

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีเสถียรภาพสำหรับการแตกตัวของน้ำมันทาร์
ในแก๊สพีเคชั่นด้วยไอน้ำของชีวมวล



นางสาว สมฤทัย ชุนโสภา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF STABLE NICKEL BASED CATALYSTS FOR TAR CRACKING
IN STEAM GASIFICATION OF BIOMASS



Miss Somruthai Kunsopa

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีเสถียรภาพสำหรับการแตกตัวของ
น้ำมันทาร์ในแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำของชีวมวล

โดย

นางสาว สมฤทัย ชุนโสภา

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธาธา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

รองศาสตราจารย์ ดร.เลอสรวง เมฆสุด

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธาธา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.เลอสรวง เมฆสุด)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

สมฤทัย ขุนโสภา : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีเสถียรภาพสำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์
ในแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำของชีวมวล. (DEVELOPMENT OF STABLE NICKEL BASED
CATALYSTS FOR TAR CRACKING IN STEAM GASIFICATION OF BIOMASS) อ. ที่
ปรึกษา : ผศ. ดร. ประพันธ์ คูชลธารา, อ. ที่ปรึกษาร่วม: รศ. ดร. เลอสรวง เมฆสุด 107 หน้า

งานวิจัยนี้ ศึกษา และพัฒนาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสำหรับการแตกตัว
น้ำมันทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยชีวมวลที่
นำมาศึกษา คือ แกลบ ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ ชนิดของเบสออกไซด์ที่ใช้ในการปรับปรุงประสิทธิภาพ
ตัวเร่งปฏิกิริยาอุณหภูมิในการแคลไซต์ตัวเร่งปฏิกิริยา และวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์
แก๊สที่ได้นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่
ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยเบสออกไซด์ต่อผลได้และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์และ
ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni-based catalyst) ที่ผ่านการ
ปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg) และเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (sequential
impregnation) ผ่านการแคลไซต์อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะช่วยเร่งปฏิกิริยาฟอर्मิงด้วยไอน้ำ
ของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้
ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังมีเสถียรภาพสูงสำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ เนื่องจากสามารถ
ป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนได้เป็นอย่างดีส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพ การเตรียม
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำงานมากกว่า
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซต์
(calcination temperature) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะ
มีมีประสิทธิภาพในการทำงานเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะให้ผลตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ผ่านการ
ปรับปรุงประสิทธิภาพ

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....
ปีการศึกษา.....2550.....

ลายมือชื่อนิสิต.....สมฤทัย ขุนโสภา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4872607723: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: GASIFICATION / MAGNESIUM AND CALCIUM ADDITIVES / BIOMASS

SOMRUTHAI KUNSOPA: DEVELOPMENT OF STABLE NICKEL BASED CATALYSTS FOR TAR CRACKING IN STEAM GASIFICATION OF BIOMASS. THESIS ADVISOR: ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., THESIS COADVISOR: ASSOC.PROF. LURSUANG MEKASUT, Dr. Ing., 107 pp.

The main purpose of this research are to evaluate the performance of nickel/alumina catalysts modified by basic oxides on tar cracking and also to investigate the effect of calcination temperature and preparation method of catalysts on the catalytic activity and stability of the catalysts in steam gasification of biomass. Experiments were carried out using a drop tube fixed bed reactor. Rice husk was used as a biomass sample. Gas product was analyzed by gas chromatograph in order to observe the performance of modified catalysts activity in steam gasification of biomass on yield of gas product and its composition. From the experimental result, the nickel-based catalyst modified by magnesium, prepared by sequential impregnation method and calcined at 950 °C, showed good catalytic activity and stability on tar cracking. This is contributable to MgAl₂O₄ layer in NiO-MgO/Al₂O₃ catalyst that can effectively suppress the phase transformation of Ni to NiAl₂O₄. The MgAl₂O₄ on the support of Ni catalysts contribute high catalytic activity with excellent stability under reaction conditions. The high sintering-resistance ability and low acidity of MgAl₂O₄ compared to γ-Al₂O₃ might be responsible for high activity and resistant to coking and sintering. Catalyst preparation by the sequential impregnation method was found to be more active than that prepared by the co-impregnation method. The calcinations temperature of 950 °C was found to be suitable for preparing Ni-catalysts with Mg and Ca additions, in term of catalyst performance in tar cracking.

Department: Chemical Technology

Field of Study: Chemical Technology

Academic Year 2007

Student's Signature.....Somru Thai Kunsopa.....

Advisor's Signature.....Prapan Kuchonthara.....

Co-advisor's Signature.....L. Mekasut.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างยิ่งของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชดธारा อาจารย์ที่ปรึกษา และรองศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมฆสุด อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมารวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

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

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบุญรณ์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้างซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

ขอขอบพระคุณมานพ ตีระรัตนสมโภช นักวิทยาศาสตร์ 6 เจ้าหน้าที่วิเคราะห์เครื่อง XRD ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือและให้ความรู้เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ข้อมูล

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎี.....	4
2.1 ชีวมวล.....	4
2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล.....	10
2.3 กระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	11
2.4 ระบบการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง.....	17
2.5 ประเภทของเตาผลิตแก๊ส.....	18
2.6 การทำความสะอาดแก๊ส.....	21
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	42
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	42
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	46
3.3 วิธีการทดลอง.....	46
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	51
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ.....	51

บทที่	หน้า
4.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้.....	52
4.3 แกซีฟิเคชันของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	56
4.4 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
4.5 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ.....	74
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	80
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	80
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	82
รายการอ้างอิง.....	84
ภาคผนวก.....	88
ภาคผนวก ก.....	89
ภาคผนวก ข.....	92
ภาคผนวก ค.....	94
ภาคผนวก ง.....	97
ภาคผนวก จ.....	100
ภาคผนวก ฉ.....	104
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	106

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรปีเพาะปลูก 2546/47.....	6
2.2 สิ่งเจือปนในแก๊ส ปัญหาและกระบวนการการทำแก๊สให้สะอาด.....	21
2.3 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ.....	32
3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	45
3.2 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนที่เกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46
4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของแกลบ.....	52
4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของแกลบ.....	52
4.3 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาอุณหภูมิกัลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ก่อนใช้.....	53
4.4 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาอุณหภูมิกัลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ก่อนใช้.....	53
4.5 ผลการวิเคราะห์อัตราส่วนของประกอบธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่อง EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ อุณหภูมิกัลไซน์ 950 องศาเซลเซียส.....	54
4.6 ผลการวิเคราะห์อัตราส่วนของประกอบธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่อง EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ อุณหภูมิกัลไซน์ 950 องศาเซลเซียส.....	54
4.7 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ.....	77
ง1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน.....	97
ง2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวอย่าง.....	97
จ1 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิกัลไซน์ 650 องศาเซลเซียส.....	100
จ2 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิกัลไซน์ 950 องศาเซลเซียส.....	100
จ3 ข้อมูลการทดลองผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิกัลไซน์ 950 องศาเซลเซียส.....	101
จ4 ข้อมูลการทดลองผลของเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	102
ฉ ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณการเกาะติดของคาร์บอน.....	106

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 แสดงแหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล.....	5
2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส.....	7
2.3 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส.....	8
2.4 โครงสร้างของลิกนิน.....	8
2.5 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล	10
2.6 ภาพรวมของกระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแกซิฟิเคชัน.....	13
2.7 แสดงโซนการเกิดแก๊สตามปฏิกิริยาทางเคมี และความแตกต่าง ของอุณหภูมิภายในเตา.....	16
2.8 การดูดซับลักษณะต่างๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแข็งชนิด ต่างๆ.....	21
2.9 บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของสปีชีส์ที่ว่องไว.....	26
2.10 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา.....	28
2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	31
2.12 การดูดซับลักษณะต่าง ๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ บนพื้นผิวของแข็งชนิดต่าง ๆ.....	34
2.13 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง	37
2.14 แสดงการเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง.....	38
3.1 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง.....	43
3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง.....	44
3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	44
3.4 เครื่อง TG/DTA.....	45
3.5 แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ และการทดสอบต่างๆ.....	50
4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส และ 950 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง XRD.....	55
4.2 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียมต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	57
4.3 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย	

ภาพประกอบ	หน้า
แมกนีเซียมต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด.....	58
4.4 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แคลเซียมต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	59
4.5 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแคลเซียม ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด.....	60
4.6 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม และแคลเซียมต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	61
4.7 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม และแคลเซียมต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด.....	61
4.8 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	63
4.9 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมด.....	63
4.10 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม ต่อ ผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	65
4.11 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม ต่อ ผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมด.....	65
4.12 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแคลเซียม ต่อ ผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	67
4.13 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแคลเซียมต่อ ผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	67
4.14 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วมของ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al ₂ O ₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	68
4.15 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วม ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al ₂ O ₃ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด.....	69

	ฎ
ภาพประกอบ	หน้า
4.16 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วม ของ NiO-CaO/Al ₂ O ₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	70
4.17 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วม ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al ₂ O ₃ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด.....	70
4.18 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม และแคลเซียมต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	72
4.19 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม และแคลเซียมต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด.....	72
4.20 ผลเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์ ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน.....	74
4.21 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ตามลำดับ.....	77
ฉ1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al ₂ O ₃ อุณหภูมิ แคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส.....	104
ฉ2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al ₂ O ₃ อุณหภูมิ แคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส.....	105

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

ปัจจุบันความต้องการพลังงานเป็นเรื่องที่สำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง ในระบบการผลิต การขนส่ง และกิจกรรมต่างๆ การใช้พลังงานทั่วโลกต่างมุ่งเน้นไปที่พลังงานเชิงพาณิชย์ เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ หรือ ถ่านหิน ซึ่งพลังงานเหล่านี้นอกจากจะสร้างมลพิษในปริมาณที่สูงมาก แล้วยังเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ทำให้มีการหาแหล่งพลังงานใหม่ทดแทนพลังงานจากน้ำมัน และนำไปสู่การค้นคว้าหาวิธีการที่จะใช้ประโยชน์จากแหล่งพลังงานดังกล่าวอย่างมีประสิทธิภาพ

พลังงานชีวมวลจัดว่าเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน (renewable source) และมีศักยภาพสูง ชีวมวลภายในประเทศมีหลายชนิดและมีปริมาณมาก โดยเฉพาะวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น แกลบ ฟางข้าว และชานอ้อย เป็นต้น ปัญหาของแหล่งพลังงานดังกล่าว คือ ชีวมวลส่วนใหญ่อยู่ในรูปของของแข็ง ไม่สะดวกในการนำมาใช้ จึงมีการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงแข็งให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงแก๊สกระบวนการนี้เรียกว่า แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) ซึ่งโดยทั่วไปชีวมวลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สต่ำและมีปริมาณน้ำมันทาร์ (tar) สูงทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการต่ำ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Zhang, 2004 and Garcia, 2002) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Nickel-based catalyst) สามารถลดปริมาณของน้ำมันทาร์และเพิ่มคุณภาพผลิตภัณฑ์แก๊ส แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะเกิดการเกาะติดของคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา ไม่สามารถนำไปใช้งานในเครื่องปฏิกรณ์ที่หลากหลายไม่ว่าจะเป็น เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เบดเคลื่อนที่ หรือฟลูอิดไดซ์เบดแบบต่างๆ เพราะจะก่อให้เกิดการอุดตันภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ง่าย

โครงการวิจัยนี้ต้องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพ เพื่อช่วยในการแตกตัวน้ำมันทาร์ และรีฟอร์มมิ่งมีเทน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา มาใช้ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันด้วยไอน้ำของชีวมวล นอกจากนี้ยังมีการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะแมกนีเซียม หรือ แคลเซียมซึ่งจะให้ร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์สูงขึ้น รวมทั้งอะลูมินามี

โครงสร้างพื้นที่ผิวสูง มีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง โดยเน้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ที่หลากหลายตามที่กล่าวมาแล้ว

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ในกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำ
2. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแตกตัวน้ำมันทาร์ด้วยไอน้ำ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

แบ่งออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกคือ ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพ ที่มีต่อการแตกตัวน้ำมันทาร์และปริมาณแก๊สชนิดต่างๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐาน ในการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

ส่วนที่สองคือ ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพ ที่มีต่อการแตกตัวน้ำมันทาร์ ในกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชีวมวล
 - การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis): ASTM D3172 ได้แก่ ปริมาณความชื้น: ASTM D3173, ปริมาณสารระเหย: ASTM D3175, ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเถ้า: ASTM D3174
 - การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis): ASTM D3176 ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation method) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 และ 950 องศาเซลเซียส

3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) และการเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 และ 950 องศาเซลเซียส
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) และการเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 และ 950 องศาเซลเซียส
5. วิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph)
6. วิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ส่วนที่เหลือ (residual) ด้วยเครื่อง CHN
7. วิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนที่เกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบ ด้วยเครื่อง Thermal analyzer (TGA/SDTA)
8. วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทดลอง
 - วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)
 - วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมดด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer
 - วิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)
 - วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray (EDX)
9. เก็บข้อมูลจากการทดลอง
10. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้และแนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีเสถียรภาพ เพื่อช่วยในการแตกตัวน้ำมันทาร์ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบดได้อย่างเหมาะสม

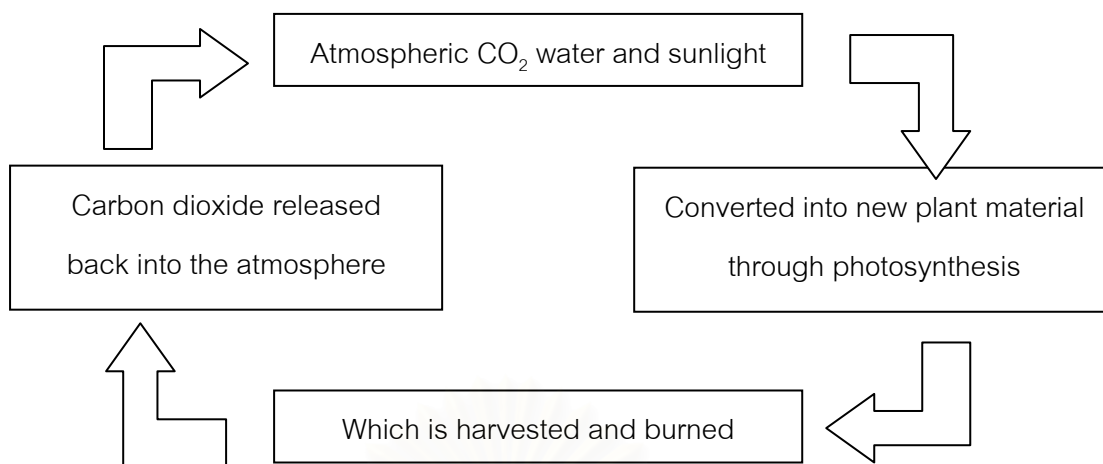
บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล (biomass) คือสารทุกรูปแบบที่ได้มาจากสิ่งมีชีวิต ซึ่งอาจเป็นป่าไม้ ผลผลิตสินค้าเกษตร และกากเหลือของทางการเกษตรเช่น แกลบ ฟางข้าว ชานอ้อย กะลาปาล์ม กะลามะพร้าว หรือของเสียอินทรีย์จากโรงงานอุตสาหกรรมเกษตร ฯลฯ รวมทั้งมูลสัตว์เช่น ไก่ หมู วัว เป็นต้น ทรัพยากรที่ควรนำมาพัฒนาเป็นพลังงานในอนาคตก็คือ กากของเหลือทางการเกษตร และอุตสาหกรรมเกษตร รวมถึงมูลสัตว์ต่างๆ ซึ่งเป็นทรัพยากรที่หาง่ายและมีราคาถูก ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมา เป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิง จะได้พลังงานออกมา

ชีวมวลเป็นพลังงานที่มาจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่ไม่มีวันหมดไป เพราะวงจรการผลิตชีวมวลคือวงจรของพืชที่มีระยะเวลาสั้น ต่างจากน้ำมันหรือถ่านหินที่ต้องอาศัยการทับถมกันเป็นเวลาหลายล้านปี นอกจากนี้ ชีวมวลสามารถผลิตได้ภายในประเทศ เกษตรกรจะมีรายได้เพิ่มขึ้นจากการจำหน่ายชีวมวลสู่ผู้ใช้ และยังช่วยลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศได้อีกด้วย นอกจากนี้การใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือไฟฟ้าจะไม่เพิ่มปริมาณสุทธิของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก เนื่องจากพืชต้องหายใจเพื่อเอาแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปใช้ในการเจริญเติบโตผ่านทางกระบวนการสังเคราะห์แสง ดังแสดงในรูปที่ 2.1 อีกทั้งชีวมวลยังมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลมาก นั่นหมายถึง การใช้ชีวมวลจะลดโอกาสในการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) ซึ่งตรงข้ามกับการใช้น้ำมันในภาคขนส่ง หรือถ่านหินในโรงไฟฟ้า



รูปที่ 2.1 แสดงแหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล (Andy, 2000)

2.1.1 ศักยภาพของพลังงานชีวมวลในประเทศไทย

ปัจจุบันประเทศไทยมีบทบาททางการเกษตรอุตสาหกรรม โดยการแปรรูปวัตถุดิบพืชผลการเกษตรเพิ่มมากขึ้นจึงก่อให้เกิดเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจำนวนมาก กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน ได้ทำการสำรวจศักยภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรของพืช 10 ชนิดหลักของประเทศ พบว่า ในปี 2543 ประเทศไทยมีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรรวม 63 ล้านตัน และมีการนำไปใช้งานเป็นเชื้อเพลิงและอื่นๆเพียง 16 ล้านตันเท่านั้น ส่วนที่ยังไม่ได้ถูกนำมาใช้และมีศักยภาพในการให้พลังงานนั้นมีสูงถึง 42 ล้านตัน และหากนับรวมถึงแก๊สชีวภาพที่ได้จากมูลสัตว์ ขยะ และน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม มาประกอบการประเมิน และได้คิดเผื่อถึงความเป็นไปได้ทุกอย่างในการนำพลังงานกลับมาใช้จริงแล้ว พบว่า ในปี 2543 เพียงปีเดียว ประเทศไทยมีศักยภาพของพลังงานชีวมวลถึง 650 เพตาจูล ดังตารางที่ 2.1 เมื่อเปลี่ยนตัวเลขนี้เป็นปริมาณพลังงานที่ได้จากน้ำมันดีเซล ตัวเลขนี้เทียบเท่ากับพลังงานความร้อนที่ได้จากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วปริมาณ 17,850 ล้านลิตร

โดยส่วนเหลือจากอ้อย เช่นชานอ้อยหรือยอดและใบอ้อย แกลบและฟางข้าว และส่วนเหลือของปาล์มน้ำมัน เช่น กะลา ทะลาย หรือเส้นใยปาล์ม จัดเป็นกลุ่มชีวมวลที่มีสัดส่วนสูงที่สุด คิดเป็น 85% ของศักยภาพชีวมวลทั้งหมดของประเทศ ปัจจุบันในประเทศไทย มีผู้ผลิตไฟฟ้าจากชีวมวลแล้วไม่ต่ำกว่า 20 ราย ซึ่งจะพบในภาคอุตสาหกรรมประเภทที่ใช้กากอ้อยและแกลบเป็นเชื้อเพลิงหลัก (วงกต วงศ์อภัย, 2547)

ตารางที่ 2.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47

ชนิด	วัสดุเหลือใช้	แฟกเตอร์ของ การใช้เป็น พลังงาน	ปริมาณ วัสดุ เหลือใช้ที่ ใช้เป็น พลังงาน (10 ⁶ กก.)	แฟกเตอร์ วัสดุ เหลือใช้ ที่ยังไม่มี การใช้	ปริมาณ วัสดุเหลือ ใช้ที่ยังไม่ มีการใช้ (10 ⁶ กก.)	ค่า ความร้อน (เมกะจูล/กก.)	พลังงาน (เทราจูล)
1. อ้อย	ชานอ้อย ส่วนยอดและใบ	0.793	12,344	0.207	3,222	14.40	46,401
		0.000	0	0.986	15,929	17.39	277,006
2. ข้าว	แกลบ ฟาง (ส่วนบน)	0.507	2,819	0.493	2,741	14.27	39,112
		0.000	0	0.684	7,391	10.24	75,679
3.ปาล์มน้ำมัน	ทะลายปาล์ม	0.030	42	0.584	814	17.86	14,535
	เส้นใยปาล์ม	0.858	411	0.134	64	17.62	1,130
	กะลาปาล์ม	0.588	94	0.037	6	18.46	109
	ก้าน	0.000	0	1.000	8,479	9.83	83,345
	ทะลายตัวผู้	0.000	0	1.000	759	16.33	12,389
4. มะพร้าว	เปลือก	0.289	146	0.595	302	16.23	4,894
	กะลามะพร้าว	0.413	93	0.378	85	17.93	1,518
	ทะลายมะพร้าว	0.144	10	0.843	58	15.40	891
	ทางมะพร้าว	0.159	50	0.809	255	16.00	4,077
5. มันสำปะ หลัง	ลำต้น	0.000	0	0.407	683	18.42	12,577
6. ข้าวโพด	ชังข้าวโพด	0.193	226	0.670	784	18.04	14,142
7. ถั่วลิสง	เปลือก	0.000	0	1.000	45	12.66	564
8. ฟ้าย	ลำต้น	0.000	0	1.000	116	14.49	1,686
9. ถั่วเหลือง	ลำต้น, ใบ, เปลือก	0.007	6	0.760	646	19.44	12,551
10. ข้าวฟ่าง	ใบ, ต้น	0.118	21	0.648	115	19.23	2,215
รวมทั้งหมด							604,822

ที่มา : 1. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับใบและยอดอ้อย ฟางข้าว ต้นมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด และวัสดุเหลือใช้จากถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง : กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, การศึกษาพฤติกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก, 2535.

2. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับชานอ้อย : Black & Veatch(Thailand), Thailand Biomass-Based Power Generation and Cogeneration within Small Rural Industries(Progress report),1999.

3. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ"แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับปาล์มน้ำมัน:กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจ

วัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน, 2538.

4. "แฟกเตอร์ของการใช้พลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับมะพร้าว: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว, 2537.

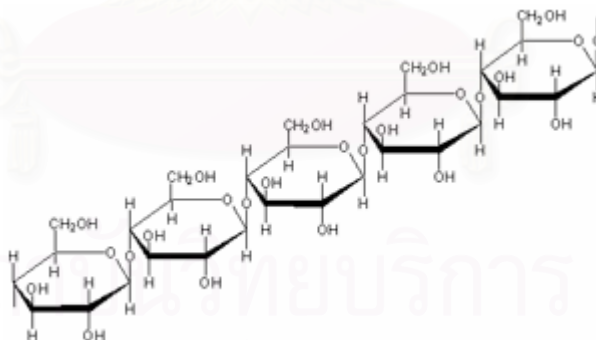
5. "แฟกเตอร์ของการใช้พลังงาน" สำหรับแกลบ : กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานพลังงานของประเทศไทย , 2544.

