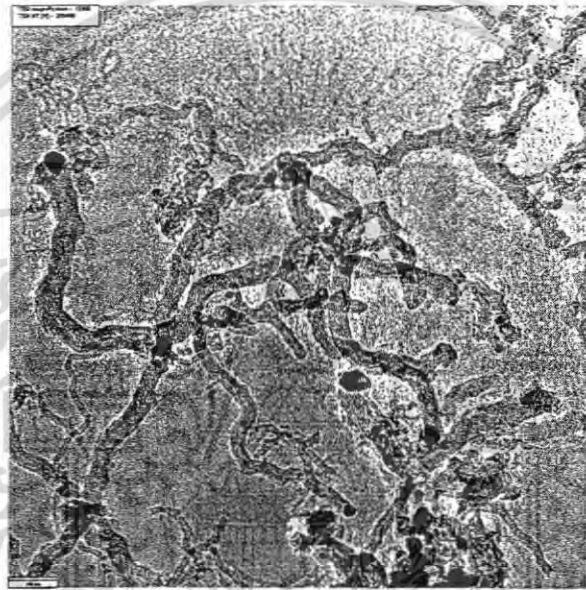
อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปถ้ามีคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลลดลง แต่จากผลการทดลองแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $30\%Ni/Al_2O_3$  ให้ค่าการแปลงผันทางเคมี และปริมาณไฮโดรเจนสูง แต่มีคาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยาต่ำที่สุด เมื่อเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยา สังเกตได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเทียบกับก่อนทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ก. และ ข. ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $30\%Ni/Al_2O_3$  ผสมควอตซ์ ก่อนทำปฏิกิริยา และหลังทำปฏิกิริยา ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งนี้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หลังทำปฏิกิริยาไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ transmission electron microscopy (TEM) พบว่าคาร์บอนที่หายไปเกิดเป็น filamentous carbon ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นใย สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งสอดคล้องกับ Andre L. Alberton และคณะ[15] ที่พบว่าเกิดการเกิดคาร์บอนแบบ filament ช่วยให้นิกเกิลกระจายตัวได้ดีขึ้น เนื่องจากอนุภาคนิกเกิลบางส่วนจะเคลื่อนที่จากตัวรองรับไปที่พื้นผิวของคาร์บอน ส่งผลให้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงขึ้นเป็นแนวโน้มที่เพิ่มตามปริมาณนิกเกิล



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายจาก TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หลังทำปฏิกิริยา

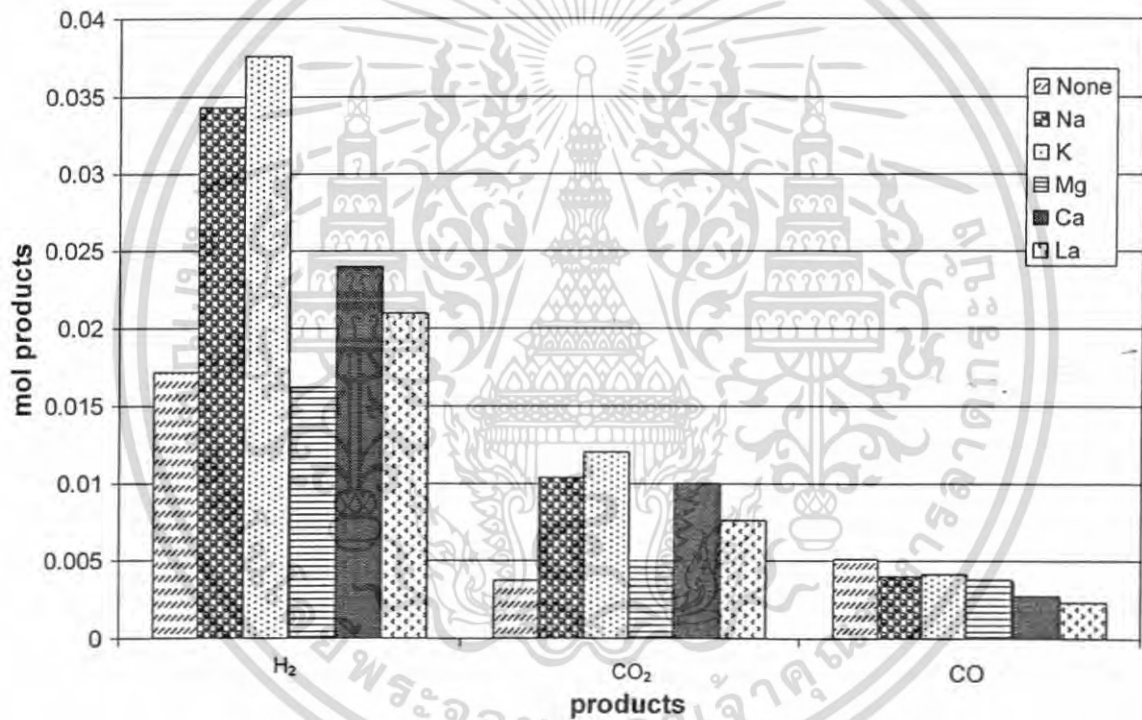
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 อิทธิพลของตัวส่งเสริม

