

รายงานฉบับสมบูรณ์

เรื่อง



การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วย
คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

โดย

ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

ผศ.ดร.ศิริรัตน์ จิตการคำ

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2547

มกราคม 2548

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับการสนับสนุนงบประมาณประจำปี 2547 จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ คณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการอำนวยความสะดวกด้านต่างๆในการทำงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

เลขหมู่ จพ ๗๓ 15
เลขทะเบียน ๐12442
วัน, เดือน, ปี 23 พ.ค. 48

บทคัดย่อ

ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในกระบวนการผลิตสารเคมีหลายประเภท เช่น ปฏิริยาฟิชเชอร์ทรอป เป็นต้น ปฏิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นวิธีหนึ่งที่น่าสนใจในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามปฏิริยานี้มีปัญหาที่สำคัญคือ การสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยาอันเนื่องมาจากการเกาะตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิริยา ซึ่งมีผลทำให้เกิดการอุดตันในเตาปฏิกรณ์และทำให้ตัวเร่งปฏิริยาเสื่อมความสามารถในการเร่งปฏิริยาลง ดังนั้น การพัฒนาตัวเร่งปฏิริยาให้สามารถป้องกันการสะสมตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิริยาจึงเป็นสิ่งสำคัญ ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิริยาที่ศึกษาคือ นิกเกิลบนคลิโนพทิลโอไลต์ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอิมเพกนชัน เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณนิกเกิลที่ใช้ ปริมาณสารปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิริยา และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิริยา จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของนิกเกิลบนคลิโนพทิลโอไลต์ที่เหมาะสมคือ 8% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามพบว่าการเสื่อมคุณภาพของตัวเร่งปฏิริยาระหว่างการทำปฏิริยา ดังนั้น ซีเรียมและเซอร์โคเนียมได้ถูกเลือกเพื่อศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิริยา จากการศึกษาพบว่า ซีเรียมและเซอร์โคเนียมสามารถปรับปรุงคุณภาพของตัวเร่งปฏิริยาได้ ตัวเร่งปฏิริยาที่ให้ผลดีที่สุดคือ 8%Ni-2%Zr/clino แต่การเสื่อมคุณภาพของตัวเร่งปฏิริยานี้ยังคงมีอยู่ ในการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิริยาที่ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียสนั้น พบว่า ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทน ด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ABSTRACT

Hydrogen is an important raw material in many chemical processes. It can be used as feedstock in Fischer-Tropsch process in order to produce transportation fuels and other liquid products. Moreover, it can be used as the major feedstock for C_1 chemistry to produce valuable chemicals. Many researchers attempt to develop the process to produce hydrogen. Carbon dioxide reforming of methane is one of the most interesting processes. However, this reaction still has an important problem that is carbon deposition on the catalyst, which can cause plugging in the reactor and destroy the catalyst. Therefore, it is desired to develop the Ni catalyst, which presents high activity and stability in carbon dioxide reforming of methane. In this study, Ni-based catalysts supported on clinoptilolite were prepared by incipient wetness impregnation. The effects of Ni loading, promoter loading, and reaction temperature were studied. It was found that the appropriate amount of Ni loading was 8wt% even though the catalyst deactivation with time on stream was observed. Ce and Zr were selected to be used as the promoters in order to improve the catalytic activity and stability of the catalysts. The results showed that Ce and Zr can enhance both activity and stability of the catalyst. 8%Ni-2%Zr/clino presented the highest stability among the other catalysts. However, the catalyst was slightly deactivated with time on stream during stability testing. The results of the reaction temperature study at 600, 700, and 800°C indicated that 700°C was the suitable operating temperature for carbon dioxide reforming of methane reaction.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อภาษาไทย	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
สารบัญ	iv
สารบัญภาพ	vi
บทที่ 1	บทนำ
	1
บทที่ 2	วารสารปริทัศน์
	4
2.1	คลิโนพทีโอไลท์
	4
2.2	คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน
	5
2.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยา
	6
2.4	การเกิดคาร์บอน
	7
2.5	การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา
	8
บทที่ 3	วิธีการดำเนินการวิจัย
	10
3.1	สารเคมีและอุปกรณ์
	10
3.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
	10
3.3	การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา
	11
3.4	การศึกษาความว่องไวของปฏิกิริยา
	12
3.4.1	ระบบผสมก๊าซ
	12
3.4.2	เครื่องปฏิกรณ์
	12
3.4.3	เครื่องมือวิเคราะห์
	12
3.5	ขั้นตอนในการทดลอง
	13
3.5.1	ผลของปริมาณนิกเกิล
	13
3.5.2	ผลของสารเพิ่มประสิทธิภาพ
	13
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์
	14
4.1	คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
	14

	หน้า
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
4.2.1 ผลของปริมาณนิกเกิล	21
4.2.2 ผลของสารเพิ่มประสิทธิภาพ	26
บทที่ 5 บทสรุปและคำแนะนำ	31
เอกสารอ้างอิง	32

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า	
2.1	โครงสร้างของคลินอพทีโอไลต์	5
2.2	แสดงปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	7
4.1	TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่าง ๆ	16
4.2	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะนิกเกิลที่แตกต่างกัน หลังจากใช้ในปฏิกิริยาแล้ว 5 ชั่วโมง	17
4.3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพในปริมาณที่แตกต่างกัน หลังจากใช้ในปฏิกิริยาแล้ว 5 ชั่วโมง	18
4.4	TPO profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียมเป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพหลังจากการใช้งาน 5 ชั่วโมง	19
4.5	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพในปริมาณที่แตกต่างกัน หลังจากใช้ในปฏิกิริยาแล้ว 5 ชั่วโมง	21
4.6	CH ₄ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	23
4.7	CO ₂ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	23
4.8	CH ₄ และ CO ₂ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni/clino ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	24
4.9	H ₂ selectivity ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	25
4.10	H ₂ yield ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	26
4.11	CH ₄ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	28
4.12	CO ₂ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	28

รูปที่	หน้า
4.13 H ₂ selectivity ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	29
4.14 H ₂ selectivity ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	30

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของนิเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา	11
3.2 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียบบนตัวเร่งปฏิกิริยา	11
4.1 การกระจายตัวของนิเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิเกิลต่างๆ	14
4.2 อุณหภูมิในการออกซิไดซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ	20



บทที่ 1

บทนำ

ประเทศไทยมีแหล่งพลังงานแหล่งใหญ่คือ ก๊าซธรรมชาติ (Natural gas) ซึ่งองค์ประกอบหลักของก๊าซธรรมชาติประกอบไปด้วย ก๊าซมีเทน ประมาณร้อยละ 60 ถึง 75 โดยโมล ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ประมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยโมล นอกนั้นเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ และน้ำ (www.tisi.go.th) โดยทั่วไปโรงแยกก๊าซจะทำการแยกก๊าซประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไป เช่น อีเทน โพรเพน บิวเทน ฯลฯ ออกจากก๊าซธรรมชาติ เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมเคมีต่อไป โดยมีขั้นตอนคือ ทำการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกก่อนแล้วทำการปล่อยสู่ชั้นบรรยากาศ หลังจากนั้นจะทำการแยกน้ำและก๊าซมีเทนออกตามลำดับ โดยที่ก๊าซมีเทนที่แยกออกมาได้นั้นส่วนหนึ่งจะถูกนำไปใช้ในการผลิตพลังงานกระแสไฟฟ้า อีกส่วนหนึ่งจะถูกกำจัดโดยการเผา (Flare) ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นมีปริมาณมากพอที่จะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น มลพิษทางอากาศ ปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) และสภาวะโลกร้อนขึ้น (Global warming) ด้วยเหตุนี้หากมีการนำก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์ร่วมกัน หรือนำมาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมีอื่นๆ ได้ ก็จะเป็นการช่วยลดปัญหามลภาวะทางสิ่งแวดล้อมดังกล่าวได้ อีกทั้งยังเป็นการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรมภายในประเทศไทยที่มีแหล่งผลิตก๊าซธรรมชาติได้อย่างเหมาะสม

ก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากโรงแยกก๊าซ สามารถนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ร่วมกันได้โดยผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างแพร่หลายในกระบวนการอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมผลิตเมทานอล (Methanol) และไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl Ether) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซไฮโดรเจนยังสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ได้อีกด้วย ซึ่งในปัจจุบันการผลิตก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตได้โดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทน (Methane Reforming Reaction) โดยสามารถแบ่งออกเป็น 3 ปฏิกิริยาใหญ่ ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปฏิริยาหลักที่สามารถใช้ผลิตก๊าซสังเคราะห์ (Bhat และคณะ 1997)

Reaction	Equation	ΔH^0_{298} (kJ/mol)
1. Steam reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206
2. Partial oxidation	$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36
3. CO ₂ reforming	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247

ปฏิริยารีฟอร์มด้วยมิงไอน้ำ (Steam Reforming) เป็นปฏิริยาที่นิยมใช้ผลิตก๊าซสังเคราะห์กันมากที่สุด แต่ปฏิริยานี้ต้องการพลังงานที่สูงมาก เนื่องจากเป็นปฏิริยาดูดความร้อน และยังต้องการพลังงานความร้อนอีกส่วนหนึ่ง ไปใช้ในการเปลี่ยนน้ำให้กลายเป็นไอน้ำอีกด้วย ส่วนกระบวนการเผาไหม้บางส่วน (Partial Oxidation) ของมีเทนนั้นเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนมีเทนให้กลายเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้ แต่เนื่องจากปฏิริยานี้เป็นปฏิริยาคายความร้อนและมีก๊าซออกซิเจนในระบบจึงเกิดการระเบิดง่าย ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้ปฏิริยารีฟอร์มด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กลายเป็นแนวทางที่น่าสนใจมากขึ้น เนื่องจากอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO ratio) ที่ใช้ในปฏิริยานี้เหมาะสมกับกระบวนการ Fischer-Tropsch ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในสถานะของเหลว (Portugal และคณะ 2002) และยังเป็น การลดปริมาณของก๊าซมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์อันเป็นสาเหตุของปรากฏการณ์เรือนกระจกได้อีกด้วย

อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญที่เป็นอุปสรรคต่อกระบวนการในเชิงพาณิชย์ของปฏิริยานี้ คือ ธรรมชาติของปฏิริยาดังกล่าวเป็นปฏิริยาดูดความร้อน ที่ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิริยาสูงเพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (%conversion) ที่สูงตามไปด้วย ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นสภาวะที่เหนียวทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิริยา (Catalyst Deactivation) อันเนื่องมาจากการเกิดโค้ก (Coke Deposition) (Stagg และ Resasco 1998) ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้นักวิจัยพยายามหาแนวทางที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิริยา สำหรับปฏิริยารีฟอร์มด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยพบว่าตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสมกับปฏิริยานี้ได้แก่ ตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันหมู่ 8 เช่น พลาเดียม (Pd) แพลททินัม (Pt) รูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) และเอริเดียม (Ir) เป็นต้น มีความสามารถในการชะลอการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้นิกเกิล (Ni) แต่เนื่องจากโลหะทรานซิชันดังกล่าวมีหายากและมีราคาแพง ดังนั้นโลหะนิกเกิลจึงถูกนำมาใช้เนื่องจากมีความเหมาะสมทั้งทางด้านเคมีและเศรษฐศาสตร์ (Wang และคณะ 1996) ส่วนตัวรองรับ (Support) ก็มีบทบาทสำคัญในการช่วยลดการเกิดโค้กได้ด้วย ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้เซลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ซึ่งเป็นของแข็งอสัณฐาน (Amorphous Solid) ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ

(Wang และคณะ 1998) แต่ต่อมาพบว่าของแข็งสัณฐาน (Crystalline Solid) เช่น ซีโอไลต์ (Zeolite) นั้นมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าของแข็งสัณฐานเนื่องจากซีโอไลต์เป็นสารประกอบที่มีรูพรุนขนาดเล็กมากมาย และมีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เอาไว้ที่พื้นผิวได้ดีกว่าสารประกอบที่เป็นของแข็งอสัณฐาน (Chang และคณะ 2000) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีคลินอพทีโอไลต์เป็นตัวรองรับ เพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

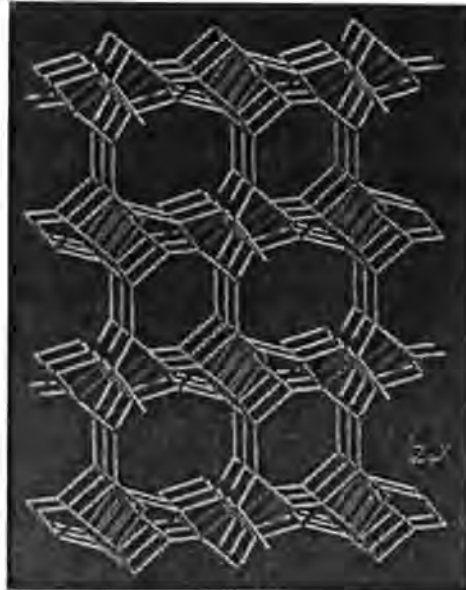
วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีคลินอพทีโอไลต์เป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
2. เพื่อศึกษาผลกระทบของตัวรองรับและร้อยละของโลหะนิกเกิลที่ใช้ต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
3. เพื่อศึกษาปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. เพื่อศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ในด้านความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ความเฉพาเจาะจงในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และความสามารถในการชะลอการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

2.1 คลินอพทิลอไลต์ (Clinoptilolite)

คลินอพทิลอไลต์เป็นซีโอไลต์ธรรมชาติที่มีปริมาณมากชนิดหนึ่ง มีสูตรโครงสร้าง $(\text{Na,K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกประกอบไปด้วย 8 เหลี่ยม 2 ขนาด ($4.6 \times 3.6 \text{ \AA}$, $4.7 \times 2.8 \text{ \AA}$) และ 10 เหลี่ยม ($7.5 \times 3.1 \text{ \AA}$) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (Lee *et al.*, 2002) คลินอพทิลอไลต์เป็นซีโอไลต์ที่อยู่ในตระกูลฮิวแลนไดต์ (heulandite) และมีอัตราส่วนของ $\text{Si/Al} \geq 4$ โดยประจุลบในโครงสร้างของซีโอไลต์จะถูกทำให้สมดุลด้วยประจุบวกของ โซเดียม โพแทสเซียม และแคลเซียมในธรรมชาติ จึงทำให้คลินอพทิลอไลต์มีแนวโน้มที่จะแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะที่มีประจุบวกได้ ดังนั้นจึงได้มีการประยุกต์นำเอาคลินอพทิลอไลต์มาใช้งานด้านการบำบัดน้ำเสียอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังมีการนำคลินอพทิลอไลต์มาเป็นอาหารสัตว์ ปุ๋ย และวัสดุก่อสร้าง สำหรับในการนำคลินอพทิลอไลต์มาใช้งานด้านเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นในพบว่า ปี ค.ศ.2000 และ 2002 Lee และคณะได้ศึกษาประสิทธิภาพของการนำคลินอพทิลอไลต์ในปฏิกิริยาการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มอลบิวทีน และ 1-บิวทีน และพบว่าคลินอพทิลอไลต์มีความว่องไวสูงและมีการเลือกเกิดในปฏิกิริยานี้ สำหรับงานวิจัยของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนนั้นพบว่า Chang และคณะ (1996) และ Bhat and Sachtler (1997) ได้รายงานการใช้ซีโอไลต์ชนิดอื่นมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยานี้ โดยมีการใช้ซิลิกาและโรเดียมเป็นโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยานี้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีความว่องไวสูงและมีปริมาณคาร์บอนน้อยมากเมื่อเทียบกับการใช้สารอสัณฐาน (Amorphous Solid) เป็นตัวรองรับ เมื่อพิจารณาที่ตัวรองรับซึ่งมีบทบาทสำคัญในการช่วยลดการเกิดโค้กได้ด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการนำซีโอไลต์ที่เกิดตามธรรมชาติมาเป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยานี้ เดิมในงานวิจัยส่วนใหญ่จะใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ซึ่งเป็นของแข็งอสัณฐาน (Amorphous Solid) ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ (Wang และคณะ 1998) แต่ต่อมาพบว่าของแข็งสัณฐาน (Crystalline Solid) เช่น ซีโอไลต์ นั้นมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าของแข็งอสัณฐาน เนื่องจากซีโอไลต์เป็นสารประกอบที่มีรูพรุนขนาดเล็กมากมาย และมีความสามารถในการดูดซับก๊าซ และเมื่อพิจารณาคลินอพทิลอไลต์ซึ่งมีค่าแอฟฟินิตี้สูงและมีประจุบวกชนิดต่างๆ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม และแคลเซียม ซึ่งคาดว่าจะช่วยเพิ่มความมีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเพิ่มการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เอาไว้ที่พื้นผิวได้ดีกว่าสารประกอบที่เป็นของแข็งอสัณฐาน ทำให้อัตราการเกิดโค้กลดลง (Chang และคณะ 2000)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของคลินอฟทิโอไลท์

2.2 ปฏิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน

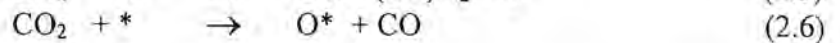
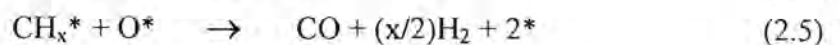
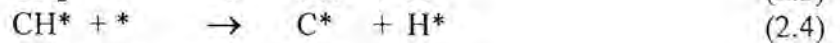
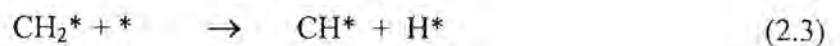
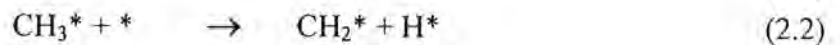
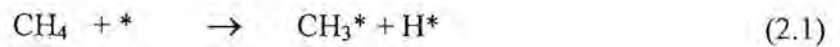
ในอดีตปฏิริยารีฟอร์มด้วยมีงไอน้ำ (Steam Reforming) เป็นปฏิริยาที่นิยมใช้ผลิตก๊าซสังเคราะห์กันมากที่สุด แต่ปฏิริยานี้ต้องการพลังงานที่สูงมาก เนื่องจากเป็นปฏิริยาดูดความร้อน และยังต้องการพลังงานความร้อนอีกส่วนหนึ่ง ไปใช้ในการเปลี่ยนน้ำให้กลายเป็นไอน้ำอีกด้วย ส่วนกระบวนการเผาไหม้บางส่วน (Partial Oxidation) ของมีเทนนั้นเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนมีเทนให้กลายเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้ แต่เนื่องจากปฏิริยานี้เป็นปฏิริยาคายความร้อนและมีก๊าซออกซิเจนในระบบจึงเกิดการระเบิดง่าย ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้ปฏิริยารีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กลายเป็นแนวทางที่น่าสนใจมากขึ้น เนื่องจากอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO ratio) ที่ใช้ในปฏิริยานี้เหมาะสมกับกระบวนการ Fischer-Tropsch ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในสถานะของเหลว (Portugal และคณะ 2002) และยังเป็น การลดปริมาณของก๊าซมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์อันเป็นสาเหตุของปรากฏการณ์เรือนกระจกได้อีกด้วย (Wang and Lu, 1996)

อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญที่เป็นอุปสรรคต่อกระบวนการในเชิงพาณิชย์ของปฏิริยานี้ คือ ธรรมชาติของปฏิริยาดังกล่าวเป็นปฏิริยาดูดความร้อน ที่ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิริยาสูงเพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (%conversion) ที่สูงตามไปด้วย ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นสภาวะที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิริยา (Catalyst Deactivation) อันเนื่องมาจากการเกิดโค้ก (Coke Deposition) (Stagg และ Resasco 1998) ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้

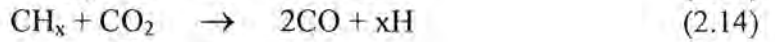
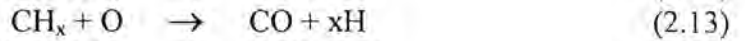
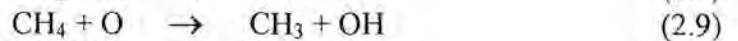
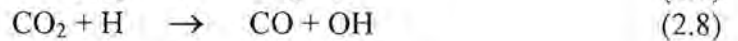
นักวิจัยพยายามหาแนวทางที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาอีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

Wang และ Lu, 1996 ได้เสนอกฎไกในการเกิดปฏิกิริยาว่าประกอบไปด้วย 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทน (Methane Decomposition) และคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide Dissociation) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีกลไกดังแสดงในสมการที่ 2.1-2.6

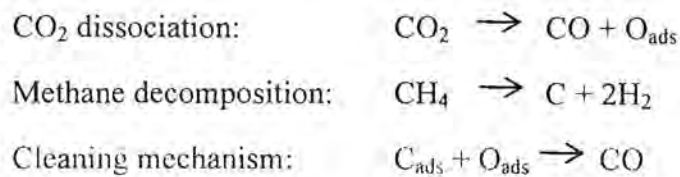
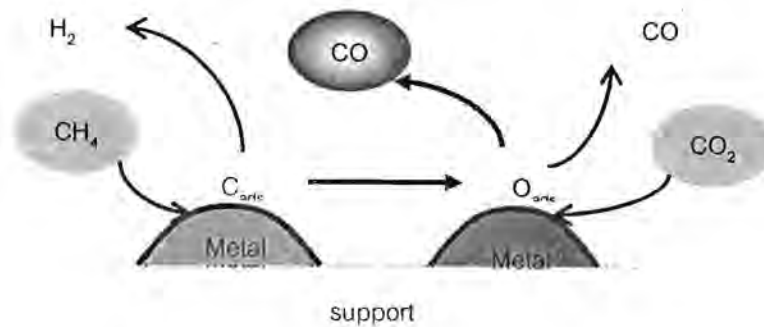


นอกจากนี้ยังพบว่าไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทน ยังสามารถช่วยทำให้เกิด และปฏิกิริยาการแตกตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ ในปี 1995 Erdohelyi และคณะ ได้เสนอกฎไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมและพาลาเดียมดังแสดงในสมการ 2.7-2.16 :



เนื่องจากออกซิเจนอะตอมที่แตกตัวมาจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide Dissociation) จะรวมตัวกับคาร์บอนอะตอมที่มาจากการแตกตัวของก๊าซมีเทน (Methane Decomposition) ที่มีอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้ปริมาณโค้กที่พื้นผิวลดลง ดังรูปที่ 2.2 (Stagg และ Resasco 1998) โดยเป้าหมายหลักของงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาถึงผลกระทบของตัวรองรับที่ใช้ ร้อยละของโลหะนิกเกิลที่ใช้ จากนั้นจึงศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาในด้านของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (Activity) ความเฉพาะเจาะจงในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และความสามารถในการชะลอการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Coke Resistance) ซึ่งได้ทำการศึกษายาภายใต้สภาวะที่เหมาะสม



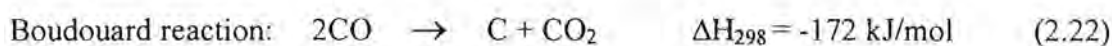
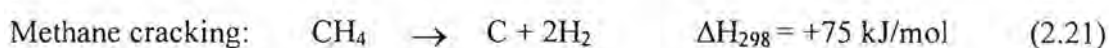
รูปที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4 การเกิดคาร์บอน