2.1.2 องค์ประกอบและคุณสมบัติของชีวมวล

องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวลคือเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (polysaccharides)

-เซลลูโลส

เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในไม้ปอ และฟาง คุณสมบัติทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือเป็นตัวที่ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮโดรไลซิส (hydrolysis)

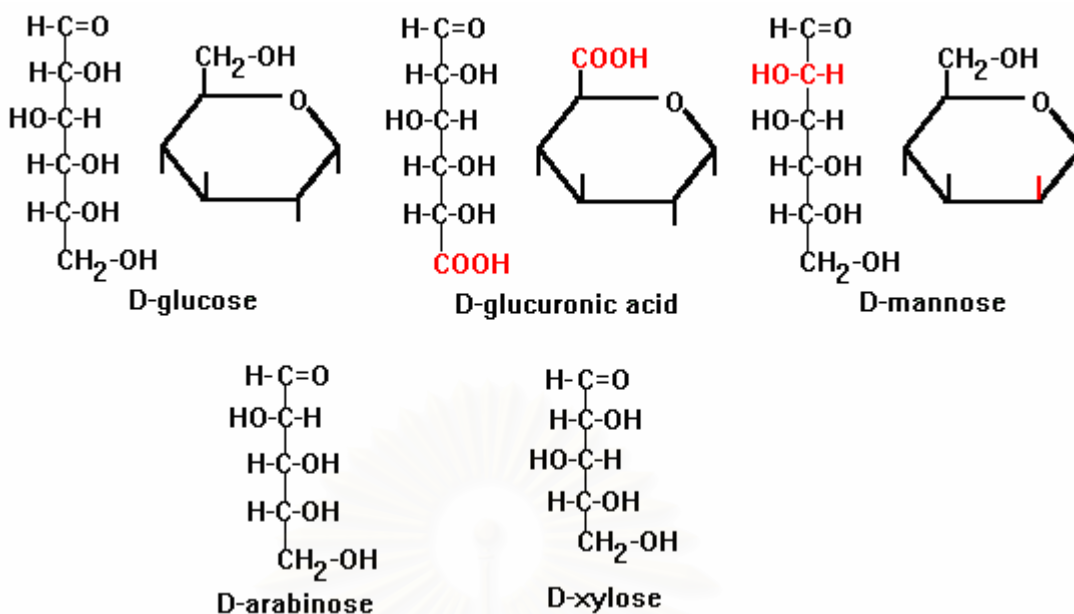


รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส

(ที่มา: <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/glucose/glucosev.htm>)

-เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส แต่จะอยู่ในรูปออสติฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลส และมีมวลโมเลกุลต่ำกว่า จึงละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส

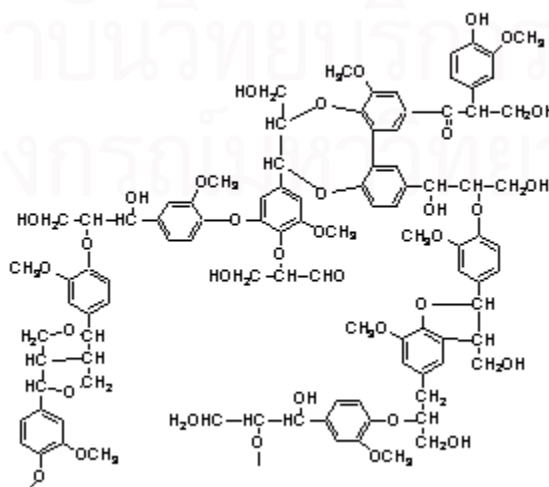


รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส

(ที่มา: www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm)

-ลิกนิน

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างอะโรแมติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (aliphatic chain) ลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช ลิกนินอยู่ในรูปอสัณฐาน และละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส สามารถแยกออกจากเนื้อไม้ได้โดยใช้ไอน้ำ ลิกนินต้านทานลิกนินต้านทานปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และไม่สามารถถูกย่อยโดยแบคทีเรีย



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของลิกนิน (Antal, 1982)

คุณสมบัติของชีวมวลหรือสสารทั่วไป ประกอบด้วย 3 ส่วนหลักคือ

-ความชื้น (Moisture)

ความชื้น หมายถึง ปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ความชื้นที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงชีวมวลในการทำปฏิกิริยาจะเกิดไฮโดรเจน แต่ถ้ามีมากเกินไปจะทำให้สูญเสียความร้อนภายในเตา เพื่อใช้ในการระเหยของน้ำ และปฏิกิริยาที่เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง โดยทั่วไปเชื้อเพลิงที่ใช้ผลิตแก๊สในเตาควรมีความชื้นอยู่ประมาณ 10-15% โดยน้ำหนัก (Skov and Papparth, 1975) ถ้ามีมากเกินไปนี้ ควรมีการนำมามาตากแดดหรือนำมาอบแห้งก่อนนำมาใช้

-ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

ส่วนที่เผาไหม้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (volatiles matter) และคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) สารระเหย คือส่วนที่ลุกเผาไหม้ง่ายสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงตัวเป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนที่เหลืออยู่

-ขี้เถ้า (Ash)

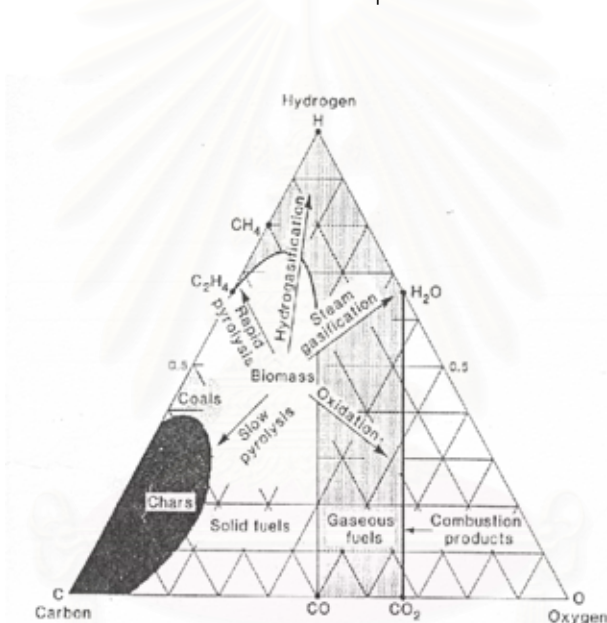
ขี้เถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณร้อยละ 1-3 ยกเว้นแกลบและฟางข้าวจะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณร้อยละ 10-20 ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร

2.1.3 แกลบ

แกลบเป็นผลผลิตพลอยได้จากการสีข้าวเปลือก มีค่าพลังงานความร้อนต่ำ (LHV) ของแกลบเท่ากับ 14.54 MJ/kg มีความชื้นต่ำไม่เกิน 15 % มีขนาดเล็กเหมาะสำหรับเป็นเชื้อเพลิงแกลบสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการอบข้าว รวมทั้งเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้าของโรงไฟฟ้าชีวมวล ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพสำหรับการแปรรูปแกลบ หรือว่าชีวมวลชนิดอื่นเป็นเชื้อเพลิง เช่น การแปรรูปแกลบซึ่งเป็นเชื้อเพลิงแข็งให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงแก๊สหรือแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้กระบวนการแกซิฟิเคชัน การอัดแกลบเป็นก้อนเชื้อเพลิง เป็นต้น

2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล

เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันเพื่อปรับปรุงคุณภาพให้มีคุณค่ามากขึ้นกว่าเดิมนั้นสามารถจำแนกได้ 2 เทคโนโลยีหลักๆ คือ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี (biochemical conversion process) และ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน (thermochemical conversion process) เทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพในการแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงาน ก็คือเทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน (thermal conversion technology) เป็นซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการคือ ไพโรไลซิส (pyrolysis) แกซิฟิเคชัน (gasification) และการเผาไหม้ (combustion) โดยแผนภาพอธิบายกระบวนการเหล่านี้ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ แสดงดังกราฟสามเหลี่ยมรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล (Probstien and Hick, 1985)

ชีวมวลเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยใช้ความร้อนกลายเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.5 โดยที่กระบวนการไพโรไลซิสเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า หรือเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ขณะที่กระบวนการแกซิฟิเคชันเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 800 – 1100 องศาเซลเซียส และเกิดการเผาไหม้ที่อุณหภูมิประมาณ 1500 องศาเซลเซียส

-กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) ให้ปริมาณถ่านชาร์อยู่ที่มุมของคาร์บอน ขณะที่ กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (rapid hydrolysis) ให้ของเหลว และแก๊สมากกว่า และ hydrolysis ให้ปริมาณผลได้แก๊สสูงมาก และให้ของเหลวคุณภาพดี

- กระบวนการแกซีฟิเคชัน ให้แก๊สที่มีค่าความร้อนสูงประกอบไปด้วย แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรเจน (H₂) และ มีเทน (CH₄)
- กระบวนการเผาไหม้ ต้องการ ออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ น้ำ

2.3 กระบวนการแกซีฟิเคชัน

2.3.1 นิยาม

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

2.3.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ในกระบวนการแกซีฟิเคชันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือการไพโรไลซิสของชีวมวลในขั้นตอนแรก ซึ่งจะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไอน้ำและสารระเหยรวมทั้งแก๊สต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นด้วย หลังจากนั้นจะเกิดขึ้นตอนที่ 2 คือ กระบวนการแกซีฟิเคชัน โดยน้ำมันทาร์และชาร์เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น (Asadullah et al., 2003 and Davi et al., 2005) แสดงดังรูปที่ 2.6 ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชันมี 3 ประเภทคือ (ฉัตรชัย ธนศรีสุข, 2541)

2.3.2.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน (ถ่านไร้ควัน) เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้ง ผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2.3.2.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

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

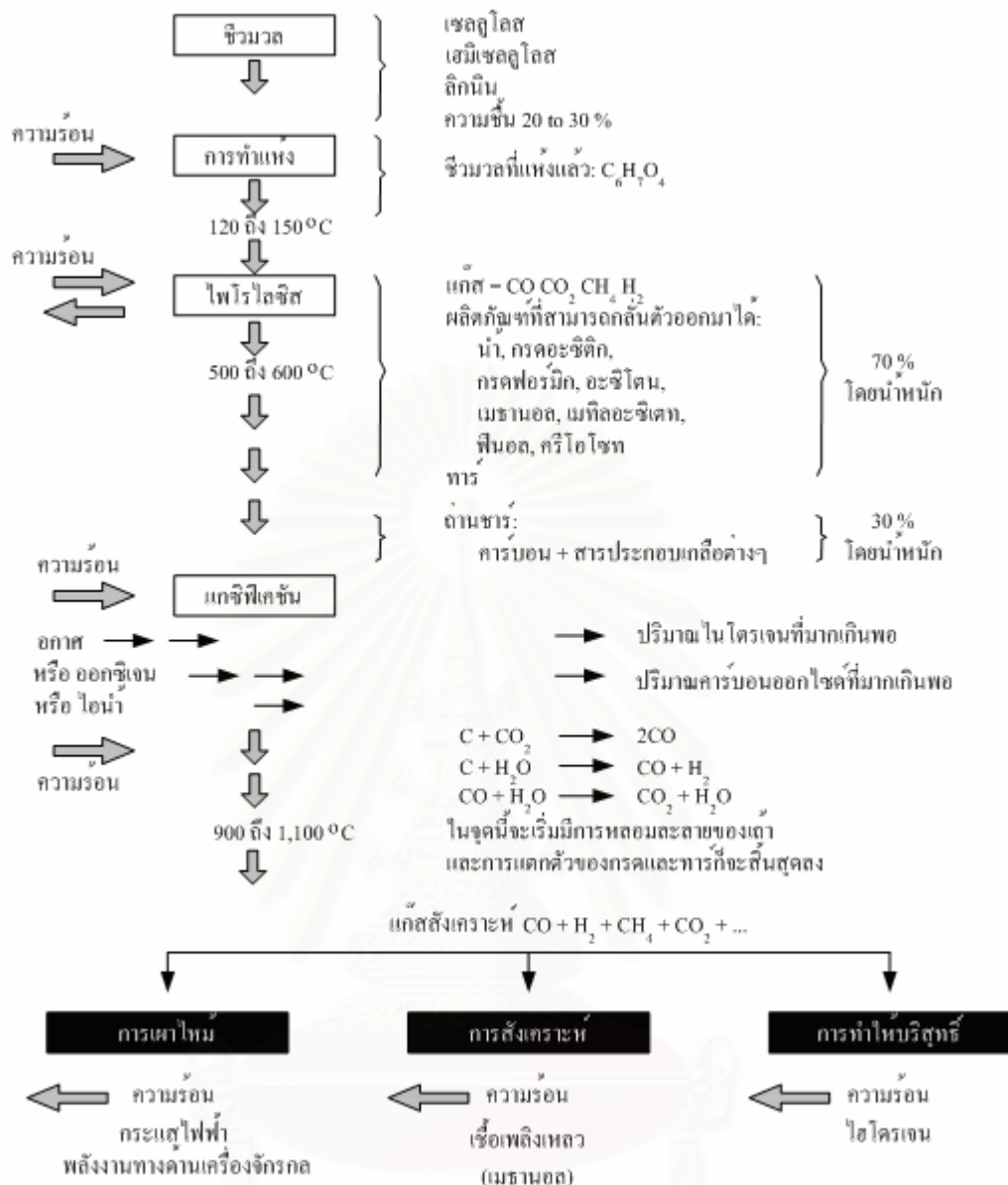
- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิ $< 200^{\circ}C$ ได้แก่ เบนซีน เบนโซลดิบ โทลูอีน เอทิลเบนซีน ไซลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ $200 - 250^{\circ}C$ ได้แก่ ฟีนอล ไพรดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ $250 - 300^{\circ}C$ ได้แก่ ไดเมทิล แนพทาดีน
- น้ำมันแอนทาซีน (anthracence) ช่วงอุณหภูมิ $300 - 350^{\circ}C$ ได้แก่ ฟลูออรีน พีแนพทีน
- พิทช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิ $> 350^{\circ}C$ ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไขซึ่งเป็น ส่วนที่เหลือจากการกลั่น

สมบัติทางเคมีของน้ำมันทาร์

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

2.3.2.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

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



รูปที่ 2.6 ภาพรวมของกระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแกซิฟิเคชัน (ที่มา http://www.eng.mut.ac.th/Camer/article_detail.asp?ArticleID=148)

2.3.3 ปฏิกริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชัน

ปฏิกริยาความร้อนของการเกิดแก๊สชีวมวลภายในเตาผลิตแก๊สนั้น ถึงแม้ว่า บริเวณที่เกิดจะอยู่ติดกัน แต่ก็ยังสามารถแยกบริเวณต่างๆ ออกจากกันตามปฏิกริยาเคมี และ อุณหภูมิที่แตกต่างกันซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 บริเวณด้วยกัน แสดงในรูปที่ 2.7 ประกอบด้วย

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



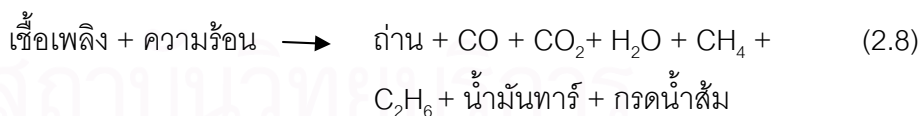
ปฏิกิริยาในสมการ 2.1 และ 2.2 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และความร้อนที่เกิดขึ้นในบริเวณนี้จะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนในบริเวณรีดักชัน และบริเวณการกลั่นสลาย คุณสมบัติบริเวณเผาไหม้อยู่ระหว่าง 1,000 – 1,500 องศาเซลเซียส (Overend, 1982) โดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาในบริเวณนี้ คือ ความร้อนและเถ้า

- บริเวณรีดักชัน (reduction zone) เมื่ออากาศเข้าสู่บริเวณเผาไหม้ และทำปฏิกิริยากับคาร์บอน และไฮโดรเจน ได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้ว ก็จะไปไหลเข้าสู่บริเวณรีดักชัน ดังนั้นปฏิกิริยาหลักในบริเวณนี้เป็นแบบ reduction reaction คุณสมบัติบริเวณนี้จะอยู่ระหว่าง 500-900 องศาเซลเซียส บริเวณนี้จะเปลี่ยนบางส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ไม่ได้ ให้เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้ โดยไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น จะไหลผ่านคาร์บอนที่กำลังลุกไหม้อยู่จะได้คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ดังสมการ



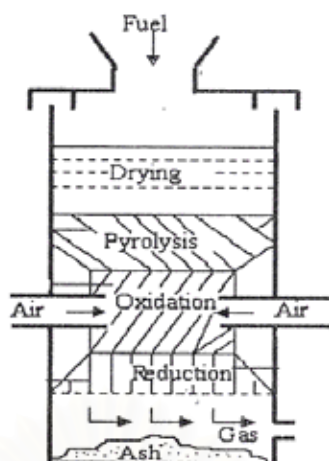
ปฏิกิริยาในสมการที่ 2.3 เรียกว่า Boudouard reaction และปฏิกิริยาในสมการที่ 2.4 เรียกว่า Water gas reaction เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียส (Kaupp and Goss, 1981) และแก๊สที่ได้จาก 2 สมการนี้เป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สที่ได้จากเตาผลิตแก๊ส ส่วนสมการที่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

- บริเวณกลั่นสลาย (distillation zone) หรือการไพโรไลซิส (pyrolysis zone) ในบริเวณนี้จะเป็นบริเวณที่มีการสลายสารอินทรีย์ในเชื้อเพลิง โดยความร้อนที่ใช้ในบริเวณนี้เป็นความร้อนที่ได้จากบริเวณรีดักชัน อุณหภูมิในบริเวณนี้จะเกิดประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส (Overend.,1982) สารระเหยได้ที่ได้จากการสลายสารอินทรีย์นั้นจะประกอบไปด้วยเมทานอล กรดอะซีติก น้ำมันทาร์ และแก๊สต่างๆ ซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้และเผาไหม้ไม่ได้ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และมีเทน ของแข็งที่เหลืออยู่หลังจากผ่านกระบวนการนี้แล้วคือ คาร์บอนในรูปของถ่าน ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยาต่อในบริเวณรีดักชัน และบริเวณเผาไหม้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณนี้แสดงดังสมการ



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





รูปที่ 2.7 แสดงโซนการเกิดแก๊สตามปฏิกิริยาทางเคมี และความแตกต่างของอุณหภูมิภายในเตา (ที่มา: <http://www.ata.or.th/projects/ashram/ash-biomass.htm>)

2.3.4 แอร์แกซิฟิเคชัน (Air gasification)

เป็นวิธีการที่ง่ายที่สุด ผลิตแก๊สเชื้อเพลิงพลังงานต่ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับการที่มีไนโตรเจนปริมาณเล็กน้อยเพียงใด ที่จะไปเจือจางแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้ แก๊สเชื้อเพลิงดังกล่าวเหมาะสำหรับประเทศที่กำลังพัฒนา สามารถใช้ได้อย่างกว้างขวาง เพื่อจุดประสงค์ในการใช้ความร้อนในอุตสาหกรรม เครื่องมือควรมีการออกแบบใช้ในการเผาไหม้น้ำมันหรือแก๊สธรรมชาติที่ง่ายในการนำไปเปลี่ยนแปลงหรือแก้ไข ในการเดินเตาผลิตแก๊สและประสิทธิภาพทั้งหมดของการเปลี่ยนให้ใกล้เคียงกับการเผาไหม้โดยตรง (direct combustion) ซึ่งมีประสิทธิภาพประมาณ 70-80% ถ้าใช้เครื่องมือที่ออกแบบดี สำหรับการผลิตไฟฟ้าที่มีขนาดใหญ่ แก๊สเชื้อเพลิงจะใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งกังหันแก๊ส (gas turbine) และเครื่องกำเนิดไอน้ำ (steam generator)

2.3.5 ออกซิแกซิฟิเคชัน (Oxygen gasification)

เป็นกระบวนการที่ใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ จะให้แก๊สเชื้อเพลิงที่มีพลังงานสูงกว่าการใช้อากาศ แก๊สเชื้อเพลิงนี้ประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์กับไฮโดรเจนและมักเรียกว่า แก๊สสังเคราะห์ (synthesis gas) เพราะว่าแก๊สนี้สามารถให้ความร้อนหรือใช้สังเคราะห์เมทานอล แอมโมเนียและสารเคมีอื่นๆ อย่างไรก็ตามเป็นกระบวนการที่มีราคาสูง และยังต้องการอุปกรณ์ในการแยกออกซิเจนจากอากาศ

2.3.6 แกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ (Steam gasification)

เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน แก๊สที่ได้ส่วนใหญ่ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน แก๊สเหล่านี้มีค่าความร้อนสูงพอที่จะนำมาใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง

2.3.7 คาร์บอกซีแกซิฟิเคชัน (Carboxygasification)

เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

2.3.8 ไฮโดรแกซิฟิเคชัน (Hydrogasification)

เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนโดยตรง เพื่อผลิตมีเทน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเกิดได้น้อยที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สมีเทน ซึ่งเป็นแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงจึงเป็นแก๊สที่ต้องการให้เกิดในการแกซิฟายมาก แต่ว่าปฏิกิริยานี้เกิดน้อยมาก นอกจากจะมีการป้อนไฮโดรเจนซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญของปฏิกิริยาเข้าไปเพิ่มเติม

2.3.9 ปฏิกิริยาชิฟท์ (Water-gas shift reaction)

เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์กับไอน้ำได้คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์

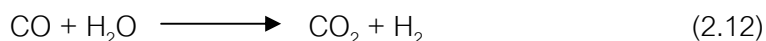
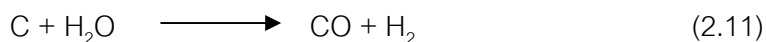
2.4 ระบบการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง

ในปัจจุบันกระบวนการการแกซิฟิเคชันมีการทดลองอยู่ 3 ระบบ คือ

2.4.1 การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนต่ำ (Low heating value gas or low Btu gas)

แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้มีค่าความร้อนประมาณ $3.3-5.6 \text{ MJ/m}^3$ (90-150 Btu/SCF) เกิดจากการเผาไหม้บางส่วนของท่านกับอากาศ โดยมากมักจะมีไอน้ำอยู่ด้วย ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นดังนี้



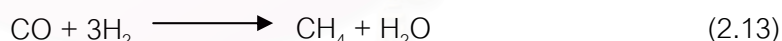


2.4.2 การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนปานกลาง (Medium heating value gas or medium Btu gas)

แก๊สเชื้อเพลิงมีค่าความร้อนประมาณ 9.3-20.5 MJ/m³ (250-550 Btu/SCF) กระบวนการนี้ใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ที่ได้จากการแยกออกจากอากาศ เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) การไม่มีแก๊สไนโตรเจนจะทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น

2.4.3 การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนสูง (High heating value gas or high Btu gas)

ค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้เทียบเท่ากับ Substitute Natural Gas (SNG) ส่วนประกอบของแก๊สนี้มักเป็นมีเทนเกือบบริสุทธิ์ ซึ่งจากแก๊สเชื้อเพลิงค่าความร้อนปานกลาง ซึ่งเหมาะสำหรับแก๊สสังเคราะห์ สามารถเปลี่ยนเป็น SNG ได้โดยกระบวนการเมทานเนชัน (methanation) ที่อุณหภูมิต่ำเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นแก๊สมีเทนและน้ำ ดังสมการที่ 2.13



2.5 ประเภทของเตาผลิตแก๊ส (Gasifier)

เตาผลิตแก๊สสามารถจำแนกได้หลายแบบด้วยกัน แต่โดยปกติแล้วชนิดของเตาจะจำแนกตามลักษณะการไหลของแก๊สผ่านเตา ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 4 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

2.5.1 เตาผลิตแก๊สที่มีการไหลแบบสวนทางกัน (Updraft gasifier)

เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้เป็นแบบที่ใช้เริ่มแรกและเป็นแบบที่ง่ายที่สุด เชื้อเพลิงจะถูกป้อนเข้าทางส่วนบนของเครื่องและอากาศจะถูกส่งผ่านตะแกรงเข้ามาทางด้านล่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ก) บริเวณเหนือตะแกรงขึ้นไปจะมีการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงขึ้น ซึ่งเรียกบริเวณนี้ว่า

combustion zone เมื่ออากาศผ่านเข้าไปบริเวณ combustion zone จะเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ แก๊สร้อนที่ผ่านมาจาก combustion zone จะมีอุณหภูมิสูงและถูกส่งผ่านไปยัง reduction zone ซึ่งเป็นโซนที่มีปริมาณคาร์บอนมากเพียงพอที่จะก่อให้เกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน หลังจากนั้นแก๊สที่ได้จะไหลเข้าสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าในชั้นของเชื้อเพลิง และกลั่นสลายในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นแก๊สก็จะไหลเข้าสู่ชั้นของเชื้อเพลิงที่ขึ้น

เนื่องจากแก๊สยังคงมีอุณหภูมิสูงอยู่ จึงไประเหยน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงเหล่านั้น ทำให้แก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิต่ำลง สารระเหยและน้ำมันที่ที่เกิดขึ้นในช่วงการกลั่นสลายจะติดออกไปกับแก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้น ดังนั้นแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบ updraft gasifier จะมีปริมาณของน้ำมันที่มาก บางครั้งอาจถึง 20% ของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวล

แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบ updraft gasifier มีอุณหภูมิต่ำลง และมีปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันที่มาก มีค่าความร้อนมาก แต่ต้องมีหน่วยทำความสะอาดแก๊สเชื้อเพลิงก่อนนำเชื้อเพลิงไปหมุนกังหันแก๊ส ข้อดีหลักของเครื่องปฏิกรณ์แบบ updraft gasifier คือ ติดตั้งง่ายและมีประสิทธิภาพทางความร้อนสูง

2.5.2 เตาผลิตแก๊สที่มีการไหลแบบทางเดียวกัน (Downdraft gasifier)

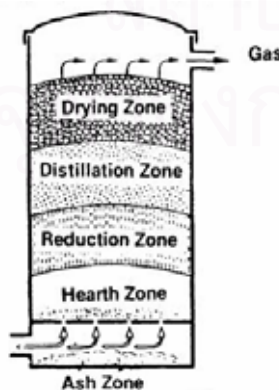
กระบวนการการไหลแบบทางเดียวกัน หลักการคล้ายกับการไหลแบบสวนทางกัน ต่างกันตรงที่วัตถุดิบจะเข้าสู่เตาผลิตแก๊สโดยการนำเข้าทางด้านบนและเคลื่อนตัวตลอดเวลาในแนวของเตา ไอน้ำและอากาศที่เข้าทางด้านบนจะเคลื่อนตัวลงด้านล่างเช่นกัน ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ ออกทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ข) ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาที่เหลือจะถูกปล่อยออกมาทางส่วนล่างของเบด ซึ่งระบบนี้ได้รับการพัฒนาโดยมีจุดมุ่งหมายที่เปลี่ยนน้ำมันที่ที่เกิดขึ้นในเตาผลิตแก๊สเชื้อเพลิงไปเป็นแก๊สที่มีความสำคัญมาก แก๊สที่ได้จากเตาแบบนี้จะมีส่วนประกอบของน้ำมันที่ลดลงเหลือน้อยกว่า 10% ของน้ำมันที่ได้จากเตาที่มีการไหลแบบสวนทางกัน เตาผลิตแก๊สแบบนี้ไม่เหมาะกับเชื้อเพลิงที่มีเถ้าอยู่มาก เพราะเถ้าจะเกิดการสะสมและขัดขวางการเผาไหม้ ทำให้อัตราการเผาไหม้ช้าลงและเกิดการสูญเสียความดันภายในเตามากขึ้น