การทดลองนี้ศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ และความต้านทานการสะสมของคาร์บอนโดยเติม 5%wt Na, K, Mg, Ca และ La ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.2.1 ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยา

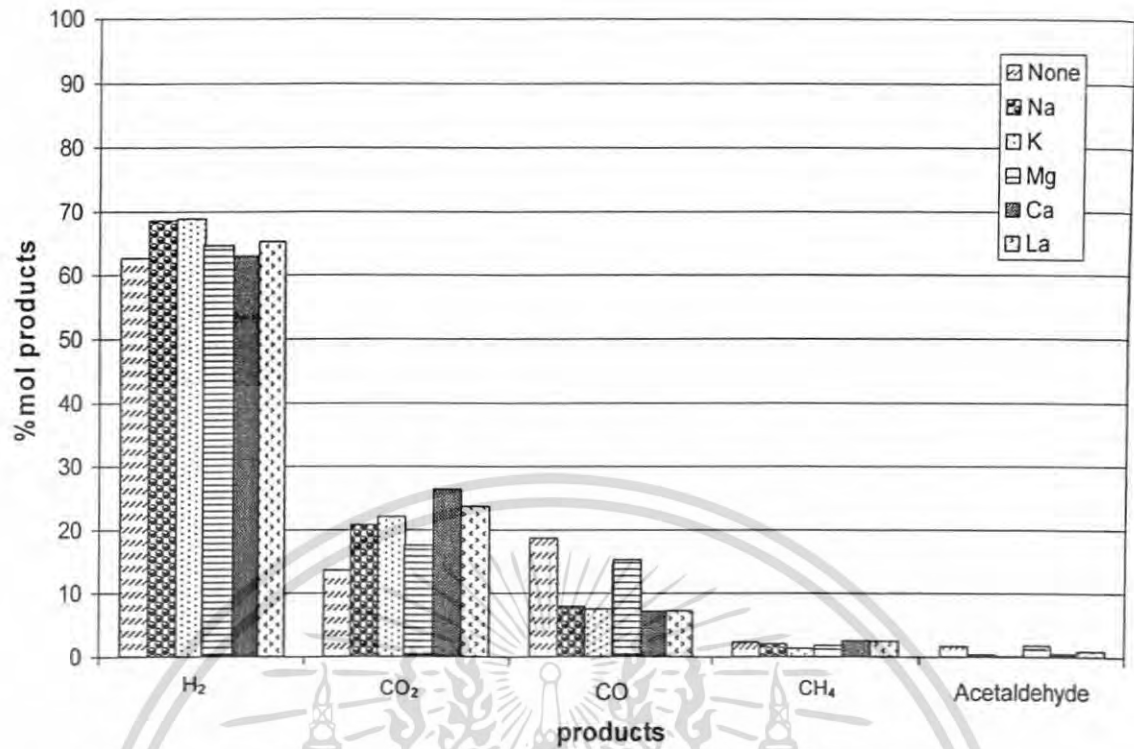
ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวส่งเสริมที่เป็นโลหะหมู่ 1 จะช่วยสนับสนุนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรเจนดีกว่าโลหะหมู่ 2 และ La ทั้งนี้ K เป็นตัวส่งเสริมที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนมากที่สุด แสดงดังรูปที่ 4.6 และ 4.7



รูปที่ 4.6 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> และ CO

(F<sub>T</sub> = 100 cc/min, contact time = 0.02 h, T = 500 °C, molar ratio S/E = 3:1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ โมลผลิตภัณฑ์  
 ( $F_T = 100$  cc/min, contact time = 0.02 h,  $T = 500$  °C, molar ratio S/E = 3:1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 คาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมตัวส่งเสริม 5%wt ไม่ส่งผลอย่างเด่นชัดต่อปริมาณคาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.8 โดยสามารถแสดงการเปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผลการทดลองดังตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.8 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อคาร์บอนที่ได้กลับคืนจากการทำปฏิกิริยา