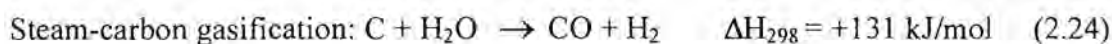
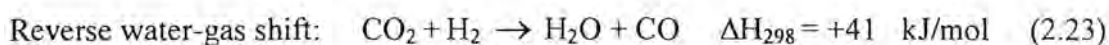
การเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็นปัญหาที่สำคัญสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน โดยปกติการเกิดคาร์บอนนั้นมาจากปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Erdohelyi และคณะ 1994; Tsipouriari และคณะ 1994) ในปี 1995 Matsukata และคณะได้รายงานว่าคาร์บอนชนิด graphitic สามารถถูกเผาได้โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนคาร์บอนในรูปแบบอื่นซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารอสัณฐานจะถูกเผาด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ได้ยาก ในปี 1999 Wang และ Lu พบว่ามีคาร์บอน 2 ชนิด คือคาร์บอน graphitic และ คาร์บอนที่ถูกออกซิไดซ์โดยชนิดแรกเกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน (สมการ 2.21) และถูกออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนชนิดที่สองเกิดจากปฏิกิริยา Boudouard reaction (สมการ 2.21) และถูกออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิสูง คาร์บอนชนิดนี้จะเกิดการปกคลุมพื้นผิวของนิเกิลและทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าคุณสมบัติ



ของตัวรองรับมีผลทำให้เกิดการปกคลุมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าเกิดการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิดที่ทำการทดลองเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}/\text{MgO}$ (Wang และ Lu, 1998a) ในปี 2003 Shamsi และ Johnson ศึกษาการปกคลุมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ZrO_2 โดยใช้เครื่องมือ Temperature-programmed oxidation (TPO) พบว่ามีฟีดเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 380 และ 830 องศาเซลเซียส โดยการเกิดของฟีด TPO ที่ตำแหน่งต่างกันเนื่องมาจากการที่คาร์บอนเกาะที่ตำแหน่งต่างกันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยฟีดที่เกิดที่ตำแหน่งอุณหภูมิต่ำกว่าน่าจะเกิดจากคาร์บอนบนตำแหน่งโลหะซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอน และฟีดที่เกิดที่อุณหภูมิสูงเกิดจากคาร์บอนบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา



นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยา Reverse water-gas shift (สมการ 2.23) และ steam-carbon gasification (สมการ 2.23) ซึ่งมีอิทธิพลอย่างสูงต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (Wang และคณะ 1996)



2.5 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยานี้ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันหมู่ 8 เช่น พลาเดียม (Pd) แพลททินัม (Pt) รูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) และเออร์เดียม (Ir) เป็นต้น มีความสามารถในการชะลอการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นิกเกิล (Ni) แต่เนื่องจากโลหะทรานซิชันดังกล่าวนี้หายากและมีราคาแพง ดังนั้นโลหะนิกเกิลจึงถูกนำมาใช้เนื่องจากมีความเหมาะสมทั้งทางด้านเคมีและเศรษฐศาสตร์ (Wang และคณะ 1996)

ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาการนำคลิโนพทิโอไลท์มาใช้เป็นตัวรองรับ เนื่องจากมีโครงสร้างที่มีรูพรุนขนาดเล็กและมีความทนทานการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งอาจจะส่งผลเพิ่มประสิทธิภาพให้กับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการเติมสารเพิ่ม

ประสิทธิภาพ ซีเรียมออกไซด์ในการเพิ่มความว่องไวและความมีเสถียรภาพต่ออุณหภูมิสูง เนื่องจากซีเรียมออกไซด์เป็นสารที่มีความสามารถในการเก็บออกซิเจน ซึ่งช่วยเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะ ส่งผลให้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคลินอพทไอโลสำหรับปฏิกิริยานี้จะมีการศึกษาปริมาณนิกเกิล และปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพที่เหมาะสม

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (Nickel (II) nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Fluka Co., Ltd.

คลิโนพทิโอไลท์ (Clinoptilolite) ของบริษัท Marineland, Moorpark, CA.

ซีเรียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Aldrich Chemical Co., Ltd.

3.1.2 ก๊าซ

ก๊าซที่ใช้ในการทดลองใช้ของบริษัทอุตสาหกรรมแก๊สไทย (มหาชน) จำกัด Thai Industrial Gas Public Co., Ltd.

ก๊าซมีเทนบริสุทธิ์ 99.99%

ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ 99.99%

ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.99%

ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.99%

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 20% ในฮีเลียม

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/คลิโนพทิโอไลท์ในงานวิจัยนี้ ใช้วิธีการเตรียมแบบอิมเพรกเนชัน โดยนำตัวรองรับคลิโนพทิโอไลท์ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสแล้วจึงนำสารละลายนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรตผสมให้เข้ากันบนตัวรองรับคลิโนพทิโอไลท์ แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสแล้ว และเผาในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพลงไป โดยการนำสารละลายซีเรียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรตลงบนตัวรองรับคลิโนพทิโอไลท์ก่อนจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำไปใส่ในสารละลายนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายให้มีปริมาณนิกเกิล 1, 3, 5, 8, 11, 15 ร้อยละโดยน้ำหนัก และความเข้มข้นของซีเรียมในสารละลายให้มีปริมาณซีเรียม 1, 2, 3, 4, 5, 6 ร้อยละโดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 3.1 -3.2

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

Wt% Ni	wt% Ce	Notation
1	-	1%Ni/Clino
3	-	3%Ni/Clino
5	-	5%Ni/Clino
8	-	8%Ni/Clino
10	-	10%Ni/Clino
15	-	15%Ni/Clino

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของซีเรียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

wt% Ni	wt% Ce	Notation
8	1	8%Ni-1%Ce/Clino
8	2	8%Ni-2%Ce/Clino
8	3	8%Ni-3%Ce/Clino
8	4	8%Ni-4%Ce/Clino
8	5	8%Ni-5%Ce/Clino
8	6	8%Ni-6%Ce/Clino

3.3 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ โดยเครื่อง Sorptomatic 1990 ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโดยใช้หลักการของ Brunauer-Emmet-Teller equation (BET) โดยอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อไล่สารปนเปื้อนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อมูลทั้งหมดจะคำนวณบนพื้นฐานของน้ำหนักแห้งของตัวอย่าง

การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเครื่องมือ X-ray Diffraction ยี่ห้อ Rigaku

การวิเคราะห์ปริมาณและอุณหภูมิในการเกิดการออกซิไดซ์ของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือ Thermogravimetric Analyzer (TGA) โดยมีการวัดน้ำหนักที่

หายไปของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดการเผาไหม้ภายใต้บรรยากาศของอากาศด้วย เครื่องมือ Du Pont TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer โดยมีการอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 30 ถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือ Temperature programmed oxidation (TPO) โดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของออกซิเจนขณะที่มีการเพิ่มอุณหภูมิ เพื่อสังเกตตำแหน่งของคาร์บอนหรือโครงสร้างที่แตกต่างกันของคาร์บอนที่ถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่างๆ และมีการศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ในขณะที่มีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 30-900 องศาเซลเซียสและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยเครื่องมือ Temperature programmed reduction (TPR)

การวิเคราะห์การกระจายตัวของนิเกิลด้วยวิธีการ H_2 pulse chemisorption ด้วยเครื่องมือ Temperature Programmed Desorption Reduction Oxidation (TPDRO/MS 1100)

3.4 การศึกษาความว่องไวของปฏิกิริยา

ในการศึกษาความว่องไวของปฏิกิริยามีเครื่องมือและอุปกรณ์แบ่งได้เป็น 3 ส่วน

3.4.1 ระบบผสมก๊าซ

ก๊าซที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คือ มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และฮีเลียม จะถูกผสมให้ได้อัตราส่วนและอัตราการไหลที่ต้องการ โดยก๊าซจะถูกกรองเอาเศษฝุ่นละอองออก มีการวัดและควบคุมอัตราการไหลโดยเครื่องควบคุม 840 Sierra Instruments model ก่อนจะเข้าสู่เตาปฏิกรณ์

3.4.2 เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์แก้วควอทซ์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร ในการทดลองจะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.2 กรัมบรรจุอยู่ระหว่างใยควอทซ์เพื่อป้องกันการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาขณะทำงาน และมีเทอร์โมคอปเปิลชนิด K บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อวัดอุณหภูมิของปฏิกิริยา โดยได้รับความร้อนจากเตาไฟฟ้าซึ่งมีเครื่องควบคุมอุณหภูมิทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ ทั้งนี้มีค่าความผิดพลาดประมาณ $\pm 2^\circ C$

3.4.3 เครื่องมือวิเคราะห์

ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟรุ่น Hewlett Packard 5890 series II โดยคอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์เป็นชนิดแพคคอลัมน์มีสาร carbosphere ขนาด 80/100 mesh และท่อมีขนาด 10 ฟุต \times 1/8 นิ้ว ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซพา สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์มีดังนี้

อุณหภูมิของส่วน Injector : $110^\circ C$

อุณหภูมิของส่วน Oven :	110°C
อุณหภูมิของส่วน Detector:	175°C

3.5 ขั้นตอนในการทดลอง

ในการทำการทดลองจะทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.2 กรัม และจะนำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาภายใต้การไหลของฮีเลียมซึ่งมีอัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที โดยก๊าซที่ใช้เป็นสารตั้งต้นประกอบด้วยอัตราส่วน $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ และทำให้สมดุลภายใต้บรรยากาศของฮีเลียมและมีอัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที ทั้งนี้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะผ่านเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟีเพื่อนำไปวิเคราะห์หรือจะเปลี่ยนต่อไป

3.5.1 ผลของปริมาณนิกเกิล

ในการทดลองนี้จะศึกษาผลของปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 1, 3, 5, 8, 11, 15 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส โดยจะเปรียบเทียบในเชิงร้อยละการเปลี่ยน การเลือกเกิด และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากนั้นจะนำปริมาณนิกเกิลที่เหมาะสมไปศึกษาปริมาณของสารเพิ่มประสิทธิภาพต่อไป

3.5.2 ผลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพ

ในส่วนนี้จะมีการศึกษาผลของปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/คลินอพิทไอไลต์ โดยวิธีการเตรียมแบบอิมเพกนชัน และปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียม ร้อยละ 1, 2, 3, 4, 5, 6 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส โดยจะเปรียบเทียบในเชิงร้อยละการเปลี่ยน การเลือกเกิด และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากนั้นจะนำปริมาณนิกเกิลที่เหมาะสมไปศึกษาผลของอุณหภูมิต่อไป

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 H₂ pulse chemisorptions

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาศึกษาคุณลักษณะด้วยหลักการ H₂ pulse chemisorption เพื่อคำนวณการกระจายตัวของนิกเกิล ก่อนการทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำมาผ่านการรีดิวซ์ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง แล้วจึงทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนจนถึงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.1