2.5.3 เตาผลิตแก๊สแบบแก๊สไหลขวาง (Crossdraft gasifier)

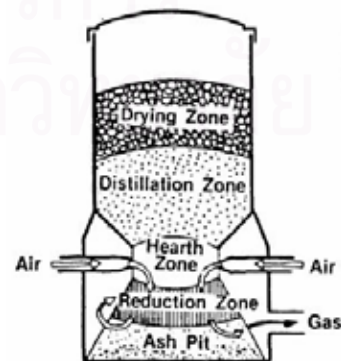
ลักษณะของเตาผลิตแก๊สแบบนี้แสดงในรูปที่ 2.8 (ค) อากาศจะถูกดูดผ่านหัวฉีดที่อยู่บนแนวราบ ส่วนบริเวณของโซน combustion จะอยู่ถัดจากหัวฉีดออกไป และถัดออกไปอีกจะเป็นบริเวณ reduction แก๊สที่ออกจากบริเวณ reduction แล้วจะเป็นบริเวณสลายน้ำมันนํ้ามัน และน้ำมันนํ้ามันที่ได้จากบริเวณการกลั่นสลายนี้จะผ่านบริเวณ reduction ก่อนที่จะออกสู่ภายนอก ทำให้น้ำมันนํ้ามันเกิดการแตกตัวเป็นแก๊สก่อนที่จะออกสู่ภายนอก ส่งผลให้แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้มีปริมาณน้ำมันนํ้ามันต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิภายในเตาแบบไหลขวางมีอุณหภูมิสูงมาก รุกอากาศเข้าเตาและตะแกรงต้องใช้วัสดุทนความร้อนได้ดี หรือมีการหล่อเย็นที่ดี เตาแบบนี้ได้รับการออกแบบให้ใช้กับยานพาหนะโดยเฉพาะเนื่องจากมีผลตอบสนองอย่างรวดเร็วต่อการเปลี่ยนแปลงภาระ (load) ที่ใช้อยู่

2.5.4 เตาผลิตแก๊สแบบฟลูอิดไคซ์เบด (Fluidized bed gasifier)

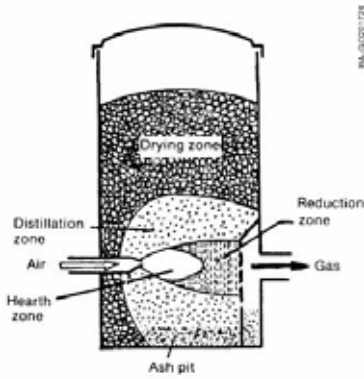
จากเตาทั้ง 3 แบบที่ได้กล่าวมาข้างต้น การทำงานจะขึ้นกับคุณสมบัติทางเคมีและทางฟิสิกส์ของเชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก และปัญหาที่มักพบบ่อย ๆ คือ สแลค (slag) และความดันลดมากเกินไปเมื่อแก๊สผ่านเตา เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว เตาผลิตแก๊สแบบฟลูอิดไคซ์เบดดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ง) จึงได้รับการออกแบบขึ้นมา ในเตาผลิตแก๊สแบบนี้อากาศจะไหลผ่านชั้นของเชื้อเพลิงแข็ง เมื่อเพิ่มความเร็วอากาศถึงขั้นหนึ่ง เชื้อเพลิงที่วางอยู่จะเริ่มลอยตัวขึ้นมีลักษณะคล้ายของไหลในตอนเริ่มติดเตา เบด (bed) จะได้รับความร้อนจากภายนอกจนอุณหภูมิสูงขึ้นถึงจุดติดไฟของเชื้อเพลิง หลังจากนั้นเชื้อเพลิงจะถูกป้อนเข้าอย่างต่อเนื่องสม่ำเสมอ การเผาไหม้ก็จะเกิดขึ้นทั่วบริเวณเตา



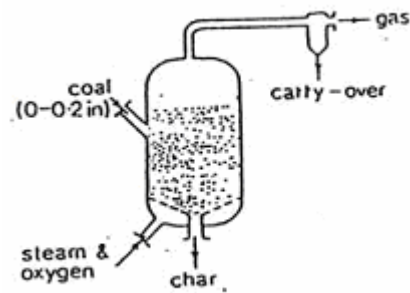
(ก) Updraft gasifier



(ข) Downdraft gasifier



Crossdraft gasifier



(ง) Fluidized bed gasifier

(ค)

รูปที่ 2.8 แสดงเตาผลิตแก๊สในรูปแบบต่างๆ โดยแบ่งตามทิศทางการไหลของอากาศ (Skov., 1974)

2.6 การทำความสะอาดแก๊ส (Gas Cleaning)

การทำแก๊สเชื้อเพลิงที่ออกจากเตาผลิตแก๊ส (gasifier) ให้สะอาดนับเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในกระบวนการต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการนำแก๊สเชื้อเพลิงมาเผาไหม้ในกังหันแก๊ส เนื่องจากการกำจัดและป้องกันปัญหาด้านมลภาวะที่อาจจะเกิดขึ้น อีกทั้งยังเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของระบบและลดปัญหาการเสียหายของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการเนื่องจากการกัดกร่อนของแก๊สกรด หรือการสึกกร่อนด้วยอนุภาคของแข็ง

แก๊สเชื้อเพลิงที่ออกจากเตาผลิตแก๊ส จะมีสารเจือปนดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งปริมาณของสารเจือปนนี้จะขึ้นอยู่กับกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันและคุณลักษณะของเชื้อเพลิงที่ใช้

ตารางที่ 2.2 สิ่งเจือปนในแก๊ส ปัญหาและกระบวนการทำแก๊สให้สะอาด (กระทรวงพลังงาน, 2549)

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

2.6.1 Hot Gas Cleanup for Particulate

ในแก๊สเชื้อเพลิงจะมีอนุภาคที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ที่มีขนาดเล็กมากซึ่งกำจัดออกได้ยากโดยไซโคลอน มีรายงานว่าไม่สามารถลดปริมาณของอนุภาคให้น้อยกว่า 5-30 กรัมลูกบาศก์เมตร ได้โดยใช้ไซโคลอนประสิทธิภาพสูง แต่ต้องใช้การกรองโดย sintered metal หรือ ceramic filters

อย่างไรก็ตาม มีรายงานว่าในการทำความสะอาดแก๊สจากไม้ (wood-derived gas) เกิดการอุดตันของตัวกรอง (filters) เนื่องจากเขม่าซึ่งเกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของน้ำมันทาร์ ปัญหานี้แก้ได้โดยลดอุณหภูมิของแก๊สให้ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส และลดความเร็วของแก๊สที่ไหลผ่านตัวกรอง อย่างไรก็ตามเมื่อลดอุณหภูมิของแก๊สให้ต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส จะเกิดปัญหาของการควบแน่นของน้ำมันทาร์ ปัจจุบันมีการพัฒนาระบบการกรองที่เรียกว่า ceramic candle filters ซึ่งจะมีการติดตั้ง automatic pulsing เพื่อกำจัด accumulated filter cake ที่เกาะอยู่ที่ตัวกรอง

2.6.2 Tar Removal

วิธี water scrubbing ถือได้ว่าเป็นวิธีกำจัดทางกายภาพที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดฝุ่นละออง น้ำมันทาร์และสิ่งเจือปนอื่นๆ แต่ในทางปฏิบัติพบว่ามีปัญหามากในการกำจัดน้ำมันทาร์โดยเฉพาะในแง่ของประสิทธิภาพการกำจัดน้ำมันทาร์ ในการกำจัดน้ำมันทาร์ จำเป็นต้องใช้วิธีจับทางกายภาพให้น้ำมันทาร์รวมตัวกัน (agglomeration) หรือจับตัวกัน มากกว่าจะใช้เพียงการลดอุณหภูมิ เป็นที่ทราบกันดีว่าน้ำมันทาร์จากชีวมวลนั้นรวมตัวกันยาก และจำเป็นต้องใช้ระบบบำบัดที่ยุ่งยากซับซ้อนในการกำจัดให้ได้ถึง 90%

2.6.3 Tar Cracking

ความเข้มข้นของน้ำมันทาร์ในแก๊สเชื้อเพลิงจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่แก๊สไหล ซึ่งความเข้มข้นของน้ำมันทาร์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาณน้ำมันทาร์จะเป็นฟังก์ชันของชนิดเตาผลิตแก๊ส และภาวะที่ดำเนินการ นอกจากนี้ปริมาณและคุณลักษณะของน้ำมันทาร์จะขึ้นกับเชื้อเพลิงด้วย มีรายงานว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากการแก๊สฟายไม่มีปริมาณมากกว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากการแก๊สฟายถ่านหิน ซึ่งน้ำมันทาร์นี้จะทำปฏิกิริยาต่อเกิดเป็นเขม่าซึ่งจะทำให้ตัวกรองอุดตัน

วิธีการกำจัดน้ำมันทาร์ โดยการแตกตัวน้ำมันทาร์ไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส มีอยู่ด้วยกัน 2 วิธีหลักๆ ได้แก่

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

2.6.3.1 Thermal Cracking

น้ำมันทาร์ที่ได้จากชีวมวลจะสลายตัวด้วยความร้อนยากกว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากถ่านหิน ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะกำจัดน้ำมันทาร์ด้วยวิธี thermal treatment อย่างเดียวมีหลายวิธีในการกำจัดน้ำมันทาร์โดย thermal cracking เช่น

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

2.6.3.2 Catalytic Cracking

มีรายงานว่ากำจัดน้ำมันทาร์โดยวิธี catalytic cracking มีประสิทธิภาพมาก โดยสามารถเปลี่ยนน้ำมันทาร์ได้มากกว่า 99% โดยใช้โคโคไลไมต์หรือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (nickel-based catalysis) ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 800-900 องศาเซลเซียส

ปัญหาเรื่องการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst deactivation) ไม่ค่อยพบในตัวเร่งปฏิกิริยาโคโคไลไมต์ ปัญหาที่พบส่วนใหญ่ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพก็คือ การเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลับมาว่องไวอีกครั้ง (reactivate) ได้โดยการแก๊สฟายคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิของเบดสูงขึ้น แต่เนื่องจากโคโคไลไมต์มีอนุภาคขนาดเล็ก น้ำหนักเบา จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในเตาผลิตแก๊สแบบฟลูอิดไชด์เบด เพราะจะเกิดการฟุ้งกระจาย และเกิดการอุดตันภายในเตาผลิตแก๊สได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตื่นนอกจากจะมีประสิทธิภาพสูงในการแตกตัวน้ำมัน

ทาร์แล้ว ควรประยุกต์ใช้งานในเตาผลิตแก๊สที่หลากหลายไม่ว่าจะเป็นเตาผลิตแก๊สแบบเบดนิ่งเบดเคลื่อนที่ หรือฟลูอิไดซ์เบดแบบต่าง ๆ

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst)

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

ความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลผลิตผลระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (transition – state – theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนสารผลผลิต คือ ลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาต่ำลงนั่นเอง

2.7.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

2.7.1.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (Active Species) ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

2.7.1.2 ตัวรองรับ (Support) มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับ คือการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ สปีชีส์ที่ว่องไว นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยา

(interaction) กันระหว่างตัวรองรับและสปีชีส์ที่องไวซึ่งทำให้สปีชีส์ที่องไวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ แต่ในบางกรณี ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย

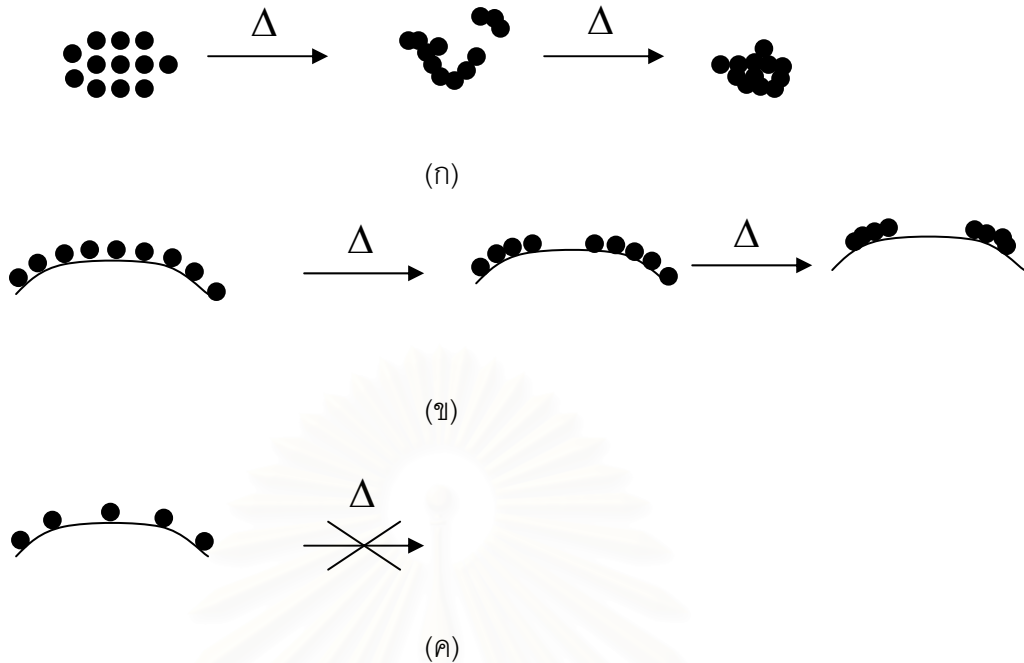
2.7.1.3 ตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยให้สปีชีส์ที่องไวทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น ไปลดการหลอมรวมตัว (sintering) และ fouling ลง

2.7.2 ตัวรองรับ (Catalyst Supports)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สปีชีส์ที่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งก็นิยมทำกันคือนำเอาสปีชีส์ที่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ซึ่งนอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่องไวแล้ว ในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสปีชีส์ที่องไวด้วยและลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่องไวด้วย ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.9

การเลือกใช้ตัวรองรับ ขึ้นอยู่กับเกณฑ์หลายข้อ เช่น

1. เชื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. คุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่นถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ฯลฯ ที่เกิดขึ้นในเบตได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบตหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างของเบตจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบตและความดันลุดที่เกิดขึ้นได้
3. เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการ regenerate ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิที่สูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะไม่ต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ราคาไม่ควรจะแพงเกินไป



รูปที่ 2.9 บทบาทของตัวรองรับที่มีต่อการกระจายตัวของสปีชีส์ที่องไว: (ก) ไม่มีตัวรองรับ สปีชีส์ที่องไวหลอมรวมตัวกันได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน (ข) สปีชีส์ที่องไวความเข้มข้นสูงบนพื้นผิวของตัวรองรับ ยังมีโอกาสที่จะหลอมรวมตัวกันที่อุณหภูมิสูง (ค) สปีชีส์ที่องไวความเข้มข้นต่ำบนพื้นผิวของตัวรองรับ โอกาสที่จะหลอมรวมตัวกันมีน้อย (ธราธร มงคลศรี, 2549)

2.7.2.1 แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่ถูกใช้งานมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากราคาไม่แพง มีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูง (จุดหลอมเหลวสูงเกินกว่า 2000 องศาเซลเซียส) โครงสร้างที่สำคัญของอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เฟสแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นอีกโครงสร้างหนึ่งที่เคยได้รับความนิยม แต่ในปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้กันเนื่องจากมีความเป็นกรดสูงกว่า $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาบางอย่างที่ต้องการสภาพที่เป็นกรดของตัวรองรับในการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มแรกจะเกิดขึ้นบนโลหะ จากนั้นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนตัวมาทำปฏิกิริยาต่อบนพื้นผิวของตัวรองรับที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จึงเรียกว่า bi-functional catalyst หมายถึง ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจุบันการเพิ่มความเป็นกรดของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทำโดยการเติมไอออน เช่น คลอไรด์หรือฟลูออไรด์เข้าไปในโครงสร้าง

γ - Al_2O_3 เป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง (ส่วนมากอยู่ในช่วง 250-300 m^2/g) แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิขึ้นไปสูงถึง 850 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบ δ และที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบ θ และกลายเป็นรูปแบบ α ในที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.10 ซึ่งในระหว่างนี้โครงสร้างจะเกิดการพังตัว เปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้นและมีพื้นที่ผิวลดลง สำหรับปฏิกิริยาทั่วไป อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามักจะไม่เกินช่วง 500-600 องศาเซลเซียส แต่ในช่วงระหว่างการ regenerate (เช่นการเผาโค้ก) อาจมีอุณหภูมิสูงผิดปกติได้

การมีธาตุบางธาตุปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมินาอาจมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินาเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่นโซเดียมออกไซด์ Na_2O จะไปเร่งการเกิด sintering ของ γ - Al_2O_3 ให้เร็วขึ้น ซึ่งอัตราเร็วนี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Na_2O ที่มีอยู่ แต่สารบางตัว เช่น La_2O_3 , CeO_2 , BaO และ SiO_2 จะหน่วงการเกิดการหลอมรวมของ γ - Al_2O_3 ที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้สามารถนำเอา γ - Al_2O_3 ไปใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น

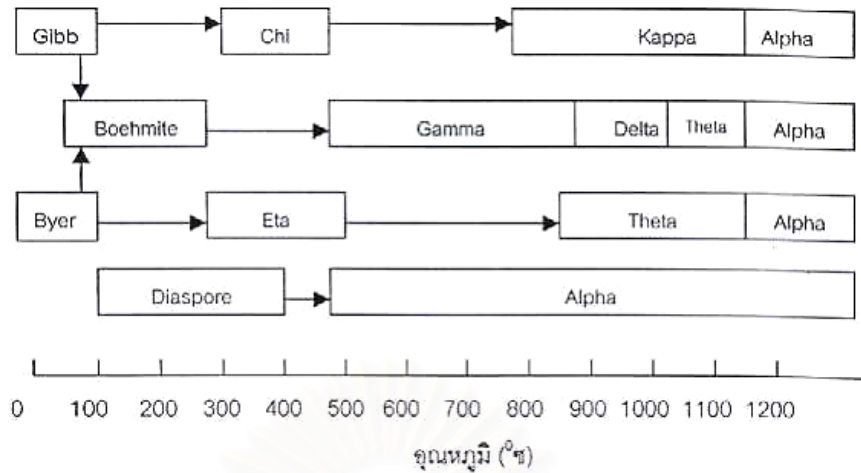
2.7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal Supported Catalyst)

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

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

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

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพุง เป็นต้น

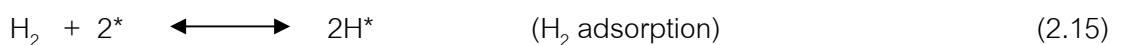


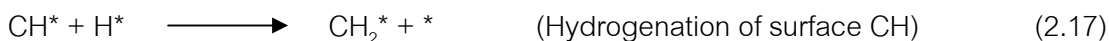
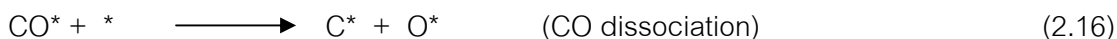
รูปที่ 2.10 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟสต่างๆ คงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง (Bruce, 1991)

2.7.4 โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับโลหะโนเบล (nobel metal) เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) 28 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 58.69 ความหนาแน่น (density) 8.910 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (melting point) 1445 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 2900 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเน็กกะติวิตี (electron negativity) 1.8 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2.3 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน คือ (Ar) 3d⁸ 4s² นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนของแข็งไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟเองได้ ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลจะสามารถที่จะติดไฟได้ด้วยตัวเองเมื่อสัมผัสอากาศ

โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจนหรือกำจัดไฮโดรเจน เช่น ในการศึกษาการเตรียมแก๊สมีเทน จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (Rajiv and Robert, 1992)





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

2.7.5 แมกนีเซียม

แมกนีเซียม เป็นธาตุเคมีในตารางธาตุที่มีสัญลักษณ์ Mg แมกนีเซียมมีเลขอะตอม (atomic number) 12 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 24.3050 ความหนาแน่น (density) 1.738 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว (melting Point) 650 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 1090 องศาเซลเซียส อิเล็กโตรเนกาทิวิตี (electron negativity) 1.31 สถานะออกซิเดชัน 2 (oxidation state) การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Ne) $3s^2$ แมกนีเซียมเป็นธาตุที่มีอยู่มากเป็นอันดับ 8 และเป็นส่วนประกอบของเปลือกโลกประมาณ 2% และเป็นธาตุที่ละลายในน้ำทะเลมากเป็นอันดับ 3

2.7.6 แคลเซียม

แคลเซียมเป็นธาตุโลหะหนักประเภทอะคาไล ในตารางธาตุที่มีสัญลักษณ์ Mg มีสีเทาอ่อน แคลเซียมมีเลขอะตอม (atomic number) 28 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 40.078 ความหนาแน่น (density) 1.55 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 842 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 1484 องศาเซลเซียส อิเล็กโตรเนกาทิวิตี (electron negativity) 1 สถานะออกซิเดชัน 2 (oxidation state) การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Ar) $4s^2$ นอกจากนี้ แคลเซียมอยู่ในกลุ่ม 50 ธาตุที่มีมากที่สุดบนเปลือกโลก

ออกไซด์ของโลหะทั้งสองเป็นองค์ประกอบหลักของ โดโลไมต์ ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับโดโลไมต์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงในการแตกตัวน้ำมันทาร์ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำนอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา เนื่องจากสมบัติความเป็นเบสของแคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ที่ช่วยในการแก้ฟายคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Srinakruang et al., 2005)

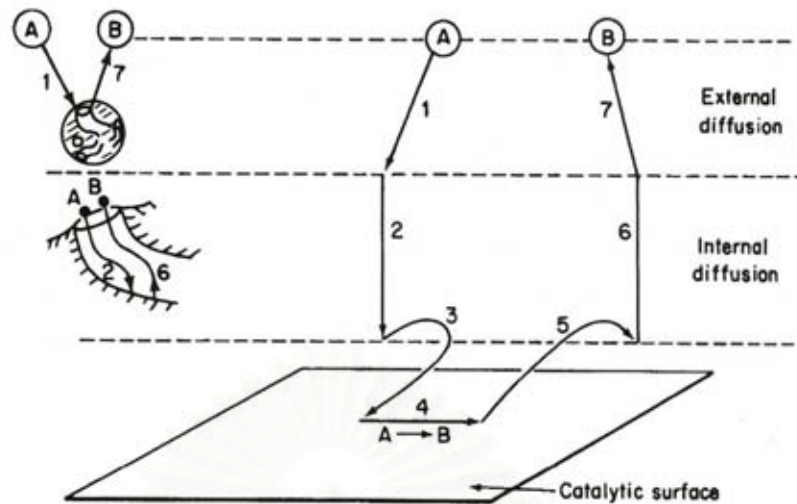
2.7.7 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวีธีพันธุ

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวีธีพันธุสามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอน ดังนี้

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

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงแค่ขั้นตอนของการแพร่ของสาร เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนของการแพร่นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวีธีพันธุถูกแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (วิโรจน์ บุญอำนาจวิทยา, 2544)

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ถ้าหากของไหลไหลผ่านด้วยความเร็วสูง ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปได้ง่ายขึ้น และทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าของไหลไหลช้า ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะมีความหนามาก ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลำบากปฏิกิริยาจะเกิดน้อยลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มประสิทธิภาพ แต่ถ้าใช้ความเร็วที่สูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลง ปฏิกิริยาก็จะเกิดน้อยลงด้วย

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่องไวเหล่านี้เป็นโลหะมีค่า เช่น Pt Au และ Ag เป็นต้น ก็จะสิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไว จะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก

ขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่างไว้ เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด จะเกิดการแข่งขันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่สภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

2.7.8 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งกับตัวสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ในกรณีที่ปฏิกิริยาเป็นระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้เรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent) และแก๊สเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate)

การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemisorption) การดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีความแตกต่างกันอย่างมาก ทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นการดูดซับ ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534)

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

2.7.8.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals Forces) แรงนี้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (electrostatic Attraction) แรงดึงดูดที่เกิดจากแรงของความเป็นขั้วถาวร (dipole moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงดึงดูดเนื่องจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนเกิดเป็นขั้ว จากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (non-polar atoms or molecules) เรียกแรงเหล่านี้ว่า แรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (induced dipolar attraction) แรงเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น