( $F_T = 100$  cc/min, contact time = 0.02 h,  $T = 500$  °C, molar ratio S/E = 3:1)

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การลดลงของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้

โลหะว่องไว (Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ตัวส่งเสริม (%wt)	วิธีเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปฏิกิริยา	อุณหภูมิทำปฏิกิริยา (°C)	% การลดลงของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา	
					งานวิจัยเกี่ยวข้อง	งานวิจัยนี้
41%	0.012%Na	Co-impregnation	Methanol steam reforming	400	6.00 [21]	3.04
6.13%	0.09%K	Impregnation	Dry reforming of CH <sub>4</sub>	700	89.28 [17]	-1.56
20%	10%Mg	Homogeneous alkalinization	Ethanol steam reforming	650	56.00 [22]	19.53
8%	0.2%Ca	Co-impregnation	CH <sub>4</sub> reforming of CO <sub>2</sub>	700	4.23 [19]	-6.25
33%	4%La	Co-precipitation	CO <sub>2</sub> reforming of CH <sub>4</sub>	700	87.00 [23]	-35.00

จากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 4.6 และ 4.7 อิทธิพลของตัวส่งเสริมทำให้ปริมาณของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่คาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปราศจากตัวส่งเสริม ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า การเติมตัวส่งเสริมช่วยให้เกิดปฏิกิริยาอีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำในกรณีมีน้ำมากเพียงพอได้ดีขึ้น (ปฏิกิริยาที่ 2.5) ทั้งนี้หากพิจารณาตามประเภทของตัวส่งเสริม คือ โลหะหมู่ 1 (Na, K) โลหะหมู่ 2 (Ca, Mg) และ La พบว่าความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนมีแนวโน้มเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยเป็นดังนี้

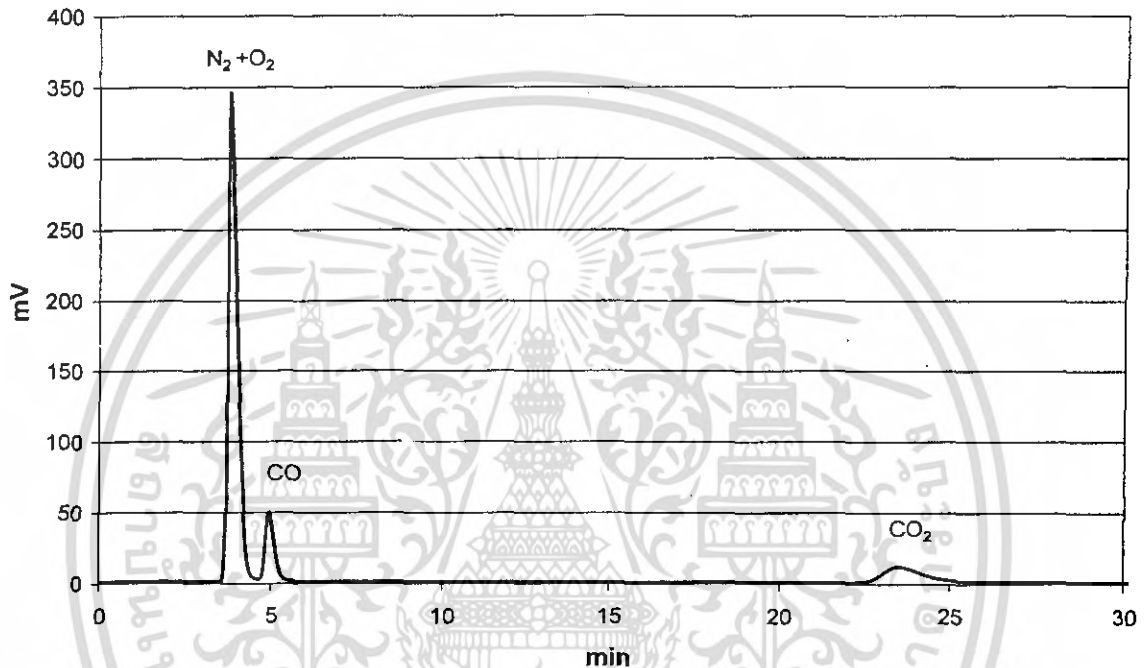
โลหะหมู่ 1 >> โลหะหมู่ 2 > La

เนื่องจากโลหะหมู่ 1 มีคุณสมบัติที่เป็นเบสแก่จึงช่วยลดความเป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินาได้ดี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยตัวส่งเสริม K จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนมากที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่อเติมตัวส่งเสริม Mg ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นใกล้เคียงกับผลที่ได้จาก 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แสดงว่า Mg ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำ

สำหรับผลของการเติมตัวส่งเสริม พบว่าไม่สอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง แสดงดังตารางที่ 4.1 เนื่องจากทำปฏิกิริยาต่างกัน และมีสภาวะการทดลองแตกต่างกัน เช่น อัตราส่วนของโลหะวงไวและตัวส่งเสริม, วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิทำปฏิกิริยา เป็นต้น แต่อาจส่งผลกระทบต่อชนิดคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

### 4.3 ชนิดของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.8 พบว่ายังมีคาร์บอนบางส่วนที่ไม่สามารถนำกลับคืนมาได้ ซึ่งอาจเกิดจากการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำการทดลอง โดยเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปนำวิเคราะห์ด้วย TCD พบว่ามีคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดขึ้น แสดงในโครมาโทแกรม (รูปที่ 4.9)



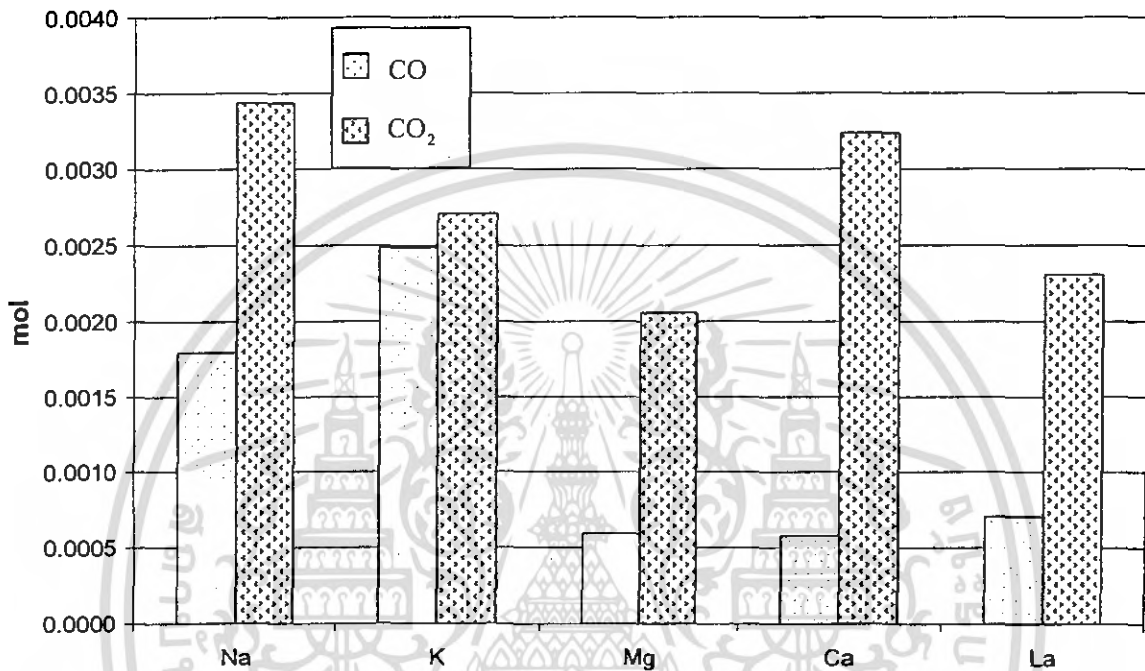
รูปที่ 4.9 โครมาโทแกรมแสดงผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์จาก TCD เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $5\%K-Ni/Al_2O_3$

ทั้งนี้พบว่าคาร์บอนถูกออกซิไดซ์ จึงสลายตัวไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถอธิบายได้จากสมการที่ 4.1 และ 4.2