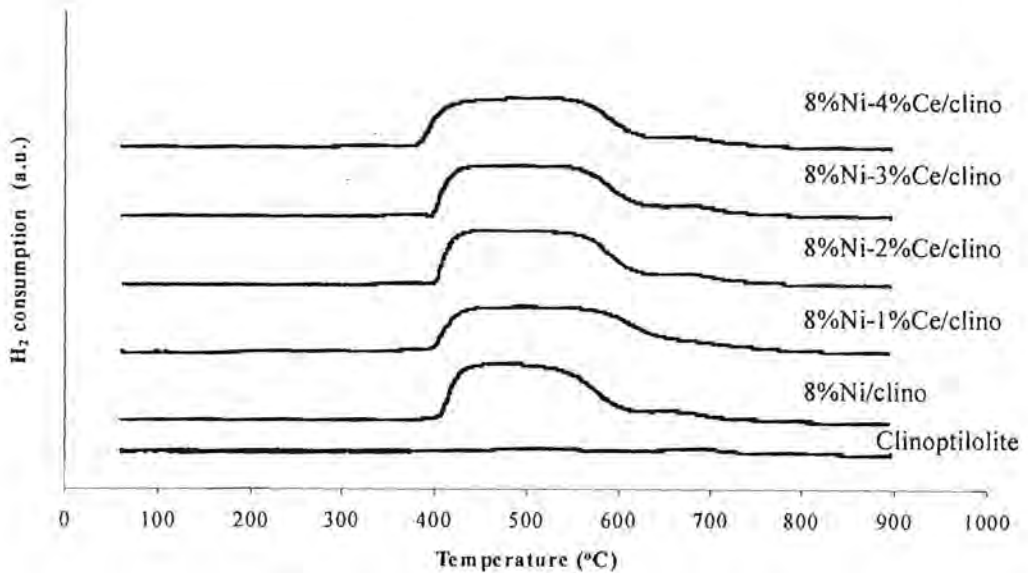
ตารางที่ 4.1 การกระจายตัวของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละของการกระจายตัวของนิกเกิล
5%Ni/clino	1.95
8%Ni/clino	1.02
10%Ni/clino	0.30
8%Ni-2%Ce/clino	2.15

จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละของการกระจายตัวของนิกเกิลมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของนิกเกิลมากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการรวมตัวของนิกเกิลมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลมากขึ้น แต่เมื่อมีการใส่สารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียมออกไซด์ลงไป การกระจายตัวของนิกเกิลกลับเพิ่มเป็นสองเท่า เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเพิ่มสารเพิ่มประสิทธิภาพ เนื่องจากได้มีการใช้ซีเรียมออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂-Al₂O₃ และพบว่ามีผลทำให้ขนาดของนิกเกิลมีขนาดเล็กลง (Wang and Lu, 1998c) ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์ของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างสำหรับออกซิเจนและทำให้เกิดการสารเชิงซ้อนของโลหะ-ออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.2 เทมเพอร์เรเจอร์โปรแกรมรีดักชัน Temperature Programmed Reduction: (TPR)

Temperature Programmed Reduction (TPR) เป็นการศึกษาอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของนิเกิลออกไซด์ (NiO) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.1 โดยพบว่าอุณหภูมิที่นิเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ จะถูกรีดิวซ์จะอยู่ระหว่าง 408 ถึง 600 องศาเซลเซียส และที่ 680 องศาเซลเซียส ซึ่งที่ 680 องศาเซลเซียสนั้น เป็นอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของ clinoptilolite ส่วนพื้นที่ได้กราฟแสดงถึงปริมาณการใช้ไฮโดรเจนเพื่อรีดิวซ์นิเกิลออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะนิเกิล ที่สามารถทำหน้าที่เป็นบริเวณกระตุ้น (active site) ให้เกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนได้ (Wang and Lu, 1998b) และการที่พื้นที่ได้กราฟมีลักษณะกว้างนั้น อาจเป็นผลมาจากอันตรกิริยาที่ต่างกันของนิเกิลออกไซด์กับตัวรองรับ อีกทั้งแรงอันตรกิริยาเพียงอ่อน ๆ ระหว่างนิเกิลออกไซด์และตัวรองรับจะส่งผลให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ลดต่ำลง เนื่องจากเป็นการรีดิวซ์อนุภาคขนาดใหญ่ของนิเกิลออกไซด์ ในขณะที่เดียวกันอนุภาคขนาดเล็กของนิเกิลออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า เนื่องจากแรงอันตรกิริยาระหว่างนิเกิลออกไซด์และตัวรองรับค่อนข้างแข็งแรง (Montoya และคณะ 2000) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียมออกไซด์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนักนั้น จะมีอุณหภูมิในการรีดิวซ์ลดต่ำลง และพื้นที่ได้กราฟมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ กล่าวคือสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียมออกไซด์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการรีดิวซ์นิเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพจะมีช่วงอุณหภูมิที่นิเกิลออกไซด์ถูกรีดิวซ์อยู่ระหว่าง 400 ถึง 650 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ โดยอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นอาจเป็นผลมาจากแรงอันตรกิริยา ระหว่างนิเกิลออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ (NiO-CeO₂) ทั้งนี้เนื่องจากการปกคลุมอนุภาคนิเกิลออกไซด์ (NiO) ด้วยอนุภาคซีเรียมออกไซด์ (CeO_x) และแรงอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างโลหะและตัวรองรับหรือที่เรียกว่า metal-support interaction อันจะส่งผลกระทบต่ออัตราการรีดิวซ์นิเกิลออกไซด์ที่ยากขึ้นตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามการปกคลุมอนุภาคนิเกิลออกไซด์ (NiO) ด้วยอนุภาคซีเรียมออกไซด์ (CeO_x) สามารถป้องกันการเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะ อันเป็นสาเหตุของการลดลงของบริเวณกระตุ้นหรือพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นโลหะนิเกิลยังคงกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ

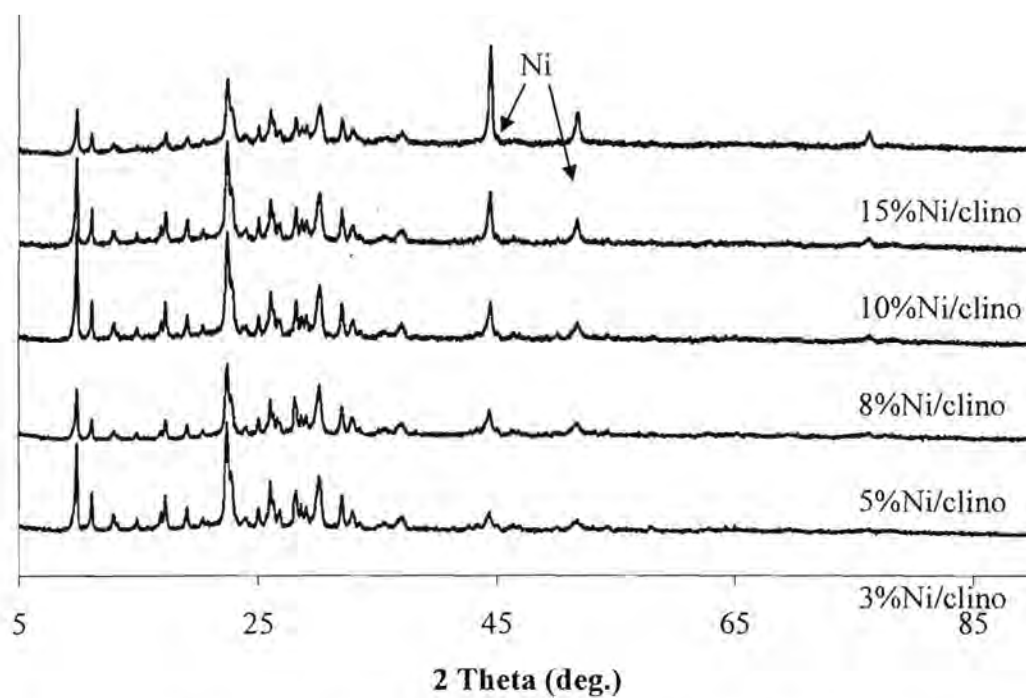


รูปที่ 4.1 TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่างๆ

4.1.3 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction: XRD)

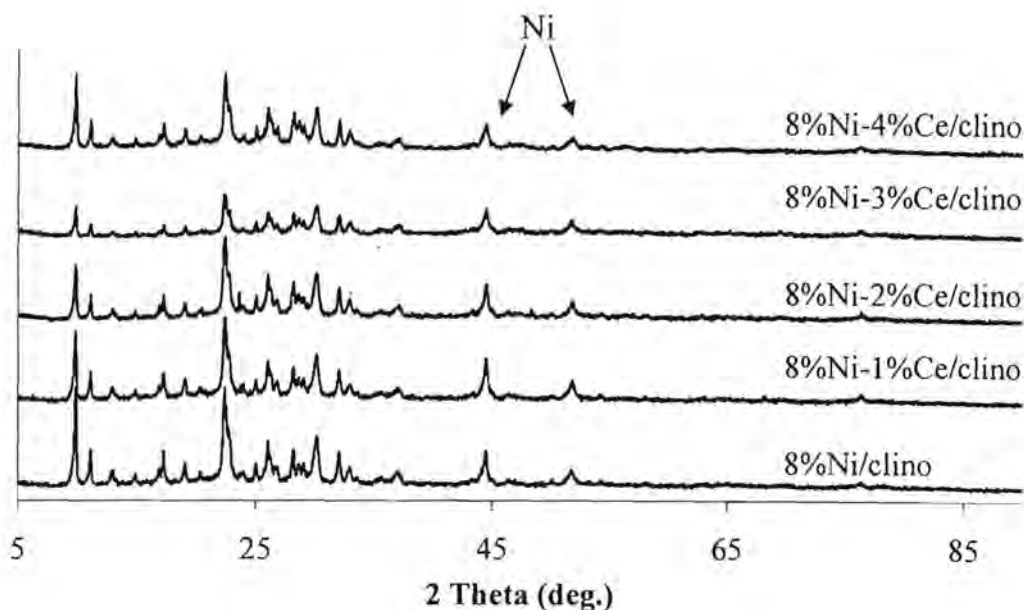
ผลการวิเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะนิกเกิลต่างกัน พบว่าที่ค่า 2θ เท่ากับ 44.5° และ 52° คือตำแหน่งของโลหะนิกเกิล และปริมาณของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณต่ำ จะแสดงกราฟที่มีลักษณะเป็นกราฟฐานกว้าง (และ weaker) กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะนิกเกิลสูง ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าขนาดของผลึกโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะนิกเกิลต่ำจะมีขนาดเล็กกว่าขนาดของผลึกโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะนิกเกิลสูง โดยที่ผลึกโลหะนิกเกิลที่มีขนาดใหญ่ จะมีผลทำให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับไม่สม่ำเสมอและกระจายตัวได้น้อย และจากผลการทดลองของการวิเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วด้วยเทคนิค XRD สอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 4.1.1 (H_2 pulse chemisorption) ดังกล่าวข้างต้น

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพในปริมาณที่แตกต่างกัน หลังจากใช้ในปฏิกิริยา carbon dioxide reforming of methane แล้ว 5 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าลักษณะของฐานกราฟ ณ ตำแหน่งของโลหะนิกเกิลมีแนวโน้มกว้างขึ้นกว่าเดิม เมื่อปริมาณของสารเพิ่มประสิทธิภาพซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ในปริมาณสูง จะมีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียมออกไซด์ ในปริมาณต่ำ



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะนิกเกิลที่แตกต่างกัน หลังจากใช้ในปฏิกิริยา carbon dioxide reforming of methane แล้ว 5 ชั่วโมง