2.7.8.2 การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

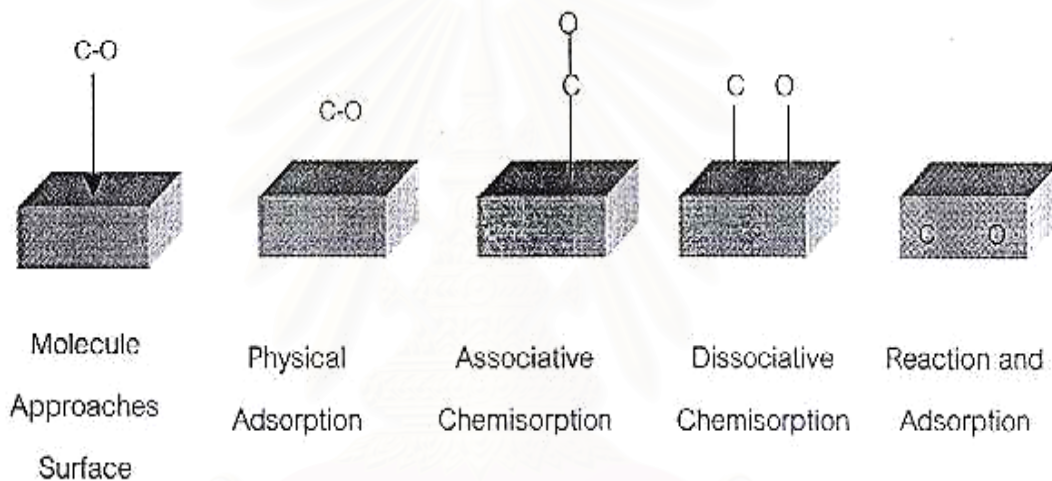
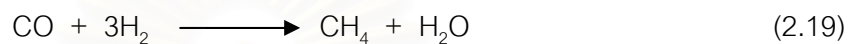
เป็นการดูดซับที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยช่องว่างของอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวสัมผัสของตัวดูดซับ จะดึงดูดโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ทำให้ตัวถูกดูดซับเกาะติดบนตัวดูดซับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ของโมเลกุล (rearrangement) โดยอิเล็กตรอน

การดูดซับทางเคมีสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด ตามลักษณะการเกาะของตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับ คือการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล (associative chemisorption) และการดูดซับทางเคมีแบบแยกโมเลกุล (dissociative chemisorption) แสดงดังรูปที่ 2.12 พิจารณาการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินา บนโลหะทองแดง และบนโลหะนิกเกิล พบว่าไม่เกิดพันธะเคมีขึ้น ระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับแอลฟาอะลูมินา แต่เกิดการดูดซับทางกายภาพ เนื่องจากตัวรองรับอะลูมินาไม่สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้กับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ พบว่าเกิดการดูดซับทางกายภาพขึ้นแทน พลังงานของการดูดซับระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับคาร์บอนมอนนอกไซด์เหลวบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ โดยปรากฏการณ์นี้เกิดที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น การเกิดการดูดซับทางเคมีระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนโลหะทองแดง เป็นการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับโลหะทองแดงมีพลังงานมากกว่าพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ แต่ไม่มากพอที่จะทำลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O) ของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ ในกรณีการดูดซับระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนนอก

ไฮด์รเจนโลหะนิกเกิด อันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับโลหะมากพอพอที่แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์จะถูกทำให้พันธะของคาร์บอนกับออกซิเจนแตกออกดังสมการ



จากการเกิดการดูดซับทางเคมีแบบแตกโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนนิกเกิล นำไปสู่การเตรียมมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนดังสมการข้างล่าง



รูปที่ 2.12 การดูดซับลักษณะต่าง ๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวของแข็งชนิดต่าง ๆ (Spencer, 1989)

2.7.9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Preparation of supported metal catalysts)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ โดยทั่วไปสามารถแบ่งขั้นตอนการเตรียมได้ 4 ขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Bond, 1987)

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

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา สามารถเตรียมได้หลายวิธีโดยใน แต่ละวิธีก็จะให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันทั้งในเรื่องประสิทธิภาพ ร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา และความยากง่ายของการเตรียม เป็นต้น วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ วิธีการตกตะกอน (precipitation) วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีเอแอลอี (Atomic Layer Epitaxy, ALE) วิธีการพอกพูนการตกตะกอน (deposition-precipitation) และวิธีเคลือบฝัง (impregnation)

แต่สาเหตุที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยทั่วไป การเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผาขึ้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (reactor)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (supported catalysts) ที่เตรียมด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน และมีรองรับที่แตกต่างกัน โดยมีโลหะของไวตัวเดียวกัน จะให้ความว่องไวที่ต่างกัน

ขั้นตอนการทำให้แห้งเป็นการไล่ตัวทำละลาย หรือของเหลวที่เหลือออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากขั้นการเตรียมการ โดยการทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 ถึง 230 องศาเซลเซียส เมื่อตัวทำละลายถูกเปลี่ยนฟอร์มของโลหะที่เกาะบนตัวรองรับให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์โดยการให้ความร้อนในภาวะที่มีอากาศซึ่งให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 230 องศาเซลเซียส แล้วตามด้วยการรีดักชันโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะที่มีวาเลนซ์ศูนย์ด้วยความร้อนในบรรยากาศรีดักชัน (reduction atmosphere) โดยปกติใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวรีดักชัน

2.7.9.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยวิธีการตกตะกอนนี้จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาสูง สามารถขึ้นรูปได้ตามต้องการ และมีอนุภาคนิกเกิลที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ การเตรียมทำได้โดยผสมสารละลายของนิกเกิลกับสารละลายอะลูมิเนียมในสารละลายเบสเข้มข้นที่มี pH ประมาณ 10 จะเกิดตะกอนของสารประกอบนิกเกิลอะลูมิเนียมออกไซด์ออกมา

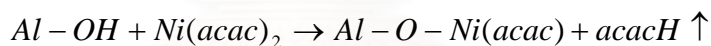
2.7.9.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอน (Co-precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยวิธีนี้จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาสูง และสามารถขึ้นรูปได้ตามต้องการ การเตรียมทำได้โดยการผสมสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรท กับสารละลายนิกเกิลไนเตรทที่มีปริมาณของนิกเกิล/อะลูมิเนียมตามต้องการ จากนั้นทำการเพิ่ม pH ของสารละลาย

ประมาณ 8 รวจนตกตะกอนหมด กรองตะกอนที่ได้ออกมา แล้วจึงล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น ตามด้วยนำไปทำให้แห้ง และขึ้นรูปตามต้องการ ในการขึ้นรูปจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ความแข็งแรง การเปิดของรูพรุน ค่าใช้จ่าย เป็นต้น ตะกอนที่แข็งปกติจะมีจุดหลอมเหลวสูงซึ่งยากต่อการขึ้นรูปเป็นเม็ด การอบทำให้ได้ปริมาตรรูพรุนลดลง ทำให้การแพร่ในขณะทำปฏิกิริยาเป็นไปได้ยาก การขึ้นรูปที่เหมาะสมควรมีสัดส่วนปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.5 ลบ.ซม.ต่อกรัม ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงทำการแคลไซน์ และรีดักชันต่อไป

2.7.9.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเอแอลอี (Atomic Layer Epitaxy, ALE)

วิธีเอแอลอี (ALE, Atomic Layer Epitaxy) เป็นวิธีการเตรียมโดยทำให้สารเตรียมการ เช่น สารประกอบนิกเกิลอะซิทิไซโทเนต (Nickel Acetylacetonate, Ni(acac)₂) ให้ออกเป็นไอแล้วลอยขึ้นไปเกาะบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูง จากนั้นจึงละลายสารประกอบนิกเกิลนี้ด้วยความร้อน เนื่องจากสารประกอบนิกเกิลนี้ด้วยร้อน เนื่องจากสารประกอบนิกเกิลนี้ละลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 230 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปรีดักชันต่อไป โดยการกระจายตัวของตัวเตรียมการบนตัวพวยงเกิดขึ้นในขั้นการทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับของแข็ง ปริมาณของนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นคำนวณได้จากปริมาณของนิกเกิลที่ถูกดูดซับทางเคมีกับตัวรองรับสมการเคมีที่เกิดขึ้นในขั้นนี้ (Marina et al., 1994)



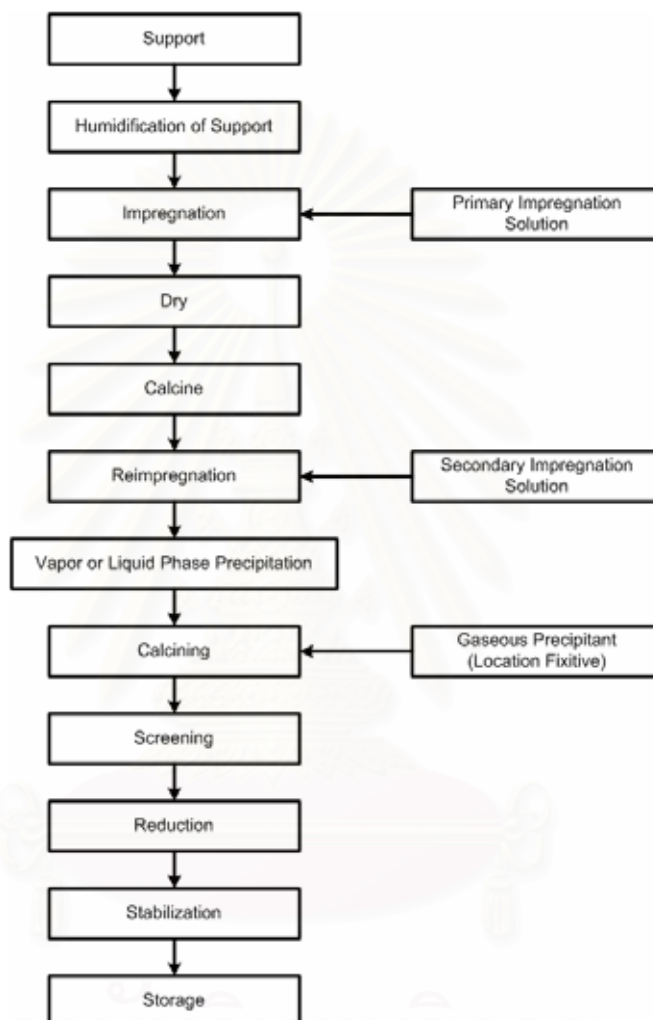
และพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา จะทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางในทิศทางลง ซึ่งอาจเกิดจากขนาดของผลึกนิกเกิลออกไซด์ที่ใหญ่ขึ้น ที่ร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ร้อยละ 10 (โดยน้ำหนัก) มีร้อยละการกระจาย 23 จากการดูดซับทางเคมีโดยแก๊สไฮโดรเจน

2.7.9.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพอกพูน (Deposition-Precipitation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการพอกพูน-ตกตะกอน (deposition-precipitation) มีความคล้ายกับวิธีการเคลือบฝัง คือเป็นการแช่ตัวพวยงในสารละลายที่ไอออนของสารเตรียมการอยู่แต่วิธีนี้จะมีการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดตะกอนของสารเตรียมการด้วย

2.7.9.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

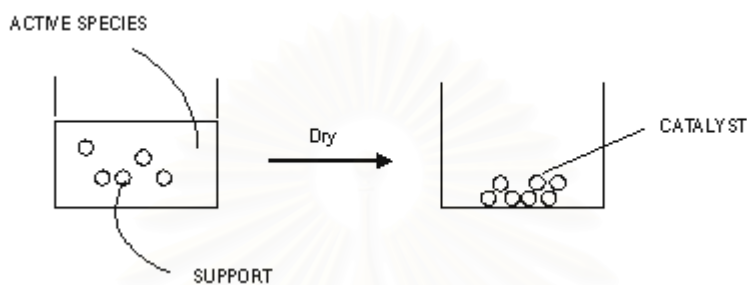
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้เป็นที่นิยมมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากให้ร้อยละการกระตุ้นสูง ประหยัด และไม่ซับซ้อน ขั้นตอนการเตรียมในอุตสาหกรรมแสดงดังรูปที่ 2.13 (Alvin and Stiles, 1983)



รูปที่ 2.13 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง

จากรูปที่ 2.13 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับปฏิบัติโดยขั้นแรกเป็นการไล่ความชื้นออกจากตัวพุง แล้วนำตัวพุงที่ไม่มีความชื้นมาแช่ในสารละลายอิมเพกแนนต์ จากนั้นจึงทำแห้ง และแคลไซน์ตามลำดับ ตามด้วยการเคลือบฝังซ้ำ (reimpregnation) ด้วยสารละลายอิมเพกแนนต์ตัวที่สอง (secondary impregnation solution) ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการข้างต้น เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังร่วม

(co-impregnation) โดยจะทำการเคลือบฝังโลหะแต่ละชนิดที่ต้องการศึกษาพร้อมๆ กันบนตัวรองรับ แล้วจึงระเหยตัวทำละลายออกจนหมดแสดงดังรูปที่ 2.14 ตามด้วยการแคลไซน์ ัดขนาดและรีดักชันให้ได้โลหะที่มีวาเลนซี (valency) เป็นศูนย์กระจายบนตัวรองรับ ตามลำดับ เพื่อความสะดวกในการเก็บรักษาจึงต้องเพิ่มความเสถียรให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการเก็บต่อไป



รูปที่ 2.14 แสดงการเตรียมด้วยวิธี wet impregnation (ธราธร มงคลศรี, 2549)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yamazaki และคณะ (1996) ศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลให้มีเสถียรภาพสูงเพื่อใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ ภายใต้ภาวะอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนต่ำ โดยนักวิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดได้แก่ Ni-Mg-O solid solution ($\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$, atomic ratio) และ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีจำหน่ายในทางการค้า Ni-Mg-O solid solution เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ซึ่งมีปริมาณนิกเกิลน้อยมาก และผ่านการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง (>1073 K) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว และมีเสถียรภาพสูงต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ ในภาวะที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 1:1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ ที่ผ่านการรีดิวซ์ มีความว่องไว และเสถียรภาพสูงกว่า $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ โดยสามารถใช้งานได้นานกว่า 60 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1123 K เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนเกาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ในขณะที่ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ สามารถใช้งานได้ประมาณ 20 ชั่วโมง เพราะมีคาร์บอนจำนวนมากเกิดขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยนักวิจัยสรุปว่าการที่ $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ สามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนได้ เนื่องจากขนาดอนุภาคนิกเกิลที่เล็ก และมีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Tekniska และคณะ (2002) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคโลไมท์และซิลิกาต่อการสลายตัวของน้ำมันทาร์ จากการไพโรไลซิสชีวมวล โดยในงานวิจัยศึกษาความเข้มข้นของแนฟทาลินที่เกิดขึ้น ซึ่งสารประกอบดังกล่าวเกิดการสลายตัวได้ยาก บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ดังนั้นในการทดสอบจึงทำการผสมโคโลไมท์และซิลิกาที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ แก๊สที่ใช้ต้องมีปริมาณน้ำมันทาร์มากๆ ซึ่งได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลชนิดต่างๆ น้ำมันทาร์เบา (light tar) จะถูกกำจัดด้วยวิธีการดูดซับโดยเฟสของแข็ง (solid phase adsorption) ผลจากการทดลองพบว่าเมื่อชั้นที่อยู่เหนือโคโลไมท์เป็นซิลิกาบริสุทธิ์ จะทำให้ปริมาณของแนฟทาลินและน้ำมันทาร์เบาที่มีปริมาณน้อยลง เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาและขึ้นกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Lv และคณะ (2004) ศึกษากระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลโดยใช้อากาศและไอน้ำร่วมกันในเครื่องกำเนิดแก๊สแบบพลูอิไดซ์เบด ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนของไอน้ำกับชีวมวล (S/B) สัดส่วนอากาศต่างๆ กัน (equivalence ratio, ER) และขนาดอนุภาคของชีวมวล เพื่อหาผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ การย่อยสลายด้วยไอน้ำ (steam decomposition) ค่าความร้อนต่ำ (Low Heating Value, LHV) และประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน โดยการทดลองที่สภาวะต่างๆ ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สอยู่ในช่วง 1.43 ถึง 2.57 Nm³/kg biomass และ ค่าความร้อนต่ำของแก๊สเชื้อเพลิงอยู่ระหว่าง 6741 ถึง 9143 kJ/Nm³ และจากการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ได้แก๊สไฮโดรเจนสูงขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงมากเกินไปจะทำให้ได้ค่าความร้อนต่ำลง และพบว่าชีวมวลที่มีขนาดเล็กให้ผลิตภัณฑ์แก๊สและค่าความร้อนต่ำสูงขึ้น ซึ่งการศึกษานี้ยืนยันได้ว่าการใช้ไอน้ำในกระบวนการแกซิฟิเคชันให้แก๊สที่มีคุณภาพมากกว่าการใช้อากาศในกระบวนการแกซิฟิเคชัน

Srinakruang และคณะ (2005) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อใช้ในกระบวนการแกซิฟิเคชันน้ำมันทาร์ด้วยไอน้ำ โดยนักวิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดคือ นิกเกิล/โคโลไมท์ ที่เตรียมแบบตกตะกอน นิกเกิล/อะลูมินา และนิกเกิล/ซิลิกอน-อะลูมินา ที่เตรียมแบบเคลือบฝัง ผลที่ได้จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/โคโลไมท์ ที่เตรียมแบบตกตะกอน มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีเสถียรภาพสูงเช่นกัน สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มโทลูอินด้วยไอน้ำ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/โคโลไมท์ ยังสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอน แม้แต่ในภาวะที่อุณหภูมิต่ำ ความเร็วสูง ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และเสถียรภาพของนิกเกิล/โคโลไมท์ คือการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ

500 องศาเซลเซียส ซึ่งสมมุติว่านิกเกิลออกไซด์บนโดโลไมต์ สามารถเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับพื้นที่ผิวของโดโลไมต์ ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคของนิกเกิล

Requies และคณะ (2006) ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา โดยการเติมออกไซด์ของโลหะแมกนีเซียม และแคลเซียม เพื่อใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากมีเทนในภาวะที่มีออกซิเจนจำกัด ในการศึกษาครั้งนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเพิ่ม CaO กับ MgO ลงไปในปริมาณที่แตกต่างกัน เพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาที่มีออกซิเจนจำกัด (catalytic partial oxidation, CPO) และปฏิกิริยาที่มีออกซิเจนจำกัดและมีไอน้ำ (wet-CPO) ของมีเทน ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีแบบเคลือบฝัง (impregnation) และทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง ในปฏิกิริยา wet-CPO จะมีการเติมน้ำลงไปปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนและการเปลี่ยนรูปร่างมีเทน ศึกษาลักษณะต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังใช้งานด้วยเทคนิค XRD XPS TPR และ TPO ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงด้วย CaO กับ MgO จะเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเร่งปฏิกิริยา CPO เนื่องจากเกิดการกระจายตัวของอนุภาคนิกเกิล และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ซึ่งปรับปรุงด้วยโลหะแมกนีเซียมที่ใช้งานแล้วมีเสถียรทางโครงสร้างสูง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโลหะแคลเซียม และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃

Sahli และคณะ (2006) ศึกษาการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni จาก NiAl₂O₄ spinel ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (sol-gel like method) พบว่าที่สัดส่วน Ni ต่อ Al เท่ากับ 0.5 (stoichiometric ratio=0.5) เฟสของ spinel จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับหรือมากกว่า 725 องศาเซลเซียส สำหรับ Ni ต่อ Al ต่ำกว่า 0.5 โครงสร้างของ spinel จะไม่ค่อยทนและมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วน Ni ต่อ Al ให้มีค่าเพิ่มขึ้น และการที่มีปริมาณ Ni มากเกินพอก็จะเกิดฟอรัมของ NiO บนเฟสของ spinel ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiAl₂O₄ spinel ที่สัดส่วน Ni ต่อ Al ต่ำกว่า 0.5 สูงกว่า 0.5 และเท่ากับ 0.5 จะมีประสิทธิภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนไปเป็นแก๊สสังเคราะห์ และยับยั้งการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิว

Wang และคณะ (2006) ศึกษาการรีฟอร์มมิ่งที่ได้อาจมาจากกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวล โดยใช้ nickel-magnesium solid solution เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความคงทนสูง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO (Ni / (Ni+Mg)=15, atomic ratio) เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) โดยนักวิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ซึ่งได้แก่ NiO-

MgO (Ni/(Ni+Mg)=15, atomic ratio) $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ และ Ni/MgO (Ni/(Ni+Mg)=15, atomic ratio) ที่สภาวะเดียวกับกระบวนการแกซีฟิเคชันของชีวมวล ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO–MgO (Ni/(Ni+Mg)=15, atomic ratio) มีความว่องไวสูง และมีเสถียรภาพมากต่อสภาวะที่ใช้ นอกจากนี้ในระยะเวลา 100 ชั่วโมงที่ทำการทดสอบพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO–MgO ไม่เกิดการเสื่อมสภาพ (deactivation) และมีปริมาณคาร์บอนเกาะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก ผลที่ได้จากการศึกษาสมบัติและลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดย H_2 -TPR TGA XRD และ XPS แสดงให้เห็นว่า nickel–magnesium solid solution จะยับยั้งการรวมตัวของอนุภาคที่เกิดที่อุณหภูมิสูงๆ เนื่องจากว่าไอออน Ni^{2+} กระจายตัวได้ดี และตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ได้ง่าย

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่นำมาเสนอไว้ข้างต้นสามารถนำมาสรุปประเด็นสำคัญได้ว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน จะช่วยในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยออกไซด์ที่เป็นเบส จะมีเสถียรภาพในการทำงาน โดยงานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีขนาดเล็กในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งานก็จะผ่านขั้นตอนการรีดิวซ์ก่อนใช้งาน วัสดุที่ใช้ป้อนส่วนใหญ่เป็นแก๊สมีเทนหรือโทลูอีนไม่ใช่ชีวมวลจริง หรือถ้าใช้ชีวมวลจริงตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมผัสกับเชื้อเพลิงโดยตรง ทำให้ไม่สามารถแยกผลของ C-gasification และ tar-gasification ได้ชัดเจน ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่เพื่อให้สามารถประยุกต์ใช้งานในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบดได้อย่างเหมาะสม และทำการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยออกไซด์ที่เป็นเบส เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ที่ได้มาจากชีวมวลจริงในกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแตกตัวน้ำมันทาร์ด้วยไอน้ำ นอกจากนี้ในการทดลองได้ทำการแยกส่วนของ C-gasification และ tar-gasification เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อ tar-gasification ได้อย่างชัดเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{NiO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO-CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ เตรียมโดยวิธีเคลือบผงตามลำดับและเคลือบผงร่วม โดยมีวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

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

3.1.2 อุปกรณ์เตรียมแกลบ

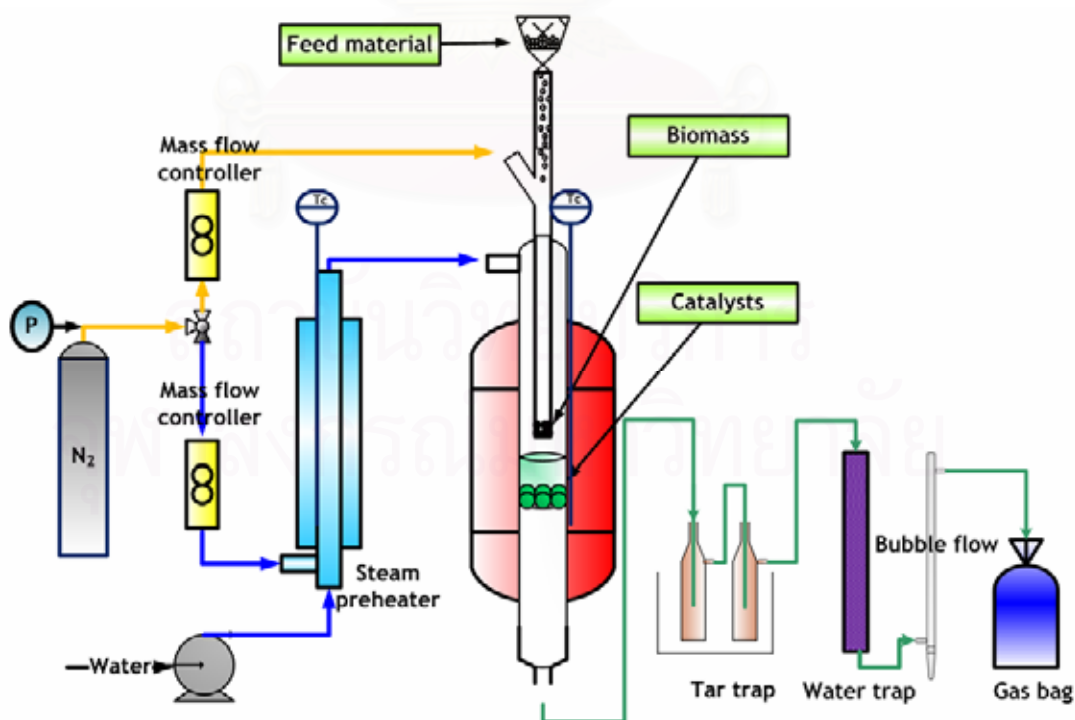
- 1) เครื่องบดแกลบชนิดหยาบ
- 2) เครื่องบดแกลบชนิดละเอียด
- 3) ตะแกรงร่อนขนาด 150, 250, 500 ไมครอน

3.1.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (drop-tube fixed-bed)