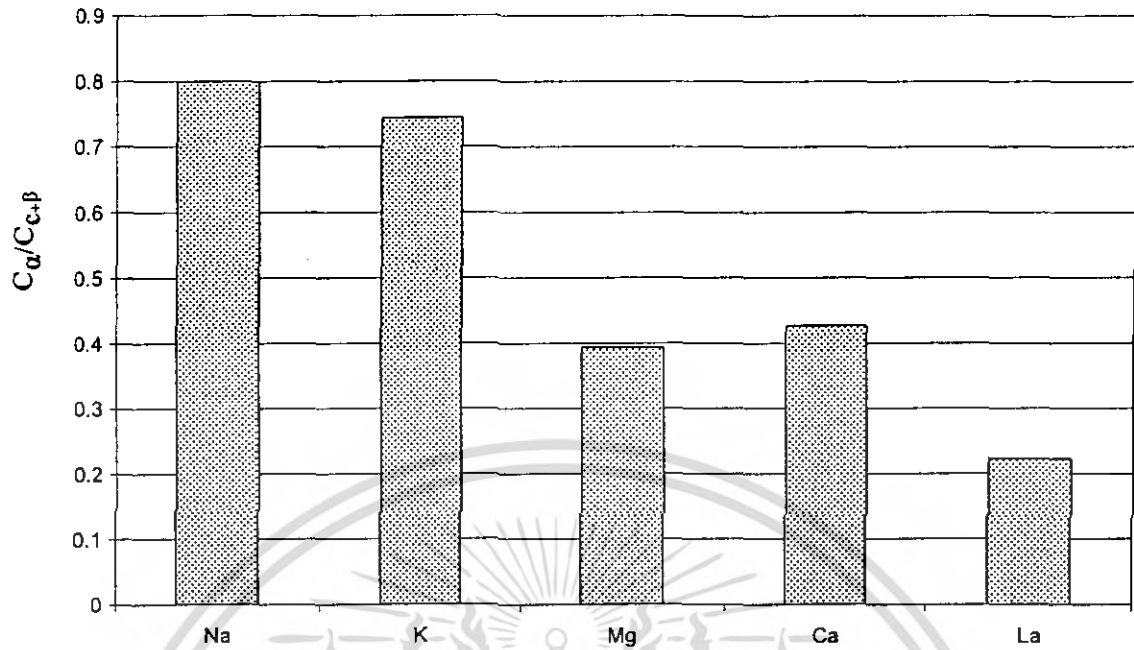
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอน ไดออกไซด์ที่ตรวจวัดได้ในกรณีที่เดิมตัว ส่งเสริมชนิดต่างๆ แสดงดังรูป 4.10



รูปที่ 4.10 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้จากการออกซิไดซ์คาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอน ไดออกไซด์ที่ตรวจพบนี้เป็นคาร์บอนที่สามารถกำจัดได้ที่อุณหภูมิ 400 °C โดยที่ยังมีคาร์บอนบางส่วนยังไม่ถูกกำจัด งานวิจัยนี้จึงแบ่งคาร์บอนเป็น 2 ชนิด คือ คาร์บอนชนิดที่ถูกกำจัดได้ง่าย ( $C_{\alpha}$ ) ซึ่งประมาณได้จากปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอน ไดออกไซด์ที่ TCD ตรวจวัดได้ อีกชนิดหนึ่ง คือ ผลิตภัณฑ์คาร์บอน ( $C_{\alpha+\beta}$ ) ซึ่งถูกกำจัดได้ยากกว่า เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่าง  $C_{\alpha}/C_{\alpha+\beta}$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวส่งเสริมชนิดต่างๆ พบว่า Na ทำให้ผลิตภัณฑ์มีอัตราส่วนระหว่าง  $C_{\alpha}/C_{\alpha+\beta}$  สูงที่สุด ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 อิทธิพลของตัวส่งเสริมที่มีต่ออัตราส่วนระหว่าง  $C_{\alpha}/C_{\alpha+\beta}$

อัตราส่วนระหว่าง  $C_{\alpha}/C_{\alpha+\beta}$  แสดงถึงความยากง่ายในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากทำปฏิกิริยาให้กลับมามีความว่องไวเช่นเดิม โดยถ้า  $C_{\alpha}/C_{\alpha+\beta}$  มีค่ามาก บ่งชี้ว่าถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นกลับมาใช้ใหม่ จะสามารถกำจัดคาร์บอนที่สะสมอยู่ได้ง่าย และมีสมรรถนะที่ดี ดังนั้นจากรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะหมู่ 1 จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง และมีอายุการใช้งานนานที่สุด รองลงมา คือ โลหะหมู่ 2 และ La ซึ่งมีโอกาสเกิดการสะสมของคาร์บอนสูงที่สุดจะมีอายุการใช้งานน้อยที่สุด อย่างไรก็ตามควรศึกษาและทำการทดลองเพิ่มเติมเกี่ยวกับเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรมต่อไป