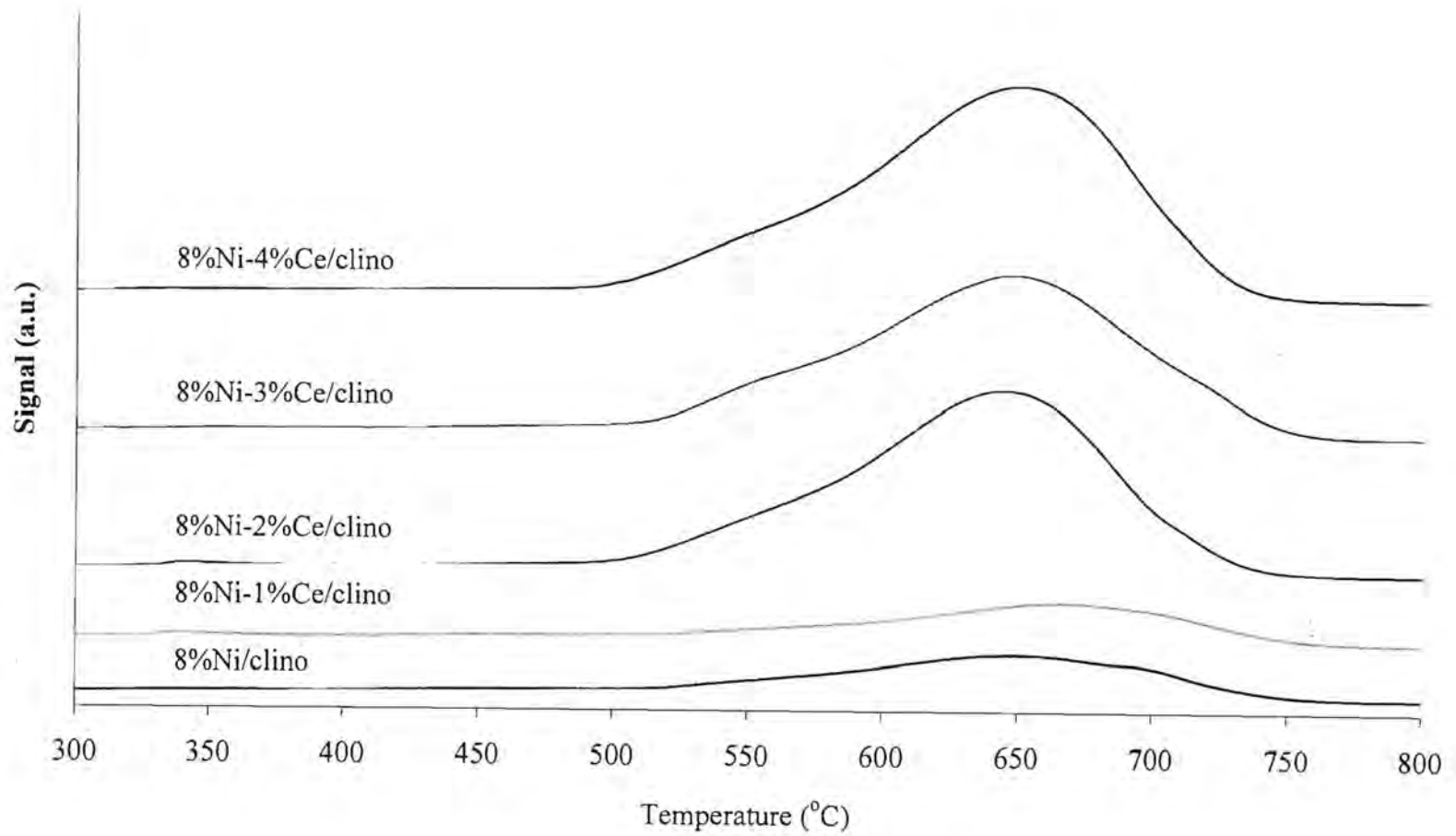
นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพหรือซีเรียมออกไซด์ มีผลกระทบโดยตรงต่อการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สามารถนำไปพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพในปริมาณที่แตกต่างกัน หลังจากใช้ในปฏิกิริยา carbon dioxide reforming of methane แล้ว 5 ชั่วโมง

4.1.4 เทมเพอร์เรเจอร์โปรแกรมออกซิเดชัน (Temperature Programmed Oxidation: TPO)

เทคนิคเทมเพอร์เรเจอร์โปรแกรมออกซิเดชัน (TPO) ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอน ที่ฝังตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เทอร์โมแกรมของคาร์บอนที่ฝังตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/clino และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ Ce แสดงดังรูปที่ 4.4 จากผลการทดลองพบว่า คาร์บอนจะถูกออกซิไดซ์ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 300 ถึง 780 องศาเซลเซียส สำหรับ 8%Ni/clino จะถูกออกซิไดซ์ที่ 645 และ 690 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเพิ่มประสิทธิภาพนั้นจะถูกออกซิไดซ์ที่ประมาณ (the oxidizing temperature is centered at about the same temperature) และพบว่าเมื่อประมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น พื้นที่ใต้กราฟจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นด้วย โดยอาจจะอธิบายได้ว่าการที่มีปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพมากจะทำให้เกิดการฝังตัวของคาร์บอนมากขึ้น แต่ทั้งนี้พบว่าการทดลองทั้งหมดไม่ได้เป็นไปตามเหตุผลดังกล่าว ซึ่งอาจเป็นเพราะอาจจะมีการฝังตัวของคาร์บอนมากกว่า 1 ชนิดบนพื้นผิวของตัวรองรับ หรือเกิดการฝังตัวของคาร์บอน ณ ตำแหน่งที่แตกต่างกัน โดย Wang and Lu (1998) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของตัวรองรับที่ต่างกันที่มีผลต่อการเกิดการฝังตัวของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่ามีการฝังตัวของคาร์บอน 2 ชนิดที่สามารถฝังตัวบนพื้นผิว



รูปที่ 4.4 TPO profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียมเป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพหลังจากการใช้งาน 5 ชั่วโมง

ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ graphitic carbon และ amorphous carbon โดยที่ graphitic carbon จะถูกออกซิไดซ์ระหว่าง 550 ถึง 620 องศาเซลเซียส ส่วน amorphous carbon จะถูกออกซิไดซ์ระหว่าง 650 ถึง 750 องศาเซลเซียส แต่ก็มีนักวิจัยหลายท่านสามารถอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการออกซิไดซ์ กับตำแหน่งที่เกิดการฝังตัวของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาว่า หากคาร์บอนเกิดการฝังตัว ณ ตำแหน่งที่ใกล้กับอนุภาคของโลหะที่ใช้เป็นบริเวณกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาแล้ว จะทำให้อุณหภูมิในการออกซิไดซ์ลดต่ำลงกว่าในกรณีที่คาร์บอนเกิดการฝังตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับ ทั้งนี้เนื่องมาจาก (the oxidation of carbon can be catalyzed by metal) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่ากรณีที่ 8%Ni/clino ถูกออกซิไดซ์ที่ 645 องศาเซลเซียส เป็นผลมาจากการเกิดการฝังตัวของคาร์บอนที่ตำแหน่งต่างกัน และที่ 690 องศาเซลเซียส อาจจะเป็นผลมาจากการเกิดการฝังตัวของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวรองรับซึ่งยากต่อการรีดิวซ์ ณ อุณหภูมิต่ำ

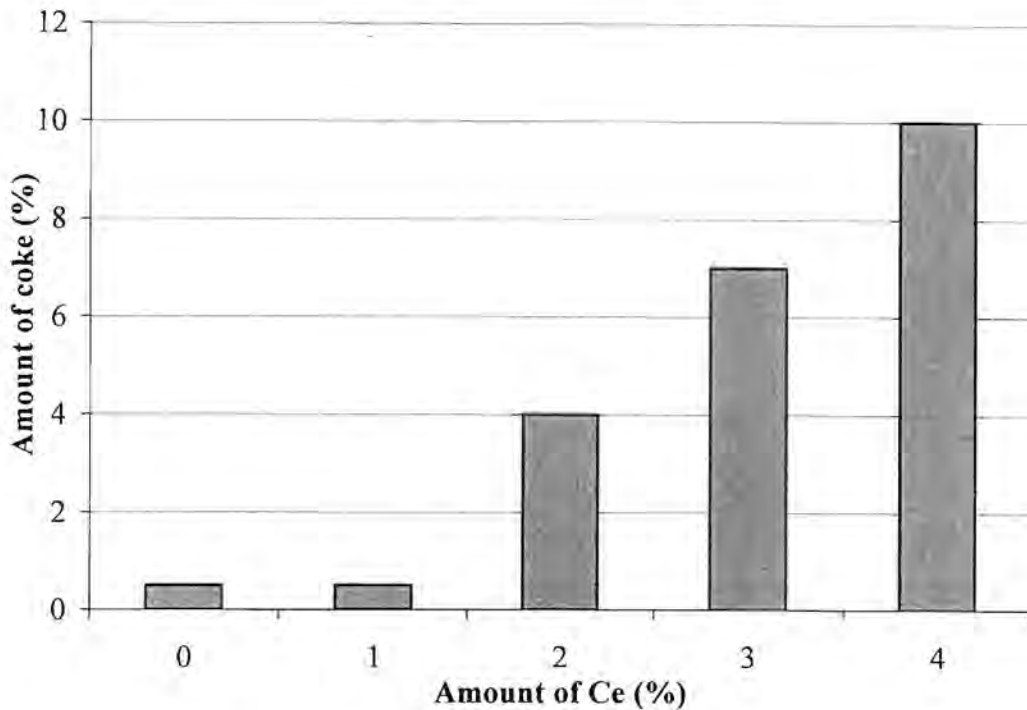
ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิในการออกซิไดซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ

ปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพ Ce (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิในการออกซิไดซ์ (องศาเซลเซียส)
0	650
1	650-670
2	650
3	650
4	650
5	-

4.1.5 เทคนิคการวิเคราะห์ Thermogravimetric Analysis: (TGA)

การฝังตัวของคาร์บอน เป็นสาเหตุสำคัญของการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเทคนิคการวิเคราะห์ TGA ถูกนำมาใช้เพื่อหาปริมาณของคาร์บอนที่ฝังตัวอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.5 จากการทดลองพบว่า ปริมาณของคาร์บอนที่ฝังตัวอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ Ce มากขึ้น และพบว่า 8%Ni-4%Ce/clino มีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งปริมาณคาร์บอนดังกล่าวน่าจะเกิดจากอัตราการสลายตัวของก๊าซมีเทน (CH₄ decomposition) มากกว่าอัตราการแตกตัวของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ dissociation) จึงก่อให้เกิดการฝังตัวของ

คาร์บอนและการบดบังบริเวณกระตุ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อันจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้เร็วมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพในปริมาณที่แตกต่างกัน หลังจากใช้ในปฏิกิริยาแล้ว 5 ชั่วโมง

4.2 การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา (Activity Test)

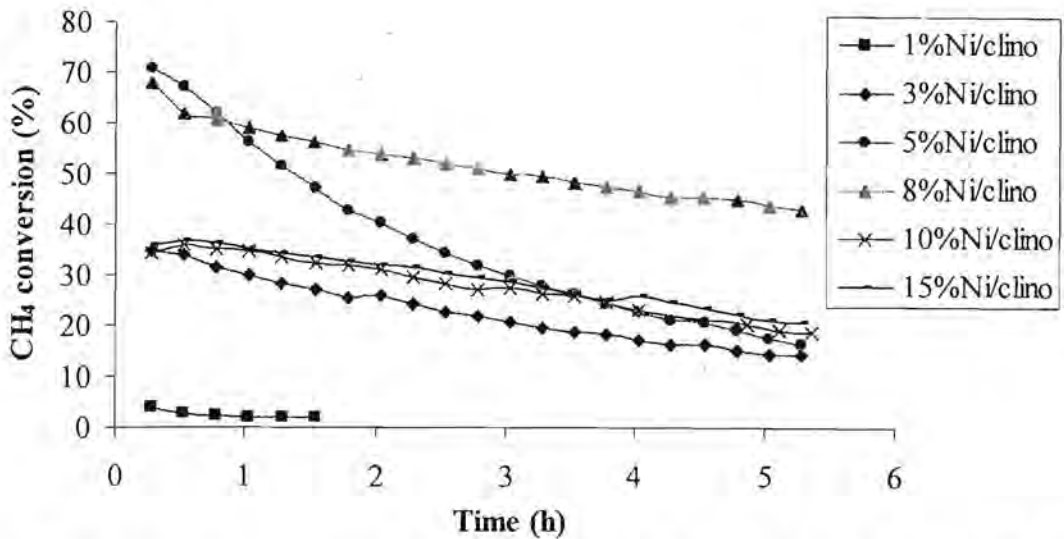
4.2.1 การศึกษาปริมาณโลหะนิกเกิล (Effect of Ni Loading)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นคลินอพทิโอไลท์ ถูกนำมาเติมโลหะนิกเกิลที่ปริมาณต่าง ๆ กันแล้วนำไปทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย carbon dioxide reforming of methane ที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อหาปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เหมาะสมบนตัวรองรับคลินอพทิโอไลท์ และเหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยานี้ ปริมาณโลหะนิกเกิลที่ใช้เติมลงบนตัวรองรับ ได้แก่ร้อยละ 1, 3, 5, 8, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ซึ่งใช้วิธีการฝังตัวแบบเปียก หรือ incipient wetness impregnation method ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นทั้งหมด โดยก่อนที่จะทำการทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องผ่านการ