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 ซึ่งประกอบด้วย

ส่วนต่างๆ ดังนี้

- 1) เครื่องปฏิกรณ์แบบ drop-tube fixed-bed ทำจากแก้วควอทซ์ (quartz) ทนความร้อนสูง 53.5 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 20 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 22 มิลลิเมตร โดยที่บริเวณกึ่งกลางมีการสอดแก้วเพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller) ของแก๊สไนโตรเจน โดยควบคุมอัตราการไหลรวมให้คงที่ที่ 150 มิลลิลิตรต่อนาที
- 3) HPLC pump ทำหน้าที่ดูดจ่ายน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ โดยใช้ร้อยละของไอน้ำ 58 โดยปริมาตร (0.15 มิลลิลิตรต่อนาที)
- 4) เทอร์โมคัพเพิล (thermocouple) ชนิด K
- 5) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) สำหรับผลิตไอน้ำ
- 6) เครื่องให้ความร้อน (tube furnace) ในการเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ต้องการ (800 องศาเซลเซียส)
- 7) อุปกรณ์ดักจับทาร์ ทำจากแก้ว สูง 30 เซนติเมตร จำนวน 2 ชุด
- 8) อุปกรณ์วัดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล
- 9) อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (bubble flow) ของแก๊สขาออก
- 9) ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



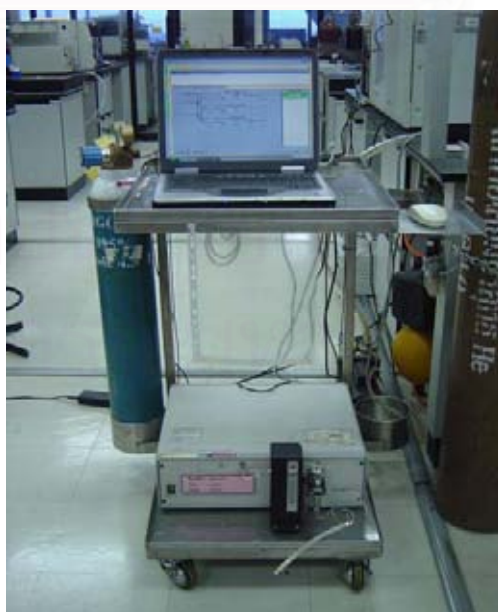
รูปที่ 3.1 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

3.1.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ agilent 3000A ดังรูปที่ 3.3 โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He) , แก๊สอาร์กอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	ประกอบด้วย 3 คอลัมน์ คือ <ul style="list-style-type: none"> - Molecular Sieve - Plot Q - OV-1
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	70 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	110 , 60 และ 90 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน

3.1.4 เครื่อง Thermal analyzer (TGA/SDTA)

เครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ Metter Toledo รุ่น 851e เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่อง TG/DTA

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนที่เกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

น้ำหนักของตัวอย่าง	5 mg
อุณหภูมิในการทดสอบ	40-950 °C
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ	20 °C/min
แก๊สพา	O ₂
อัตราการไหล	50 ml/min

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) แกลบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150-250 ไมโครเมตร (จากศูนย์วิจัยข้าวโพดข้าวฟ่างแห่งชาติ จังหวัดนครราชสีมา)
- 2) นิกเกิลอะซีเตต (Ni(C₂H₃O₂)₂·4H₂O) จาก บริษัท Fluka
- 3) แมกนีเซียมไนเตรท (Mg(NO₃)₂·6H₂O) จากบริษัท UNILAB
- 4) แคลเซียมไนเตรท (Ca(NO₃)₂·6H₂O) จากบริษัท UNILAB
- 5) แกมมา-อะลูมินา (γ-Al₂O₃) ขนาดอนุภาค 1.50-2.00 มิลลิเมตร จากบริษัท
- 6) ซิลิกาเจล จากบริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
- 7) แก๊สไนโตรเจน 99.99% จากบริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล

3.3.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis)

วิเคราะห์ตามมาตรฐานของ ASTM D3172-3175 ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณเถ้า ปริมาณสารระเหยได้ และปริมาณคาร์บอนคงตัว

3.3.1.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)

วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่อง CHN analyzer

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃, NiO-MgO/Al₂O₃ และ NiO-CaO/Al₂O₃ โดยวิธีเคลือบฝังตามลำดับและวิธีเคลือบฝังร่วม

3.3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายแมกนีเซียมไนเตรทหรือแคลเซียมไนเตรท เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของแมกนีเซียมหรือแคลเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (แมกนีเซียมร้อยละ 10 แคลเซียมร้อยละ 10)
2. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับอะลูมินา ให้ความร้อนด้วยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
3. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. จากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หรือที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
5. หลังจากนั้นเตรียมสารละลาย นิกเกิลอะซีเตรท เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (นิกเกิลร้อยละ 10)
6. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บน $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้ความร้อนโดยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
7. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หรือที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ $\text{NiO}/\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{NiO}/\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) และวิเคราะห์ธาตุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง EDX (Energy Dispersive X-ray)

3.3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝังร่วม (co-impregnation)

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายแมกนีเซียมไนเตรทหรือแคลเซียมไนเตรท เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร และ

สารละลายนิกเกิลอะซีเตรท เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของแมกนีเซียมหรือแคลเซียม และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (แมกนีเซียมร้อยละ 10 แคลเซียมร้อยละ 10 นิกเกิลร้อยละ 10)

2. นำสารละลายอิมเพกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับอะลูมินา ให้ความร้อนด้วยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายแห้ง
3. หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. จากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หรือที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ $\text{NiO-MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{NiO-CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET surface area) และวิเคราะห์ธาตุบนพื้นผิวดำเนินการด้วยเครื่อง EDX (Energy Dispersive X-ray)

3.3.3 การแกซีฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมแกลบขนาด 150 – 250 ไมโครเมตร
2. ชั่งแกลบหนัก 120 มิลลิกรัม เพื่อเตรียมปล่อยลงในท่อชั้นในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง โดยใส่ quart wool รองบริเวณปลายของท่อชั้นในเพื่อรองรับซาร่าไว้ไม่ให้ร่วมทำปฏิกิริยา
3. ชั่งอะลูมินาบอลตามที่ต้องการ (1.5 กรัม) ใส่ลงในท่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองด้วย quart wool บริเวณปลายท่อ จะได้ความสูงเบตประมาณ 1 เซนติเมตร จากนั้นจึงใส่ลงในท่อชั้นนอกของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
4. เปิดปั๊มน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตามร้อยละของไอน้ำที่ต้องการ (58 โดยปริมาตร)
5. เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหลเข้าท่อชั้นใน 35 มิลลิลิตรต่อนาที และเข้าท่อชั้นนอก 115 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศที่อยู่ภายในออก พร้อมทั้งเปิดสวิทซ์ควบคุมความร้อน

9. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (800 องศาเซลเซียส) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่ หลังจากนั้นทำการป้อนแกลบ ปริมาณ 120 มิลลิกรัม ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์
6. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 50 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 2 ลิตร แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาชนิดของแก๊สและสัดส่วนของแก๊สแต่ละชนิดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
7. ปิดเครื่องปั้มน้ำ เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเครื่องให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา
8. เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงปิดแก๊สไนโตรเจน และเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว พร้อมกับซึ่งน้ำหนักส่วนที่เหลือ (residual) และเก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.5

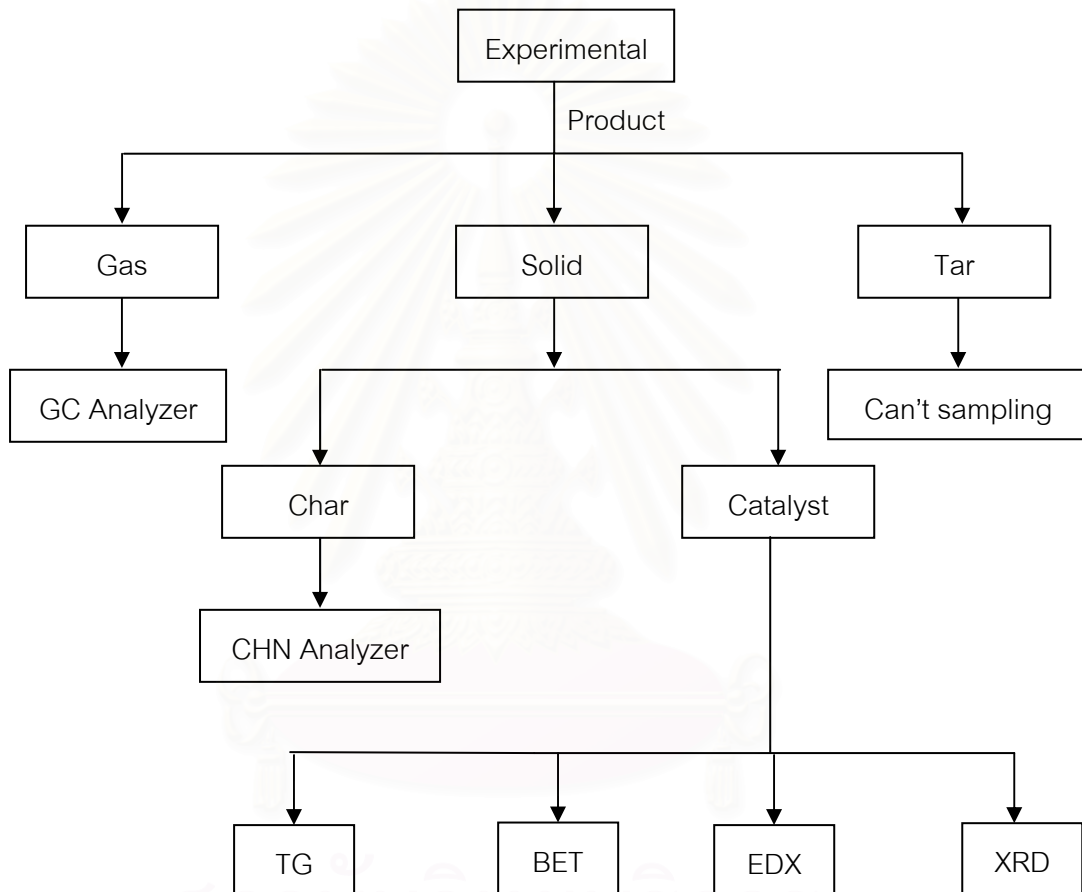
3.3.4 การแกซีฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมแกลบขนาด 150 – 250 ไมโครเมตร
2. ซึ่งแกลบหนัก 120 มิลลิกรัม เพื่อเตรียมปล่อยลงในท่อชั้นในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใส่ quart wool รองบริเวณปลายของท่อชั้นใน เพื่อรองรับซาร์ไวไม่ให้ร่วมทำปฏิกิริยา
3. ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาตามที่ต้องการ (1.5 กรัม) ใส่ลงในท่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองด้วย quart wool บริเวณปลาย จะได้ความสูงเบดประมาณ 1 เซนติเมตร จากนั้นจึงใส่ลงในท่อชั้นนอกของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
4. เปิดปั้มน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตามร้อยละของไอน้ำที่ต้องการ (58 โดยปริมาตร)
5. เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหลเข้าท่อชั้นใน 35 มิลลิลิตรต่อนาที และเข้าท่อชั้นนอก 115 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศที่อยู่ภายในออก พร้อมทั้งเปิดสวิทช์ลดอุณหภูมิความร้อน
6. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (800 องศาเซลเซียส) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่ หลังจากนั้นทำการป้อนแกลบ ปริมาณ 120 มิลลิกรัม ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์
7. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 50 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 2 ลิตร แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาชนิดของแก๊สและสัดส่วนของแก๊สแต่ละชนิด

ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

8. ปิดเครื่องปั้มน้ำ เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเครื่องให้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา

9. เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงปิดแก๊สไนโตรเจน และเก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว พร้อมกับชิ้นส่วนที่เหลือ (residual) และเก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ และการทดสอบต่างๆ

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ศึกษาและพัฒนาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni-based catalyst) สำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยชีวมวลที่นำมาศึกษา คือ แกลบ ซึ่งมีความเหมาะสมในการนำมาศึกษาการลดปริมาณ โดยการทดลองได้ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อทำการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยเบสออกไซด์ของแมกนีเซียม (Mg) และแคลเซียม (Ca) สำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแตกตัวของน้ำมันทาร์ด้วยไอน้ำ ได้แก่ คุณสมบัติในการแคลไซน์ และวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

โดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 5 ส่วนด้วยกัน ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์สมบัติของแกลบ ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ ส่วนที่ 2 คือผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ประกอบด้วย $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO-CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ผ่านการแคลไซน์ที่ 650 และ 950 องศาเซลเซียส ส่วนที่ 3 คือผลการศึกษาการแกซิฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ได้แก่ การวิเคราะห์ร้อยละขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ส่วนที่ 4 คือผลการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ ในกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวล และส่วนที่ 5 คือผลการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งาน

4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของแกลบทั้งแบบประมาณและแบบแยกธาตุ แสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2 พบว่าแกลบมีปริมาณสารระเหยเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงได้ทำการเลือกแกลบเป็นวัตถุดิบป้อนในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแตกตัวน้ำมันทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำเพื่อช่วยลดปริมาณน้ำมันทาร์ โดยการแปรรูปน้ำมันทาร์ไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของแกลบ

ชนิดของเชื้อเพลิง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ความชื้น	เถ้า	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว
แกลบ	9.02	23.55	51.57	15.86

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของแกลบ

ชนิดของเชื้อเพลิง	ธาตุ (% daf) [*]				
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน	ซัลเฟอร์
แกลบ	41.66	5.93	0.88	51.53	-

^{*} daf = dry ash free

4.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET (BET surface area) แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่า อะลูมินามีค่าพื้นที่ผิว BET สูง ซึ่งอยู่ในรูปของแกมมา-อะลูมินา เป็นรูปที่มีความเป็นรูพรุนสูงดังจะเห็นจากการวิเคราะห์ว่ามีพื้นที่ผิวสูงเมื่ออะลูมินาผ่านการเคลือบฝังตัว (impregnation) ด้วยนิกเกิลและแมกนีเซียม หรือแคลเซียมแล้วพบว่า มีค่าพื้นที่ผิว BET ลดลงทั้งนี้เนื่องจากนิกเกิลและแมกนีเซียม หรือแคลเซียมจะไปเกาะหรือฝังตัวที่บริเวณผิวและปากรูพรุนของอะลูมินา และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นจาก 650 องศาเซลเซียส เป็น 950 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าพื้นที่ผิว BET ลดลงเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างตัวรองรับอะลูมินาจาก γ -Al₂O₃ เป็นรูปแบบ δ -Al₂O₃ ซึ่งในระหว่างนี้โครงสร้างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้นและมีพื้นที่ผิวลดลง (ธรรร มงคลศรี, 2549) และอาจเกิดการหลอมรวม (sintering) ของออกไซด์ (Srinakruang et al., 2005) ร่วมด้วย

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)
Al ₂ O ₃	-	321.37
NiO/ Al ₂ O ₃	10%Ni	146.83
NiO/MgO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Mg	96.34
NiO-MgO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Mg	129.63
NiO/CaO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Ca	66.13
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Ca	97.40

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)
Al ₂ O ₃	-	321.37
NiO/ Al ₂ O ₃	10%Ni	72.24
NiO/MgO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Mg	48.48
NiO-MgO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Mg	40.20
NiO/CaO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Ca	30.62
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	10%Ni,10%Ca	33.15

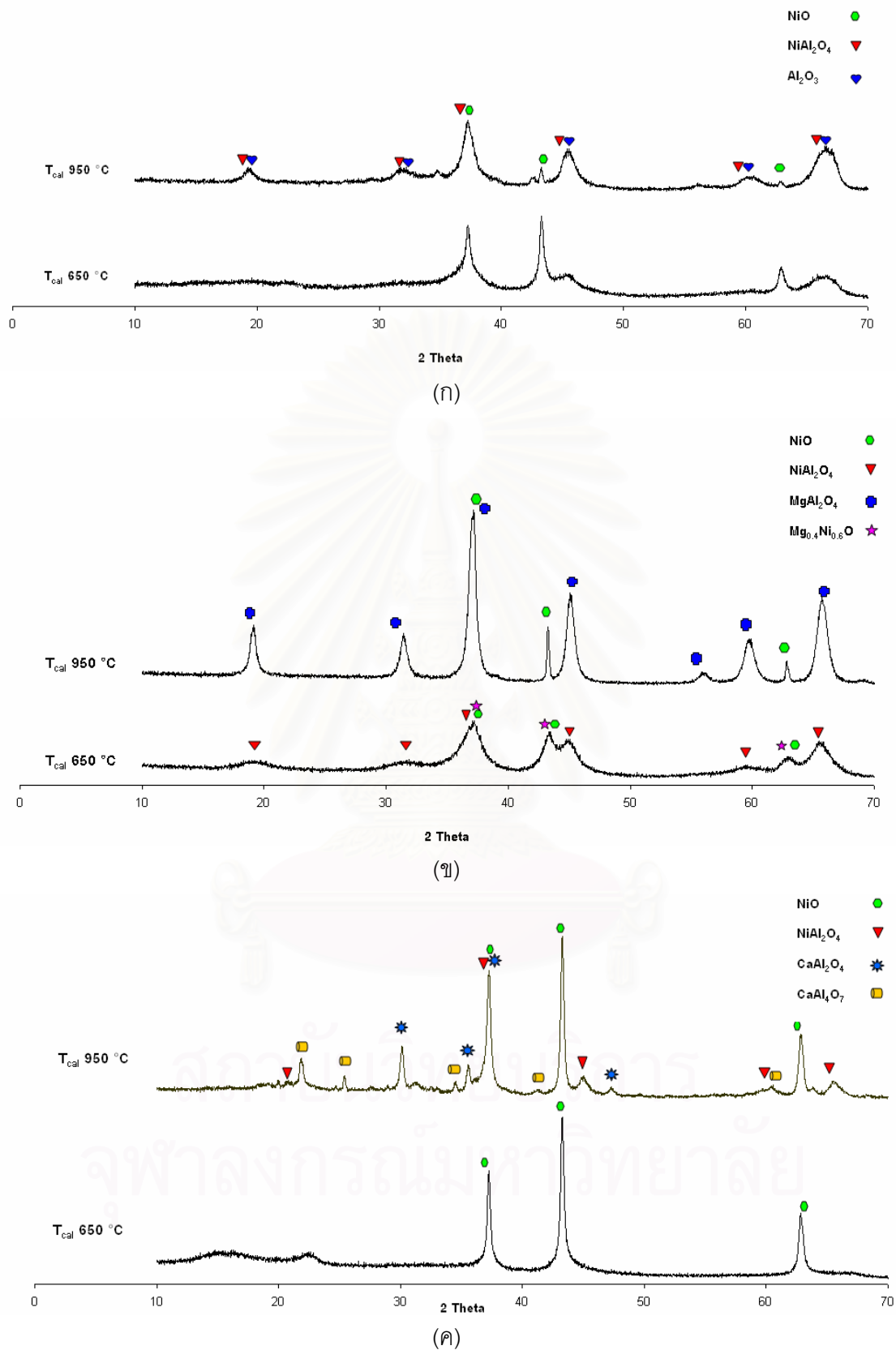
การวิเคราะห์ธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ที่เตรียมแบบเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ที่เตรียมแบบเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง energy dispersive x-ray (EDX) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ จะมีอัตราส่วนระหว่าง Mg/Ni หรือ Ca/Ni น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม แสดงถึงปริมาณของนิกเกิลที่มากกว่าปริมาณของแมกนีเซียม และแคลเซียมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 และ 4.6 สามารถอธิบายได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังร่วมจะส่งผลให้ปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจาก นิกเกิลบางส่วนถูกปกคลุมด้วยแมกนีเซียม หรือแคลเซียมที่ไหลลดลงไปพร้อมกัน

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์อัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่อง EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการเตรียม	อัตราส่วนแมกนีเซียมต่อนิกเกิล (Mg/Ni)
NiO/MgO/Al ₂ O ₃	เคลือบฝังตามลำดับ	0.16
NiO-MgO/Al ₂ O ₃	เคลือบฝังร่วม	0.82

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์อัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่อง EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการเตรียม	อัตราส่วนแคลเซียมต่อนิกเกิล (Ca/Ni)
NiO/CaO/Al ₂ O ₃	เคลือบฝังตามลำดับ	0.22
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	เคลือบฝังร่วม	0.94



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงตามลำดับ อุณหภูมิเคลือบ 650 องศาเซลเซียส และ 950 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง XRD: (ก) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

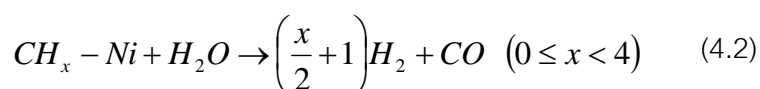
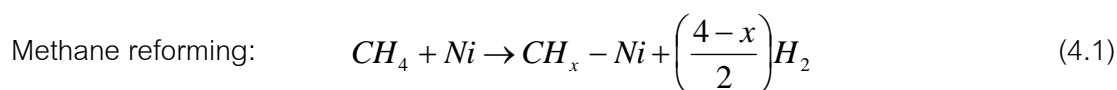
(ข) $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ค) $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

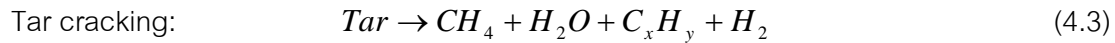
การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 และ 950 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง x-ray diffraction (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ NiO และที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ NiO และ NiAl_2O_4 ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ก) รูปที่ 4.1 (ข) แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ NiO NiAl_2O_4 และ $\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}$ และที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ NiO NiAl_2O_4 และ MgAl_2O_4 และในรูปที่ 4.1 (ค) แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ NiO และที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ NiO NiAl_2O_4 CaAl_2O_4 และ CaAl_4O_7 นอกจากนี้ ยังพบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จะส่งผลให้ความเป็นผลึก (crystallization) ของเฟสต่างเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะเห็นว่าพีคที่ตำแหน่งต่างๆ มีความชัดเจน มากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ (Sahli et al., 2006)

4.3 แกซิฟิเคชันของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม (Mg) อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน

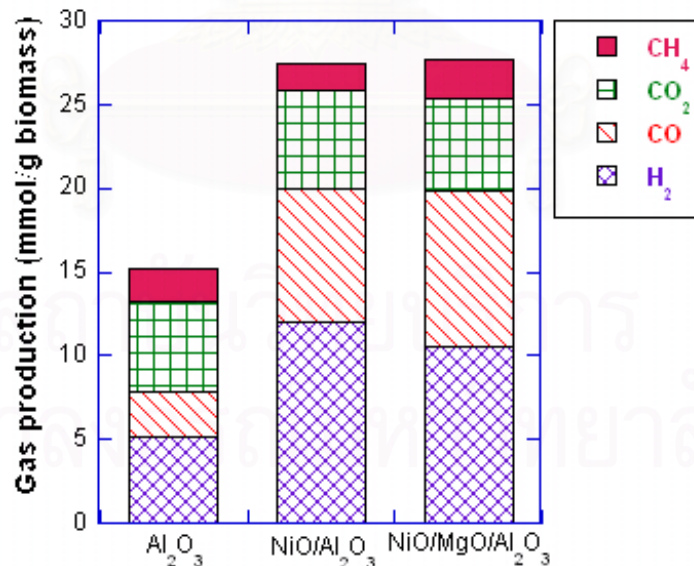
จากรูปที่ 4.2 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณมากขึ้นเทียบกับการใช้ Al_2O_3 เพียงอย่างเดียว ซึ่งสามารถอธิบายผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทน ดังปฏิกิริยาที่ (4.1) และ (4.2) (Yamazaki et al., 1996) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังมีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ (tar cracking) ให้เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เบาและแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ดี ทำให้ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์แตกตัวเป็นแก๊สได้เพิ่มขึ้น ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (4.3)



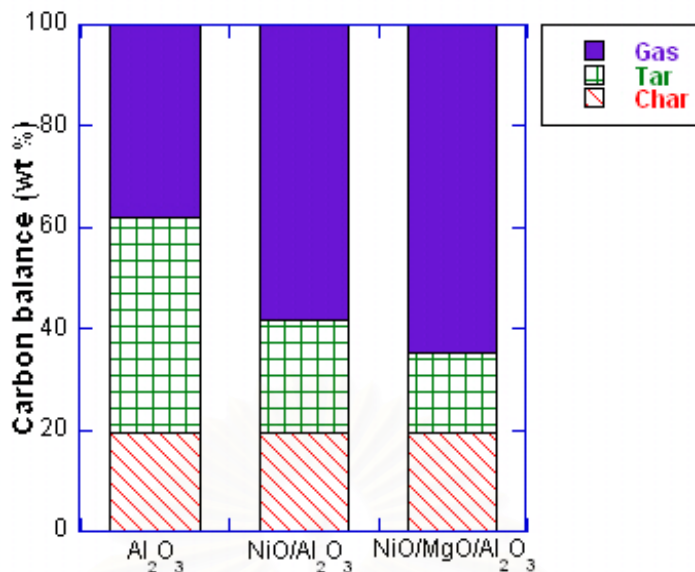


เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม ($\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$) พบว่าจะให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน มีปริมาณมากขึ้นกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการเติมแมกนีเซียมจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ เร่งปฏิกิริยาอีพอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ ได้ดียิ่งขึ้น