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การเพิ่มปริมาณนิกเกิลส่งผลให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำมากขึ้น จึงทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูง ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มาก อาจเกิดปัญหาในเรื่องอายุการใช้งานอันเนื่องมาจากปริมาณโค้กที่แปรผันตามปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มมากขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $20\%Ni/Al_2O_3$  เนื่องจากให้ค่าแปลงผันทางเคมีและปริมาณไฮโดรเจนสูง รวมทั้งมีผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยจนถือว่าไม่มีนัยสำคัญ การเติมตัวส่งเสริมที่มีความเป็นเบสจะลดความเป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินา ส่งผลให้เกิดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง ทำให้มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำในกรณีมีน้ำมากเพียงพอ ดังนั้นโลหะหมู่ 1 ซึ่งเป็นเบสแก่จึงช่วยลดการสะสมของคาร์บอนชนิดที่ถูกกำจัดได้ยาก ในขณะที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงสุด

สำหรับปริมาณคาร์บอนชนิด  $C_{\alpha}$  ที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา เรียงตามลำดับดังนี้



ส่วนปริมาณคาร์บอนชนิด  $C_{\alpha,\beta}$  และสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา เรียงตามลำดับดังนี้



ทั้งนี้ตัวส่งเสริม K จะทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำและเกิดไฮโดรเจนเป็นปริมาณมากที่สุด ในขณะที่ Na จะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ทำให้สามารถกำจัดคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย หากต้องการนำกลับมาใช้ใหม่

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ni-K/Al_2O_3$  ในเรื่องจลนพลศาสตร์ โดยปรับเปลี่ยนภาวะที่ทำการทดลอง เช่น อุณหภูมิ contact time และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอล เพื่อสร้างสมการทางจลนพลศาสตร์อย่างง่ายสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยไอน้ำต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

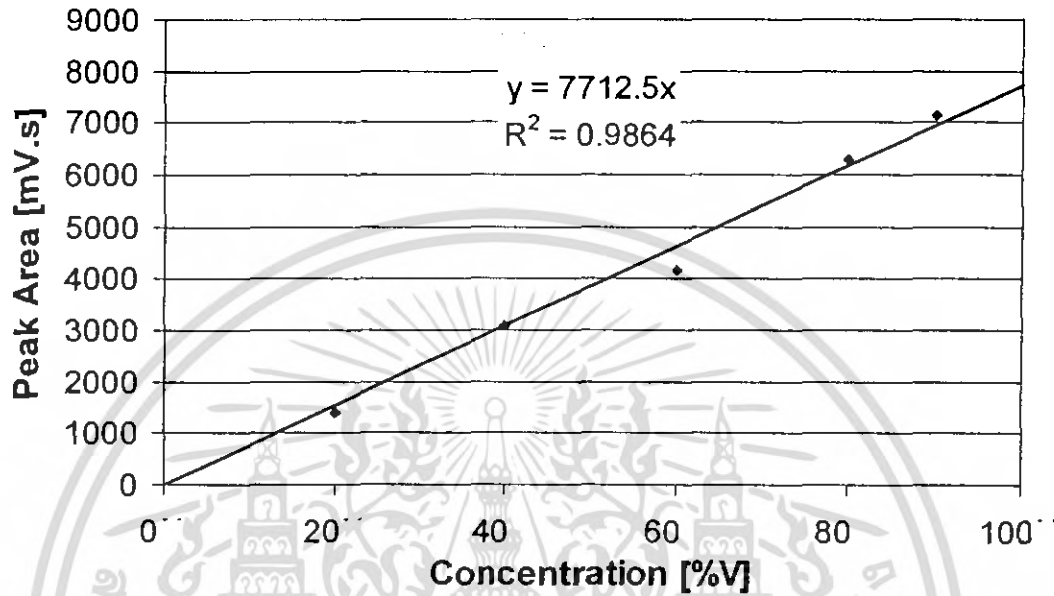
- [1] Available online : <http://www.bangchak.co.th/th/energyOther.asp>
- [2] Available online : [http://thailandindustry.com/home/news\\_print.php?id=1473%A7ion](http://thailandindustry.com/home/news_print.php?id=1473%A7ion)
- [3] รายงานการฝึกอบรมเชิงปฏิบัติการ โครงการพัฒนาผู้ประกอบการธุรกิจอุตสาหกรรม (ค.พ.อ.) รุ่นที่ 147
- [4] Akande AJ, Idem RO, Dalai AK. Synthesis, Characterization and performance evaluation Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production, Applied Catalysis A: General 287 (2005) 159-75
- [5] Farrauto, R.J. and Bartholomew, C.H.,1997, Fundamental of Industrial Catalytic Processes, Chapman & Hall
- [6] Meng Ni, Dennis Y.C\*, Michael K.H Leung, A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, 2007
- [7] G.Ertl,H. Knözinger, J.Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis V4, WILEY-VCH, 1997, 1820-1823
- [8] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์, 2547, โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
- [9] D.L. Trimm, Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, Catalysis Today 37 (1997) 233-238
- [10] Geoffrey C. Bond, The role of carbon deposit in metal-catalysed reactions of hydrocarbons, General 149 (1997) 3-25
- [11] Jason M. Ginsburg, Juliana Pina, Tarek El Solh, and Hugo I. de Lasa, Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 4846-4854
- [12] Jens Sehested, Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, Catalysis Today 111 (2006) 103-110
- [13] สมชัย อัครทิวา, ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง, สำนักพิมพ์ท็อป, 2003
- [14] H.Scott Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall international series in the Physical and chemical engineering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