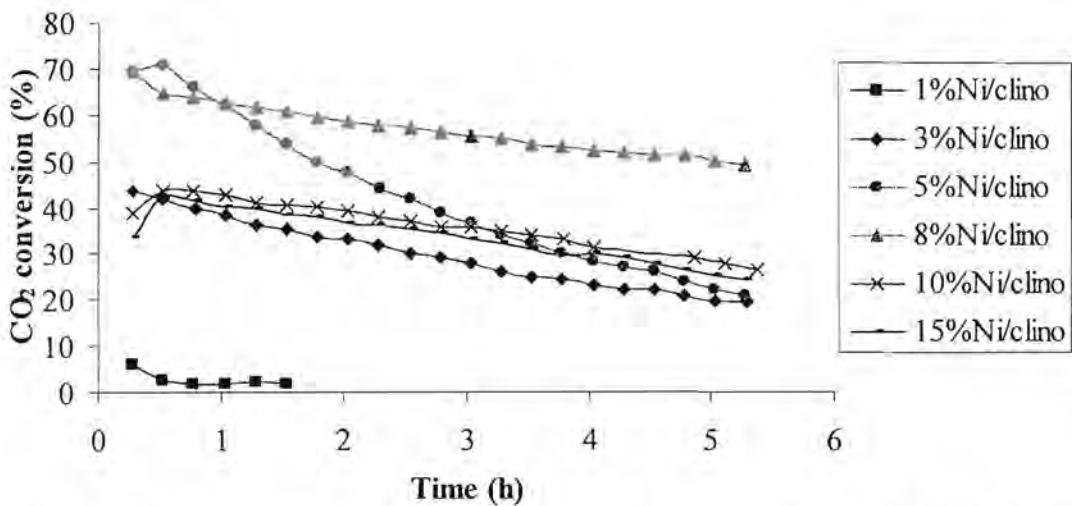
รีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (ร้อยละ 99.99) ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วยก๊าซฮีเลียมอีก 20 นาที จากนั้นจึงทำการทดสอบภายใต้สภาวะการทดลองดังกล่าวข้างต้นได้ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.10 โดยรูปที่ 4.6 แสดงการเปลี่ยนไปของมีเทนของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

ซึ่งจากการทดลองพบว่า การเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 ถึง 8 โดยน้ำหนัก ดังจะเห็นว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิลเกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมากในชั่วโมงแรกของการทดลอง ส่วนร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิล เริ่มสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนที่สูงขึ้นในชั่วโมงแรกของการทดลอง แต่หลังจากนั้น 2 ชั่วโมงการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนก็ลดลงอย่างรวดเร็ว ต่อมา ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิลสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนที่สูงถึงร้อยละ 70 ในตอนเริ่มต้น ซึ่งนับว่าเป็นปริมาณที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เหลือ แต่ถึงอย่างไรก็ตามสุดท้ายก็เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไป ในขณะที่ชั่วโมงแรก ๆ ของร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิลก็สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนที่สูงเช่นเดียวกับที่ได้จากร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิล แต่ร้อยละ 8 กลับแสดงความเสถียรในการทดลองมากกว่าเมื่อเวลาผ่านไปครบ 5 ชั่วโมง แต่ยังคงสามารถสังเกตเห็นถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างช้า ๆ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นนี้ ได้แสดงแนวโน้มที่เป็นไปในแนวทางเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) ตามที่ Roh และคณะ 2002 ได้ค้นพบว่า ปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เหมาะสมคือ ร้อยละ 9 ถึง 12 ซึ่งก่อนหน้านั้น Chang และคณะ (1996) ได้รายงานไว้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลท์ (Ni/ZSI) มีปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เหมาะสมคือ ร้อยละ 5 และจากการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 8 จะทำให้การเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนลดลงไปสู่ร้อยละ 35 ซึ่งอาจจะกล่าวได้ว่าปริมาณของโลหะนิกเกิลที่สูงมากเกินไป ทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลงได้ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากเกิดการฝังตัวของคาร์บอนในปริมาณที่มากบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวที่ไม่ดีของโลหะนิกเกิล และการรวมตัวกันของโลหะนิกเกิล ที่จะส่งผลให้เกิดการลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของมีเทน (Noronha และคณะ 2001) และรูปที่ 4.7 แสดง CO_2 conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่างๆ จากการทดลองพบว่า การเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทน กล่าวคือ ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักของโลหะนิกเกิลมีการเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีที่สุดและเสถียรที่สุด แต่อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์ค่อนข้างที่จะมีแนวโน้มที่สูงกว่าของการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนดังที่ได้

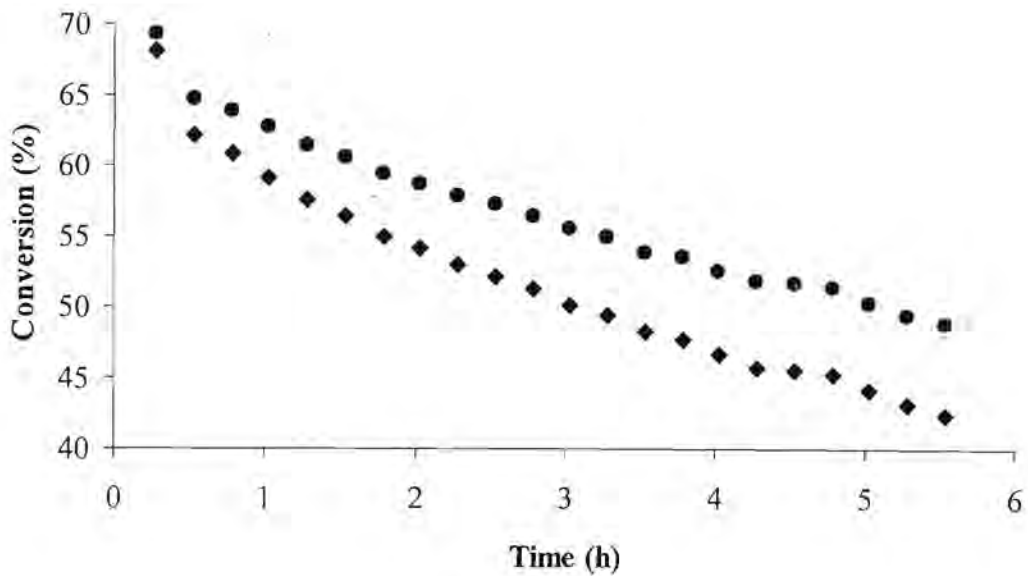
แสดงไว้ในรูปที่ 4.8 ซึ่งเป็นผลการทดลองของปฏิกิริยา water gas shift reaction (Bradford and Vannice, 1999).



รูปที่ 4.6 CH₄ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.7 CO₂ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

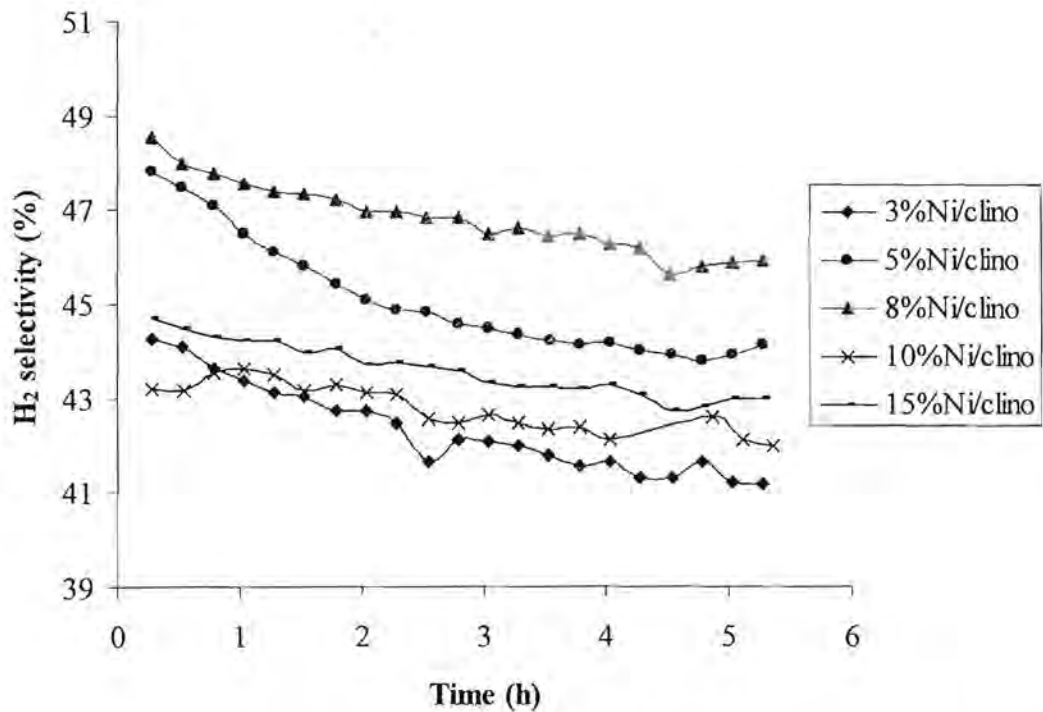


รูปที่ 4.8 CH_4 และ CO_2 conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni/clino ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

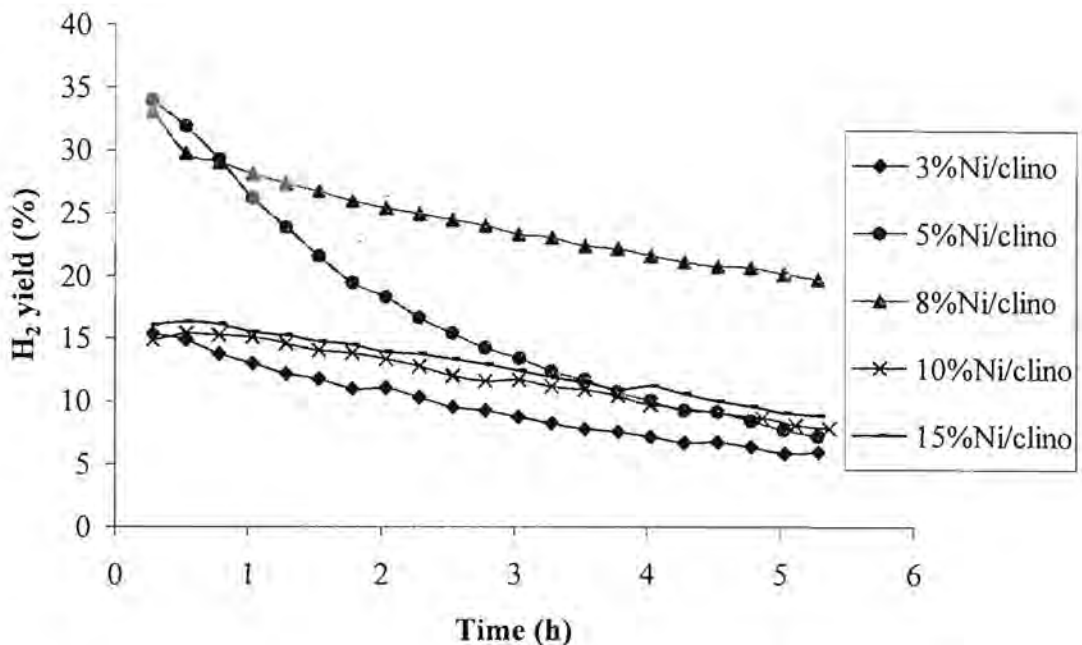
ผลการทดลองของ ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน และ ปริมาณของไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้แสดงดังรูปที่ 4.9 ถึง 4.10 ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองในส่วนของ ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน สามารถสรุปได้ว่า ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 3 ถึงร้อยละ 8 และหากปริมาณของโลหะนิกเกิลเพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 8 แล้ว ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน จะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการกระจายตัวที่ไม่ดีของโลหะนิกเกิล โดยพบว่า ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำกว่าร้อยละ 50 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าไฮโดรเจนได้ถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาของ reverse water gas shift reaction เพื่อผลิตน้ำ