เมื่อพิจารณาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเทียบเป็นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยาจะทำให้แก๊สที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นและน้ำมันทาร์มีปริมาณลดลงมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ และ Al_2O_3 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ และ Al_2O_3 ตามลำดับ โดยจะทำให้ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์เกิดการแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน มีเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเบามากขึ้น



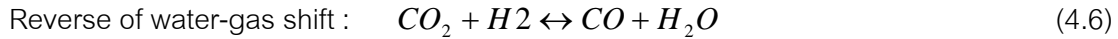
รูปที่ 4.2 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



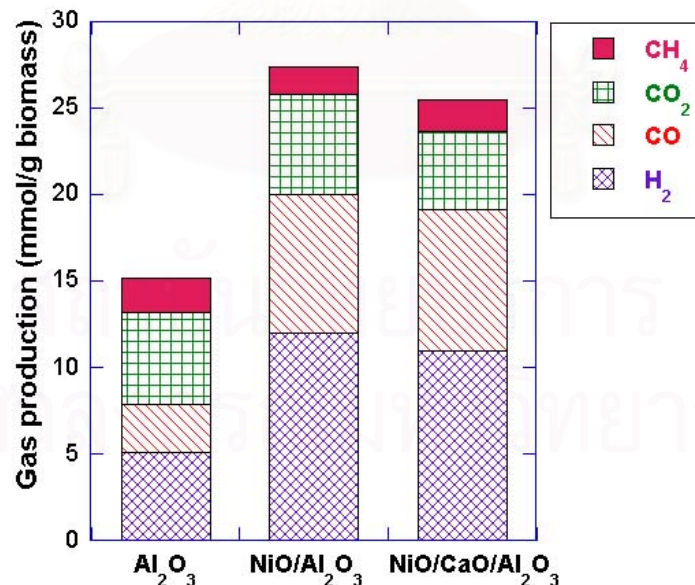
รูปที่ 4.3 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแคลเซียม (Ca) อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

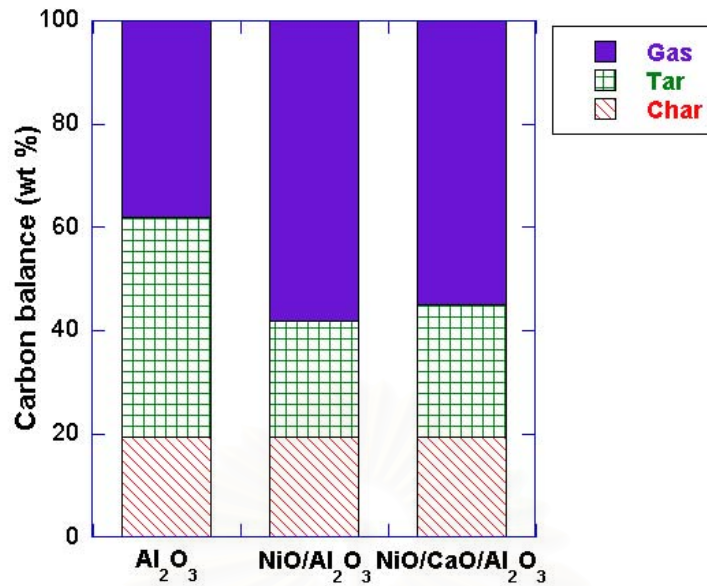
จากรูปที่ 4.4 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแคลเซียม (NiO/CaO/Al₂O₃) ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ จะให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนสูงกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณแก๊สที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ จะให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเร่งปฏิกิริยาเมทาเนชัน (methanation) ตามปฏิกิริยาที่ (4.4) และ (4.5) ซึ่งเป็นสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Bair et al. 2000) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ยังช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยารีเวอร์ส ออฟวอเตอร์-แก๊ส ชิฟท์ (reverse of water-gas shift) ตามปฏิกิริยาที่ (4.6) และยังเร่งการเกิดปฏิกิริยาบาวดาร์ด (boudard) ตามปฏิกิริยาที่ (4.7) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากแคลเซียมที่เติมลงไป จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแคลเซียมในฟอร์มของอะลูมินา หรือออกไซด์ (CaO) มีคุณสมบัติในการดูดซับ CO₂ บนพื้นผิว ส่งผลให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากบริเวณดังกล่าวมีปริมาณของ CO₂ สูง (Dias and Assaf, 2003)



เมื่อพิจารณาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเทียบเป็นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ เข้าร่วมในการทำปฏิกิริยาจะทำให้แก๊สที่ได้มีปริมาณลดลงและประสิทธิภาพในการเร่งการแตกตัวน้ำมันทาร์ก็ลดลงเช่นกัน เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ซึ่งผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพแล้วมีความสามารถในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ต่ำกว่า NiO/Al₂O₃ ณ ภาวะที่ศึกษา ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน มีเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเบา มีปริมาณลดลง ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่าแคลเซียมยังพอร์มตัวอยู่ในเฟสที่ไม่สมบูรณ์และอาจจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงาน ดังจะเห็นได้จากรูปแบบ XRD ไม่พบเฟสแคลเซียม



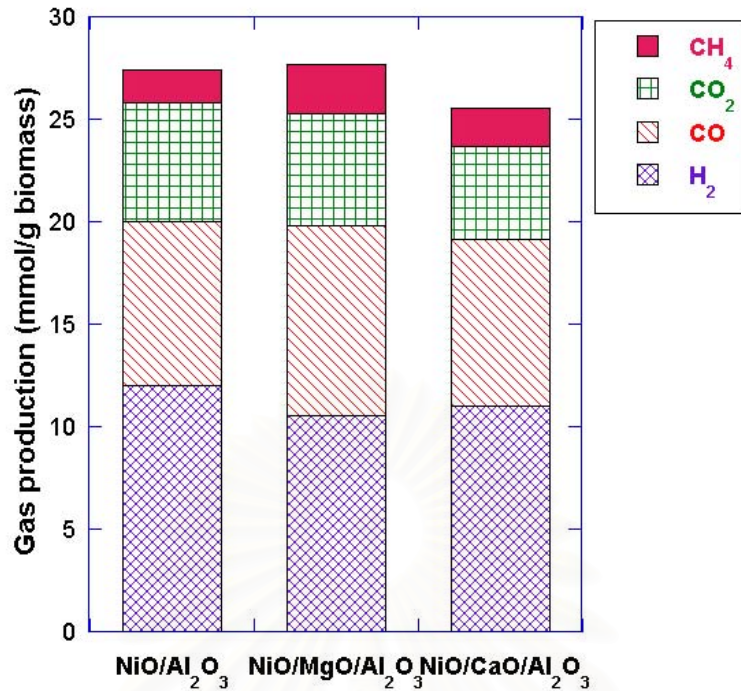
รูปที่ 4.4 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



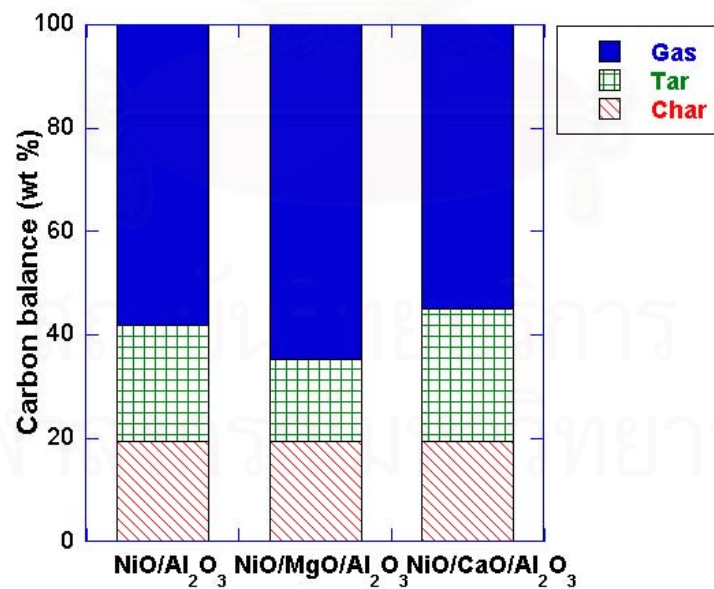
รูปที่ 4.5 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ในกระบวนการแกซีฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.3.3 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียม (Mg) และแคลเซียม (Ca) อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะให้แก๊สไฮโดรเจนในปริมาณเท่าๆ กัน แต่จะมีปริมาณน้อยกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ในปริมาณที่มากกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะมีความสามารถในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ได้ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ โดยจะทำให้ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์เกิดการแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน มีเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเบามากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ประสิทธิภาพที่แตกต่างกันน่าจะเกิดขึ้นจากความแตกต่างของการเกิดสารประกอบระหว่างโลหะทั้ง 2 ชนิด กับโลหะนิกเกิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังจะเห็นได้จากรูปแบบ XRD ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น



รูปที่ 4.6 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ และ NiO/CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

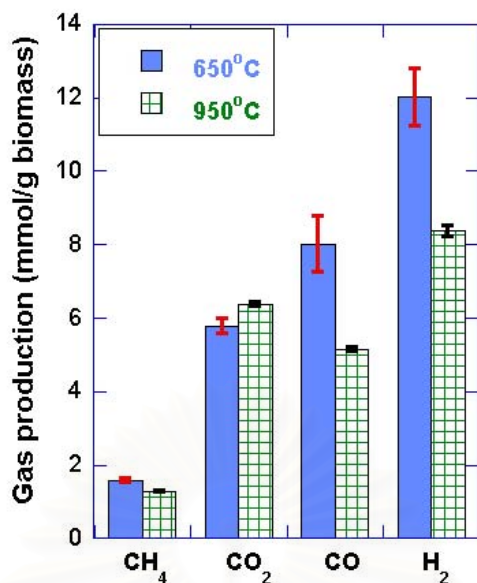


รูปที่ 4.7 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ และ NiO/CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ในกระบวนการแกซิฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

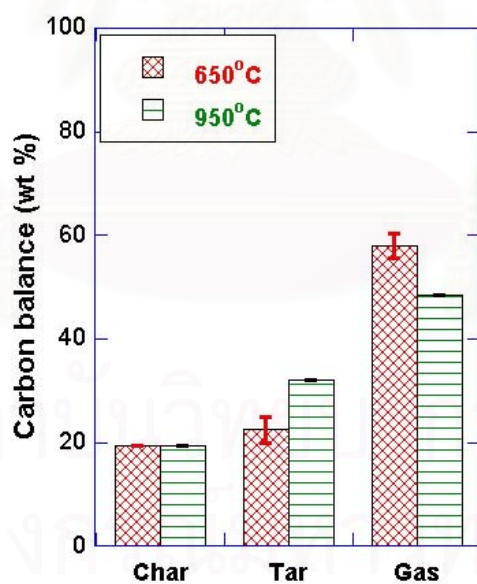
4.3.4 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.4.1 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียสเปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

รูปที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ผลที่ได้พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดมีปริมาณลดลง เนื่องจากว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความสามารถในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมัน ทาร์ลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งเป็นสาเหตุให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน มีเทน และไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเบาที่มีปริมาณลดลง นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส และ 950 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ก) พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ ทั้ง 2 Ni ที่ไหลลงไป จะเกิดขึ้น 2 รูปแบบ คือ NiO และ NiAl_2O_4 แต่ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส รูปแบบของ NiO จะเป็นเฟสหลัก ซึ่งต่างจากที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลงเนื่องจากว่ารูปแบบของ NiAl_2O_4 มีความเสถียรสูง และไม่ไวต่อการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (Guo et al. 2004) เมื่อเทียบกับรูปแบบของ NiO ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส



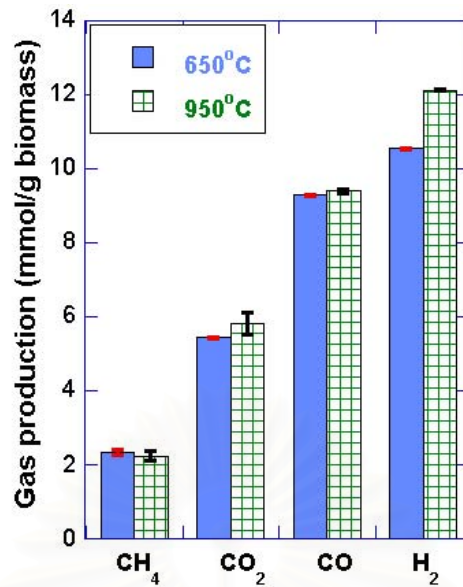
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร



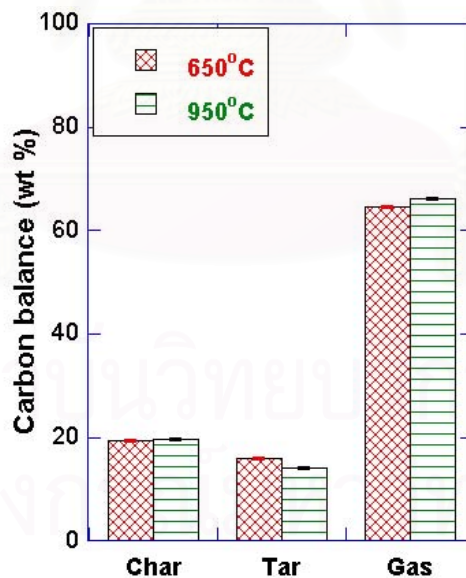
รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร

4.3.4.2 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ต่อตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม ($\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$)

รูปที่ 4.10 แสดงผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ผลที่ได้พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณสูงขึ้น เนื่องจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส โดยจะทำให้ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์เกิดการแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน มีเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเบามากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.11 เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส และ 950 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ข) พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส รูปแบบของ NiO มีความเป็นผลึกมากขึ้น นอกจากนี้ที่อุณหภูมิ แคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส จะพบเฟสของ MgAl_2O_4 ซึ่งเฟสดังกล่าวสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง NiO กับ Al_2O_3 หรือ MgO เกิดเป็นสารประกอบ NiAl_2O_4 หรือ NiO-MgO ที่เสถียร และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่า NiO (Guo et al. 2004) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียสมีประสิทธิภาพในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส



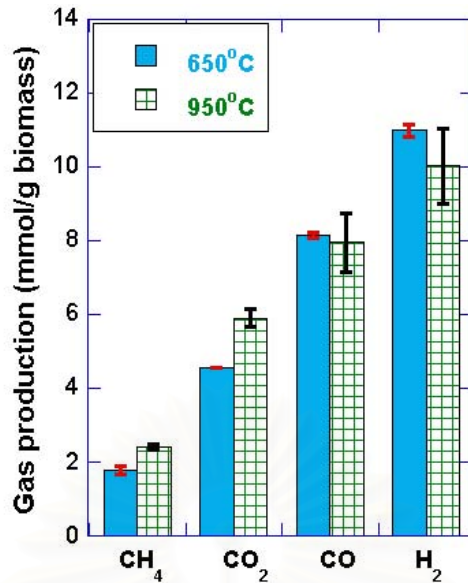
รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้น้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ



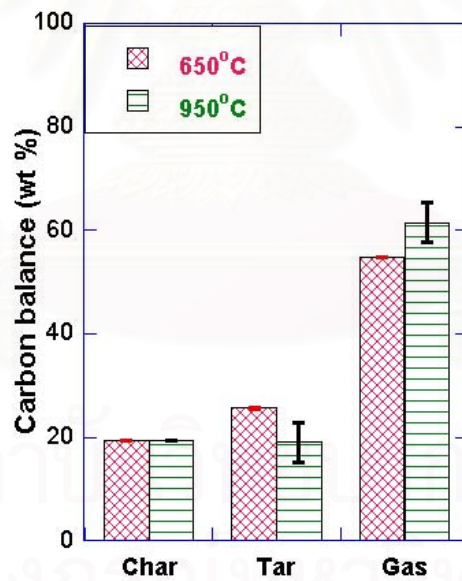
รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมด ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้น้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

4.3.4.3 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ต่อตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แคลเซียม ($\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

รูปที่ 4.12 แสดงผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ผลที่ได้พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}-\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณสูงขึ้น ส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนมีปริมาณลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเร่งการแตกตัวของน้ำมันทาร์ร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นแก๊สมีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ซึ่งจะส่งผลให้แก๊สทั้งสองชนิดมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น แต่จากการทดลองพบว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส และ 950 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ค) พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส นอกจากจะพบเฟสของ NiO ยังพบเฟสของ แคลเซียมอะลูมิเนต ซึ่งจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (Pant and Kunzru, 2002) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

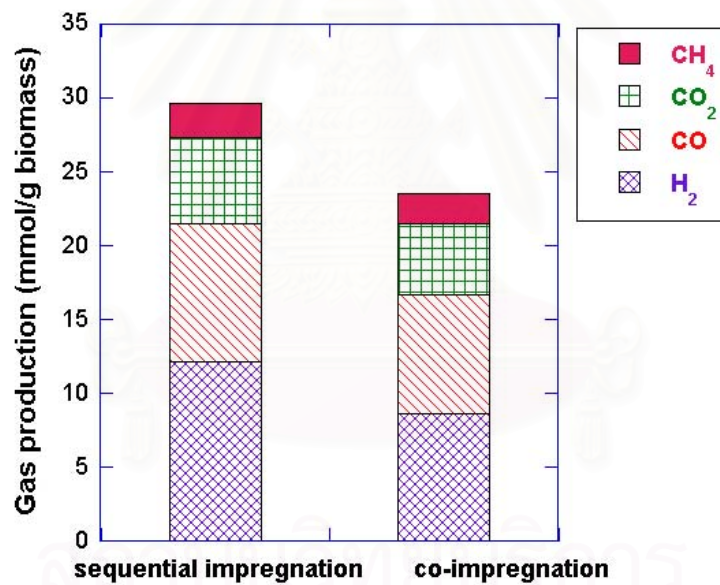


รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ 950 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ

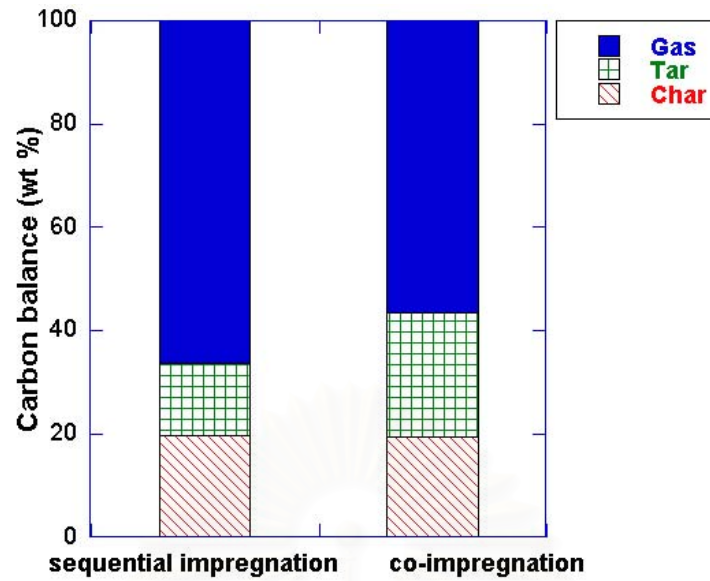
4.3.5 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.5.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.14 แสดงผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-/MgO/Al₂O₃ แบบเคลือบฝังตามลำดับและแบบเคลือบฝังร่วมต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส พบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ แบบเคลือบฝังตามลำดับจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดมีปริมาณสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ที่เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังร่วม นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ที่เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังตามลำดับ ยังสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันหยาบได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ที่เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังร่วม ดังแสดงในรูปที่ 4.15



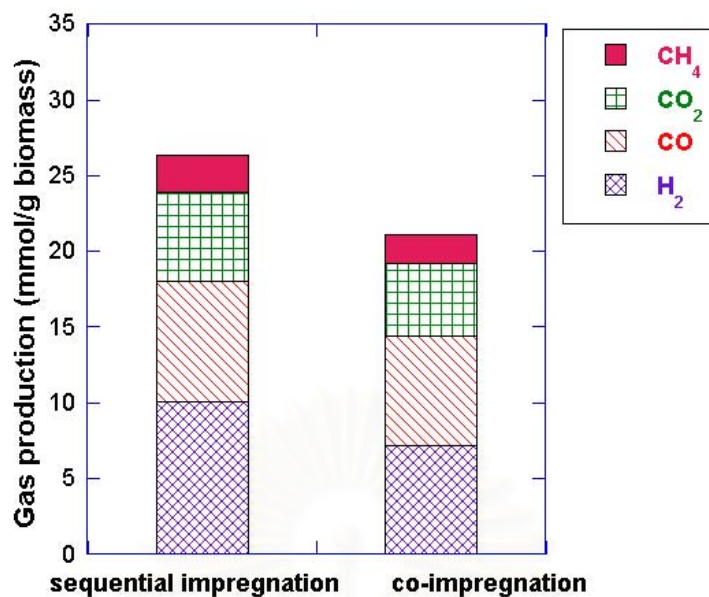
รูปที่ 4.14 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร และอุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



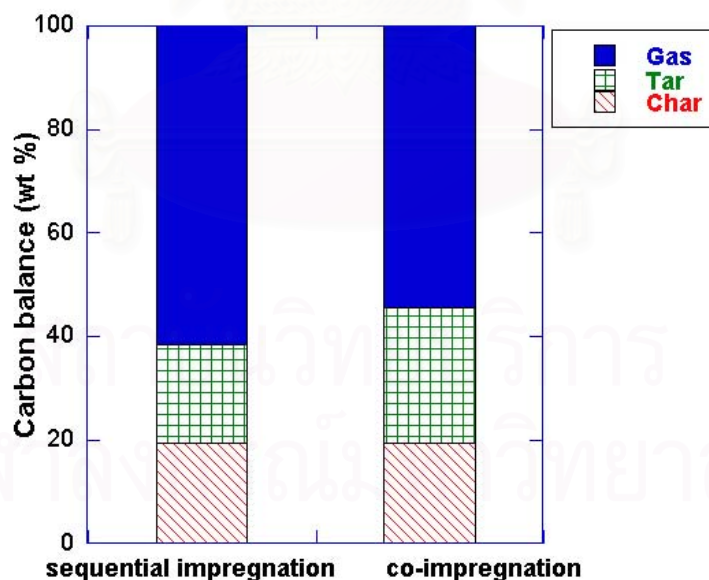
รูปที่ 4.15 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วม ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร และอุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

4.3.5.2 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ที่ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาแสดงผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แบบเคลือบฝังตามลำดับและแบบเคลือบฝังร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ในรูปที่ 4.16 ก็พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดมีปริมาณสูงกว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ ที่เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังตามลำดับ รวมทั้งความสามารถในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ก็ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ที่เตรียมขึ้นเคลือบฝังร่วม ดังแสดงในรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.16 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วม ของ NiO-CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร และอุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



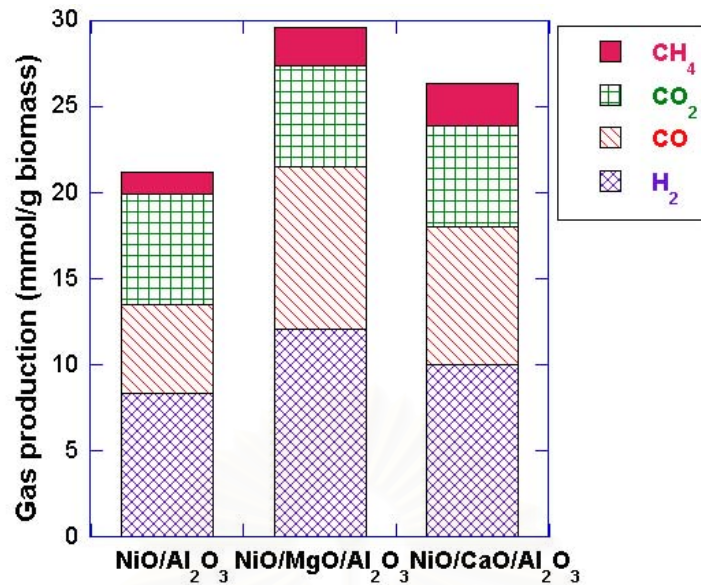
รูปที่ 4.17 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ และเคลือบฝังร่วม ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมดในกระบวนการแกซีฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร และอุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากผลที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่า การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังตามลำดับมีความสามารถในการทำงานสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังร่วม เนื่องจากว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังร่วมจะส่งผลให้ปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนถูกปกคลุมด้วยแมกนีเซียมหรือแคลเซียม ที่ไหลลงไปพร้อมกันซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์อัตราส่วนองค์ประกอบธาตุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง EDX แสดงในตารางที่ 4.5 และ 4.6 จะเห็นได้ว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม จะมีอัตราส่วนระหว่าง Mg/Ni หรือ Ca/Ni มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ แสดงถึงปริมาณของนิกเกิลที่น้อยกว่าปริมาณของแมกนีเซียม และแคลเซียมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