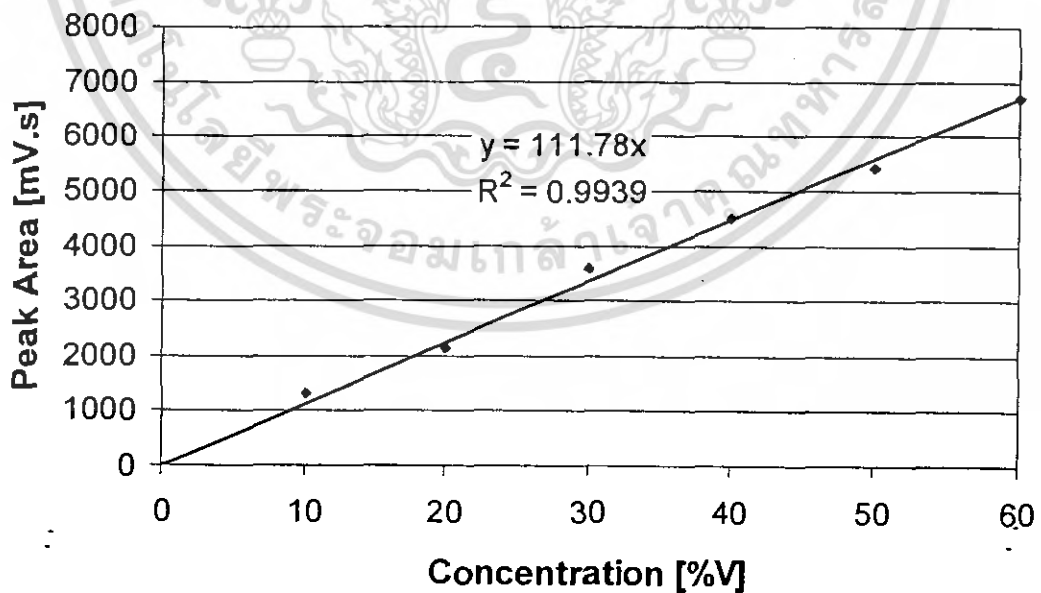
- [15] Fabien Auprêtre, Claude Descorme and Daniel Duprez, **Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts**, *Catalysis communications* 3(2002) 263-267
- [16] Andre L. Alberton, Mariana M.V.M. Souza, Martin Schmal, **Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**, *Catalysis Today* 123 (2007) 257-264
- [17] J. Juan-Juan, M.C. Roma'n-Marti'nez, M.J. Illa'n-Go'mez, **Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane**, *Applied Catalysis A: General* 301 (2006) 9-15
- [18] Juliana da S. Lisboa, Danielle C.R.M. Santos, Fabio B. Passos and Fabio B. Noronha, **Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts**, *Catalysis Today* 101 (2005) 15-21
- [19] Zhaoyin Hou, Osamu Yokota, Takumi Tanaka, Tatsuaki Yashima, **Characterization of Ca-promoted Ni/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>**, *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 381-387
- [20] J.W.C. Liberatori, R.U. Ribeiro, D. Zanchet, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno, **Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts**, *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 197-204
- [21] Caixia Qi, John C. Amphlett, Brant A. Peppley, **K (Na)-promoted Ni, Al layered double hydroxide catalysts for the steam reforming of methanol**, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 842-849
- [22] A.J. Vizcaí'noa, P. Arenab, G. Baronettib, A. Carreroa, J.A. Callesa, M.A. Labordeb, N. Amadeob, **Ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Effect of Mg addition**, *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* (2007)
- [23] R. Mart'inez a, E. Romeroa, C. Guimonb, R. Bilbao, **CO<sub>2</sub> reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum**, *Applied Catalysis A: General* 274 (2004) 139-149