รูปที่ 4.10 แสดงปริมาณของไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้ โดยปริมาณของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะนำไปเปรียบเทียบกันในเชิงของความสามารถ และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุดจะถูกนำไปศึกษาต่อในเรื่องของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพที่มีผลต่อความสามารถ และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในที่นี้คือซีเรียม (Ce) และจากการทดลองพบว่า 8%Ni/clino เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดตลอดการทดลอง 5 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เหลือ กล่าวคือ 8%Ni/clino สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ร้อยละ 34 ณ เวลาเริ่มต้น แต่สุดท้ายเมื่อครบ 5 ชั่วโมงสามารถผลิตได้เพียงร้อยละ 22 ทั้งนี้เนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น

ปริมาณของโลหะนิกเกิลที่เหมาะสมสำหรับตัวรองรับคลินอพทีโอไลต์ และปฏิกิริยานี้คือ ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ซึ่งจะได้นำไปศึกษาต่อในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.9 ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



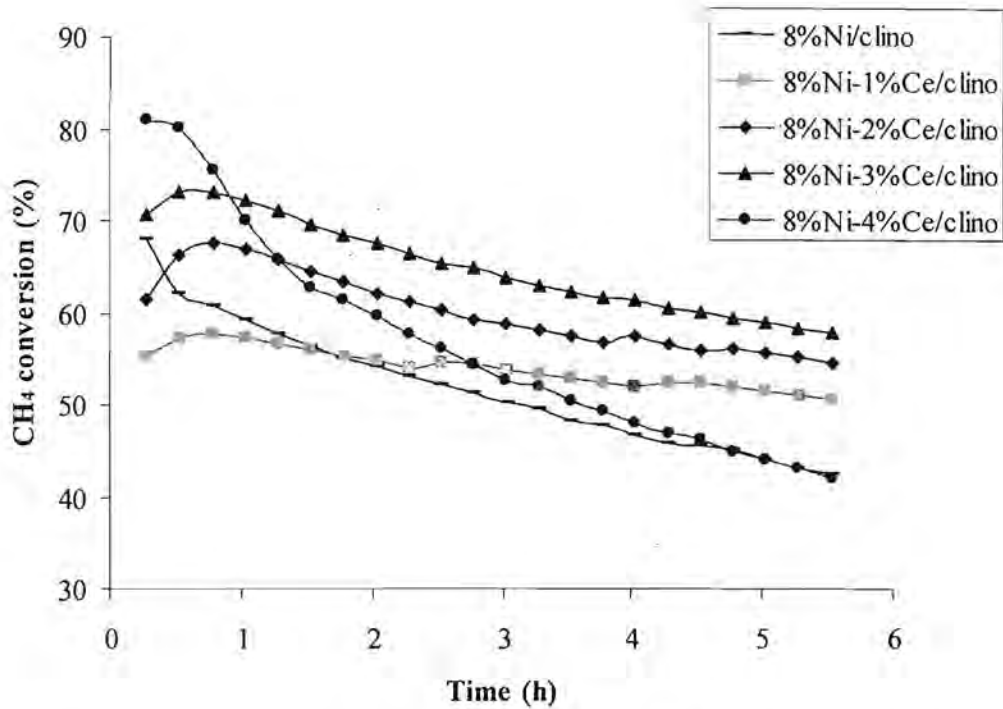
รูปที่ 4.10 H₂ yield ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิลต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

4.2.2 การศึกษาการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ (Effect of Promoters)

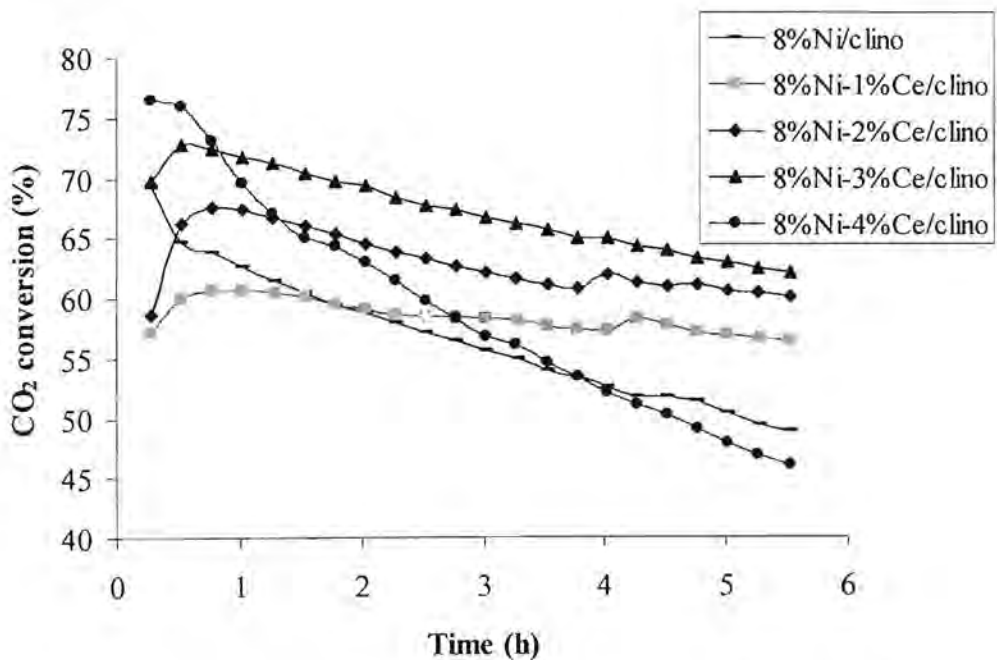
สภาวะที่ใช้ในการทดลองยังคงเหมือนกับหัวข้อ 4.2.1 ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11 ถึง 4.14 โดยรูปที่ 4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ Ce โดยจากการทดลองพบว่า Ce สามารถเพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Ce เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 ถึง 3 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อปริมาณของ Ce เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 4 จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ถึงแม้ว่าในตอนเริ่มต้นจะมีการเปลี่ยนแปลงมากถึงร้อยละ 80 ก็ตามแต่สุดท้ายเมื่อเวลาผ่านไปครบ 5 ชั่วโมง การเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนเหลือเพียงร้อยละ 42 เท่านั้น ซึ่งเป็นปริมาณที่เท่ากับกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ การเติม Ce ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็นคลินอพ- ทีโอไลต์มิได้ส่งผลให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่ยังมีผลต่อการปรับปรุงความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ยกเว้นในกรณีของ 8%Ni-4%Ce/clino ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรที่สุดคือ 8%Ni-1%Ce/clino แต่อย่างไรก็ตาม 8%Ni-1%Ce/clino มีการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนประมาณร้อยละ 55 ซึ่งน้อยกว่า 8%Ni-2%Ce/clino และ 8%Ni-3%Ce/clino ที่มีการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนประมาณร้อยละ 60

ถึงแม้ว่า 8%Ni-3%Ce/clino ก็มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบ้างเล็กน้อย แต่ก็ยังมีความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ และรูป 4.13 แสดงการเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ Ce โดยจากการทดลองพบว่า 8%Ni-3%Ce/clino มีค่าการเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุดตลอดการทดลอง 5 ชั่วโมง แต่การเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์ยังคงลดลงจากร้อยละ 73 เป็น 65 เมื่อเวลาผ่านไป สำหรับ 8%Ni-4%Ce/clino การเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไป และพบว่า 8%Ni-4%Ce/clino มีค่าการเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่าค่าการเปลี่ยนแปลงไปของคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าปริมาณ Ce ที่เหมาะสม สามารถเพิ่มความเสถียรและความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทั้งนี้เนื่องจากกลไกในการเกิดปฏิกิริยา 2 ทาง ดังที่ Stagg และคณะ (1998) ได้เสนอไว้ว่าความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดคาร์บอนฝังตัว และอัตราการกำจัดคาร์บอนออก หากอัตราการเกิดคาร์บอนฝังตัวเร็วกว่าอัตราการกำจัดคาร์บอนออก จะทำให้บริเวณกระดุนของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบดบังด้วยคาร์บอนฝังตัว อันเป็นสาเหตุของการยับยั้งการสลายตัวของมีเทน ซีเรียมออกไซด์เป็นสารออกไซด์ที่ทราบกันดีว่ามีความสามารถกักเก็บออกซิเจนได้เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถช่วยให้ตัวรองรับมีการถ่ายโอนออกซิเจนได้มากขึ้น เพื่อออกซิไดซ์คาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวของมีเทนบนพื้นผิวของตัวรองรับต่อไป อีกทั้งการที่ตัวรองรับมีการถ่ายโอนออกซิเจนได้มากขึ้นจะทำให้มีตำแหน่งของออกซิเจนที่ว่างเพิ่มมากขึ้นด้วย เป็นเหตุให้เกิดการเร่งอัตราของการแตกตัวของคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น เพื่อชดเชยออกซิเจนที่หายไปได้ ดังนั้นการเติมซีเรียมออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพ จึงเป็นการช่วยให้อัตราการกำจัดคาร์บอนออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ อีกทั้งยังช่วยทำความสะอาดบริเวณกระดุนซึ่งสำคัญสำหรับการสลายตัวของมีเทนได้อีกด้วย (Noronha และคณะ, 2001)

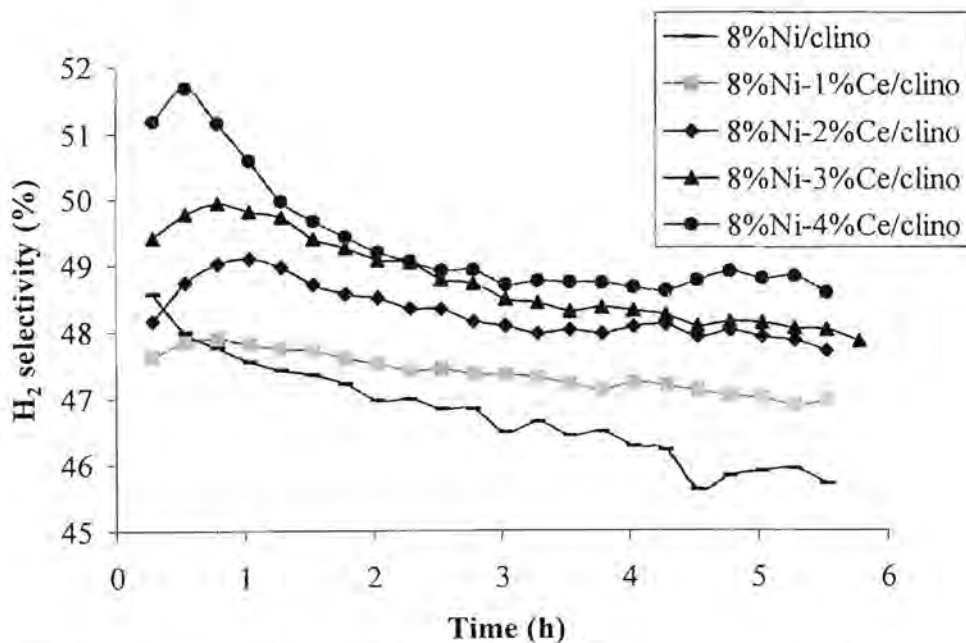


4.11 CH₄ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

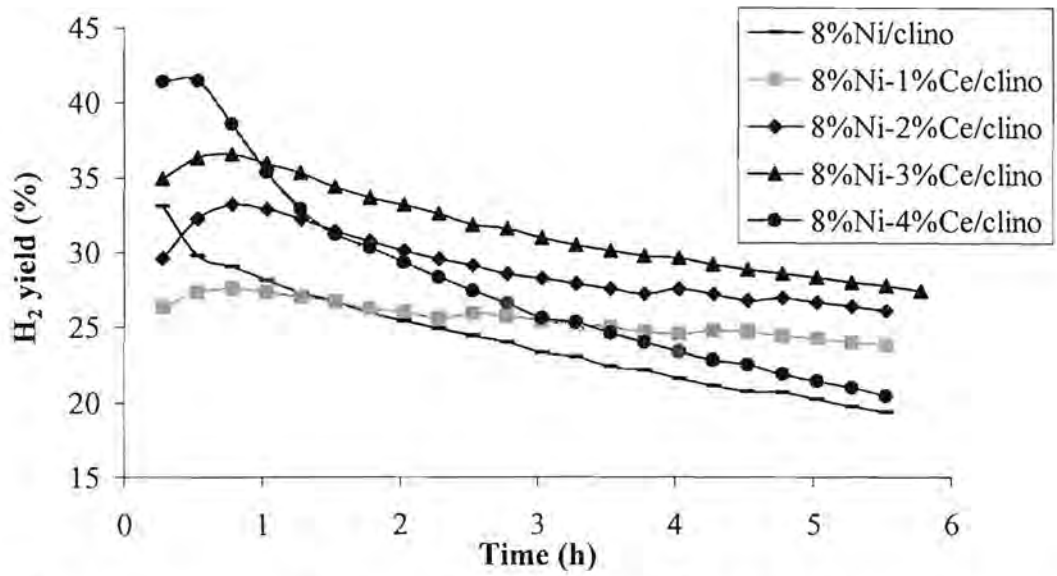


รูปที่ 4.12 CO₂ conversion ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.13 แสดง ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ Ce โดยจากการทดลองพบว่า ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติม Ce เพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้การกระจายตัวของโลหะดีเอ็นสำหรับการสลายตัวของมีเทน เพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจน แต่อย่างไรก็ตาม 8%Ni-4%Ce/clino มีความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจนมากถึงร้อยละ 50 ในตอนเริ่มต้น แต่ความจำเพาะเจาะจงดังกล่าวจะลดลงอย่างรวดเร็วไปตลอดการทดลอง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอัตราการฝังตัวของคาร์บอนสูงกว่าอัตราการกำจัดคาร์บอน ซึ่งเป็นสาเหตุของการลดลงของบริเวณกระตุ้น และลดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง โดยเหตุผลดังกล่าวข้างต้นสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนฝังตัวด้วยเทคนิค TGA และรูปที่ 4.14 แสดงปริมาณของไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ Ce ซึ่งปริมาณของไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้ถูกใช้เป็นตัวบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใดมีคุณลักษณะที่ดีในด้านของความสามารถ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยพบว่า 8%Ni-3%Ce/clino สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด เมื่อเทียบกับการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพในปริมาณอื่น ๆ กล่าวคือ 8%Ni-3%Ce/clino จะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ร้อยละ 36 ในตอนเริ่มต้น จากนั้นเมื่อเวลาผ่านไป 5 ชั่วโมงการผลิตลดลงเป็นร้อยละ 27



รูปที่ 4.13 ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดเป็นไฮโดรเจน ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.14 H₂ yield ของบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซีเรียมต่างๆ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

บทสรุปและคำแนะนำ

5.1 สรุปผล

ในงานวิจัยนี้ผลกระทบของการเพิ่มปริมาณโลหะนิกเกิล การเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ข้อสรุปหลักของงานวิจัยนี้ได้แก่

ปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่ากับร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ถ้ามีปริมาณโลหะนิกเกิลมากกว่านี้จะมีแนวโน้มทำให้ความสามารถในการหลอมรวมตัวกันของโลหะนิกเกิลเพิ่มมากขึ้น และทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลง นอกจากนี้ผลึกของโลหะที่มีขนาดใหญ่เป็นเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว โดยการลดลงของพื้นที่ผิวระหว่างโลหะและตัวรองรับ ซึ่งจำเป็นต้องนำคาร์บอนที่ฝังตัวอยู่บนผิวของโลหะออก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะสูง ๆ จะทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ช้าลง

ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มขึ้นโดยการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ ในที่นี้คือ ซีเรียมออกไซด์ ซึ่งเป็นที่รู้กันดีว่ามีความสามารถในการเก็บออกซิเจนได้สูงและช่วยลดการใช้ปริมาณโลหะได้เป็นอย่างดี ซึ่งซีเรียมออกไซด์เป็นตัวช่วยกำจัดคาร์บอนและทำความสะอาดพื้นที่ผิวของโลหะด้วย นอกจากนี้ซีเรียมออกไซด์ยังช่วยยับยั้งการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะโดยการปกคลุมของซีเรียมออกไซด์บางส่วนบนอนุภาคของโลหะนิกเกิล เป็นผลทำให้อันตรกิริยาของตัวรองรับโลหะแข็งแรงขึ้นและยังคงไว้ซึ่งอนุภาคของโลหะนิกเกิลออกไซด์ ซึ่งทั้งหมดที่ได้กล่าวมานี้เป็นเหตุผลที่เลือกใช้ซีเรียม ในการปรับปรุงและพัฒนาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ เป็นการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงให้เห็นถึงการยอมรับผลของการใช้คลินอพทีโอไลต์เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามความจำเป็นในการปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อรักษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้นานขึ้น เทคนิคการเตรียมอื่น ๆ ที่ให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นนั้น ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป ซีเรียมมีคุณสมบัติที่ดีสำหรับการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา



เอกสารอ้างอิง

- Ashcroft, A.T., Cheethan, A.K., Green, M.L.H., and Vernon, P.D.F. (1991) Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide. Nature, 352, 225-226.
- Bhat, R.N. and Sachtler, W.M.H. (1997) Potential of zeolite supported rhodium catalysts for the CO₂ reforming of CH₄. Applied Catalysis A: General, 150 (2), 279-296.
- Bradford, M.C.J. and Vannice, M.A. (1999) CO₂ reforming of CH₄. Catalysis Reviews Science and Engineering, 41 (1), 1-42.
- Chang, J.S., Park, S.E., and Lee, K.W. (1994) Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over pentasil zeolite-supported nickel catalyst. Studies in Surface Science and Catalysis, 84, 1587.
- Chang, J.S., Park, S.E., and Chon, H. (1996) Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported catalysts. Applied Catalysis A: General, 145, 111-124.
- Cheng, Z., Wu, Q., Li, J., and Zhu, Q. (1996) Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst. Catalysis Today, 30, 147-155.
- Chubb, T.A. (1980) Characteristics of CO₂-CH₄ reforming-methanation cycle relevant to the solchem thermochemical power system. Solar Energy, 24 (4), 341-345.
- Dong, W.-S., Roh, H.-S., Jun, K.-W., Park, S.-E., Oh, Y.-S. (2002) Methane reforming with CO₂ over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. Applied Catalysis A: General, 226, 63-72.
- Erdohelyi, A., Cserenyi, J., Papp, E., and Solymosi, F. (1994) Catalytic reaction of methane with carbon dioxide over supported palladium. Applied Catalysis A: General, 108, 205-219.
- Gadalla, A.M. and Bower, B. (1988) The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. Chemical Engineering Science, 42, 3049-3062.

- Gesser, H.D., Hunter, N.R., Shigapov, A.N., and Januati, V. (1994) Carbon dioxide reforming with methane to CO and H₂ in a hot wire thermal diffusion column (TDC) reactor. Energy & Fuels, 8, 1123-1125.
- Lee, H.C., Woo, H.C., Chung, S.H., Kim, H.J., Lee, K.H., and Lee, J.S. (2002) Effects of Metal Cation on the Skeletal Isomerization of 1-Butene over Clinoptilolite. Journal of Catalysis, 211 (1), 216-225.
- Lee, H.C., Woo, H.C., Ryoo, R., Lee, K.H., and Lee, J.S. (2000) Skeletal isomerization of n-butenes to isobutene over acid-treated natural clinoptilolite zeolites. Applied Catalysis A: General, 196 (1), 135-142.
- Matsukata, J., Matsushita, T., and Ueyama, K. (1995) A circulating fluidized bed CH₄ reformer: Performance of supported Ni catalysts. Energy & Fuels, 9, 822-828.
- McCrary, J. H., McCrary, G. E., Chubb, T. A., Nemecek, J. J., and Simmons, D. E. (1982) An experimental study of the CO₂---CH₄ reforming-methanation cycle as a mechanism for converting and transporting solar energy. Solar Energy, 29 (2), 141-151.
- Montoya, J.A., Romero-Pascual, E., Gimón, C., Angel, P.D., and Monzon, A. (2000) Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysis prepared by sol-gel. Catalysis Today, 63, 71-85.
- Nakamura, J., Aikawa, K., Sato, K., and Uchijima, T. (1994) Role of support in reforming of CH₄ with CO₂ over Rh catalysts. Catalysis Letters, 25, 265-270.
- Noronha, F.B., Fendley, E.C., Soares, R.R., Alvarez, W.E., and Resasco, D.E. (2001) Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. Chemical Engineering Journal, 82, 21-31.
- Potdar, H.S., Roh, H.-S., Jun, K.-W., Ji, M., and Liu, Z.-W. (2002) Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-Ce-ZrO₂ catalysts. Catalysis Letters, 84, 95-100.
- Richardson, J.T. and Paripatyadar, S.A. (1990) Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. Applied Catalysis, 61(1), 293-309.

- Roh, H.-S., Jun, K.-W., Baek, S.-C., and Park, S.-E. (2002) Carbon dioxide reforming of methane over Ni/ θ -Al₂O₃ catalysts: Effect of Ni content. Bulletin of the Korean Chemical Society, 23(8), 1166-1168.
- Ruckenstein, E. and Hu, Y.H. (1996) Interactions between Ni and La₂O₃ in Ni/La₂O₃ catalysts prepared using different Ni precursors. Journal of Catalysis, 161, 55-61.
- Shamsi, A. and Johnson, C. (2003) Effect of pressure on the carbon deposition route in CO₂ reforming of ¹³CH₄. Catalysis Today, 84, 17-25.
- Stagg, S.M. and Resasco, D.E. (1998) Effect of promoters on supported Pt catalysts for CO₂ reforming of CH₄. Studies in Surface Science and Catalysis, 119, 813-818.
- Takano, A., Tagawa, T., and Goto, S. (1994) Carbon dioxide reforming of methane on supported nickel catalysts. Journal of Chemical Engineering Japan, 27, 723-731.
- Tsipouriari, V.A., Efstahiou, A.M., and Verykios, X.E. (1994) Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysts. Catalysis Today, 21, 579-587.
- Wang, S. and Lu, G.Q. (1996) Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of art. Energy & Fuels, 10, 896-904.
- Wang, S., and Lu, G.Q. (1998a) CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. Applied Catalysis B: Environmental, 16, 269-277.
- Wang, S. and Lu, G.Q. (1998b) Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. Applied Catalysis A: General, 169, 271-280.
- Wang, S. and Lu, G.Q. (1998c) Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental, 19, 267-277.

Wang, S. and Lu, G.Q. (1999) A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. Industrial Engineering Chemistry Research, 38, 2615-2625.