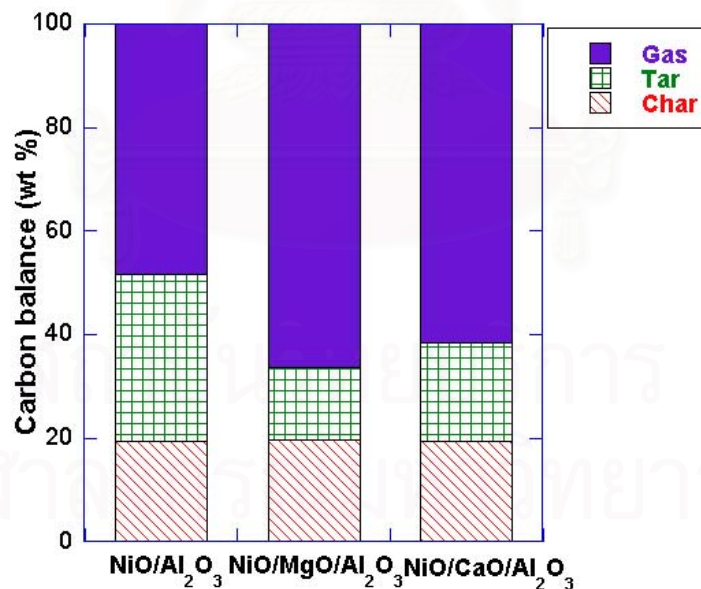
4.3.6 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เปรียบเทียบระหว่างการเติมแมกนีเซียม (Mg) และแคลเซียม (Ca) อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม และแคลเซียม ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม และแคลเซียม จะให้แก๊สไฮโดรเจนในปริมาณที่มากกว่าเมื่อเทียบกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ ดังแสดงในรูปที่ 4.18 นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม และแคลเซียมยังสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 โดยจะส่งผลทำให้ไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์เกิดการแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน มีเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเบามากขึ้น

นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ ที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส จะให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด และมีประสิทธิภาพในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์สูงสุดเช่นกัน



รูปที่ 4.18 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม และแคลเซียมต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้น้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

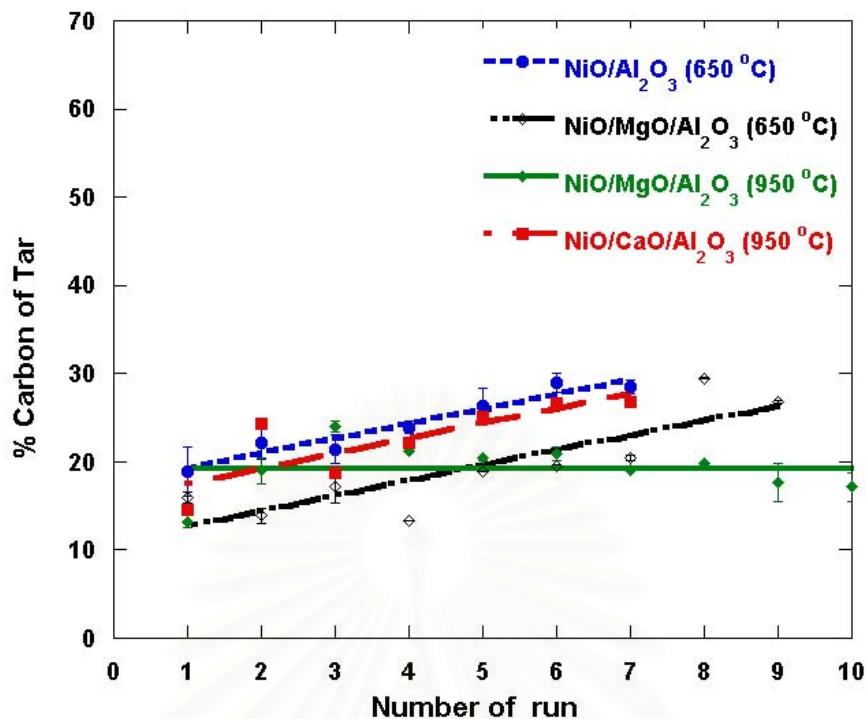


รูปที่ 4.19 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม และแคลเซียมต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้น้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

4.4 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน เพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ จะพบปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (deactivation) หรือการเสียหายทางโครงสร้าง (destruction) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนที่กล่าวถึงเกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาบาวดาร์ด (boudouard) และจากปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทน (methane decomposition) (Wang et al., 2006) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกาะติดของคาร์บอนเป็นปัญหาสำคัญมากสำหรับกระบวนการทำความสะอาดแก๊สร้อนที่ได้มาจากชีวมวล เนื่องจากว่าแก๊สดังกล่าวจะประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนเบาและน้ำมันทาร์ ดังนั้นโอกาสที่จะเกิดคาร์บอนก็เพิ่มมากขึ้นเป็นพิเศษจากการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) และปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ของไฮโดรคาร์บอนเบาและน้ำมันทาร์ (Wang et al., 2006) ในการทดสอบเสถียรภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ ได้ทำการคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากความสามารถในการแตกตัวน้ำมันทาร์เป็นหลักในกระบวนการแกซีฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ไอน้ำร้อยละ 58 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบเสถียรภาพประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส

ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส จะเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเมื่อทำการทดสอบหลายๆ ครั้ง แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพในการแตกตัวน้ำมันทาร์ค่อนข้างคงที่เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบเสถียรภาพ ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าแมกนีเซียมที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำหน้าที่เป็นตัวส่งเสริม (promoter) การกำจัดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี มีประสิทธิภาพในการแตกตัวน้ำมันทาร์ และมีเสถียรภาพในการทำงานมากขึ้น



รูปที่ 4.20 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์เทียบเป็นร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน ในกระบวนการแกซีฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

4.5. สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ

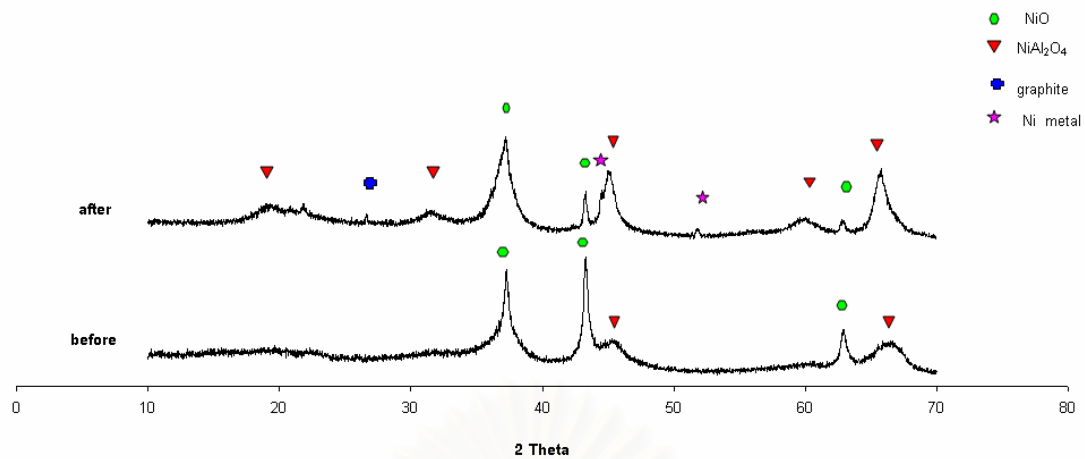
4.5.1 ลักษณะทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD แสดงในรูปที่ 4.21 (ก) - (ง) เห็นได้ว่ารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส และ NiO/CaO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น โดยการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เกิดการเสื่อมสภาพในการทำงานเนื่องมาจากการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (ก) ซึ่งจะปรากฏฟิสิกของแกรไฟท์ (graphite) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพในการทำงานต่ำ

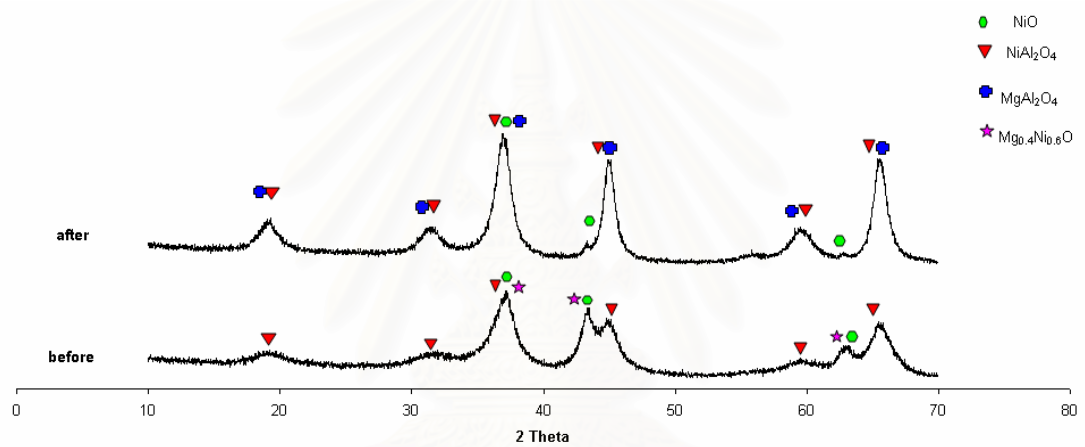
เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (ข) ถึงแม้ว่าจะไม่พบฟิสิกของแกรไฟท์ ซึ่งจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ แต่รูปแบบของ XRD ที่วิเคราะห์ได้พบว่าการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง

ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฟสของ NiO เปลี่ยนเฟส (phase transformation) ไปเป็นเฟสของ NiAl_2O_4 ซึ่งการเปลี่ยนฟอร์มก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

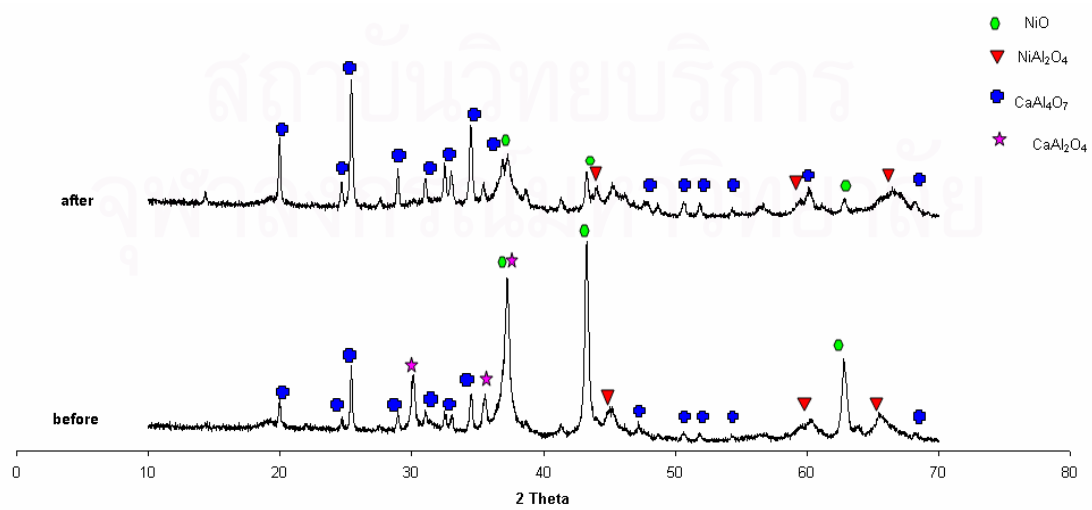
เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (ค) ถึงแม้ว่าจะไม่พบพีคของแกรไฟต์ แต่รูปแบบของ XRD ที่วิเคราะห์ได้พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฟสของ NiO เปลี่ยนฟอร์มไปเป็นเฟสของ NiAl_2O_4 นอกจากนี้เฟสของ CaAl_2O_4 ก็มีการเปลี่ยนแปลงไปเป็น CaAl_4O_7 ซึ่งการเปลี่ยนเฟสดังกล่าวส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมอะลูมินาในฟอร์มของ CaAl_2O_4 สามารถเร่งการแตกตัวน้ำมันนํารถได้ดีกว่าแคลเซียมอะลูมินาในฟอร์มของ CaAl_4O_7 และเมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (ง) จะสังเกตเห็นได้ว่าโครงสร้างส่วนโดยรวมมีความเสถียร ซึ่งจะต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่พบการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงเฟสของ NiO ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสของ NiO แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นแล้วอาจจะสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างที่เสถียร ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพในการทำงาน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังสามารถป้องกันการเกาะติดของแกรไฟต์ เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD จะไม่พบพีคของแกรไฟต์ เนื่องจากเฟสของ MgAl_2O_4 ซึ่งทำหน้าที่เปรียบเสมือนตัวรองรับนิกเกิล มีสมบัติความเป็นกรดต่ำกว่าอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Mazzoni et al., 2003) และมีความสามารถสูงในการต้านทานการเกิดการหลอมรวม (sintering) ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการทำงานและมีเสถียรภาพสูงร่วมด้วย (Guo et al., 2004)



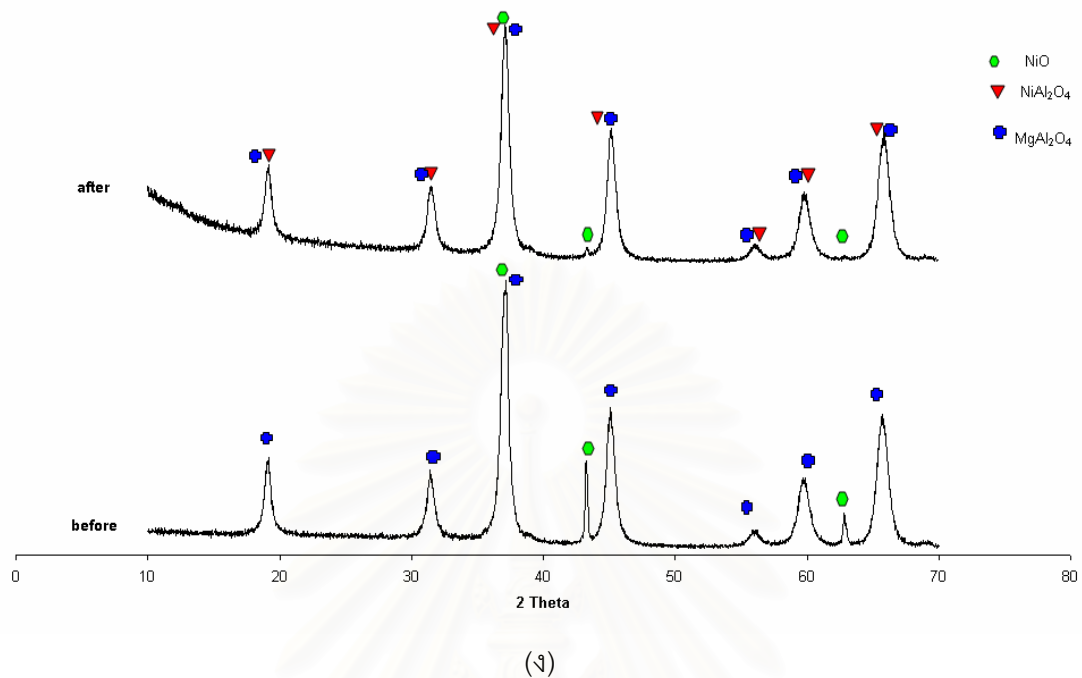
(ก)



(ข)



(ค)



รูปที่ 4.21 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ตามลำดับ ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง XRD: (ก) NiO/Al₂O₃ อุณหภูมิเคลือบ 650 องศาเซลเซียส (ข) NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิเคลือบ 650 องศาเซลเซียส (ค) NiO/CaO/Al₂O₃ อุณหภูมิเคลือบ 950 องศาเซลเซียส (ง) NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิเคลือบ 950 องศาเซลเซียส (before=ก่อนใช้งาน after=หลังทดสอบเสถียรภาพ)

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิเคลือบ (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)	
		ก่อน	หลัง
NiO/ Al ₂ O ₃	650	146.83	79.54
NiO/MgO/Al ₂ O ₃	650	96.34	63.85
NiO/MgO/Al ₂ O ₃	950	48.48	32.71
NiO/CaO/Al ₂ O ₃	950	30.62	39.24

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ โดยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET (BET Surface Area) แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีพื้นที่ผิวลดลง โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิว BET ลดลงมากที่สุดถึง (ลดลง 67.29 ตารางเมตรต่อกรัม) รองมาก็คือตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส (ลดลง 32.49 ตารางเมตรต่อกรัม) และตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งมีการลดลงของพื้นที่ผิว BET น้อยที่สุด (ลดลง 15.77 ตารางเมตรต่อกรัม) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/CaO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส หลังการใช้งานเพื่อทดสอบเสถียรภาพสำหรับการแตกตัวน้ำมันหาว พบว่า พื้นที่ผิว BET สูงขึ้น 8.62 ตารางเมตรต่อกรัม คาดว่าการที่พื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้นน่าจะมีสาเหตุการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายใน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมทำปฏิกิริยา จากผลการวิเคราะห์ เห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิว BET มีผลเล็กน้อยต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพหรือว่าประสิทธิภาพในการทำงานลดต่ำลง สาเหตุหลักน่าจะเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น

ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกาะติดของคาร์บอน โดยการใช้ตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ประเภทต่างๆ จากงานวิจัยของ Zhang และ Verykios (1996) (Zhang, and Verykios, 1996) Cheng และ คณะ (1996) (Cheng et al., 1996) Lemonidou และ Vasalos (2001) (Lemonidou, and Vasalos, 2001) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล บนตัวรองรับ CaO/Al₂O₃ สามารถเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ และมีเสถียรภาพดีขึ้นในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ในงานวิจัยที่ผ่านมา ยังพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับ MgAl₂O₄ มีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) สูง และสามารถต้านการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวได้เป็นอย่างดีในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Guo et al., 2004) จากการวิเคราะห์ปริมาณการเกาะติดของคาร์บอนด้วยเทคนิค TG/DTG พบว่าไม่สามารถรายงานออกมาเป็นปริมาณของคาร์บอนที่เกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ อาจเป็นเพราะปริมาณของคาร์บอนที่เกาะติดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก ซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG/DTG

ถึงแม้ว่าจะไม่สามารถระบุปริมาณการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส แต่ก็สามารถสรุปได้ว่าการที่ประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงหรือเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากการเกาะติดของแกรไฟต์ ดัง

จะเห็นได้จากการพบพีคของแกรไฟต์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$ ไม่ปรากฏพีคของแกรไฟต์ เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่า การเติมแมกนีเซียม และแคลเซียมช่วยยับยั้งการเกาะติดของคาร์บอนในรูปของแกรไฟต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษากการพัฒนาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสำหรับการแตกตัวทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- 5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สมีเทนที่ได้มีปริมาณสูงขึ้นเมื่อเทียบกับแก๊สที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ โดยแมกนีเซียม จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ (tar cracking) ได้ดียิ่งขึ้น
- 5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนสูงมีปริมาณสูงขึ้น และทำให้แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณลดลง เมื่อเทียบกับแก๊สที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ โดยแคลเซียม ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ (tar cracking) ลดต่ำลง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาเมทานะชัน ปฏิกิริยาย้อนกลับของ วอเตอร์ แก๊ส ชิฟท์ และปฏิกิริยาบาวดาร์ด
- 5.1.3 ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ มีความสามารถในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ
- 5.1.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ มีประสิทธิภาพในการช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ
- 5.1.5 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า
 - เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ จาก 650 เป็น 950 องศาเซลเซียส พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดมีปริมาณลดลง

เนื่องจากว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวไฮโดรคาร์บอนและน้ำมัน
ทาร์ลดลง

- เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ และ NiO-CaO/Al₂O₃ จาก 650 เป็น 950 องศาเซลเซียส ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์สูงขึ้น

5.1.6 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับและแบบเคลือบฝัง
ร่วม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังตามลำดับจะมีประสิทธิภาพ
ในการทำงานดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบเคลือบฝังร่วม

5.1.7 ผลของเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃
เตรียมขึ้นแบบเคลือบฝังตามลำดับ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส มี
เสถียรสูงสุดสำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลด้วย
ไอน้ำ หลังการทดสอบเสถียรภาพเป็นจำนวน 10 ครั้ง เนื่องจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยา
ดังกล่าวสามารถป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนในรูปของแกรไฟต์ บนพื้นผิว
ของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังมีโครงสร้างที่เสถียร จึง
ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพสูงในการทำงาน

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ และเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง
ตามลำดับ (sequential impregnation) ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะช่วย
เร่งปฏิกิริยาฟอर्मิงด้วยไอน้ำของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์
จากชีวมวลได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีเสถียรภาพสูง
สำหรับการแตกตัวน้ำมันทาร์ เนื่องจากสามารถป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนในรูปของ
แกรไฟต์ได้เป็นอย่างดี ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบ
เคลือบฝังตามลำดับจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำงานสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่เตรียมแบบเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) นอกจากนี้ ยังพบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ
แคลไซน์ (calcination temperature) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย
แมกนีเซียม (Mg) และแคลเซียม (Ca) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการทำงานเพิ่ม
สูงขึ้น ซึ่งจะให้ผลตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย
โลหะทั้ง 2 ชนิด

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณที่เหมาะสมของแมกนีเซียม และแคลเซียม เป็นต้นเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลิตรภัณฑ์ที่ได้
2. เนื่องจากน้ำมันทาร์ที่ได้จากการทดลองไม่สามารถดักจับเพื่อนำไปวิเคราะห์ได้ ดังนั้นควรมีระบบในการดักจับน้ำมันทาร์ที่ออกมาพร้อมกับผลิตภัณฑ์แก๊ส เพื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันทาร์ที่ได้ และเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการแตกตัวน้ำมันทาร์เพิ่มขึ้น
3. ปรับปรุงกระบวนการ โดยนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่างๆ เช่น ฟลูอิดไคซ์เบด ฟลูอิดไคซ์เบดแบบหมุนเวียน เป็นต้น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลิตรภัณฑ์ที่ได้
4. ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน
5. ศึกษาแกซีฟิเคชันของชีวมวลโดยใช้ตัวรองรับชนิดอื่น ๆ ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่าง ๆ เช่น โอลีวีน และโดโลไมต์ ที่ผ่านการเติม binder เป็นต้น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลิตรภัณฑ์ที่ได้

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

ฉัตรชัย ธนศรีสุข. การกำจัดกำมะถันจากถ่านหินโดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารศึกษาศาสตร์ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. การศึกษาพฤติกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2535.

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2538.

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2537.

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานพลังงานของประเทศไทย. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2544.

วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียส. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.

วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2544.

วงกต วงศ์อภัย. ชีวมวล:อีกทางเลือกหนึ่งของพลังงานไทย. มติชนสุดสัปดาห์ (7 พ.ค. 2547) : 31
ธราธร มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 5249.

ภาษาอังกฤษ

Available from : <http://www.ata.or.th/projects/ashram/ash-biomass.htm>

Available from : <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/glucose/glucosev.htm>

Available from : http://www.eng.mut.ac.th/Camer/article_detail.asp?ArticleID=148

Available from : <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm>

- Andy, R. Solid Fuel Technology. Department of Chemical Technology. Faculty of Science. Chulalongkorn University, 2000.
- Antal, Jr. M.J. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1-Carbohydrate Pyrolysis. Part 2-Lignocellulose Pyrolysis. Advances in Solar Energy. New York, American Solar Energy Society , 1982.
- Asadullah. M., Miyazawa. T., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M. and Tomishige, K. Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst. Applied Catalysis A: General 246 (2003): 103-116.
- Bair, M. K., Czermik, S., French, R., Parent, Y., Ritland, M., and Chomet, E., Fluidizable catalysts for producing hydrogen by steam reforming biomass pyrolysis liquids. NERL Proceeding 2000.
- Bond, G. C. Heterogeneous Catalysis Principles and Applications. 2 nd ed. Oxford : Calarender Press , 1987.
- Bruce, C. G., Catalytic Chemistry. New York :John Wiley and Sons, 1991.
- Cheng, Z. Wu, Q., Li, W., Li, J., and Zhu, Q., Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst . Catalysis Today 30 (1998) : 147-155.
- Devi, L., Ptasinska, J. K., Janssen, J.J.G. F., Paasen, S., Bergman, C.A. P., and Kiel, H.A. J., Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine, Renewable Energy 30 (2005): 565–587.
- Dias, J., and Assf, J., Influence of calcium content in Ni/CaO/Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane. Catalysis Today 85 (2003): 59-68.
- Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D., and Zheng, X., Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. Applied Catalysis A: General 273 (2004): 75-82.
- Kaupp, A., and Goss, j. R., State-of-the-Art for Small (2.50 kW) Gas Production-Engine systems, Final Report to USDA, Forest Service, Contract No. 53-39R-0-141, (March 1981).
- Lemonidou, A. A., and Vasalos, A. L., Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst. Applied Catalysis A: General 228 (2002) : 227-235.