# ภาคผนวก ก

## กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไนโตรเจนและไฮโดรเจน



รูปที่ ก-1 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไนโตรเจน



รูปที่ ก-2 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของไฮโดรเจน

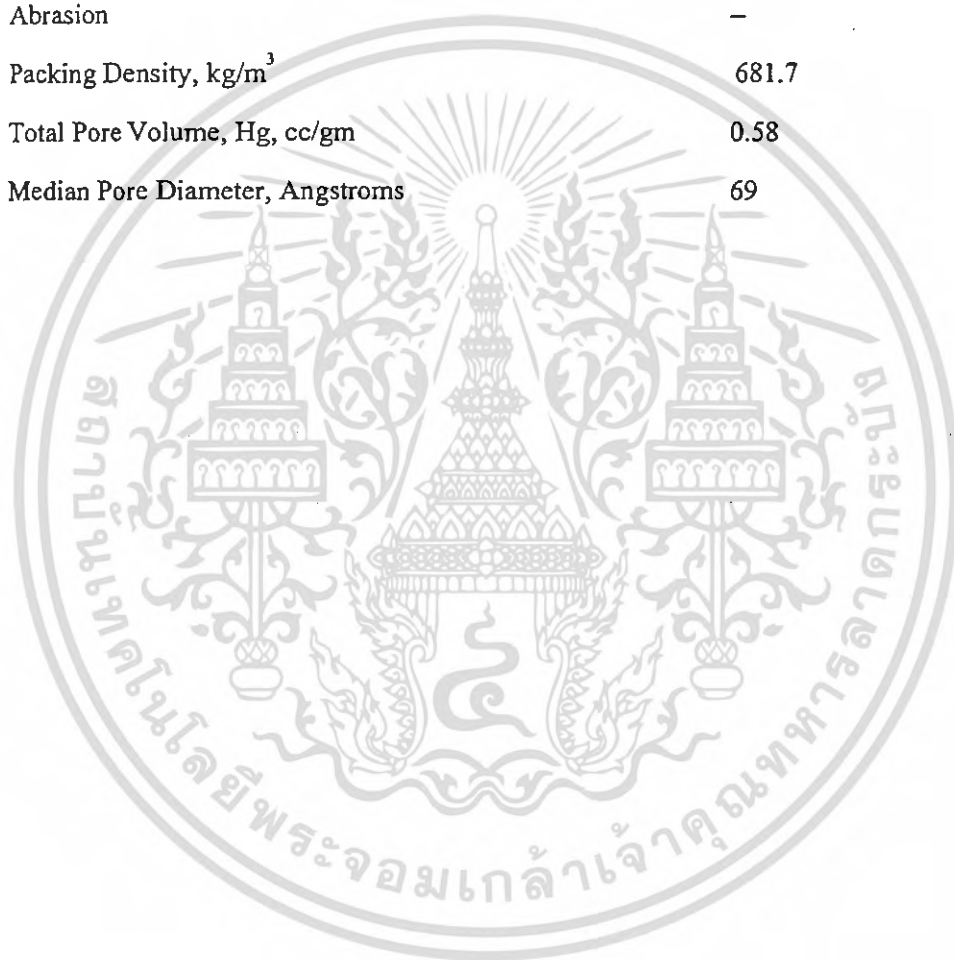
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### สมบัติของ $Al_2O_3$

SA 6173

Size and Shape	3 mm Pellets
Surface area, $m^2/gm$	208
Crush Strength, kg s	13.9
Abrasion	-
Packing Density, $kg/m^3$	681.7
Total Pore Volume, Hg, cc/gm	0.58
Median Pore Diameter, Angstroms	69



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้