- Lv, P. M., Xiong, Z. H., Chang, J., Wu, C. Z., Chen, Y. and Zhu, J. X. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. Bioresource Technology (2004).
- Marina, P., Peter, L. L., and Tuomo, S., Preparation of Ni/Al₂O₃ Catalysts by Atomic Layer Epitaxy. Catalysis Letters 27(1994): 323-336.
- Mazzonic, D. A., sainz, A. M., Caballero, A., and Aglietti, E. F., Formation and sintering of spinels (MgAl₂O₄) in reducing atmospheres. Materials Chemistry and Physics 78 (2002): 30–37.
- Myren, C., Hornell, C., Bjornbom, E. and Sjostrom, K. Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica. Biomass and Bioenergy 23 (2002): 217–22.
- Overend, R., Wood gasification Review of Recent Canadian Experience, National research Council (Canada) Report NRCC 20094, March 1982.
- Pant, K. K., and Kunzru, D., Catalytic pyrolysis of n-heptane on unpromoted and potassium promoted calcium aluminates. Chemical Engineering Journal 87 (2002): 219-225.
- Paul, H. E., Catalysis Vol. 1: Fundamental Principles (Part 1). Baltimore: The Waverly Press, 1954.
- Probstein, and Hicks, Synthetic Fuels. 102: McGraw Hill : 1982.
- Rajiv, Y., and Robert, G. R., Step-Response Kinetics of Methanation over a Ni/Al₂O₃ Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992): 502-508.
- Requies, J., et al. Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation. Catalysis Today 116 (2006): 304–312.
- Sahli, N., Petit, C., Roger, A. C., Kiennemann, A., Libs, S., and Bettahar, M. M., Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane. Catalysis Today 113 (2006): 187-193.
- Shaobin, W., and Lu, G. Q. M. CO₂ Reforming of Methane on Ni Catalysis: Effects of the Support Phase and Preparation Technique. Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998): 267-277.

- Skov, A., and Papworth, L., *The Pegasus Unit : The Lost Art of driving Without gasoline, Pegasus*, 1974.
- Spencer, M. S., *Fundamental Principles*. In Martyn. V. Twigg (ed.), *Catalyst Handbook*. 2nd., pp. 17-84. England: Wolfe Publishing, 1989.
- Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant, T., and Fujimoto, K. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam. *Catalysis Communications* 6 (2005): 437–440.
- Wang, T., Chang, J., Cui, X., Zhang, Q., and Fu, Y. Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel–magnesium solid solution catalysts. *Fuel Processing Technology* 87 (2006): 421–428.
- Zhang, Z. L., and Verykios, E. X., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. *Catalysis Today* 21(1994): 589-595.
- Yamasaki, O., Tomishige, K., and Fujimoto, K., Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio. *Applied Catalysis A: General* 136 (1996): 49-56.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของแกลบ

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

วิธีการทดลอง

- 1) อบภาคอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (desicator) ที่อุณหภูมิประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในภาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่างแกลบ
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำภาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งภาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = 100(W_1 - W_2) / W$$

- เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น
- W_1 = น้ำหนักของภาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)
- W_2 = น้ำหนักของภาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงเบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา ประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W_3 - W_4) / W$$

- เมื่อ
- | | | |
|-------|---|---|
| A | = | ร้อยละของเถ้า |
| W_3 | = | น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝานที่มีเถ้า (กรัม) |
| W_4 | = | น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาน (กรัม) |
| W | = | น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม) |

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

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

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

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = [100(W_5 - W_6) / W] - M$$

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	W_5	=	น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
	W_6	=	น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
	M	=	ร้อยละของความชื้น

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

วิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Agilent 3000A Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

โดยแก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

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

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1. แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจาย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

2. คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสารด้วยเทคนิคทาง GC เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วน ๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์มาก

3. ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

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

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

ดีเทคเตอร์แบบ TCD

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

ภาคผนวก ค

การคำนวณ

1. หาอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเข้าท่อชั้นในและชั้นนอก

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อชั้นใน 9 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของท่อชั้นใน 11 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อชั้นนอก 20 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของท่อชั้นนอก 22 มิลลิเมตร

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

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

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

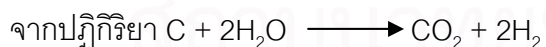
$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}}/\text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} = \pi (4.5)^2/\pi [(10)^2 - (5.5)^2]$$

$$\text{จะได้} \quad \text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}} = 0.29\text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}}$$

2. หาอัตราการป้อนไอน้ำ

น้ำหนักแคลบ 0.12 กรัม

ร้อยละคาร์บอนในแคลบ 41.66



$$C = 0.12 * (41.66/100) = 0.0499 \text{ กรัม} = 0.0499/12 = 0.0042 \text{ โมล}$$

$$H_2O = 0.0042 * 2 = 0.0084 \text{ โมล} = 0.0084 * 18 = 0.1512 \text{ กรัม} = 0.1512 \text{ มิลลิลิตร}$$

จะได้ อัตราการป้อนไอน้ำ 0.1512 มิลลิลิตร/นาที

3. หาร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ

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

ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม

อัตราการไหลของไอน้ำ 0.15 มิลลิลิตร/นาที = 0.15 กรัม/นาที

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น Specific Volume} &= 4.952 \text{ ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม} * 0.15 \text{ กรัม/นาที} * \\ & (1 \text{ กิโลกรัม}/1000 \text{ กรัม}) * (1000 \text{ ลิตร}/1 \text{ ลูกบาศก์เมตร}) * \\ & (1000 \text{ มิลลิลิตร}/1 \text{ ลิตร}) \\ & = 742.8 \text{ มิลลิลิตร/นาที} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของไนโตรเจน 150 มิลลิลิตร/นาที

$$\begin{aligned} \text{จาก } V_1/V_2 &= T_1/T_2 \\ 150/V_2 &= 298/1073 \end{aligned}$$

$$\text{จะได้ } V_2 = 540.1006 \text{ มิลลิลิตร/นาที}$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น ร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ} (\% \text{Vol}) &= 742.8 / (540.1006 + 742.8) * 100 \\ &= 58 \end{aligned}$$

4. Carbon Balance ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

กรณี แกลบ + ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิเคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส (ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.15 มิลลิลิตรต่อนาที)

น้ำหนักแกลบ 0.12 กรัม

คาร์บอนในแกลบ เท่ากับ 31.85 %wt

$$\text{เพราะฉะนั้น น้ำหนักคาร์บอนในแกลบ} = 0.12 * 31.85 / 100 = 0.03822 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักชาร์ที่ได้จากการทดลอง เท่ากับ 0.0331 กรัม

คาร์บอนในชาร์ (C, Char) เท่ากับ 22.43 %wt

$$\text{เพราะฉะนั้น น้ำหนักคาร์บอนในชาร์} = 0.0331 * 22.43 / 100 = 0.007423 \text{ กรัม}$$

คาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการทดลอง (CO + CH₄ + CO₂) เท่ากับ 0.025983 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น น้ำหนักคาร์บอนในน้ำมันทาร์} &= \text{น้ำหนักคาร์บอนในแกลบ} - (\text{น้ำหนักคาร์บอนในชาร์} + \\ & \text{น้ำหนักคาร์บอนในแก๊ส}) \\ &= 0.03822 - (0.007423 + 0.025983) \\ &= 0.004814 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น คิดเป็นร้อยละ จะได้

$$\text{คาร์บอนในซาร์} = 0.007423 / 0.03822 * 100 = 19.4210 \% \text{wt}$$

$$\text{คาร์บอนในน้ำมันทาร์} = 0.004814 / 0.03822 * 100 = 12.5952 \% \text{wt}$$

$$\text{คาร์บอนในแก๊ส} = 0.025983 / 0.03822 * 100 = 67.9838 \% \text{wt}$$



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

การหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ตาราง ง1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)

std	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	% balance in N ₂
H ₂	5238.14802	5671.40098	5454.77450	1.00
CO	4825.08350	4815.41679	4820.25015	1.00
CH ₄	6374.53090	6013.98288	6194.25689	1.00
CO ₂	14760.73576	14455.90540	14608.32058	1.00

อัตราการไหลแก๊สรวม 150 มิลลิลิตรต่อนาที

เวลาที่เก็บแก๊สทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 50 นาที

ปริมาตรที่เก็บ 1500 มิลลิลิตร

ตัวอย่างเช่น แกลบ + NiO-MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 800

องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที น้ำหนักแกลบ 120.9

มิลลิกรัม

ตาราง ง2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวอย่าง

1) 10 นาทีแรก

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmole/mg- sample
H ₂	9772.76262	9388.24914	9580.50588	1.75635	0.0089119956
CO	8501.62198	8593.74048	8547.68123	1.77329	0.0089979187
CH ₄	2339.43849	2572.41060	2455.92455	0.39648	0.0020118200
CO ₂	10497.76117	9127.15408	9812.45763	0.67170	0.0034083236

2) 10 นาทีที่สอง

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmole/mg- sample
H ₂	1098.17428	1123.69719	1110.935735	0.203662999	0.001033417
CO			0	0	0
CH ₄			0	0	0
CO ₂	3086.04477	3022.34582	3054.195295	0.209072308	0.001060864

3) 10 นาทีที่สาม

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmole/mg- sample
H ₂	827.27869	986.49281	906.88575	0.166255406	0.000843605
CO			0	0	0
CH ₄			0	0	0
CO ₂	2593.88726	3382.07226	2987.97976	0.20453958	0.001037865

4) 10 นาทีที่สาม

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmole/mg- sample
H ₂	626.11098	617.8745	621.99274	0.114027214	0.000578591
CO			0	0	0
CH ₄			0	0	0
CO ₂	2449.60928	2443.76229	2446.685785	0.167485768	0.000849848

5) 10 นาทีที่สาม

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmole/mg- sample
H ₂	587.86437	569.01549	578.43993	0.106042868	0.000538077
CO			0	0	0
CH ₄			0	0	0
CO ₂	2401.54973	2409.24103	2405.39538	0.164659268	0.000835506

ดังนั้นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เก็บได้ในเวลา 50 นาที

	mmole/mg-sample
H ₂	0.011905686
CO	0.008997919
CH ₄	0.002011820
CO ₂	0.007192406

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก จ

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง จ1 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และแคลเซียม (Ca) อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา		CH ₄	H ₂	CO ₂	CO
Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	1.95965	5.11506	5.31897	2.78216
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	1.94109	5.24382	5.30586	2.67831
	เฉลี่ย	1.95037	5.17944	5.31241	2.73024
	error	0.00956	0.02517	0.00247	0.03877
NiO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	1.66355	10.33587	5.32470	6.49587
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	1.67212	13.42568	6.15674	9.55549
	ครั้งที่ 3 (mmole/g sample)	1.43746	12.26479	5.87739	7.98528
	เฉลี่ย	1.59104	12.00878	5.78628	8.01221
error	0.00606	2.18482	0.58835	2.16348	
NiO-MgO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	2.51736	10.39680	5.31683	9.49116
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	2.20063	10.71240	5.58192	9.09685
	เฉลี่ย	2.35900	10.55460	5.44938	9.29401
	error	0.14393	0.03036	0.04986	0.04334
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	2.21229	8.07848	4.69235	7.13580
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	1.81155	10.99204	4.56749	8.15121
	เฉลี่ย	2.01192	9.53526	4.62992	7.64351
	error	0.22122	0.36066	0.02734	0.14230

ตาราง จ2 ข้อมูลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-based เมื่อผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย แมกนีเซียม (Mg) และแคลเซียม (Ca) อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา		CH ₄	H ₂	CO ₂	CO
Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	1.95965	5.11506	5.31897	2.78216
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	1.94109	5.24382	5.30586	2.67831
	เฉลี่ย	1.95037	5.17944	5.31241	2.73024
	error	0.00956	0.02517	0.00247	0.03877
NiO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	1.31706	9.51465	6.04272	5.40825
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	1.27837	7.26012	6.72456	4.90054
	เฉลี่ย	1.29772	8.38739	6.38364	5.15439

ตัวเร่งปฏิกิริยา		CH ₄	H ₂	CO ₂	CO
	error	0.03026	0.31054	0.11284	0.10360
NiO-MgO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	2.01182	11.90435	7.19034	8.99792
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	2.49482	12.34383	4.48483	9.80522
	เฉลี่ย	2.25332	12.12409	5.83758	9.40157
	error	0.24008	0.03692	0.60326	0.08972
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	2.48243	7.91875	5.87636	9.33072
	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	2.50259	10.19009	6.39312	8.36658
	ครั้งที่ 3 (mmole/g sample)	2.26225	12.00649	5.48214	6.18388
	เฉลี่ย	2.41576	10.03844	5.91721	7.96039
	error	0.13332	2.04808	0.45686	1.61226

ตาราง ๑3 ข้อมูลการทดลองผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ และ NiO-CaO/Al₂O₃ ที่ อุณหภูมิ ๑๕๐ องศาเซลเซียส ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา		CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ :	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	2.01182	11.90435	7.19034	8.99792	
	sequential	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	2.49482	12.34383	4.48483	9.80522
	impregnation	เฉลี่ย	2.25332	12.12409	5.83758	9.40157
	error	0.24008	0.03692	0.60326	0.08972	
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ :	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	2.04252	8.61509	4.80618	8.11001	
	co-impregnation	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	2.13159	8.88800	5.00922	8.37668
	เฉลี่ย	2.08705	8.75155	4.90770	8.24335	
	error	0.04361	0.03168	0.04225	0.03288	
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	2.48243	7.91875	5.87636	9.33072	
	sequential	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	2.50259	10.19009	6.39312	8.36658
	impregnation	เฉลี่ย	2.26225	12.00649	5.48214	6.18388
	error	2.41576	10.03844	5.91721	7.96039	
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	ครั้งที่ 1 (mmole/g sample)	1.92167	7.12008	4.45633	6.97636	
	co-impregnation	ครั้งที่ 2 (mmole/g sample)	1.90930	7.16410	5.10788	7.49968
	เฉลี่ย	1.91548	7.14209	4.78210	7.23802	
	error	0.00648	0.00618	0.14621	0.07501	

ตาราง ๑4 ข้อมูลการทดลองผลของเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	number of run	char	tar	gas	error _{tar}
NiO /Al ₂ O ₃ : T _{cal} =650°C	1	19.42092	18.87713	61.70195	5.60047
	2	19.42092	22.16586	58.41323	3.67834
	3	19.42092	21.41291	59.16617	3.31902
	4	19.42092	23.89816	55.92205	1.35136
	5	19.42092	26.28401	56.25970	4.26627
	6	19.42092	28.95516	54.70762	2.23968
	7	19.42092	28.46830	55.20762	1.55116
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ : T _{cal} =650°C	1	19.42092	15.98203	64.59705	1.19107
	2	19.42092	13.91630	66.66278	1.73721
	3	19.42092	17.23019	63.34889	3.69029
	4	19.42092	13.29007	67.28901	0.02601
	5	19.42092	18.91669	61.66239	0.12712
	6	19.42092	19.59606	60.98302	0.11216
	7	19.42092	20.49313	60.08595	0.63778
	8	19.42092	29.49745	51.08163	0.26326
	9	19.42092	26.81429	53.76479	0.37860
NiO-MgO/Al ₂ O ₃ T _{cal} =950°C	1	19.46786	13.24502	67.28712	1.33241
	2	19.42092	18.99193	61.58716	3.02518
	3	19.40136	23.95419	56.64444	1.21600
	4	19.42092	21.29640	59.28268	0.12324
	5	19.42092	20.41746	60.16162	0.44274
	6	19.42092	20.91014	59.66894	1.62301
	7	19.42092	19.07955	61.49953	0.33914
	8	19.42092	19.86065	60.71843	0.16871
	9	19.42092	17.64867	62.93041	4.21057
	10	19.42092	17.14887	63.43021	3.22357
NiO-CaO/Al ₂ O ₃ T _{cal} =950°C	1	19.47959	14.53964	65.98076	0.12169
	2	19.47959	24.32670	56.19371	0.03592
	3	19.47959	18.70209	61.81832	0.42305
	4	19.47959	22.11593	58.40448	0.59577
	5	19.47959	25.15314	55.36727	0.39050
	6	19.47959	26.71509	53.80531	0.18240
	7	19.47959	26.79152	53.72888	0.08442

หมายเหตุ การหา %Error คำนวณดังตัวอย่างที่ ๑2

ตัวอย่าง ๑2 แกลบ + ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ ที่ อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส ทำที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.15 มิลลิลิตรต่อนาที ในกระบวนการ แกซีฟิเคชัน

$$\%error H_2 = (12.34383 - 11.90435) / 11.90435 * 100 = \pm 0.03692$$

$$\%error CO = (9.80522 - 8.99792) / 8.99792 * 100 = \pm 0.08972$$

$$\%error CH_4 = (2.49482 - 2.01182) / 2.01182 * 100 = \pm 0.24008$$

$$\%error CO_2 = (7.19034 - 4.48483) / 4.48483 * 100 = \pm 0.60326$$

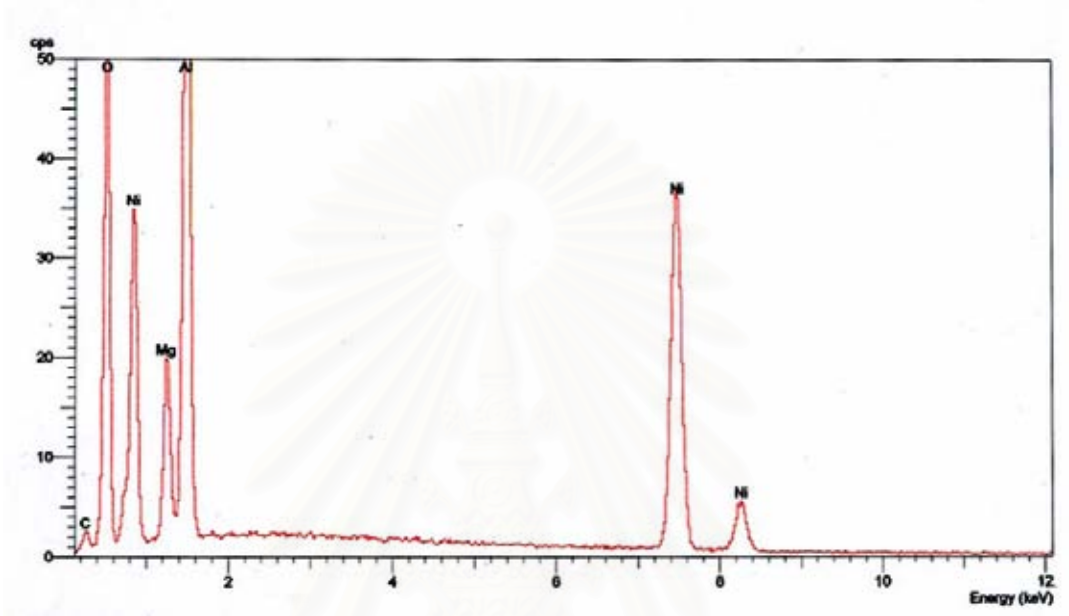


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

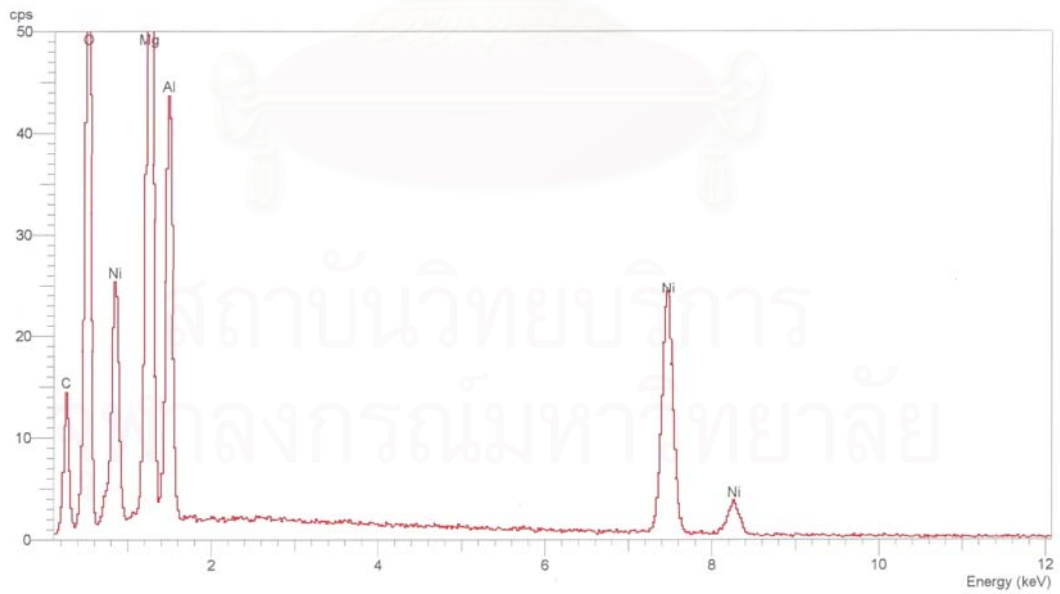
ภาคผนวก จ

ข้อมูลการวิเคราะห์

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเครื่อง EDX



(ก)

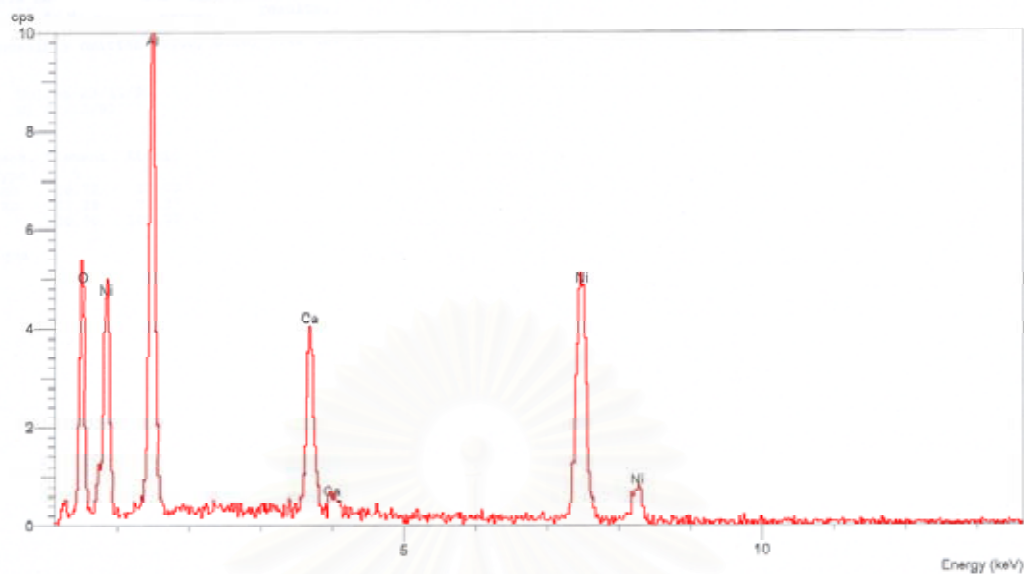


(ข)

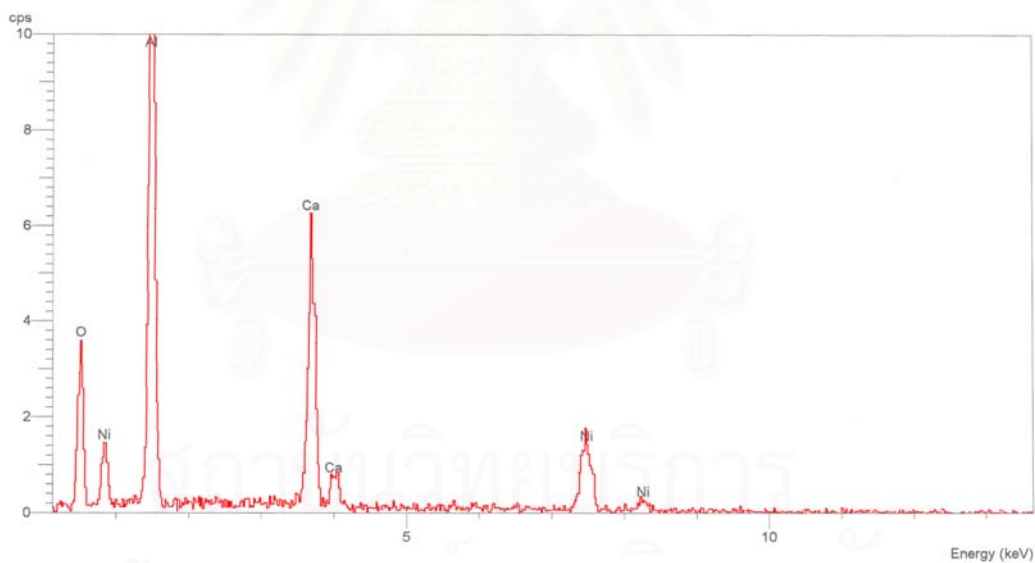
รูปที่ จ1 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MgO/Al₂O₃ อุณหภูมิแคลไซน์ 950

องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง EDX: (ก) เคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation)

(ข) เคลือบฝังร่วม (co-impregnation)



(ก)



(ข)

รูปที่ ๑๒ วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ อุณหภูมิเคลือบ 950 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง EDX: (ก) เคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation)
(ข) เคลือบฝังร่วม (co-impregnation)

จ ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณการเกาะติดของคาร์บอนด้วยเทคนิคTG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบเสถียรภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละส่วนที่เหลือ โดยน้ำหนัก	
		ก่อน	หลัง
NiO/ Al ₂ O ₃	650	93.4	96.5
NiO-MgO/Al ₂ O ₃	650	95.8	98.4
NiO-MgO/Al ₂ O ₃	950	98.1	98.3
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	950	93.1	95.1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสมฤทัย ชุนโสภา เกิดวันที่ 7 ธันวาคม พ.ศ. 2525 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย