



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จาก
ต้นสบู่ดำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO_2 ขนาดนาโนเมตร

Biohydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Bio-oil Derived from
Jatropha Stem Using Ni-Cu Supported on Nanosized- CeO_2

นามผู้วิจัย นางสาวศรีแพร หวังกลุ่มกลาง

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ผ่องผาย พรรณวดี, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วัน เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากต้นสบู่ดำ
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO₂ ขนาดนาโนเมตร

Biohydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Bio-oil Derived from Jatropha Stem
Using Ni-Cu Supported on Nanosized-CeO₂

โดย

นางสาวศรีแพร หวังกลมกลาง

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2552

ศรีแพร หวังกล่อมกลาง 2552: การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากต้นสับปะรดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO₂ ขนาดนาโนเมตร ปรินญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D. 112 หน้า

การศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming) จากสารตั้งต้นคือน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสต้นสับปะรดที่อุณหภูมิ 400°C ทำการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO₂ ขนาดนาโนเมตร โดยผลิตไฮโดรเจนในปฏิกิริยาแบบเบดนิ่ง มีไฮโดรเจนเป็นก๊าซตัวพา อัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 10 อัตราการป้อนน้ำมันชีวภาพ และน้ำ เท่ากับ 1.49 และ 5.95 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ตามลำดับ โดยศึกษาถึงผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไมโครอิมัลชันและวิธีการทำให้เปียกชุ่ม ผลของอุณหภูมิ (600, 650 และ 700°C) ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะชนิดเดียว คือ Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂ และ ผลของอัตราส่วนของโลหะผสม Ni-Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของโลหะ Ni:Cu เท่ากับ 1:1 1:2 และ 2:1 ต่อปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน

จากผลการศึกษาพบว่า วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณผลได้ของไฮโดรเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงกว่า เตรียมด้วยวิธีเปียกชุ่ม 15.4% ที่อุณหภูมิ 600°C จากการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อการผลิตไฮโดรเจน พบว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อผลได้ของไฮโดรเจน โดยพบว่าผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂ เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และให้ปริมาณสูงสุดที่ 700°C คือ 1.7% โดยโมล คิดเป็น 5.7 เท่าของที่ 650°C และ 17 เท่าของที่ 600°C ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะชนิดเดียว เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700°C พบว่า Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂ สามารถช่วยเพิ่มผลได้ของไฮโดรเจนเป็น 2.4 และ 3.6 เท่าของเมื่อไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ โดยที่โลหะ Cu แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าโลหะ Ni และผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะผสม Ni และ Cu บน CeO₂ พบว่า ได้ปริมาณผลได้ของไฮโดรเจนเรียงลำดับจากมากไปน้อย ดังนี้ 1:1 (5.3%) > 1:2 (3.7%) > 2:1 (3.5%) > Cu (2.9%) > Ni (1.9%) > ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา (0.8%)

Sreepair Whungklomklang 2009: Biohydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Bio-oil Derived from Jatropha Stem Using Ni-Cu Supported on Nanosized-CeO₂. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 112 pages.

The study of production of biohydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil from pyrolysis of Jatropha stem at 400°C was studied by using Ni-Cu supported on nanosized-CeO₂. The catalytic steam reforming reaction was carried out in a fixed bed reactor which N₂ was a carrier gas. The steam/carbon mole ratio was 10. Flow rates of the bio-oil and water were 1.49 and 5.95 ml/h, respectively. The effects of temperature (600, 650 and 700°C), methods of preparation of catalyst (microemulsion and impregnation methods), single metal catalysts (Ni/CeO₂ and Cu/CeO₂) and bimetal catalyst (Ni:Cu/CeO₂) at different ratios (1:1, 1:2 and 2:1 by mole) on the hydrogen yield were studied.

The results showed that Ni/CeO₂ prepared by microemulsion method gave H₂ yield higher than Ni/CeO₂ prepared by impregnation method by 10% at 600°C. When the reaction temperature was increased from 600 to 700°C, the H₂ yield increased with temperature. The highest H₂ yield was 1.7% by mole at 700°C, which were 5.7 and 17 times those of 600 and 650°C, respectively. When using Ni/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts at 700°C, H₂ yield increased to 2.4 and 3.6 times that of the non-catalyst, respectively. The results showed that Cu has higher activity than Ni. The H₂ yields of the reactions using bimetallic Ni-Cu/CeO₂ prepared by microemulsion method, at reaction temperature of 700°C in a descending order are as follows: Ni:Cu = 1:1 (5.3%) > Ni:Cu = 1:2 (3.7%) > Ni:Cu = 2:1 (3.5%) > Cu (2.9%) > Ni (1.9%) > no catalyst (0.8%).

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อภิญญา ดวงจันทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ไพศาล คงกาญจนาย ผศ.ดร.สินสุภา จ้อยจุลเจิม และ รศ.ดร.ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ ที่กรุณา สละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่กรุณาสับสนุนมอบทุนอุดหนุนการ วิจัยสำหรับงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัย คุณสุพัตรา ศรีจิว คุณปริญญา บุญทัน คุณวิเชียร กลิ่นอบ คุณยงยุทธ อินนุรักษ์ และ คุณวรदान์ มูลศรีแก้ว ที่กรุณาอบรมการใช้เครื่องมือและซ่อมแซมอุปกรณ์การทำวิจัย

ขอขอบคุณทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง (PPAM)

ท้ายสุดขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อโปรง คุณแม่ไพโร ที่ให้ความรักและความห่วงใยตลอด มา รวมถึงเพื่อนๆ และน้องๆ ที่ให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าจนสามารถทำในสิ่งที่หวังได้สำเร็จ

ศรีแพรว หวังกล่อมกลาง

กันยายน 2552

สารบัญ

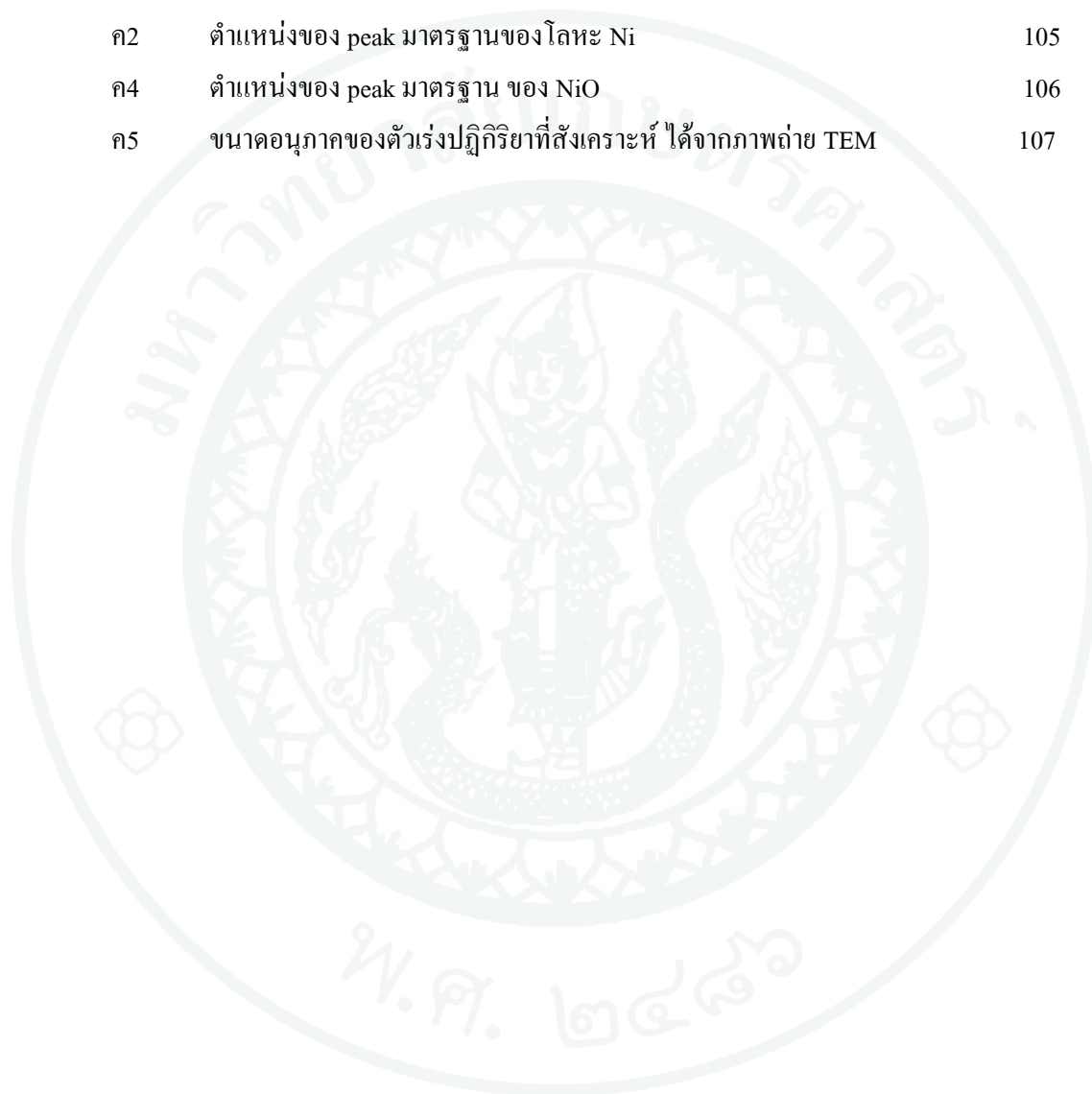
	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(9)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	32
อุปกรณ์	32
วิธีการ	36
ผลและวิจารณ์	43
สรุปและข้อเสนอแนะ	71
สรุป	71
ข้อเสนอแนะ	73
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	74
ภาคผนวก	79
ภาคผนวก ก การคำนวณหาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา	80
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H ₂ yield %)	
โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ และพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม	83
ภาคผนวก ค ข้อมูลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	103
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	112

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติของนิกเกิล	13
2	คุณสมบัติของทองแดง	15
3	ลักษณะของอิมัลชันที่มองเห็น	20
4	ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวลต้นสนปูด้า จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค elemental analysis	44
5	คุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันชีวภาพของต้นสนปูด้าที่ได้จากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสอัตรา	46
6	องค์ประกอบแบบละเอียดของน้ำมันชีวภาพจากต้นสนปูด้าจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS	47
7	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากต้นสนปูด้า	50
8	พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีโครอิมัลชัน โดยใช้อุณหภูมิในการคัลไซด์ ที่ 450°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	59
9	ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 600°C ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีต่างกัน	60
10	ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่ง CeO_2	62
11	ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่ง Ni/CeO_2 และ Cu/CeO_2	63
12	ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่ง Ni-Cu/CeO_2	66
ตารางผนวกที่		
ข1	ข้อมูลการวิเคราะห์ผลของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 700°C จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	85
ค1	ตำแหน่งของ peak มาตรฐาน ของ CeO_2	104

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
ค2	ตำแหน่งของ peak มาตรฐานของ โลหะ Ni	105
ค4	ตำแหน่งของ peak มาตรฐาน ของ NiO	106
ค5	ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ ได้จากภาพถ่าย TEM	107



สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างผลึก ของซีเรียม ออกไซด์ แสดงตำแหน่งว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง	17
2	ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม	18
3	แผนภาพปฏิกรณ์ในกระบวนการไพโรไลซิส	33
4	แผนภาพกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำสำหรับผลิตไฮโดรเจน	34
5	ร้อยละน้ำหนักของดินสบูดำที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA	45
6	ร้อยละผลได้ ของดินสบูดำ จากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	45
7	โครมาโทแกรมของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากดินสบูดำ ด้วยเทคนิค GC-MS	47
8	โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน	51
9	โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน	52
10	โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เปียกชุ่มที่ อัตราส่วน โดยโมลของ Ni:Ce เป็น 1:1	52
11	โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (impregnation) ที่อัตราส่วน โดยโมลของ Ni:Ce เป็น 3:1	53
12	โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะผสม Ni-Cu/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ที่อัตราส่วน โดยโมลของ Ni:Cu เป็น 1:1	53
13	TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ที่กำลังขยาย 400,000 เท่า	54
14	ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า	55
15	ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า	55
16	การกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน	56

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
17	การกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน	56
18	การกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม	57
19	ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ จากภาพถ่าย TEM	57
20	กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำและไฮโดรเจนเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR	58
21	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชันกับวิธีเอ็บซุ่ม อัตราส่วน Ni:Ce = 1:1 โดยโมลที่อุณหภูมิ 600 °C	61
22	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂	62
23	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ และ Cu/CeO ₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน อัตราส่วน โลหะ:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 700°C	64
24	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชันและอุณหภูมิ 700°C	64
25	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะผสม Ni-Cu/CeO ₂ ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 1:1, 1:2 และ 2:1 โดยโมล ที่อัตราส่วน Ni-Cu/Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และเตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C	67
26	ผลอัตราส่วน Ni:Cu ต่อของปริมาณไฮโดรเจน เมื่อทำการเก็บเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 1:1, 1:2 และ 2:1 โดยโมล ที่อัตราส่วน Ni-Cu/Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และเตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C	67
27	ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และวิธีเอ็บซุ่ม (impregnation) เมื่อใช้อัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 3:1 และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C	69

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
28	ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่มีการรีดิวส์ และไม่รีดิวส์ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน เมื่อใช้อัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 3:1 เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700 ⁰ C	69
29	ผลการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂ เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ซึ่งมาจากซีเรียมนิเตรตที่ผลิตจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และจากทางการค้า	70
ภาพผนวกที่		
ข1	กราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน (calibration curve)	84
ข2	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทดลองที่ 600 องศาเซลเซียส	88
ข3	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 600 องศาเซลเซียส	89
ข4	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 600 องศาเซลเซียส	89
ข5	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม (impregnation) โดยอัตราส่วน Ni:Ce 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 600 องศาเซลเซียส	90
ข6	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂ เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 600 องศาเซลเซียส	91

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
ข7	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจน ที่ 650 องศาเซลเซียส	92
ข8	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ $700\ ^\circ C$	93
ข9	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	94
ข10	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน $Ni:Ce$ 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	95
ข11	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน $Ni:Ce$ 2:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	96
ข12	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 (รีดิวซ์) ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน $Ni:Ce$ 3:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	97
ข13	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม (impregnation) โดยอัตราส่วน $Ni:Ce$ 3:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	98
ข14	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน $Cu:Ce$ 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	99
ข15	โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni-Cu/CeO_2$ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน $Ni:Cu$ 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	100

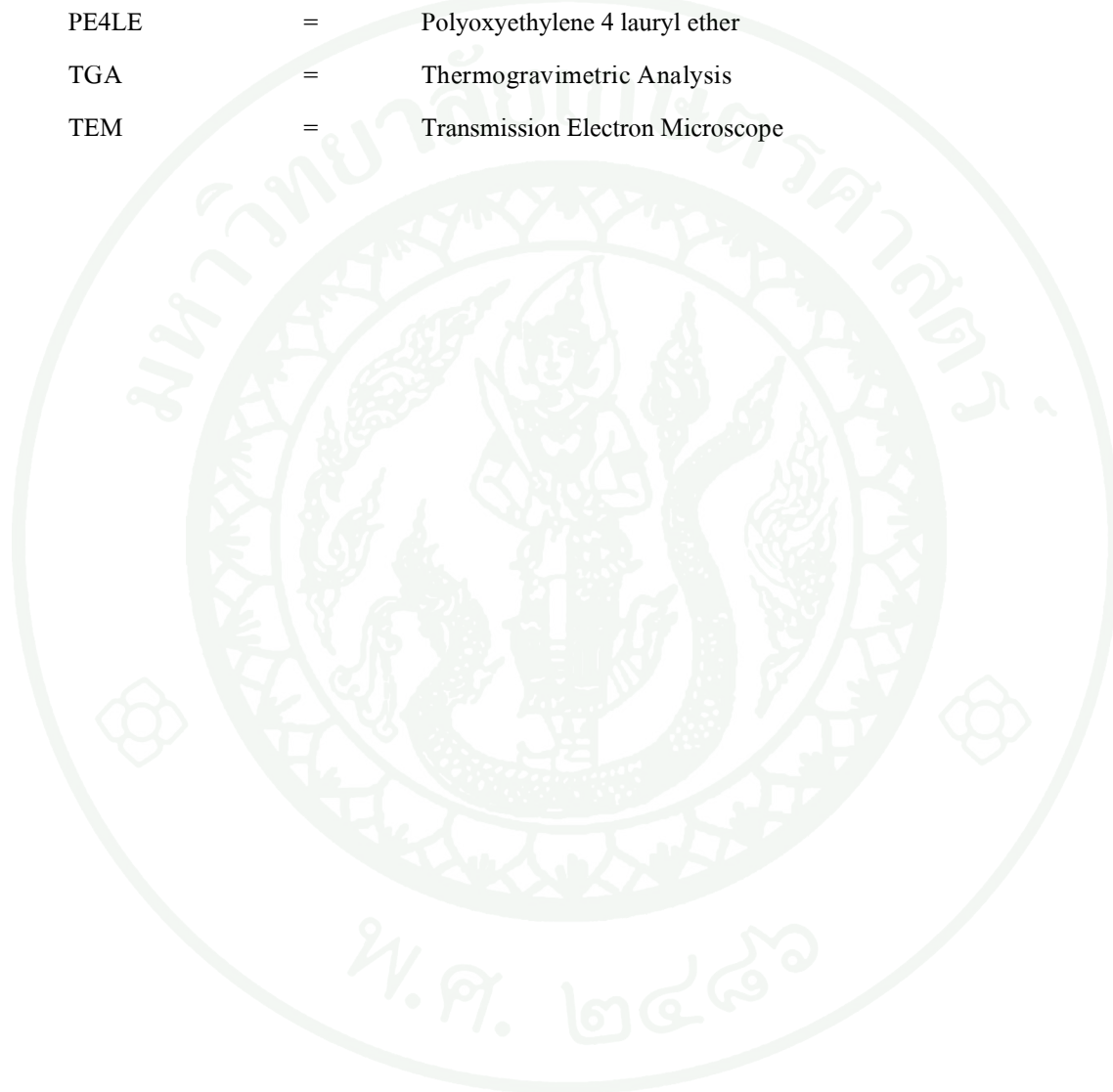
สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ข16 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีวิวิไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Cu 2:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	101
ข17 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO ₂ ที่เตรียมโดยวิธีวิวิไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Cu 1:2 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส	102
ค1 แบบรูป XRD มาตรฐาน ของ CeO ₂	104
ค2 แบบรูป XRD มาตรฐาน ของโลหะ Ni	105
ค3 แบบรูป XRD มาตรฐาน ของ NiO	106
ค4 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂	110
ค5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO ₂	111

พ.ศ. ๒๕๖๖

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

XRD	=	X-Ray Diffraction
GC	=	Gas chromatograph
PE4LE	=	Polyoxyethylene 4 lauryl ether
TGA	=	Thermogravimetric Analysis
TEM	=	Transmission Electron Microscope



การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จาก
ต้นสบู่ดำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO₂ ขนาดนาโนเมตร

Biohydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Bio-oil Derived from
Jatropha Stem Using Ni-Cu Supported on Nanosized-CeO₂

คำนำ

ในสถานการณ์ปัจจุบัน ปริมาณสำรองของน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักนั้น ลดลงอย่างรวดเร็ว รวมทั้งสถานการณ์ความไม่แน่นอนของราคา และปริมาณน้ำมันดิบ ประกอบกับปัญหาภาวะโลกร้อน ส่งผลให้ประเทศต่างๆ มีความตื่นตัวในเรื่องของพลังงาน และเร่งพัฒนาเทคโนโลยีเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ที่สะอาดขึ้น เพื่อลดปัญหาภาวะโลกร้อน รวมถึงลดการพึ่งพาน้ำมันเพียงอย่างเดียว โดยหนึ่งในเชื้อเพลิงทางเลือกที่ถูกกล่าวถึงกันมากในปัจจุบันคือ เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสะอาด และสามารถใช้ควบคู่กับเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cells) สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า และใช้แทนน้ำมันเชื้อเพลิงในรถยนต์ โดยเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบตามธรรมชาติหลากหลายประเภท อาทิ วัสดุชีวมวล ก๊าซชีวภาพ ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน (U.S Department of Energy, 2008; Wikipedia, 2009) ข้อดีของไฮโดรเจนคือ เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด โดยเฉพาะเมื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง จะไม่ก่อให้เกิดมลพิษใดๆ รวมทั้งคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นต้นเหตุสำคัญของภาวะโลกร้อน

ก๊าซไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นเชื้อเพลิงอนาคต ทั้งนี้เนื่องจากไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อเกิดการเผาไหม้กับก๊าซออกซิเจน ไม่ก่อให้เกิดควัน และฝุ่นละออง โดยจะมีเพียงไอน้ำเป็นผลพลอยได้ ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่นๆ ที่ให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก (greenhouse gas) ส่งผลกระทบต่อตรงต่อการทำให้โลกร้อนขึ้น (global warming) สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่ต้องใช้พลังงานดั้งเดิมได้ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์สันดาปภายใน เครื่องกังหัน และเครื่องไอพ่น ค่าพลังงานเชื้อเพลิงที่ได้จากไฮโดรเจนจะมากกว่าค่าพลังงานเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน และเชื้อเพลิงจากแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลและเอทานอล ถึง 2.5 และ 5 เท่า ตามลำดับ (กระทรวงพลังงาน, 2550; ละอองดาว และคณะ, 2550) นอกจากนี้ยังเป็นการรองรับเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังจะเข้ามาแทนที่เครื่องยนต์เผาไหม้ที่

ใช้น้ำมันเป็นเชื้อเพลิง รวมทั้งรถยนต์ในอนาคตอันใกล้นี้ เซลล์เชื้อเพลิงต้องการก๊าซไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า ดังนั้นพลังงานไฮโดรเจนจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ทดแทนพลังงานดั้งเดิมได้

ประเทศไทยมีข้อได้เปรียบในการใช้เทคโนโลยีเชื้อเพลิงไฮโดรเจน คือมีแหล่งเชื้อเพลิงที่สามารถใช้ผลิตไฮโดรเจนได้มากมาย เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ วัสดุชีวมวล ถ่านหิน หรือแม้แต่เอทานอลจากพืช โดยปัจจุบันวัสดุชีวมวลที่ได้รับความสนใจมากคือ พืชน้ำมัน โดยเฉพาะปาล์มน้ำมัน และสบู่ดำ ซึ่งส่วนใหญ่จะนำมาผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซลแต่ก็ยังไม่เพียงพอต่อความต้องการ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดกว่าจากต้นสบู่ดำโดยแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นแรกเป็นการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเหลว หรือน้ำมันชีวภาพ (biooil) ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) หรือการแยกสลายด้วยความร้อนในสภาพไร้ออกซิเจน ซึ่งการนำชีวมวลมาเผาไหม้ในที่มียอกซิเจนจำกัดที่อุณหภูมิสูง จะได้ก๊าซผสมไฮโดรคาร์บอนของเหลว คือน้ำมัน กรดแอซิดิก แอซีโตน เมทานอล และของแข็งคาร์บอน (Adjaye and Bakhshi, 1995) และขั้นที่สอง นำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส (pyrolysis oil) มาผลิตก๊าซไฮโดรเจน ด้วยกระบวนการสตีมีรีฟอร์มมิง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming) และปฏิกิริยาออกซิเดชันก๊าซชิฟต์ (water gas shift reaction)

การได้มาซึ่งเชื้อเพลิงไฮโดรเจนนั้น อาศัยการแยกโมเลกุลไฮโดรเจนออกจากสารตั้งต้นจำพวกสารไฮโดรคาร์บอน ผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงโดยกระบวนการดังกล่าวมีหัวใจสำคัญอยู่ที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการนี้ หากไม่มีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในระบบจะต้องให้พลังงานความร้อนแก่ระบบจำนวนมาก และใช้ค่าใช้จ่ายสูง ตัวอย่างเช่น กระบวนการแยกไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติ ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียส จึงจะสามารถแยกไฮโดรเจนออกมาได้ แต่หากใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นองค์ประกอบของโลหะหนักหลายชนิดเข้าไปจะช่วยลดอุณหภูมิภายในระบบลงเหลือเพียง 500-800 องศาเซลเซียส (นวล, 2550) ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทสำคัญมากในกระบวนการนี้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพและได้รับความสนใจในตอนนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกซีเรียมออกไซด์ (ซีเรีย) ซึ่งจัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิง ที่มีศักยภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากวัตถุดิบทุกชนิดสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปที่ใช้ในปัจจุบัน (นวล, 2550) และเนื่องจาก วัสดุชนิดนี้มี

mobile oxygen vacancies สูงจึงทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการให้ และรับออกซิเจนได้ดี จึงช่วยลดปัญหาเรื่องการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปัจจุบันมีการใส่ธาตุหรือโลหะอื่น ๆ เจือปน (dope) เข้ามาด้วยในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (พรรณนิภา และคณะ, 2548)

ในประเทศไทยมีแหล่งของซีเรียมจากแร่โมนาไซต์ (monazite ore) ซึ่งเป็นแร่พลอยได้ของการทำเหมืองแร่ดีบุก และการแต่งแร่จากทรายชายหาดในภาคใต้ของประเทศ แร่โมนาไซต์นี้มีซีเรียมเป็นองค์ประกอบสูงประมาณ 20–25% และมีธาตุหายากอื่น เช่น แลนทานัม นีโอไดเมียม ซาแมเรียม เพอร์ซีโอไดเมียม แกโดลิเนียม และอิตเทรียม ปนอยู่ด้วยจำนวนหนึ่ง นอกจากนี้ธาตุหายากเป็นองค์ประกอบแล้ว ยังพบว่ามียูเรเนียม และทอเรียมปนอยู่ในปริมาณค่อนข้างสูง แร่โมนาไซต์จึงจัดเป็นแร่วัสดุนิวเคลียร์ชนิดหนึ่ง สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติในขณะนั้น จึงได้มีการศึกษาวิจัยและทดลองแปรสภาพแร่โมนาไซต์ เพื่อแยกธาตุที่เป็นองค์ประกอบในแร่โมนาไซต์ออกมา และได้มีการก่อสร้างโรงงานต้นแบบสำหรับการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ โดยใช้ชื่อว่า ศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก ที่เทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และปัจจุบันศูนย์วิจัยฯ เป็นหน่วยงานในสังกัดสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ ซึ่งเป็นองค์กรมหาชน ในสังกัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พิพัฒน์, 2551) หากมีการนำธาตุที่ประกอบในแร่ออกมาใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางมากขึ้น ก็จะเป็นการเพิ่มมูลค่าของแร่ที่มีอยู่ได้ และเป็นการสนับสนุนอุตสาหกรรมเหมืองแร่ของประเทศอีกทางหนึ่งด้วย งานวิจัยนี้จึงสนใจใช้ซีเรียมที่ผลิตได้จากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ เพื่อใช้เตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสต้นสับุดำ โดยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ โดยใช้ซีเรียมที่ผลิตได้จากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ เพื่อใช้เตรียมเป็นตัวรองรับ CeO₂ ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน

วัตถุประสงค์

1. ผลิตน้ำมันชีวภาพ (biooil) จากการไพโรไลซิสชีวมวลต้นสบู่ดำ
2. ผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้ด้วยกระบวนการ catalytic steam reforming และ water gas shift reaction ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO₂ ขนาดนาโนเมตร

ขอบเขตการวิจัย

1. ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (semi-batch reactor)
2. ไพโรไลซิสส่วนล่างต้นของต้นสบู่ดำ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
3. ใช้ตัวรองรับ CeO₂ ขนาดนาโนเมตรเตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน
4. ใช้ซีเรียมไนเตรตที่ผลิตจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้น้ำมันชีวภาพซึ่งประกอบด้วย สารไฮโดรคาร์บอนใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ และสารเคมีอื่นๆ
2. ได้ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานในอนาคตเพื่อรองรับกับวิกฤตการณ์การขาดแคลนทรัพยากรธรรมชาติ
3. สามารถใช้วัตถุดิบที่มีภายในประเทศซึ่งจะช่วยลดปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบในอนาคต
4. เป็นทางเลือกใหม่ในการผลิตพลังงานและรักษาสิ่งแวดล้อมควบคู่กันไปด้วย

การตรวจเอกสาร

1. ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวลคือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ และสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น พืชน้ำมัน หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญที่หาได้ในประเทศ โดยเฉพาะประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมมีผลผลิตทางการเกษตรที่ให้น้ำมัน เช่น สบู่ดำ ปาล์มน้ำมัน และสาหร่ายขนาดเล็กบางชนิด ส่วนเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร อาทิ แกลบ ฟางข้าว ชานอ้อย ชังข้าวโพด กาก และกะลาปาล์ม และเหง้ามัน ล่าปะหลัง เป็นต้น รวมถึงมูลสัตว์ ของเสียจากการแปรรูปสินค้าเกษตร น้ำเสียจากชุมชน และขยะ ซึ่งชีวมวลเหล่านี้สามารถนำมาเผาไหม้เพื่อนำพลังงานความร้อนที่ได้ไปใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้าประเทศไทยมีศักยภาพที่จะนำชีวมวลมาผลิตพลังงานเทียบเท่ากับการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ไม่ต่ำกว่า 3,000 เมกะวัตต์ (จันทร์จิรา, 2549) ปัจจุบันมีการนำน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง มีการปลูกสบู่ดำจำนวนมาก ดังนั้นสารชีวมวลที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ จึงใช้ต้นสบู่ดำ

1.1 ต้นสบู่ดำ

ต้นสบู่ดำ (physic nut or purging nut) เป็นพืชพื้นเมืองของอเมริกากลาง ชื่อทางวิทยาศาสตร์เรียกว่า *Jatropha curcas* linn. ตระกูล Euphorbiaceae เป็นไม้พุ่มยืนต้นขนาดกลาง สูงประมาณ 2-7 เมตร อายุยืนไม่ต่ำกว่า 20 ปี ลักษณะลำต้น และยอดคล้ายละหุ่งแต่ไม่มีขน ลำต้นเกลี้ยง อวบน้ำแต่อ่อน เนื้อไม้ไม่มีแก่น ทนความแห้งแล้งได้ดี ขึ้นได้ในดินดอนลูกไร่ ต้องถนุบำรุงกันดาร หากปลูกในที่ลุ่มน้ำท่วมขัง ใบจะเหี่ยว และลำต้นเน่าตาย ลักษณะของใบคล้ายใบฝ้าย หรือใบพุดตาน แต่หนากว่า ใบหยักคล้ายใบละหุ่งแต่หยักต้นมี 4 แฉก ใบที่โตเต็มที่ มีขนาดใบเท่าฝ่ามือ ก้านใบยาวเมื่อหักหรือเด็ดก้านใบจะมียางสีขาวไหลออกมา ต้นสบู่ดำออกดอกเป็นช่อกระจุกที่ข้อ ส่วนปลายของช่อดอกมีขนาดเล็กสีเหลือง มีกลิ่นหอมอ่อนๆ รูปทรงของผลค่อนข้างเป็น 6 เหลี่ยม ดอกเป็นช่อพวง ผลโตเกลี้ยงกลา ผลดิบมีสีเขียวอ่อน เมื่อสุก มีสีเหลืองคล้ายผลลูกจันทน์ ผลหนึ่งมี 3 พู แต่ละพู ทำหน้าที่ห่อหุ้มเมล็ดเอาไว้ เมล็ดมีสีดำขนาดเล็กกว่าเมล็ดละหุ่ง มีลายขาวดำเล็กน้อยตรงปลาย

1.2 ประโยชน์ทางด้านเชื้อเพลิง

เมล็ดสบู่ดำเมื่อนำมาสกัดโดยการบีบอัดได้น้ำมันสบู่ดำ มีคุณสมบัติคล้ายน้ำมันดีเซล เนื้อในเมล็ดสีขาวเรียก albumen หรือ kernel มีประมาณ 60-68% ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ เป็นพลังงานทดแทนให้แสงสว่าง ทำน้ำมันหล่อลื่น สบู่ เทียนไข และใช้ในอุตสาหกรรมทอผ้า กากเมล็ดที่สกัดเอาน้ำมันออกแล้ว มีเปอร์เซ็นต์ธาตุไนโตรเจน และฟอสฟอรัสสูง เหมาะสำหรับเป็นปุ๋ย (ทวีศักดิ์, 2548)

ในงานวิจัยนี้ผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืชด้วยกระบวนการไพโรไลซิส เมื่อวัสดุทางการเกษตรได้รับความร้อนสูงในสภาพไร้ออกซิเจน จะเกิดการสลายตัวเป็นเชื้อเพลิงในรูปของแข็งของเหลว และก๊าซผสมกัน

2. กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวของสารด้วยความร้อนในสภาวะไร้อากาศหรืออับอากาศในช่วงอุณหภูมิสูง เช่น 400-800°C ได้ผลิตภัณฑ์หลัก 3 ชนิด ได้แก่ ก๊าซ (คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไฮโดรคาร์บอน และอื่นๆ) ของเหลว (สารละลายอินทรีย์ และน้ำมันดิน (tar)) และของแข็ง (ถ่าน) โดยสัดส่วนของผลิตภัณฑ์และสารประกอบในผลิตภัณฑ์ที่ได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล และวิธีการไพโรไลซิส ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดีเมื่อเทียบกับการเผาโดยตรง เนื่องจากจะได้น้ำมันชีวภาพเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ซึ่งนับว่านอกจากเป็นการกำจัดของเสียแล้วยังได้พลังงานทดแทนเป็นผลพลอยได้อีกด้วย

2.1 หลักการของกระบวนการไพโรไลซิส

ในเบื้องต้นทำให้ชีวมวลซึ่งประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ที่มีความชื้นประมาณร้อยละ 20-30 โดยน้ำหนักนั้น มีน้ำลดลงโดยอาศัยกระบวนการทำแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 120-150°C หลังจากนั้นชีวมวลจะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิประมาณ 400-600°C เพื่อทำลายพันธะทางเคมีของโมเลกุลซึ่งเป็นขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิส ได้เป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซต่างๆ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่สามารถกลั่นตัวได้ เช่น น้ำ กรดแอสติก กรดฟอร์มิก แอซีโตน เมธานอล

เมทิลอะซิเตท และฟีนอล เป็นต้น รวมทั้งพวกทาร์ และชาร์ แต่หากมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นไปอีกจนมีอุณหภูมิประมาณ 900–1,100°C ประกอบกับมีการเติมตัวออกซิไดส์ให้แก่ระบบจะทำให้ทาร์และถ่านชาร์เกิดการแตกตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซต่อไป ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนของกระบวนการแปรสภาพเป็นก๊าซ หรือเรียกว่าก๊าซซิฟิเคชัน (gasification) (Adjaye and Bakhshi, 1995)

2.2 วิธีการไพโรไลซิส

วิธีการไพโรไลซิสแบ่งตามวิธีการให้ความร้อน ได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ ได้แก่

2.2.1 กระบวนการไพโรไลซิสแบบทั่วไป (conventional pyrolysis หรือ slow pyrolysis) คือการไพโรไลซิสโดยให้อัตราความร้อนน้อยกว่า 10°C/s และอุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่า 500°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นน้ำมันดิน (tar) และถ่านไม้ (charcoal)

2.2.2 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (flash หรือ fast pyrolysis) คือการไพโรไลซิสโดยให้อัตราความร้อนอยู่ในช่วง 10-10,000°C/s และอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 500-1,000°C โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือก๊าซ และของเหลวเป็นส่วนใหญ่

2.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

2.3.1 ถ่านชาร์ (charcoal) เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส โดยมีค่าความร้อน 4,800 kcal/kg (Bridgwater, 2003) ในด้านสิ่งแวดล้อมถ่านชาร์ช่วยลดมลพิษจากก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สามารถนำไปผลิตเป็นวัสดุคืบต่างๆ เช่น ตัวดูดซับน้ำมัน วัสดุก่อสร้าง ฉนวน ปุ๋ย ตัวกรอง หรือ ถ่านกัมมันต์

2.3.2 ก๊าซไพโรไลซิส (pyrolysis gas) ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซซึ่งเกิดจากก๊าซที่ไม่ผ่านการควบแน่น ตัวอย่างเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน ไฮโดรเจน และก๊าซที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ก๊าซไพโรไลซิสมีค่าความร้อนประมาณ 1.8 kcal/l (Bridgwater, 2003) ด้วยเหตุที่ค่าความร้อนค่อนข้างต่ำ จึงนำมาใช้ในกระบวนการอบแห้ง ป้อนน้ำ และยังเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

2.3.3 น้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้อาจใช้เป็นเชื้อเพลิงของเหลว หรือสกัดเป็นสารเคมี น้ำมันชีวภาพ ยังมีชื่อที่เรียกอื่นๆ อีก เช่น pyrolysis oil, biocrude oil, bio-fuel-oil, liquid smoke, pyrolysis tar, pyrolygneous acid เป็นต้น ซึ่งน้ำมันชีวภาพที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวสีดำ น้ำตาลเข้ม หรืออาจเป็นสีน้ำตาลแดงเข้ม ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ และวิธีการให้ความร้อน (slow หรือ fast pyrolysis) ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ มีค่าต่ำคือ ประมาณ 17-19 MJ/kg เมื่อเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นคือประมาณ 42-44 MJ/kg (Bridgwater, 2003)

2.4 สภาพแวดล้อมต่อผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไพโรไลซิส

โดยทั่วไปแล้วการไพโรไลซิสจะได้น้ำมันประมาณ 38-56% และได้ก๊าซประมาณ 10-30% ส่วนที่เหลือเป็นของแข็ง น้ำมันที่ได้ส่วนใหญ่จะประกอบด้วย น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา และน้ำมันหนักผสมรวมกัน (Adjaye and Bakhshi, 1995) ปริมาณ และคุณภาพของน้ำมัน และก๊าซที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสนั้นจะมากน้อยเพียงใด ขึ้นอยู่กับสภาพที่ใช้ในการไพโรไลซิส เช่น อุณหภูมิ ความดัน ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ อัตราเร็วในการให้ความร้อน เวลาที่ใช้ในกระบวนการ และขนาด ชนิด และส่วนผสมของวัตถุดิบที่ป้อนเข้า เป็นต้น

3. พลังงานไฮโดรเจน

ไฮโดรเจน (อังกฤษ: hydrogen ; ละติน: hydrogenium: ไฮโดรเจนเนียม) เป็นธาตุเคมี ในตารางธาตุมีสัญลักษณ์ H และมีเลขอะตอมเท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศมาตรฐาน ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดและเป็นองค์ประกอบของน้ำที่เป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่สุดของสิ่งมีชีวิตบนโลก เป็นโมเลกุลมีทั่วไปตามธรรมชาติ บรรยากาศในโลกมีก๊าซไฮโดรเจนประมาณ 0.1 ppm มีความแข็งแรงในการยึดโมเลกุล เท่ากับ 436 kJ/mol (104 kcal/mol) ดังนั้น เมื่อต้องการให้ไฮโดรเจนโมเลกุลทำปฏิกิริยา จึงต้องใช้พลังงานเพื่อทำลายความแข็งแรงในการยึดโมเลกุลดังกล่าว เช่น เพิ่มอุณหภูมิ ใช้สารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ไฮโดรเจนอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียส อยู่กลาง ภายในนิวเคลียส ประกอบด้วยโปรตอน และนิวตรอน และมีอิเล็กตรอนวิ่งรอบนอกเหมือนธาตุอื่นๆ ไฮโดรเจนมี 3 ไอโซโทปขึ้นกับจำนวนโปรตอน และจำนวนนิวตรอนที่ต่างกัน ลักษณะทั่วไปของไฮโดรเจนทั้ง 3 สถานะ ไฮโดรเจนที่เป็นของแข็ง ไม่มีสี โครงสร้างผลึก 6 เหลี่ยม molar volume = 22.56 cm³/mol ไฮโดรเจนที่เป็นของเหลวไม่มีสี ค่า ความหนืด

(Viscosity) ต่ำ เคลื่อนที่ได้เร็ว ไฮโดรเจนที่เป็นก๊าซ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษ ก๊าซไฮโดรเจน 1 ลิตร มีมวล 0.0898 กรัม

ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) เบากว่าอากาศซึ่งทำให้มันลอยตัวสูงขึ้นไปอยู่ในชั้นบรรยากาศ เหตุนี้เองที่เราจะไม่พบก๊าซไฮโดรเจนบนผิวโลก แต่เราจะพบมันอยู่ประกอบกับสารอื่น เช่น ไฮโดรเจนประกอบกับออกซิเจน จะได้น้ำ (H_2O) ไฮโดรเจนประกอบกับคาร์บอนจะได้สารประกอบหลายชนิด อาทิ มีเทน (methane: CH_4) ถ่าน และปิโตรเลียม

ไฮโดรเจนนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือแปลงเป็นไฟฟ้าให้กำลังงานแก่รถยนต์ และยานยนต์ (กระทรวงพลังงาน, 2550) อื่นๆ ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับกระสวยอวกาศ จรวด รวมถึงให้ความร้อนไฟฟ้า และทำน้ำบริสุทธิ์ให้นักบินอวกาศ เป็นแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงให้เครื่องมือชนิดพกพา เช่น คอมพิวเตอร์กระเป๋าหิ้ว และโทรศัพท์มือถือ นำไปหมუნกึ่งหั่นหรือเซลล์กำเนิดไฟฟ้า เป็นแหล่งให้ความร้อน และไฟฟ้าแก่บ้านพักอาศัย อาคาร รวมถึงใช้ในอุตสาหกรรมผลิตปุ๋ย แอมโมเนีย กลั่นน้ำมันปิโตรเลียม สังกะราห์เมธานอล ใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน และเป็นพลังงานของเซลล์เชื้อเพลิง (กรมพัฒนาพลังงานทดแทน และอนุรักษ์พลังงาน, 2550)

3.1 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ในปัจจุบันก๊าซไฮโดรเจนผลิตได้จากวัตถุดิบสองแหล่งหลัก คือ เชื้อเพลิงฟอสซิลจำพวกก๊าซธรรมชาติ ถ่านน้ำมัน และเชื้อเพลิงจากพลังงานหมุนเวียน เช่น ชีวมวล และน้ำ เทคโนโลยีในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนแบ่งได้เป็น 3 เทคโนโลยีหลัก ได้แก่ กระบวนการทางความร้อน (thermal processes) กระบวนการทางไฟฟ้า (electrolytic processes) และ กระบวนการทางแสง (photolytic processes) ดังนี้

3.1.1 กระบวนการทางความร้อน เป็นการให้ความร้อนกับแหล่งพลังงาน เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล เชื้อเพลิงเหลว เป็นต้น เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน เช่น reforming, gasification, partial oxidation, high-temperature water splitting

3.1.2 กระบวนการทางไฟฟ้า เป็นการใช้ไฟฟ้าเพื่อแยกน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศแต่ขึ้นกับแหล่งในการผลิต

กระแสไฟฟ้าตัวอย่างของแหล่งในการผลิตกระแสไฟฟ้า ได้แก่ พลังงานทดแทนหรือพลังงานหมุนเวียน (renewable sources) และ นิวเคลียร์

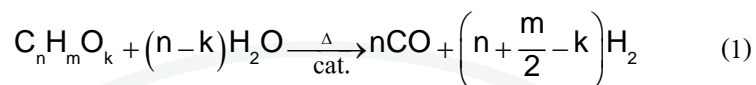
3.1.3 กระบวนการทางแสง หรือ biophotolysis เป็นการใช้พลังงานแสงเพื่อแยกน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน เช่น photobiological water splitting และ photoelectrochemical water splitting

ปัจจุบันการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์จะผลิตจากก๊าซธรรมชาติโดยวิธี steam reforming เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ถูกที่สุด

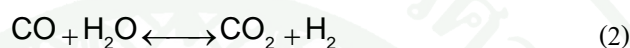
โดยทั่วไปกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen processing) ซึ่งผลิตจากกระบวนการสตีมีรีฟอร์มมิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming) และการเกิดปฏิกิริยาอวตอร์ก๊าซชิฟต์ (water gas shift reaction) (Basagiannis *et al.*, 2007) จะนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยมีวัตถุดิบคือเชื้อเพลิงเหลวหรือไฮโดรคาร์บอน จะได้ก๊าซที่เรียกว่า reformed gas ซึ่ง ประกอบด้วยก๊าซไฮโดรเจนประมาณ 40-70 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.5 ถึง 1 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 5-25 เปอร์เซ็นต์ และไอน้ำ

ก. การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming) คือกระบวนการทางเคมีที่มีไอน้ำซึ่งคือ น้ำ ความร้อน และตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการแยกตัวของไฮโดรเจนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน เช่น natural gas ก๊าซมีเทน (CH_4) อีเทน (C_2H_6) และโพรเพน (C_3H_8) จากวัสดุชีวมวล เช่น เอทานอล และ น้ำมันชีวภาพ โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ (H_2O) และสารไฮโดรคาร์บอน (HC) ส่วนออกซิเจนที่เหลือน้ำ และคาร์บอนที่เหลือน้ำจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังนั้นปฏิกิริยาหลักที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีฟอร์มมิงน้ำมันชีวภาพด้วยน้ำ (Basagiannis *et al.*, 2007) ประกอบด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยน้ำ ของสารประกอบออกซิเจน ($\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x$, oxygenated compound) ซึ่งเป็นสารประกอบที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพ และปฏิกิริยา water gas shift reaction ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นกับไอน้ำ

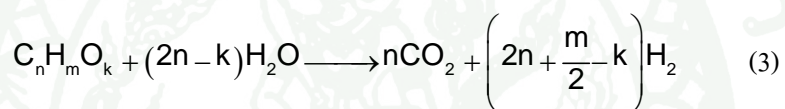
ปฏิกิริยาฟอर्मิงน้ำมันชีวภาพด้วยไอน้ำ แสดงดังสมการ (1)-(3)



ปฏิกิริยา water gas shift reaction



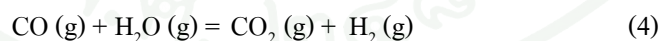
สมการรวมของกระบวนการฟอर्मิงน้ำมันชีวภาพด้วยไอน้ำ



เมื่อ

- n = จำนวนโมล ของ C
- m = จำนวนโมลของ H
- k = จำนวน โมลของ O

ข. ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water gas shift reaction) เป็นกระบวนการในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ไอน้ำ ป้อนเข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการ (4)



เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนโดยกระบวนการนี้จะใช้ปริมาณไอน้ำมากเกินไปเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ในทางอุตสาหกรรมจะแบ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

1. ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (high temperature water gas shift reaction, H.T shift) จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงโดยสภาวะที่ดำเนินการคือ ที่ 350-475 องศา

เซลเซียส ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และมีเปอร์เซ็นต์การแปรสภาพก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ประมาณ 90-95% ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยานี้จะมีการเติมไอน้ำด้วยปริมาณมากเกินพอเพื่อที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากเพื่อป้องกันการเกิดโค้ก

2. ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature water gas shift reaction, L.T shift) ในขั้นตอนนี้จะดำเนินการ ที่อุณหภูมิต่ำ 200-250 องศาเซลเซียส ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อผ่านปฏิกิริยานี้จะมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่ประมาณ 0.2-0.4 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะสามารถเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้เป็นอย่างดี

4. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้งานอย่างถาวรในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 แบบคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลังได้รับความนิยมมากกว่า และมีประโยชน์ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรม โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง และ/หรือ ความดันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาว และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยากระบวนการรีฟอร์มมิง (Catalyst for steam reforming process)

กระบวนการรีฟอร์มมิงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นส่วนประกอบสำคัญคุณสมบัติที่สำคัญของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีคือ ควรจะมีความสามารถในการทำให้เกิดปฏิกิริยา มีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิว และการเสื่อมสภาพจากสารปนเปื้อนบางชนิด (poisoning) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าธาตุหมู่ VIII อันได้แก่ Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Os, Ir และ Pt (Rostrup-Nielsen *et al.*, 1984) มีคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี คือมีเสถียรภาพที่ดีแม้จะถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง (high thermal stability) คงทนต่อการเสียดสี และไม่

เกิดการเสีรูปร่าง เช่น การหักหรือแตก เมื่อนำมาใช้งาน ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติในการถ่ายเทความร้อน และมวลสาร (Rostrup-Nielsen, 1993) แต่เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเกิดขึ้นที่สภาวะรุนแรง ดังนั้นปัญหาหลักยังคงเป็นการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีสาเหตุมาจาก การเกิดคาร์บอนที่ผิว (carbon formation) และการเกิดปฏิกิริยาของสารปนเปื้อนเช่น ซัลเฟอร์ กับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst poisoning) นอกจากอลูมินา (Al_2O_3) ที่ได้รับความนิยมเนื่องจากความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจแล้ว cerium oxide หรือ ceria (CeO_2) ก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสนใจเนื่องจาก วัสดุชนิดนี้มี mobile oxygen vacancies สูงจึงทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการให้และรับออกซิเจนได้ดี ส่งผลให้ปัญหาเรื่องการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำไปใช้งานในสภาวะรุนแรงดังกล่าวมาข้างต้นลดลง

4.1.1 นิกเกิล (Nickel)

นิกเกิลเป็น โลหะที่มีสีขาวแกมเหลือง ทนทานต่อการกัดกร่อนจากสารละลายต่างและกรดอ่อนได้ดีแต่ไม่ทนต่อออกซิไดซ์แรงๆ เช่น กรดดินประสิว เหมาะสำหรับใช้งานในที่อุณหภูมิสูงๆ เพราะสามารถคงความแข็งแรงได้ ถึงแม้โลหะจะร้อน การใช้งานที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของนิกเกิล คือ ใช้ผสมเข้ากับเนื้อเหล็กกล้าเพื่อเพิ่มความเหนียว และทนทานต่อการถูกกัดกร่อน สมบัติของนิกเกิลแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติของนิกเกิล

คุณสมบัติของนิกเกิล	มีค่า
หมายเลขอะตอม (atomic number)	28
น้ำหนักอะตอม (atomic weight)	58.69
วาเลนซ์	2,3
โครงสร้างของผลึก	fcc
ความหนาแน่นที่ 25°C (g/cm^3)	8.9
อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)	1453
จุดเดือด (°C)	2730
ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (cal/g)	73.8
ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (cal/g)	1490
ความร้อนจำเพาะที่ 100°C ($cal/g/°C$)	0.1125

ตารางที่ 1 (ต่อ)

คุณสมบัติของนิกเกิล	มีค่า
ความร้อนจำเพาะที่ 500°C (cal/g/°C)	0.1260
สัมประสิทธิ์การขยายตัวช่วง 25-100 °C (ต่อ°C)	13.2×10^{-6}
การนำความร้อน (cal/sec cm ² ·°C/cm)	0.22 ที่ 25°C
ความต้านทานไฟฟ้า $\mu\Omega$ -cm	6.84 ที่ 20°C
การนำไฟฟ้า (% IACS)	25.2
การสะท้อนแสง ที่ 5500 Å (%)	64
สี	เขียวเหลือง

ที่มา: ชาญวุฒิ และสาโรช (2538)

4.1.2 ทองแดง (Copper)

มนุษย์รู้จักใช้ทองแดงทำเครื่องใช้ไม้สอยและอาวุธต่างๆตั้งแต่สมัยดึกดำบรรพ์ที่เรียกว่ายุคสัมฤทธิ์ จนปัจจุบันนี้ทองแดงยังใช้กันอย่างแพร่หลาย และถือเป็น โลหะที่สำคัญที่สุดในกลุ่มโลหะนอกกลุ่มเหล็กทองแดงและทองแดงผสมมีคุณสมบัติเด่นหลายประการ เช่น

1. มีความแข็งแรงในช่วงที่พอใช้งานได้ ทั้งยังสามารถปรับปรุงสมบัติทางกลได้หลายระดับ
2. ความเหนียวของทองแดงสูงมาก สามารถขึ้นรูปโดยไม่เสี่ยงต่อการแตกหัก
3. เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีมาก
4. เป็นตัวนำความร้อนที่ดีมาก
5. กลึงไสเข้ารูปง่าย เมื่อผสมธาตุบางตัวเข้าไป
6. ต้านทานความล้าได้ดีพอสมควร
7. ไม่เป็นสารแม่เหล็ก
8. ทนทานการกัดกร่อน โดยเฉพาะเมื่อใช้กับเหล็กและน้ำทะเล
9. ทนทานต่อการสึกกร่อนได้ดีพอสมควร

โดยทั่วไปจะเรียกโลหะว่า ทองแดง เมื่อโลหะนั้นเป็นทองแดงเกือบบริสุทธิ์ หรือมีสิ่งแปลกปลอมอื่น ๆ ผสมอยู่ไม่เกิน 0.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และเรียกว่าทองแดงผสมหรือ โลหะผสมของทองแดง เมื่อโลหะนั้นมีทองแดงเป็นธาตุที่ผสมอยู่มากที่สุด ในระหว่าง 40 เปอร์เซ็นต์และไมสูงกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก สมบัติของนิกเกิลแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของทองแดง

คุณสมบัติของทองแดง	มีค่า
หมายเลขอะตอม (atomic number)	29
น้ำหนักอะตอม (atomic weight)	63.57
วาเลนซ์	1 หรือ 2
โครงสร้างของผลึก	fcc
มิติของแลตทิซ (lattice dimension) kX	3.6078
ความหนาแน่นที่ 20°C (g/cm ³)	8.96
อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)	1083
จุดเดือด (°C)	2595
การหดตัวขณะแข็ง (solidification shrinkage) (%)	4.92
ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (cal/g)	50.6
ความร้อนจำเพาะที่ 20°C (cal/g °C)	0.092
การนำความร้อนที่ 20°C (cal/sec cm ² °C/cm)	0.941
การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อน 0-300 °C	$L_t = L_0 [1 + (16.23t + 0.00483t^2)]$
การต้านทานไฟฟ้าที่ 20°C μΩ-cm	1.673
การนำไฟฟ้า (% IACS)	103
สปส.การขยายตัวเชิงเส้นที่ 20°C ต่อ °C	16.5×10^{-6}
สี	ชมพูอ่อนข้างแดง

ที่มา: ชาญวุฒิ และสาโรช (2538)

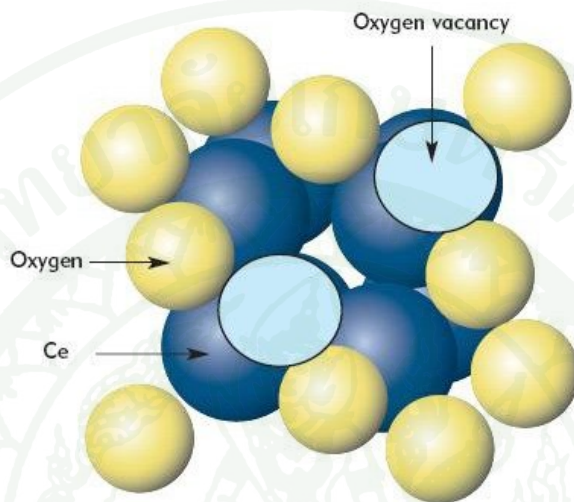
4.1.3 ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂)

ซีเรียม (cerium, Ce) เป็นธาตุหายาก (rare earths) ธาตุหนึ่งที่สามารถแยกได้จากแร่ที่พบในประเทศ เช่น แร่โมนาไซต์ ซึ่งเป็นแร่วัสคูนิวเคลียร์ชนิดหนึ่ง เนื่องจากมียูเรเนียม และ ทอเรียมเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์ของซีเรียมในด้านต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะการผลิตสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในอุตสาหกรรมยานยนต์ มีการใช้ซีเรียมในการผลิตเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic converter) สำหรับการฟอกไอเสียในท่อไอเสียของรถยนต์ โดยการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และน้ำมันเชื้อเพลิง (hydrocarbon) ที่เผาไหม้ไม่หมดในไอเสีย ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และไอน้ำ (H₂O) รวมทั้งการเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) กลับมาเป็นไนโตรเจน ทำให้ไอเสียที่ออกมามีภาวะความเป็นมลพิษลดลง ด้วยการใส่ซีเรียมออกไซด์ผสมกับอะลูมินัมออกไซด์ ขึ้นรูปเป็นรังผึ้งใช้เป็นฐานรอง (support) ของสารเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้มีความคงทนและมีความเสถียรภายใต้อุณหภูมิสูงของท่อไอเสีย สารเร่งปฏิกิริยานี้ยังคงใช้โลหะมีค่า เช่น แพลทินัม (Pt) และ แพลเลเดียม (Pd) เป็นองค์ประกอบ

ต่อมามีการศึกษาวิจัยพบว่า ซีเรียมออกไซด์มีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอน และไฮโดรคาร์บอน รวมทั้งปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ได้ (พิพัฒน์, 2551) เนื่องจากอะตอมของซีเรียมสามารถมีประจุได้ 2 สถานะ (valence state) คือ +3 และ +4 ทำให้เกิดเป็นซีเรียมออกไซด์ได้ 2 ชนิด คือ CeO₂ (+4) และ Ce₂O₃ (+3) โดยที่ซีเรียมออกไซด์ทั้งสองชนิดมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน คือเป็นแบบฟลูออไรต์ (fluorite face centered cubic) แสดงดังภาพที่ 1 และการแปลง (transformation) ระหว่างออกไซด์ทั้งสองเกิดขึ้นได้ง่าย ในสถานะปกติ CeO₂ จะมีอะตอมลงในตำแหน่งต่างๆ ของโครงสร้างอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อมีการเปลี่ยนเป็น Ce₂O₃ ทำให้มีตำแหน่งว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้าง และตำแหน่งว่างเหล่านี้จะทำหน้าที่เหมือนที่เก็บออกซิเจน (oxygen storage) ซึ่งทำให้ซีเรียมออกไซด์สามารถดึงออกซิเจนเข้าในกรณีปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ หรือจ่ายออกซิเจนออกในกรณีปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันและอนุภาคคาร์บอน (soot) ที่เผาไหม้ไม่หมด

จะเห็นว่าปฏิกิริยาต่างๆ ล้วนเกิดด้วยตัวของซีเรียมออกไซด์เอง ไม่ต้องพึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีค่า ซึ่งอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และที่สำคัญสภาพผิวของการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของซีเรียมออกไซด์ หากซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาด

อนุภาคเล็ก จะทำให้มีพื้นที่ผิวมาก และมีสภาพไวต่อปฏิกิริยาสูง จึงทำให้เกิดแนวคิดในการนำซีเรียมออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (nanoparticle) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 1 โครงสร้างผลึก ของซีเรียม ออกไซด์ แสดงตำแหน่งว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง
ที่มา: พิพัฒน์ (2551)

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะมีอยู่ 2 แบบ

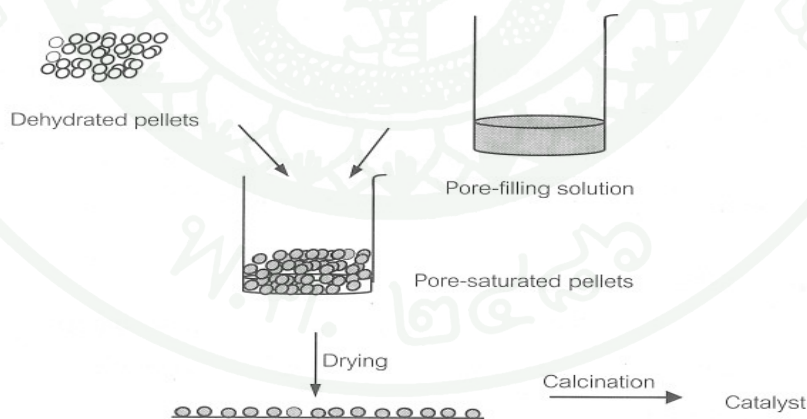
1. การทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation)

เทคนิคการทำให้เอิบชุ่ม เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์คือต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังภาพที่ 2 เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปผึ่งอากาศออกด้วยสูญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุน และทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าว

สามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดีแล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณ โลหะตามต้องการ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนการเกิดตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้ขึ้นอยู่กับตอนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้าม ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่เหมาะสมจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆ กัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

การคัลไซน์เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดจากการควบแน่นได้ การคัลไซน์เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้



ภาพที่ 2 ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เปียกชุ่ม

ที่มา: จตุพร และนุรักษ์ (2547)

2. วิธีการตกตะกอน (precipitation method) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้น้อยกว่าวิธีการแบบเอ็บซุ่ม แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่า สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงได้ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนมีอยู่ 2 วิธีคือ

2.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว วิธีการทำได้โดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะ ลงไปในสารละลายพวกอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ (alkaline hydroxide) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (ammonium carbonate) ซึ่งตกตะกอนออกมาในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ (metal hydroxide) หรือโลหะคาร์บอเนต (metal carbonate) ที่สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปออกไซด์ได้เมื่อทำให้ร้อน

2.2 การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) เช่นเดียวกับการตกตะกอนแบบธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงอย่างเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้ได้สารละลายเชิงซ้อนที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (catalyst precursor) เช่นถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ คือ $Me_6^{2+} Al_2^{3+} (OH)_{16} CH_3 \cdot 4H_2O$ เมื่อ Me คือชนิดของโลหะบนตัวรองรับ

5. อิมัลชัน

อิมัลชัน (emulsion) หมายถึง ลักษณะของผสมที่ประกอบด้วยเหลวอย่างน้อย 2 ชนิด ซึ่งไม่เข้ากันหรือไม่ละลายในกันและกัน เช่น น้ำและน้ำมัน ถ้าต้องนำมาไว้ด้วยกันในลักษณะที่ผสมผสานเข้าเป็นเนื้อเดียวกันก็ต้องใช้ตัวทำอิมัลชัน (emulsifier) เป็นตัวผสมทั้งสองเข้าด้วยกัน อิมัลชันที่เกิดขึ้นถ้ามองด้วยตาเปล่าจะเห็นลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันแต่ถ้ามองด้วยกล้องจุลทรรศน์ก็จะเห็นเป็น 2 ภูมิภาค คือ เห็นเป็นหยดเล็กๆของของเหลวชนิดหนึ่งที่เรียกว่าภูมิภาคภายใน (internal or dispersed phase) กระจายตัวแทรกอยู่ในของเหลวอีกชนิดหนึ่งที่เรียกว่า ภูมิภาคภายนอก (external or continuous phase) โดยทั่วไปหยดของภูมิภาคภายในอาจมีขนาดต่างๆกัน ตั้งแต่ขนาดที่เล็กกว่า 0.05 ไมครอน จนถึง 25 ไมครอน ซึ่งขนาดอนุภาคของภูมิภาคภายในมีผลต่อการกระจายแสงได้ต่างกัน จึงทำให้อิมัลชันมีลักษณะภายนอกที่มองเห็นได้แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ลักษณะของอิมัลชันที่มองเห็น

ขนาดหยดอนุภาควิทยาภายใน (ไมครอน)	ลักษณะอิมัลชันที่มองเห็น
เล็กกว่า 0.05	โปร่งใส (transparent)
0.05 – 0.10	ขุ่นหรือ โปร่งใส (translucent)
0.10 – 1.00	สีขาวอมฟ้า
ใหญ่กว่า 1.00	ขุ่นขาวทึบ

ที่มา: พิมพร (2534)

5.1 ชนิดของอิมัลชัน

ลักษณะอิมัลชันที่พบโดยทั่วไปมักมีลักษณะขาวขุ่นคล้ายน้ำมัน แต่ความจริงแล้วอิมัลชันอาจมีลักษณะโปร่งใสก็ได้ การแบ่งชนิดของอิมัลชันอาจมีได้หลายลักษณะ ดังนี้

ก. แบ่งตามลักษณะภายนอกที่มองเห็น ได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. แมโครอิมัลชัน (macroemulsion) คือ อิมัลชันลักษณะขุ่นขาวที่พบโดยทั่วไปนั่นเอง อนุภาคของวิทยาภายในของอิมัลชันชนิดนี้มักมีขนาดตั้งแต่ 0.25–10 ไมครอน (โดยทั่วไปจะใหญ่กว่า 1 ไมครอน) จึงทำให้เกิดความแตกต่างในค่าดัชนีการหักเหของแสงของวิทยาทั้งสอง และเกิดการกระจายแสงทำให้ดูมองขุ่นขาว อิมัลชันนี้อาจแบ่งย่อยได้เป็นอิมัลชันเนื้อหยาบ (coarse emulsion) ซึ่งมีขนาดค่อนข้างใหญ่ และอิมัลชันเนื้อละเอียด (fine emulsion) ซึ่งมีอนุภาคค่อนข้างเล็กหรือเล็กกว่า 5 ไมครอนลงไป แมโครอิมัลชันเป็นอิมัลชันชนิดที่พบมากที่สุดทั้งในอุตสาหกรรม อาหาร ยา และเครื่องสำอาง เช่น ใต้อครีม สลัดครีม ครีมรักษาโรคผิวหนัง ครีมกันแดด โลชันทาผิว ฯลฯ

2. ไมโครอิมัลชัน (microemulsion) มีลักษณะโปร่งใส เนื่องจากอนุภาคของวิทยาภายในเล็กมาก (ประมาณ 10–75 นาโนเมตร) ซึ่งมีค่าน้อยกว่าหนึ่งในสี่ของความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้ (visible light) จึงไม่หักเหหรือกระจายแสง แสงจึงสามารถทะลุผ่านได้ ทำให้ดูโปร่งใส หยดของวิทยาภายในมีลักษณะกลมถูกล้อมรอบด้วยฟิล์มของตัวทำอิมัลชัน มีทั้งชนิดน้ำมันในน้ำ (O/W) และน้ำในน้ำมัน (W/O)

ข. แบ่งตามชนิดของของเหลวที่เป็นวัฏภาคภายในและวัฏภาคภายนอก ได้เป็น 3 ชนิด

1. อิมัลชันชนิดน้ำในน้ำมัน (W/O emulsion) อิมัลชันชนิดนี้มีวัฏภาคภายในเป็นน้ำ วัฏภาคภายนอกเป็นน้ำมัน

2. อิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (O/W emulsion) อิมัลชันชนิดนี้กลับกันกับชนิดแรก คือ มีวัฏภาคภายในเป็นน้ำมัน วัฏภาคภายนอกเป็นน้ำ

3. อิมัลชันเชิงซ้อน (multiple emulsion) เป็นอิมัลชันที่มีวัฏภาคภายในซ้อนกันอยู่ ซึ่งเป็นของเหลวต่างชนิดกัน เช่น W/O/W หรือ O/W/O อิมัลชันเชิงซ้อนเหล่านี้สามารถกลับกลายเป็นอิมัลชันชนิดธรรมดาได้ เช่น W/O/W ซึ่งมีน้ำเป็นวัฏภาคภายนอก แต่วัฏภาคภายในเป็นน้ำมัน จะมีหยดเล็กๆของหยดน้ำซ้อนอยู่อีกที เมื่อกลับกลายเป็นอิมัลชันธรรมดาจะกลายเป็นชนิด O/W

5.2 ส่วนประกอบของอิมัลชัน

รูปแบบอิมัลชัน มีส่วนประกอบหลักสำคัญ 3 ส่วน คือ

1. วัฏภาคน้ำ (water phase) ได้แก่ น้ำและสารต่างๆ ซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลวที่ละลายได้ในน้ำ

2. วัฏภาคน้ำมัน (oil phase) ได้แก่ น้ำมันต่างๆ

3. ตัวทำอิมัลชัน (emulsifier) เป็นตัวสำคัญในการผสมผสานให้วัฏภาคน้ำและน้ำมันเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้แก่ สารลดแรงตึงผิว

5.3 กลไกการเกิดอิมัลชัน

ปกติของเหลวสองชนิดซึ่งไม่เข้ากันเมื่อถูกนำมารวมจะแยกกันอยู่เป็น 2 ชั้น เนื่องจากเกิดแรงตึงระหว่างผิวขึ้น แต่เมื่อมีการเขย่าซึ่งเป็นการเพิ่มพลังงานและเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวทั้งสอง จะทำให้ของเหลวนั้นกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ ในกันและกันได้ และมีลักษณะของอิมัลชันเกิดขึ้น แต่เป็นเพียงเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นชั่วคราว ซึ่งหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์อธิบายได้ว่า การเขย่าเป็นการเพิ่มพลังงานอิสระที่พื้นผิว (surface free energy) ของของเหลวจึง

เข้ากันได้ชั่วคราว สภาวะนี้ถือว่าไม่คงสภาพ เพราะเมื่อหยุดเขย่าหรือหยุดกวน ของเหลวเหล่านั้น ก็จะพยายามกลับมารวมตัวกันและแยกชั้นดังเดิม เนื่องจากการปรับสภาวะให้เข้าสู่คงสภาพโดยลดพื้นที่ผิวการสัมผัสระหว่างกันน้อยที่สุด

เหตุการณ์ดังกล่าวนี้สามารถทำให้เกิดขึ้นอย่างถาวร กล่าวคือ เกิดการกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ ในกันและกันของของเหลวทั้งสองชนิดโดยที่ยังคงสภาพอยู่ ซึ่งไม่กลับมาแยกชั้นดังเดิมได้ โดยการเติมตัวทำอิมัลชันลงไปก่อนการเขย่าดังนั้น การเกิดอิมัลชันได้ต้องอาศัยกระบวนการ 2 ขั้นตอนคือ

1. การทำให้ของเหลวที่เป็นวัฏภาคภายในแตกกระจายเป็นหยดเล็กๆ โดยอาศัยการให้พลังงานซึ่งอาจใช้ในรูปของความร้อน (heat) การคนหรือเขย่า (mechanical agitation) การสั่นสะเทือนโดยคลื่นเสียง (ultrasonic vibration) หรือไฟฟ้า (electricity) เป็นต้น

2. การทำให้หยดเล็กๆ ที่กระจายตัวอยู่นั้นคงสภาพอยู่ได้ซึ่งอาศัยตัวทำอิมัลชันดังกล่าวสามารถอธิบายกลไกการทำงานของตัวทำอิมัลชันดังนี้

ก. ลดแรงตึงระหว่างผิวของของเหลวทั้งสอง เป็นการลดพลังงานอิสระที่พื้นผิวด้วย ทำให้โอกาสที่หยดวัฏภาคซึ่งกระจายตัวอยู่นั้นรวมตัวกันได้น้อยลงเป็นการเพิ่มความคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์

ข. เกิดฟิล์มที่แข็งแรงและยืดหยุ่นโดยรอบหยดวัฏภาคภายใน ความแข็งแรงและลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลของฟิล์มนี้แตกต่างกันออกไป แล้วแต่ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำอิมัลชันที่ใช้ ฟิล์มอาจเรียงตัวเป็นโมเลกุลเดี่ยว (monomolecular film) โดยหันด้านมีประจุเข้าหาวัฏภาคน้ำ ด้านไม่มีประจุจะหันเข้าหาวัฏภาคน้ำมัน ฟิล์มชนิดนี้มักเกิดจากการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวทำอิมัลชันหรือมีการเรียงตัวซ้อนกันเป็นโมเลกุล (multimolecular film) ซึ่งเกิดจากการใช้คอลลอยด์ที่ชอบน้ำเป็นตัวทำอิมัลชัน หรือมีการเรียงตัวของอนุภาคเล็กละเอียดของแข็ง (solid particle film) ซึ่งเกิดจากการใช้ของแข็งเล็กละเอียดบางชนิดซึ่งดูดซับหน้าประจุของวัฏภาคทั้งสองได้

ฟิล์มที่เกิดขึ้นรอบหยดวัฏภาคภายในนี้ทำหน้าที่เป็นกั้นชน (mechanical barrier) ป้องกันการสัมผัสกันโดยตรงของหยดอนุภาคภายใน ซึ่งกลไกข้อนี้ถือว่าสำคัญที่สุด เพราะทราบได้ที่กั้นชนนี้ยังอยู่ ไม่ทำให้หยดอนุภาคภายในรวมตัวกันได้ ความแข็งแรงของกั้นชนนี้ยังขึ้นกับ

ปริมาณของอิมัลชันที่ใส่ลงไปด้วย ถ้ามีปริมาณมากพอ การเรียงตัวของโมเลกุลบนฟิล์มหนาแน่น (closely packed) ทำให้อิมัลชันมีความคงตัวมากขึ้น

ก. เกิดชั้นคู่ของไฟฟ้าสถิตเป็นกันชนทางไฟฟ้า (electrical double groups) ซึ่งกันชนทางไฟฟ้านี้เกิดจากกลุ่มโมเลกุลที่มีประจุ (electrically charged groups) ซึ่งอยู่รอบๆ ผิวของหยดอนุภาคภายใน กลไกนี้ใช้อธิบายอิมัลชันชนิด O/W ได้เป็นอย่างดี

อย่างไรก็ตามแม้ว่าตัวทำอิมัลชันแต่ละชนิดซึ่งทำหน้าที่ในการทำให้เกิดอิมัลชันและรักษาความคงตัวของผลิตภัณฑ์ไว้ได้นั้นอาจอาศัยกลไกอย่างใดอย่างหนึ่งหรือมากกว่า 1 อย่าง และอาจมีกลไกการทำงานต่างกัน ไปบ้าง แต่ข้อสำคัญคือ ต้องเป็นสารที่สามารถถูกดูดซับอยู่ที่ผิวประจัน (interface) ระหว่างวัฏภาคทั้งสองได้ และสร้างฟิล์มหรือกันชนลักษณะใดก็ได้ โดยปริมาณของตัวทำอิมัลชันต้องมากพอที่จะเกิดฟิล์มที่แข็งแรงแน่นหนาครอบหุ้มวัฏภาคภายใน จึงจะถือว่าตัวทำอิมัลชันทำหน้าที่ได้อย่างสมบูรณ์

5.4 ตัวทำอิมัลชัน (Emulsifying agent)

ตัวทำอิมัลชันเป็นสารที่ทำหน้าที่ในการผสมผสานวัฏภาคน้ำ และวัฏภาคน้ำมันให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน โดยต้องเป็นสารที่ถูกดูดซับได้ที่ผิวประจันของวัฏภาคทั้งสอง และการเกิดฟิล์มแข็งแรงหุ้มรอบหุ้มวัฏภาคภายในจึงทำให้อิมัลชันมีความคงตัวดี สารที่ทำหน้าที่เป็นอิมัลชันมีมากมายหลายชนิด ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ดังนี้

1. สารลดแรงตึงผิว (surfactants) เป็นสารซึ่งมีคุณสมบัติชอบทั้งน้ำ และน้ำมัน (amphi-philic) เพราะ โครงสร้างของสารมีทั้งกลุ่มที่ชอบน้ำ (hydrophilic group) และกลุ่มที่ชอบน้ำมัน (li-pophilic group) ในโมเลกุลเดียวกัน ทำให้สามารถเชื่อมรอยต่อระหว่างวัฏภาคน้ำ และวัฏภาคน้ำมันได้เป็นอย่างดี จึงทำหน้าที่เป็นตัวทำอิมัลชันได้ สารลดแรงตึงผิวมีทั้งชนิดประจุบวก ชนิดประจุลบ และชนิดไม่มีประจุ

2. คอลลอยด์ที่ชอบน้ำ (hydrated lyophilic colloids) เป็นสาร โมเลกุลใหญ่ที่ถูกดูดซับได้ที่ผิวประจันระหว่างน้ำมัน แต่ไม่มีผลในการลดแรงตึงผิวระหว่างผิวให้กับของเหลวทั้งสอง หรือมีผลน้อยมาก สารเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นตัวทำอิมัลชันได้โดยสร้างฟิล์มชนิดเรียงตัวซ้อนกันห่อหุ้มรอบหุ้มวัฏภาคภายใน ซึ่งเป็นกันชนที่แข็งแรงแน่นหนาพอที่จะต้านทานการรวมตัวกันของหยดวัฏภาคภายในได้ดี นอกจากนี้ส่วนที่ละลายน้ำจะช่วยเพิ่มความหนืดให้กับวัฏภาค

ภายนอก ทำให้โอกาสที่วัฏภาคภายในจะรวมตัวหรือเกาะกลุ่มกันมีน้อยลง สารกลุ่มนี้มักทำให้เกิดอิมัลชันชนิด O/W เพราะช่วยเพิ่มความหนืดให้กับน้ำด้วย

3. อนุภาคของแข็งขนาดเล็กและละเอียดบางชนิด (finely divided solid particles) พงละเอียดของสารกลุ่มนี้ถูกดูดซับได้ที่ผิวประจันโดยมีความสามารถในการเปียกน้ำ และน้ำมันได้ต่างกัน ทำหน้าที่เป็นตัวทำอิมัลชัน โดยสร้างฟิล์มที่เรียกว่า particulate film สารกลุ่มนี้จะต้องมีพงละเอียดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดหยดของวัฏภาคภายใน บางชนิดอาจมีประจุทำให้เกิด electrical double layer รอบหยดวัฏภาคภายในได้ ทำให้อิมัลชันยังมีความคงตัวมากขึ้น พงเหล่านี้แสดงขั้ว (polar solid) ทำให้เปียกน้ำได้ดีกว่าน้ำมัน และเกิดอิมัลชันชนิด O/W พงที่ไม่แสดงขั้ว (non polar solid) เปียกน้ำมันได้ดีกว่าน้ำ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันชีวภาพ

Sensoz *et al.* (2007) ไพโรไลซิสชีวมวลเมล็ดดอกคำฝอย โดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ทำจากสแตนเลส สตีล 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 70 mm สูง 104 mm แบ่งการทดลองเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกทำการไพโรไลซิสช่วงอุณหภูมิ 400-600°C อัตราการให้ความร้อน 10, 30 และ 50°C/min ส่วนที่ 2 ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500°C อัตราการให้ความร้อน 50°C/min ให้อัตราการไหลของไนโตรเจน 50, 100, 150 และ 200 cm³/min เมล็ดดอกคำฝอยก่อนนำเข้าปฏิกรณ์ต้องผ่านกระบวนการอัดด้วยความร้อน (hot press extraction) เพื่อเป็นการย่อยขนาดอนุภาค เรียกเมล็ดดอกคำฝอยที่ผ่านกระบวนการนี้ว่า safflower seed press cake (SPC) ขนาดอนุภาคประมาณ 1.8 mm ใช้ SPC 20 กรัม จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 500°C อัตราการให้ความร้อน 50°C/min ให้น้ำมันชีวภาพมากที่สุด 33.8% และที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนนี้ เมื่อให้อัตราการไหลไนโตรเจน 100 cm³/min ได้น้ำมันชีวภาพ 36.1% สรุปได้ว่าการไพโรไลซิสโดยใช้ไนโตรเจนเป็นตัวพาทำให้ได้น้ำมันชีวภาพมากกว่าไม่ใช้ตัวพา

Ji-Lu (2007) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) จากแกลบข้าวที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 420-540 องศาเซลเซียส ในฟลูอิดไดซ์เบด ป้อนเข้าปฏิกรณ์โดยใช้ two screw feeders เพื่อป้องกันการเกิด jamming ของระบบการป้อนวัตถุดิบ และได้ได้น้ำมันชีวภาพ (biooil) ออกมา จากการทดลองพบว่าได้ปริมาณน้ำมันชีวภาพสูงสุด 56 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 465 องศาเซลเซียส และเป็นสารประกอบอินทรีย์ซับซ้อนซึ่งประกอบด้วย น้ำ กรด และสาร heterocyclic แม้ว่าได้น้ำมันชีวภาพไม่ค่อยมีความเสถียรแต่ความเสถียรมากพอที่จะนำไปใช้ได้ การวิเคราะห์หาองค์ประกอบเคมีด้วยวิธี GC-MS และค่าความร้อน ความเสถียร ค่าการละลาย ลักษณะการกัดกร่อน ผลจากการวัดพบว่าได้น้ำมันชีวภาพสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงใน boiler และเตาเผา (furnace) ได้โดยตรงโดยไม่ต้องมีการปรับสภาพ อีกทางเลือกหนึ่งคือ การกลั่นแล้วสามารถนำมาใช้ในยานพาหนะได้ หรือสามารถนำไปใช้งานระยะสั้นกับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรง

Putun *et al.* (2007) ศึกษาและเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าและเร็วของกากใบยาสูบโดยพิจารณาแนวโน้มของผลิตภัณฑ์และองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งในการทดลองพบว่าการไพโรไลซิสแบบช้าของกากใบยาสูบที่มีขนาดอนุภาค 0.425 และ 0.850

มิลลิเมตรในเครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed-bed tubular โดยตั้งสภาวะการทดลองด้วยอัตราการให้ความร้อน $70^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสหลายค่า (400, 500, 550 และ 700°C องศาเซลเซียส) และอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนหลายค่าเช่นกัน ($50, 100, 200$ และ $400\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) ผลิตผลน้ำมันที่ได้มีค่าสูงสุด 27 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 550°C องศาเซลเซียส อัตราการไหลของก๊าซตัวพา $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ เมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อนจนถึง $300^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ทำให้ผลผลิตของเหลวเพิ่มขึ้น 10 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันใช้ Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Gas Chromatography (GC), ^1HMR และ elemental analysis พบว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็วมีค่าการกระจายตัวของคาร์บอนต่ำกว่าการไพโรไลซิสแบบช้า

2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไฮโดรเจน

Dingneng *et al.* (1998) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากชีวมวล poplar oil โดยใช้วิธี catalytic steam reforming ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Ni โดยทำการทดลองเปรียบเทียบกับโมเดล 2 แบบคือ แบบ bench – scale fixed bed reactor โดยตัวท่อทำด้วยแอสแตนเลส สตีล (เส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 1.65 ซม และ ยาว 42.6 ซม) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 2.4-4.0 มม จำนวน 100 กรัม และแบบที่ 2 เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบ fluidized bed reactor มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 2 นิ้ว บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 150-200 ไมโครเมตร จำนวน 150-200 กรัม แบ่งการทดลองเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกทำการไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) จากชีวมวล จะได้น้ำมันชีวภาพ (pyrolysis oil) ขั้นตอนที่ 2 จะเป็นการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้ด้วยกระบวนการ catalytic steam reforming และ water gas shift จากการทดลองพบว่า ร้อยละผลได้ (yield) ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็ว ประมาณ 75% ต่อน้ำหนักชีวมวล และพบว่าปฏิกรณ์แบบ fluidized bed reactor ได้ปริมาณไฮโดรเจนมากกว่าแบบ fixed bed reactor ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลได้ (yield) ของไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการ catalytic steam reforming และ water gas shift reaction จากปฏิกรณ์แบบ fluidized bed reactor ประมาณ 85%

Davidian *et al.* (2007) ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยนำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลประเภทไม้บีช (ไม้ประเภทมะเดื่อ) โดยนำน้ำมันชีวภาพไปผ่านการกรองเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนก่อนที่จะถูกปั๊มผ่านท่อขนาดเล็ก (capillary) โดยใช้ syringe pump

มายังปฏิกรณ์ โดยใช้กระบวนการในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน แบบ sequential (sequential = 1 cracking + 1 regeneration) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ กับ $\text{Ni-K}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในขั้นแรกจะเกิดปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชัน (gasification) หรือการสลายตัวด้วยความร้อน โดยเปลี่ยนน้ำมันชีวภาพซึ่งประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ และน้ำเป็นองค์ประกอบ ให้กลายเป็นก๊าซหลายชนิด ได้แก่ CO , CO_2 , CH_4 , H_2 และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักเบาชนิดอื่นๆ โดยในส่วนนี้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700°C หลังจากนั้น CH_4 ที่ได้ทำปฏิกิริยาสลายตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) และทำปฏิกิริยากับน้ำที่มีอยู่ในน้ำมันชีวภาพ (dry reforming reaction) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซ H_2 กับ CO และ CO และทำปฏิกิริยากับน้ำต่อ (water gas shift reaction) ได้เป็นก๊าซ CO_2 กับ H_2 ในส่วนปฏิกิริยาที่ผ่านมานอกจากจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซต่างๆแล้ว ยังจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นคาร์บอน ซึ่งทำให้เกิดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา จึงจำเป็นต้องทำการสลายคาร์บอนที่เคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration)

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดให้ร้อยละผลได้ ($\%\text{H}_2$ yield) ประมาณ 45-50 % และพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยขนาดอนุภาค Ni ขนาดใหญ่ เป็นผลให้คาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นโครงข่ายจับตัวแน่น (whiskers) ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงมาก ซึ่งมีผลให้การเกิด H_2 ยิ่งลดลงเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น และใช้อุณหภูมิในการ regeneration ค่อนข้างสูง ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-K}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ใช้อุณหภูมิเท่ากับ 490°C ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-K}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ประกอบด้วยอนุภาค Ni ที่มีการกระจายตัวมาก และขนาดเล็กกว่า เกิดการสะสมของคาร์บอนที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ (amorphous) จึงทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีผลให้เมื่อใช้เวลานานขึ้น การเกิด H_2 ลดลงน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และใช้อุณหภูมิในการ regeneration เท่ากับ 391°C

Domine *et al.* (2008) ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ น้ำมันชีวภาพซึ่งได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ชีวมวลต้นปืช โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ และ $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ โดยกระบวนการที่ใช้คือ กระบวนการ steam reforming และ sequential cracking (sequential cracking = 1 cracking + 1 regeneration) ซึ่งกระบวนการ steam reforming นี้เป็นการใช้น้ำทำปฏิกิริยากับสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ สภาวะในการศึกษา คือ อุณหภูมิ 700 และ 780°C อัตราส่วน S/C (จำนวน โมลของไอน้ำต่อจำนวน โมลของคาร์บอน) ที่ 2.5, 5, และ 10 อัตราการไหลของน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 1, 2 และ 5 ml/h และอัตราการไหลของ

น้ำ 9 ml/h และในส่วนของกระบวนการ sequential cracking นั้นประกอบด้วยกระบวนการ thermal cracking ซึ่งปฏิกิริยานี้ใช้ความร้อนโดยตรงในการสลายองค์ประกอบ จึงไม่จำเป็นต้องมีน้ำในกระบวนการ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้คือ 700°C และอัตราการไหลของน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 1 และ 5 ml/h ซึ่งกระบวนการนี้ใช้เวลาประมาณ 5 นาที และต่อจากนั้นเป็นกระบวนการ regeneration ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เวลาประมาณ 10 นาที จากผลการทดลองพบว่า ในปฏิกิริยา steam reforming เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ได้ร้อยละผลได้ (%H₂ yield) 70% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh /Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ได้ 52% ส่วนในปฏิกิริยา thermal cracking ปริมาณไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด มีค่าใกล้เคียงกัน แต่ไม่มากเท่ากับในปฏิกิริยา steam reforming

Lojoiu *et al.* (2007) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษามี 2 ชนิด คือ Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ และ Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ อุณหภูมิของปฏิกิริยา คือ 700°C พบว่าอัตราการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณธาตุออกซิเจนบนตัวรองรับ zirconia-ceria

Rioche *et al.* (2007) ศึกษาแบบจำลองการผลิตไฮโดรเจน ด้วยกระบวนการ steam reforming ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการให้ความร้อนแบบเร็ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Pd และ Rh บนตัวรองรับ Al₂O₃ และ Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ โดยใช้สภาวะในการทดลองคือ ใช้อุณหภูมิ 650-900°C ใช้ น้ำมันชีวภาพ 10 cm³ น้ำ 25 cm³ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 100-200 mg และ 900-1000 mg ของ cordierite ซึ่งในส่วนของปฏิกรณ์ใช้ปฏิกรณ์ที่ทำด้วยควอตซ์ ที่มีความสูงเท่ากับ 300 mm ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน และภายนอก เท่ากับ 15 และ 18 mm ตามลำดับ ซึ่งจากการทดลองพบว่า ตัวรองรับ Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ให้ปริมาณไฮโดรเจนสูงกว่า ตัวรองรับ Al₂O₃ และพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยโลหะ Pt และ Rh มีความว่องไวกับปฏิกิริยา steam reforming มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยโลหะ Pd และจากการทดลองพบว่าเมื่อใช้แบบจำลองนี้สามารถเปลี่ยนน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสไปเป็นผลิตภัณฑ์ H₂ และ CO_x โดยให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่คล้ายกันเมื่อใช้ตัวรองรับ Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ และพบว่า ให้ปริมาณ H₂ มากกว่า 50% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น 1%/ Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ S/C (อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่ป้อน) เป็น 1:5 โดยใช้อุณหภูมิในการทดลองสูงกว่า 800°C และใช้เวลามากกว่า 9 ชั่วโมง

Vagia และ Lemomidou (2008) ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพด้วยกระบวนการ steam reforming ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (5 wt%) และโลหะมีตระกูล (0.5 wt% Rh หรือ Ir) บนตัวรองรับแคลเซียมอะลูมินेट ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาแบบจำลองของสารประกอบ ที่เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ในน้ำมันชีวภาพ 2 องค์ประกอบด้วยกันคือ กรดแอซีติก (acetic acid) และแอซีโตน (acetone) ซึ่งมาจากสารประกอบคีโตน โดยในกระบวนการ steam reforming และใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ผลิตจากควอตซ์ การป้อนสารตั้งต้น (กรดแอซีติกหรือแอซีโตนกับน้ำ) เข้าสู่ปฏิกรณ์ด้วยปั๊ม HPLC (Gilson 350) ก๊าซที่ออกมาจากปฏิกรณ์ถูกลดอุณหภูมิเพื่อควบแน่นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว และสารตั้งต้นส่วนที่เหลือ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง gas chromatograph (Varian 3700) ที่ต่อแบบ online โดยใช้ detector แบบ TCD และใช้คอลัมน์ 2 ชนิดเพื่อที่จะแยกผลิตภัณฑ์ (Porapak Q สำหรับแยก CO_2 , C_2H_4 และ C_2H_6 และ MS 5A สำหรับแยก H_2 , O_2 , N_2 , CO และ CH_4) ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลววิเคราะห์ด้วย gas chromatograph (Varian 3300) โดยใช้ detector แบบ FID และใช้คอลัมน์แบบ HP-FFAP โดยสภาวะที่ใช้ในการศึกษาคือ อุณหภูมิ 550-650-750°C โดยใช้ระยะเวลาที่ทำการทดลองของแต่ละอุณหภูมิ 1 h และอัตราส่วน S/C (จำนวนโมลของไอน้ำต่อจำนวนโมลของคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพที่ป้อน) เท่ากับ 3 จากการทดลองพบว่าองค์ประกอบที่เป็นกรดแอซีติกเกิดปฏิกิริยานตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ง่ายกว่าแอซีโตน และปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้เพิ่มขึ้นอยู่กับกับชนิดของโลหะ ปริมาณโลหะ และอัตราส่วนของ CaO ต่อ Al_2O_3 ของตัวรองรับ โดยพบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วย 5 wt% Ni/ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วย 0.5 wt% Rh/ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ มีความต้านต่อการเกิดโค้กมากที่สุด

Wang *et al.* (2007) ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส โดยใช้กระบวนการ steam reforming ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะบนตัวรองรับ $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{-O}^-$ ($[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}\cdot 4\text{O}^-/\text{M}$, $\text{M}=\text{Mg, K, Ce}$) โดยได้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ชนิด และปริมาณของโลหะบนตัวรองรับ และผลของอัตราส่วน S/C (จำนวน โมลของไอน้ำต่อจำนวนโมลของคาร์บอน) ที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (hydrogen yield) การเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน (carbon conversion) และการกระจายชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบต่อเนื่อง (fixed-bed continuous flow reaction) ในส่วนของกระบวนการ steam reforming ทำในปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบต่อเนื่องภายใต้ความดันบรรยากาศ ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 250-750°C อัตราส่วน S/C เท่ากับ 1.9, 4.0 และ 9.0 จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดที่มีโลหะ Mg บนตัวรองรับ C12A7-O²⁻ โดยมีปริมาณโลหะ Mg 18% ให้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน และการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมากที่สุด คือ ร้อยละ 80 และ 96 ตามลำดับ เมื่อใช้อัตราส่วน S/C มากกว่า 4 และอุณหภูมิเท่ากับ 750°C และพบว่าค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าต่ำกว่า 5 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 450°C และในช่วงอุณหภูมิ 500-750°C ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งให้ค่าสูงสุดคือ 80% ที่ 750°C และ S/C เท่ากับ 9.0

3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Singht et al. (2006) ศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Ce-ZrO₂ (Ni บน Ce-ZrO₂) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ให้ประสิทธิภาพการรีฟอร์มมิ่งที่ดี และมีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอน (carbon formation) สูงเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Al₂O₃ ที่สภาวะเดียวกัน และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าผลิตภัณฑ์หลักจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วย Ni/Ce-ZrO₂ ได้แก่ H₂, CO และ CO₂ โดยพบ CH₄ เพียงเล็กน้อย ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของสารป้อน และพบว่ามีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่น C₂H₄ และ C₂H₆

Palikanon et al. (2005) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับ CeO₂ และ CeO₂-ZrO₂ ที่เตรียมขึ้นจากวิธี surfactant assisted โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการแปรรูปมีเทนด้วยไอน้ำภายใต้สภาวะที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (SOFC) กับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂ และ Ni/Al₂O₃ ที่เตรียมโดยวิธีทั่วไป โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 900-1000 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธี surfactant assisted มีประสิทธิภาพในการต้านทานต่อการเกิดคาร์บอน (carbon formation) ภายใต้สภาวะเดียวกันดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีทั่วไป และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/CeO₂ มีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนสูง ในทุกช่วงอุณหภูมิสูงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/CeO₂-ZrO₂ และ Ni/Al₂O₃ ที่สภาวะเดียวกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/CeO₂-ZrO₂ ที่อัตราส่วน Ce/Zr เท่ากับ 1/3 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และคงสภาพการเกิดปฏิกิริยาการแปรรูปมีเทนด้วยไอน้ำมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ Ce/Zr ที่อัตราส่วนอื่น

พรรณนิภา และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ (steam reforming) โดยใช้สารตั้งต้นคือ เมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดคือ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ Ni/CeO_2 ซึ่งเตรียมขึ้นด้วยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม (impregnation) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด โดยการป้อนเมทานอลเข้าสู่ระบบรีฟอร์มมิ่ง ด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 มีเสถียรภาพทางด้านความร้อน (thermal stability) ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และยังสามารถต้านทานการเกิดคาร์บอนที่ผิว ซึ่งเป็นสาเหตุให้ความสามารถของอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ได้ดีกว่า และยังพบว่าปริมาณการผลิตไฮโดรเจนจาก กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 สูงกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และจากผลการทดลองพบว่าการผลิตไฮโดรเจนจากเมทานอลด้วย กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ ควรดำเนินการที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C เพื่อให้เมทานอลสามารถแตกตัวให้ไฮโดรเจนได้ และเพื่อป้องกัน การเกิดคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

อุปกรณ์และวิธีการ

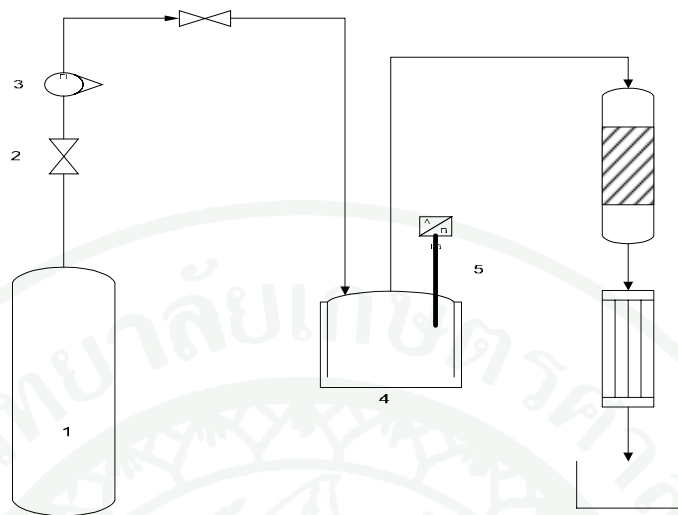
อุปกรณ์

1. วัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ ต้นสบู่ดำ ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ นำวัตถุดิบมาตากแห้งก่อนเพื่อลดปริมาณความชื้น แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำมาตัดโดยใช้เครื่องตัดไม้ และย่อยให้มีขนาดเล็กลงด้วยเครื่องย่อยไม้ จนได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5-2.0 มิลลิเมตร

2. การไฟโรไลซิส

กระบวนการไฟโรไลซิส เป็นแบบ 2 ขั้นตอน ปฏิกรณ์ที่ใช้ในขั้นตอนแรกเป็นปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (semi-batch reactor) (ภาพที่ 3) ประกอบด้วยแอสแตนเลส สตีล 316 รูปทรงกระบอกมีปริมาตร 700 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตร ความสูง 14 เซนติเมตร มีเตาเผาขดลวดไฟฟ้าให้ความร้อน โดยตัวควบคุมอุณหภูมิเป็นแบบ PID และวัดอุณหภูมิในปฏิกรณ์โดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K บริเวณด้านบนของปฏิกรณ์มีข้อต่อเพื่อนำก๊าซตัวพาเข้าและออกจากปฏิกรณ์ ขั้นตอนที่สองเป็นปฏิกรณ์แบบท่อ (tube reactor) ประกอบด้วยท่อแอสแตนเลส สตีล 316 ขนาด 3/8 นิ้ว อยู่ในเตาเผาซึ่งควบคุมโดยตัวควบคุมแบบ on/off และวัดอุณหภูมิในเตาเผาโดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K บริเวณทางปลายท่อขาออกของปฏิกรณ์ตัวที่สองจะเชื่อมต่อกับหน่วยควบแน่น (condensing unit) ดังแสดงในภาพที่ 3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะทำการแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำที่อุณหภูมิ 12°C และควบแน่นกลายเป็นของเหลวซึ่งบรรจุในขวดรูปชมพู่แช่ในอ่างน้ำแข็งผสมเกลือ ส่วนไอที่ไม่สามารถควบแน่นได้นั้น ไหลผ่านออกทางท่อขาออกเข้าไปในเครื่องดูดควัน (hood)



ภาพที่ 3 แผนภาพปฏิกรณ์ในกระบวนการไพโรไลซิส

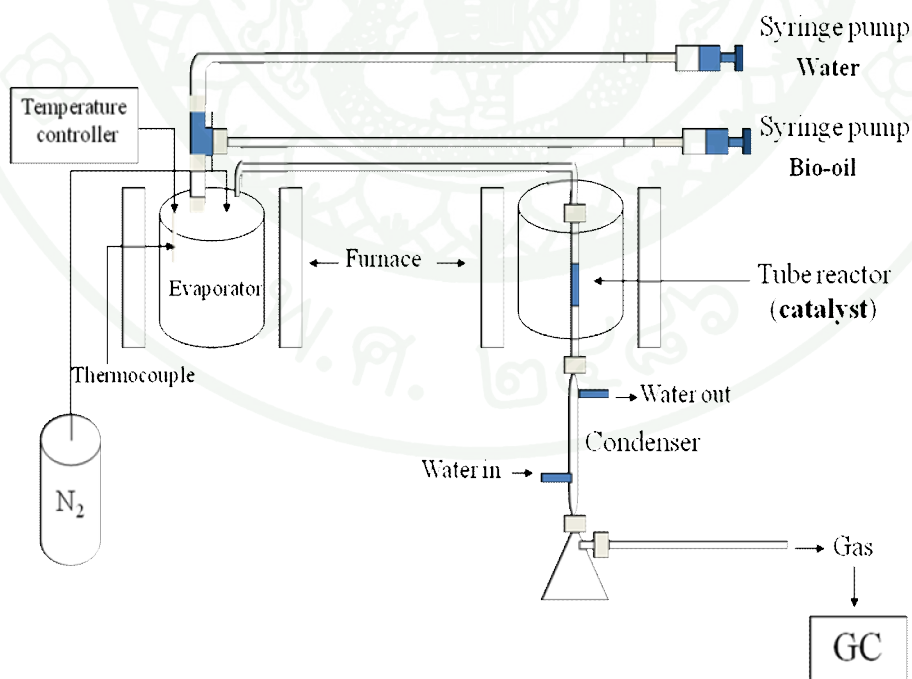
- (1) ถังก๊าซไนโตรเจน (2) วาล์ว (3) ความดันเกจ (Pressure gauge) (4) เครื่องปฏิกรณ์
 (5) เทอร์โมคัปเปิล (6) เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (7) เครื่องควบคุมความดัน (8) ที่เก็บบรรจุ
 ผลิตภัณฑ์ของเหลว

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ประกอบด้วย เกลือของโลหะนิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) และ n-hexane 99% จากบริษัท Lab System ใช้สารลดแรงตึงผิว คือ polyoxy-4-lauryl ether (PE4LE) จากบริษัท Lab System สาร reducing agent เพื่อใช้รีดิวส์ไอออนของโลหะคือ ไฮดรารซีนไฮเดรต ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 98% จากบริษัท Lab System และ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งได้รับความเอื้อเฟื้อจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ สำหรับใช้ในการเตรียม CeO_2 เพื่อใช้เป็นตัวรองรับในงานวิจัยนี้ และใช้เอทานอล 99.8% จากบริษัท Lab System เพื่อล้างสารลดแรงตึงผิวออก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีเอิบซุ่ม คือ เกลือของโลหะนิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) จากบริษัท Lab System การระเหยเฮกเซน ใช้เครื่อง rotary evaporator และการคัลไซน์ (calcination) ใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)

4. การผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแสดงดังภาพที่ 4 ประกอบด้วยหน่วยระเหยลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกทำด้วยสแตนเลสสตีล 316 มีปริมาตร 700 มิลลิลิตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตร ความสูง 14 เซนติเมตร มีเตาเผาขดลวดไฟฟ้าให้ความร้อน โดยตัวควบคุมอุณหภูมิเป็นแบบ PID และวัดอุณหภูมิในปฏิกรณ์โดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K ใช้ syringe pump ตัวที่ 1 สำหรับป้อนน้ำ และตัวที่ 2 สำหรับป้อนน้ำมันชีวภาพ ไปยังหน่วยระเหยที่หน่วยระเหยมีก๊าซไนโตรเจนถูกป้อนเข้าผ่านท่อขนาด 1/8 นิ้ว เข้ามายังหน่วยระเหยเพื่อนำไอน้ำและไอของน้ำมันชีวภาพออกผ่านท่อขนาด 1/4 นิ้ว ไปยังหน่วยปฏิกรณ์แบบท่อ (tubular reactor) ทำด้วยท่อสแตนเลส 316 ขนาด 3/8 นิ้ว หุ้มด้วยเตาเผาซึ่งควบคุมอุณหภูมิโดยตัวควบคุมแบบ on/off และวัดอุณหภูมิในเตาเผาโดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K ปลายท่อขาออกของปฏิกรณ์เชื่อมต่อกับหน่วยควบแน่น (condensing unit) ดังแสดงในภาพที่ 3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำการแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำที่อุณหภูมิ 12 องศาเซลเซียส และควบแน่นกลายเป็นของเหลวบรรจุในขวดรูปชมพู่ ส่วนที่ไม่สามารถควบแน่นได้จะไหลผ่านท่อขาออกเข้าไปในเครื่องดูดควัน (hood) โดยทำการเก็บก๊าซตรงบริเวณนี้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครโมโทกราฟี (gas chromatograph, GC)



ภาพที่ 4 แผนภาพกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำสำหรับผลิตไฮโดรเจน

5. การวิเคราะห์

4.1 การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่สามารถละลายน้ำได้ (aqueous fraction) และส่วนของน้ำมันหรือทาร์ (organics fraction) โดยส่วน organics phase จะทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ ด้วยเครื่อง Elemental Analyzer (CHNS/O Analyzer จากทางฝ่ายวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ในส่วนของ aqueous phase (หลังจากกำจัดน้ำโดยใช้ $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$) จะวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS ใช้คอลัมน์ DB-wax (ยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความดัน 8.22 psi) สภาวะของเครื่อง คือ อุณหภูมิ injector mode split 100:1, split flow 99.8 ml/min, injector volume 0.2 ml อุณหภูมิ oven เริ่มต้น 60°C อัตราการให้ความร้อน $5^\circ\text{C}/\text{min}$ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 230°C และปล่อยทิ้งไว้ 30 นาที และใช้อุณหภูมิของ detector เท่ากับ 230°C

4.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาชนิดของธาตุและสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Phillips รุ่น PW 1830/40 จากภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง transmission electron microscope (TEM) จากทางสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขต กำแพงแสน โดยใช้กำลังขยาย 300,000-400,000 เท่า

4.3 การวิเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

โดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟของ Varian รุ่น CP 3800 โดยใช้คอลัมน์ Carboxen - 1010 PLOT โดยสภาวะของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ คือ detector ชนิด TCD โดยใช้อุณหภูมิ TCD และ filament เท่ากับ 250 และ 270°C ตามลำดับ อุณหภูมิ injector port 200°C อุณหภูมิ

column oven เริ่มต้น 35°C อัตราการให้ความร้อน $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 235°C ทำการเก็บก๊าซมาวิเคราะห์ ด้วยถุงเก็บก๊าซ (gas bag) โดยเก็บต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

วิธีการ

1. วิธีการไพโรไลซิส

ก่อนการไพโรไลซิสในปฏิกรณ์ ทำการศึกษาพฤติกรรมสลายตัวของต้นสับุดด้วยความร้อน ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น SDT 2960 PN 925605.001 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจนเพื่อหาอุณหภูมิที่ต้นสับุดเกิดการสลายตัว

การไพโรไลซิสในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) มีวิธีการทดลองดังนี้

ขั้นแรกนำชีวมวลสับุด ปริมาณ 100 กรัมบรรจุลงในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ตรวจสอบสภาพปะเก็นที่ทำจากแกรไฟต์ก่อนประกอบถึงปฏิกรณ์ให้สนิทจากนั้นนำถึงปฏิกรณ์ใส่ลงในเตาหลอดไฟฟ้าต่อท่อก๊าซไนโตรเจนเข้าและท่อออกจากปฏิกรณ์พร้อมกับเซ็นเซอร์ระหว่างรอยต่อของปฏิกรณ์ ใส่เทอร์โมคัปเปิลกับปฏิกรณ์เปิดวาล์วควบคุมอัตราการไหลเริ่มต้นของก๊าซไนโตรเจนที่มีความเข้มข้น 99.99 เปอร์เซ็นต์ มีความเร็วสเปซหรือความเร็วของก๊าซ (space velocity) 17 ต่อชั่วโมง (อัตราการไหล $200\text{ cm}^3/\text{min}$) ทำการให้ความร้อนที่เครื่องปฏิกรณ์โดยตั้งค่าอุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน โดยตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส แล้วรอจนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้เป็นเวลาประมาณ 10 นาที แล้วปรับเพิ่มค่าอุณหภูมิทีละ 25 องศาเซลเซียส ทุก 20 นาที จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสนานเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชีวมวลที่สลายในปฏิกรณ์ตัวที่หนึ่งจะไหลผ่านมายังปฏิกรณ์แบบท่อแนวตั้งมีความเร็วสเปซ 590 ต่อชั่วโมง หลังจากนั้น ลอดอุณหภูมิปฏิกรณ์ทั้งสองลงมาที่อุณหภูมิห้อง ก๊าซและสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถูกลดอุณหภูมิและควบแน่นในหน่วยควบแน่น ก๊าซที่ไม่ควบแน่นไหลออกไปในตู้ดูดควัน ผลิตภัณฑ์ของเหลว และถ่านที่ได้ นำมาชั่งน้ำหนักและวิเคราะห์สมบัติต่อไป

การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ (yield) ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส หาได้โดยใช้สมการ ดังนี้

$$\text{ร้อยละผลได้ (\%yield)} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส} \times 100}{\text{น้ำหนักของต้นสับคั่วที่ใช้ในการไพโรไลซิส}}$$

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับงานวิจัยนี้ คือ การเตรียมซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และนำซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่เตรียมได้ มาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของโลหะต่อตัวรองรับ (Ce) เป็น 1:1 และทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของโลหะ Ni:Cu โดยใช้อัตราส่วนเท่ากับ 1:1 1:2 และ 2:1 ตามลำดับ แต่ใช้อัตราส่วนของ Ni-Cu:Ce คงที่ที่ 1:1 โดยโมล ซึ่งเตรียม 2 วิธีคือ วิธีไมโครอิมัลชัน และวิธีการทำให้เอิบชุ่ม (impregnation)

2.1 วิธีไมโครอิมัลชัน

2.1.1 การเตรียมซีเรียมออกไซด์

สำหรับงานวิจัยนี้เตรียมอนุภาคซีเรียม ตามวิธีของ Sa-a (2006) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวคือ polyoxy-4-lauryl ether (PE4LE) โดยนำ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 2 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 0.3-0.32 g แล้วเติม เฮกเซน ปริมาณ 100 ml จากนั้นหยด polyoxyethylene-4-lauryl ether (PE4LE) ปริมาณ 10-11 ml พร้อมทั้งกวนด้วย magnetic stirrer หยดจนกระทั่งได้สารละลายไมโครอิมัลชัน ที่มีลักษณะใส หลังจากนั้นเติม ไฮดราซีน (ประมาณ 1% ของปริมาตรสารละลายทั้งหมด) เพื่อรีดิวส์ไอออนซีเรียม ให้เป็นโลหะซีเรียม นำไมโครอิมัลชันที่ได้ไประเหยเฮกเซนออก ด้วยเครื่อง rotary evaporator โดยตั้งอุณหภูมิที่ 40°C และคลื่นที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้อนุภาค CeO_2 ซึ่งจะมีลักษณะเป็นผงซีเรียมออกไซด์ที่มีสีขาวปนเหลือง โดยจากการทดลองได้ปริมาณของ CeO_2 ประมาณ 40% จากน้ำหนัก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้เตรียม

2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล อย่างเดียวบนซีเรียมออกไซด์ (Ni/CeO₂) อัตราส่วนNi:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

โดยนำนิกเกิลไนเตรต (Ni(NO₃)₂·6H₂O) จำนวน 0.84 กรัม มาละลายในน้ำ 0.3-0.4 ml ใส่เฮกเซน 50 ml และหยดสารลดแรงตึงผิว PE4LE ปริมาณ 3-4 ml พร้อมทั้งกวนด้วย magnetic stirrer หยดจนกระทั่งได้ไมโครอิมัลชันของโลหะนิกเกิล ที่มีลักษณะใส แล้วเติมไฮดราซีน (ประมาณ 1% ของปริมาตรสารละลายทั้งหมด) เพื่อเปลี่ยนไอออนของโลหะให้เป็นอนุภาคโลหะ เติมผง CeO₂ 0.5 กรัม ไปผสมกับไมโครอิมัลชัน พร้อมทั้งกวนด้วย magnetic stirrer ซึ่งใช้เวลากวนประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะดูดซับบนผิวของ CeO₂ นำสารละลายที่ได้ไประเหยเฮกเซนออก โดยทำการระเหยอย่างช้าๆ และควบคุมไม่ให้อุณหภูมิเกิน 65 องศาเซลเซียส (Wojcieszak., 2006) เพราะจะเกิดการเดือดอย่างรุนแรง หลังจากนั้นทำการล้างด้วยเอทานอล ปริมาณ 10 ml ประมาณ 3-4 ครั้ง เพื่อล้างสารลดแรงตึงผิว และนำสารที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์ อย่างเดียวบนซีเรียมออกไซด์ (Cu/CeO₂) อัตราส่วน Cu:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

โดยนำคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO₃)₂·6H₂O) จำนวน 0.68 กรัม ละลายในน้ำ 0.3-0.4 ml ใส่เฮกเซน 50 ml และ PE4LE ปริมาณ 3-4 ml ได้ไมโครอิมัลชันของโลหะที่มีลักษณะใส แล้วเติมไฮดราซีน (ประมาณ 1% ของปริมาตรสารละลายทั้งหมด) เพื่อเปลี่ยนไอออนของโลหะให้เป็นอนุภาคโลหะ เติมผง CeO₂ 0.5 กรัม ไปผสมกับไมโครอิมัลชัน พร้อมทั้งกวน ซึ่งใช้เวลากวนประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะดูดซับบนผิวของ CeO₂ นำสารละลายที่ได้ไประเหยเฮกเซนออก หลังจากนั้นทำการล้างทำการล้างสารลดแรงตึงผิวด้วยเอทานอลปริมาณ 10 ml ประมาณ 3-4 ครั้ง และนำสารที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ (Ni-Cu/CeO₂) อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 1:1 โดยโมล ที่อัตราส่วน Ni-Cu:Ce 1:1 โดยโมล

โดยใช้เกลือของนิกเกิลไนเตรต ปริมาณ 0.42 กรัม และ คอปเปอร์ไนเตรต 0.34 กรัม นำมาเตรียมเป็นไมโครอิมัลชันของโลหะแต่ละชนิด จากนั้นนำไมโครอิมัลชันของ

นิกเกิล และไมโครอิมัลชันของคอปเปอร์ มาผสมพร้อมกัน ใส่ผง CeO_2 0.5 กรัม กวนให้เข้ากันตั้งทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะดูดซับบนผิวของ CeO_2 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไประเหยเฮกเซนออก และล้างสารลดแรงตึงผิวด้วยเอทานอล และนำไปอบที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.1.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ (Ni-Cu/CeO_2) อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 1:2 โดยโมล ที่อัตราส่วน Ni-Cu:Ce 1:1 โดยโมล

เตรียมโดยใช้เกลือของนิกเกิลไนเตรต ปริมาณ 0.28 กรัม และ คอปเปอร์ไนเตรต 0.45 กรัม นำมาเตรียมเป็นไมโครอิมัลชันของโลหะแต่ละชนิด จากนั้นนำ มาผสมพร้อมกัน ใส่ผง CeO_2 0.5 กรัม กวนให้เข้ากันตั้งทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะดูดซับบนผิวของ CeO_2 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไประเหยเฮกเซน และล้างด้วยเอทานอล และนำไปอบที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.1.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์ (Ni-Cu/CeO_2) อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 2:1 โดยโมล ที่อัตราส่วน Ni-Cu:Ce 1:1 โดยโมล

โดยใช้เกลือของนิกเกิลไนเตรต ปริมาณ 0.56 กรัม และ คอปเปอร์ไนเตรต 0.23 กรัม นำมาเตรียมเป็นไมโครอิมัลชันของโลหะแต่ละชนิด จากนั้นนำไมโครอิมัลชันทั้งสอง มาผสมพร้อมกัน ใส่ผง CeO_2 0.5 กรัม กวนให้เข้ากันตั้งทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะดูดซับบนผิวของ CeO_2 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไประเหยเฮกเซน ล้างด้วยเอทานอล และนำไปอบที่อุณหภูมิ 65°C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง

2.2. วิธีการทำให้เอิบซุ่ม

2.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล อย่างเดียวบนซีเรียมออกไซด์ (Ni/CeO_2) อัตราส่วนNi:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

โดยนำนิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จำนวน 0.84 กรัม มาละลายในน้ำ 0.3 ml เติมน้ำ CeO_2 จำนวน 0.5 กรัม ลงไป คนให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะนิกเกิลดูดซับบนผิวของ CeO_2 จากนั้นนำสารที่ได้ไปคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3. การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส เป็นของเหลวประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่สามารถละลายน้ำได้ (aqueous fraction) และส่วนของน้ำมันหรือทาร์ (organics fraction) เนื่องจากงานวิจัยที่เกี่ยวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำสำหรับผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพ ส่วนใหญ่ (Kechagiopoulos *et al.*, 2006; Vagia *et al.*, 2008) ใช้เฉพาะในส่วนที่สามารถละลายน้ำได้เท่านั้น เนื่องจากส่วนนี้มีความหนืดน้อย และมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นน้ำ จึงเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นตัวดูดซับ สำหรับผลิตไฮโดรเจนมากกว่าส่วนของน้ำมัน หรือทาร์ เนื่องจากส่วนนี้มีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงมากกว่า จึงน่าจะนำไปใช้ทางเชื้อเพลิงมากกว่า ดังนั้นจึงนำน้ำมันชีวภาพที่ได้ไปทำการแยกทั้งสองส่วนออกจากกันโดยใช้กรวยแยก ในส่วนของหน่วยระเหย ทำการตรวจสอบสภาพปะเก็นที่ทำจากแกรไฟต์ก่อนประกอบถึงให้สนิท จากนั้นนำถังใส่ลงในเตาชุดลดไฟฟ้าต่อท่อก๊าซไฮโดรเจนเข้า และท่อออกจากถังระเหย และท่อทางเข้าของน้ำ และน้ำมัน โดยน้ำ และน้ำมันต่างถูกป้อนเข้ามายังท่อสามทางก่อนไหลรวมกันเข้ามายังถังระเหย ตรวจสอบรอยรั่วระหว่างรอยต่อของถัง ใส่เทอร์โมคัปเปิลในถังระเหย เปิดวาล์วควบคุมอัตราการไหลเริ่มต้นของก๊าซไฮโดรเจนที่มีความเข้มข้น 99.99 เปอร์เซ็นต์ อัตราการไหล 200 cm³/min ทำการให้ความร้อนที่หน่วยระเหยโดยตั้งค่าอุณหภูมิ เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส เพื่อให้ น้ำมันชีวภาพที่ป้อนเข้ามาอยู่ในสภาพเป็นไอ และปฏิกรณ์แบบท่อแนวตั้งซึ่งมีความเร็วสเปซ 150 ต่อชั่วโมง และมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา และตั้งอุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงระหว่างไอน้ำกับน้ำมันชีวภาพ

เมื่อได้อุณหภูมิตามที่ตั้งไว้แล้ว ทำการป้อนน้ำมันชีวภาพและน้ำ ในอัตราส่วน โดยโมล 1 ต่อ 10 โดยใช้ syringe pump โดยใช้อัตราการไหลของน้ำมันชีวภาพ 1.49 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง อัตราการไหลของน้ำ 5.95 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.15 กรัม โดยน้ำมันชีวภาพและน้ำจะผสมกันในท่อแบบสามทางก่อนที่จะเข้าสู่ถังระเหย หลังจากนั้นทั้งไอน้ำและไอน้ำมันชีวภาพก็จะผ่านเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบท่อแนวตั้งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีก๊าซไฮโดรเจนเป็นเป็นตัวพา ภายในส่วนของปฏิกรณ์นี้จะเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงระหว่างไอน้ำกับน้ำมันชีวภาพผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ก๊าซ และสารระเหยที่ได้จากกระบวนการถูกลดอุณหภูมิ และควบแน่นในหน่วยควบแน่น ก๊าซที่ไม่ควบแน่นซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลิตภัณฑ์หลักจะไหลออกไปในตู้ดูดควัน ทำการเก็บก๊าซด้วยถุงเก็บก๊าซ (gas bag) เป็นเวลาต่อเนื่อง 2 ชั่วโมง นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี เพื่อหาปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ โดยพบการเกิดของไฮโดรเจนโดยเทียบตำแหน่งของ

peak ตรงตามตำแหน่ง peak ของสารไฮโดรเจนมาตรฐาน (แสดงในภาคผนวก) จะทราบพื้นที่ของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิด นำไปคำนวณหาจำนวน โมลของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จาก กราฟมาตรฐาน (calibration curve) ระหว่างปริมาณไฮโดรเจน กับ พื้นที่ (แสดงในภาคผนวก) และสามารถคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ ดังสมการ

การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ (yield) ของก๊าซไฮโดรเจน หาได้โดยใช้สมการ ดังนี้

$$\text{H}_2 \text{ yield}\% = \frac{\text{moles of H}_2 \text{ obtained}}{(2n + m/2 - k) \times \text{moles of carbon in the feed}} \times 100$$

n = จำนวน โมล ของ C

m = จำนวน โมล ของ H

k = จำนวน โมล ของ O

โดยจากสูตรอย่างง่าย ของผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันส่วน aqueous phase ที่ได้ จากต้นस्पุด้า คือ $\text{CH}_{1.79}\text{O}_{0.52}$

3.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล ที่เตรียมวิธีไมโครอิมัลชัน กับวิธีเอิมซุ่ม โดยศึกษาเปรียบเทียบที่อุณหภูมิ 600°C โดยศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้

3.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการศึกษาคือ 600°C 650°C และ 700°C โดยศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้

3.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

จากการศึกษาถึงผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อ ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ จะ นำมาใช้ในการศึกษาถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาดังนี้

3.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂

ทำการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂ ใช้อัตราส่วน ของ โลหะ:Ce ที่ 1:1 โดยโมล ซึ่งวิธีที่ใช้ในการเตรียมมาจาก ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่ง ปฏิกิริยา ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และวิธีเอิมซุ่ม จากข้อ 3.1 และใช้อุณหภูมิที่เหมาะสม จาก ข้อ 3.2

3.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ Ni-Cu บน CeO₂

โดยทำการศึกษาถึงผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni:Cu ต่อ ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งอัตราส่วนของ Ni:Cu ที่ทำศึกษา คือ 1:1 1:2 และ 2:1 โดย โมล แต่ใช้อัตราส่วนของ Ni-Cu:Ce คงที่ที่ 1:1 โดยโมล โดยใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และ อุณหภูมิในการทดลองที่เหมาะสม จากข้อ 3.2.1 และ 3.1 ตามลำดับ

ผลและวิจารณ์

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน คือ การศึกษากระบวนการไพโรไลซิสสำหรับผลิตน้ำมันชีวภาพเพื่อนำไปใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยในส่วนแรกจะทำการศึกษาองค์ประกอบของชีวมวลคือต้นสบู่ดำ ก่อนการไพโรไลซิสปริมาณ และสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้หลังการไพโรไลซิส สำหรับที่สอง คือการเตรียมและการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนที่สาม คือ การศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni, Cu และ Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO_2 โดยศึกษาผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของอุณหภูมิ ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะชนิดเดียว และอัตราส่วนของโลหะผสม ที่มีต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ได้ผลดังนี้

1. การไพโรไลซิส

1.1 ธาตุองค์ประกอบของต้นสบู่ดำวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer (EA)

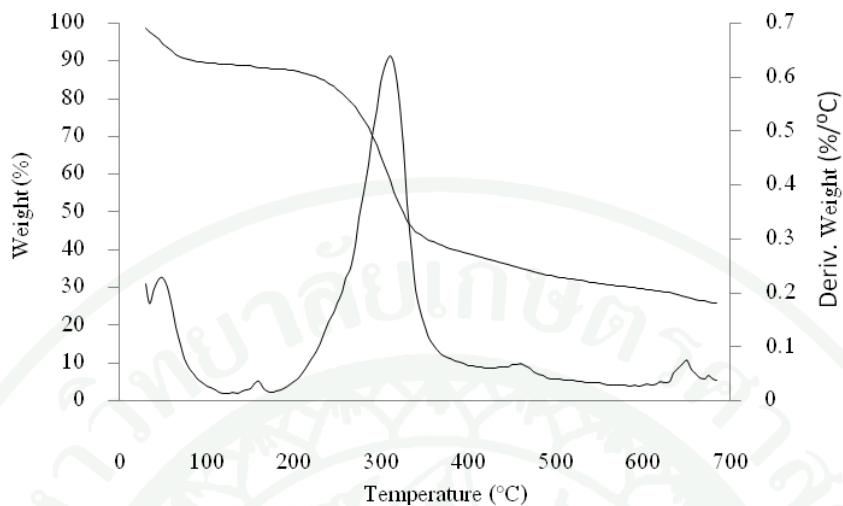
องค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ของต้นสบู่ดำ ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่า ประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) และสูตรอย่างง่าย รวมถึงค่าพลังงานความร้อนที่วัดด้วยเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ พบว่าต้นสบู่ดำมี C 44.65%, H 5.86%, N 1.14%, S 0.13% และ O 48.22% โดยน้ำหนัก แสดงเป็นสูตรอย่างง่ายของต้นสบู่ดำได้ดังนี้ $\text{CH}_{1.50}\text{O}_{0.81}\text{N}_{0.02}$ โดยโมลส่วนค่าพลังงานความร้อนของต้นสบู่ดำ คือ 16.7 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และจากค่าอัตราส่วนโดยโมลของ H/C เท่ากับ 1.58 ทำให้เห็นว่าต้นสบู่ดำสามารถนำมาผลิตน้ำมันชีวภาพได้ แต่เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนสูง ซึ่งน้ำมันชีวภาพที่มีออกซิเจนสูงไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง (Sensoz and Angin, 2008) ในงานวิจัยนี้จึงนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นและเปลี่ยนรูปร่างด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

1.2 การสลายตัวทางความร้อนของต้นสบู่ดำโดยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

ก่อนการไพโรไลซิสในเบื้องต้นจำเป็นต้องศึกษาการสลายตัวของสารด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA เพื่อทราบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของต้นสบู่ดำซึ่งทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิส โดยทั่วไปสารชีวมวลส่วนใหญ่ที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบเกิดการสลายที่อุณหภูมิ 220-350°C เซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิ 325-375°C และลิกนินสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-700°C (Uzun *et al*, 2007) ผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของต้นสบู่ดำด้วยเครื่อง TGA จากรูปที่ 5 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของต้นสบู่ดำด้วยความร้อน ซึ่งในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 100°C เป็นการระเหยของน้ำซึ่งมีประมาณร้อยละ 10 ช่วงอุณหภูมิ 100-200°C น้ำหนักต้นสบู่ดำลดลงอย่างช้า และลดลงอย่างรวดเร็วช่วงอุณหภูมิ 200-350°C (น้ำหนักที่สลายตัวในช่วงนี้ร้อยละ 41) ที่ช่วงอุณหภูมิ 350-550 และ 550-700°C มีการสลายตัวร้อยละ 15 และ 10 ตามลำดับ เหลือกากของแข็งประมาณร้อยละ 26 การไพโรไลซิสที่ 400°C จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมคือเป็นอุณหภูมิที่ไม่สูงเกินไป และครอบคลุมช่วงที่มีอัตราการสลายตัวมากที่สุด

ตารางที่ 4 ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวลต้นสบู่ดำ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค elemental analysis

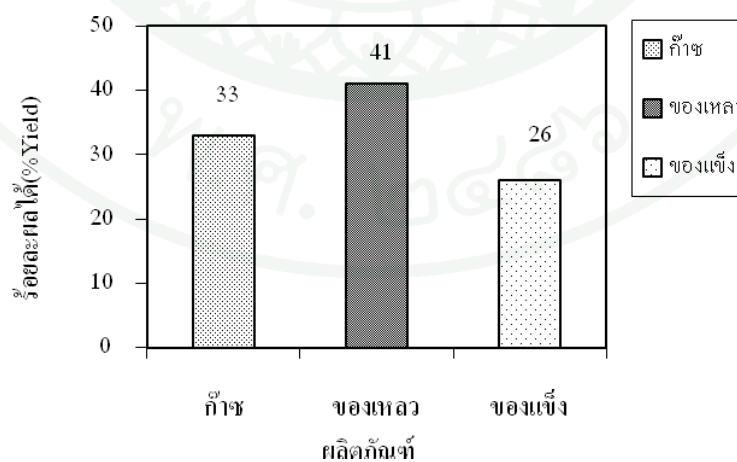
Elemental analysis	Ultimate analysis (wt%)
C	44.65
H	5.86
N	1.14
S	0.13
O (diff.)	48.22
H/C molar ratio	1.58
O/C molar ratio	0.81
Empirical formula	$\text{CH}_{1.58}\text{O}_{0.81}\text{N}_{0.02}$
Heating value (MJ/kg)	16.7



ภาพที่ 5 ร้อยละน้ำหนักของต้นस्पูด้าที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

1.3 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของต้นस्पูด้าจากการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิสต้นस्पูด้า ที่อุณหภูมิ 400°C พบว่ามีร้อยละผลได้ของเหลว หรือน้ำมันชีวภาพสูงที่สุดคือ 41 ส่วนร้อยละผลได้ของถ่านชาร์ และก๊าซ คือ 26 และ 33 ตามลำดับ (ภาพที่ 6)



ภาพที่ 6 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของต้นस्पูด้าจากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

1.4 สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากต้นสบู่ดำ

คุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลต้นสบู่ดำที่อุณหภูมิ 400°C แสดงในตารางที่ 4 ซึ่งพบว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสต้นสบู่ดำ มีค่าความหนืด 1.36 เซนติสโตกส์ ค่าความร้อน 25.3 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และจุดวาบไฟ 52°C

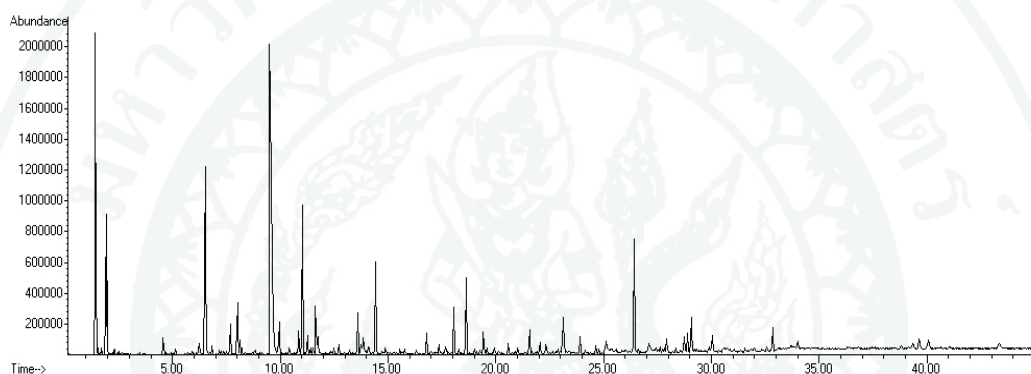
ผลของการกลั่นลำดับส่วนของน้ำมันชีวภาพที่ได้ตามคาบจุดเดือด พบว่าที่อุณหภูมิเริ่มเป็นไอ (initial boiling point, IBP)-200°C (ช่วงของปริมาณก๊าซโซลีน) มีร้อยละ 72.0 และ ช่วงอุณหภูมิ 200-250°C (ช่วงการกลั่นตัวของเคโรซีนหรือน้ำมันก๊าด) มีปริมาณร้อยละ 5.2 ส่วนที่เหลือจากการกลั่นคือกากน้ำมัน (residue) คือ ของเหลวหนืดที่ไม่สามารถกลั่นไอได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 250°C มีค่าเท่ากับร้อยละ 9.0

ตารางที่ 5 คุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันชีวภาพของต้นสบู่ดำที่ได้จากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของก๊าซในโตรเจน 20 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 1.6 องศาเซลเซียสต่อนาที

คุณสมบัติ	น้ำมันดีเซล*	น้ำมันชีวภาพ
ค่าความร้อน (เมกกะจูลต่อกิโลกรัม)	46.5	25.3
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	50	52
ค่าความหนืด (เซนติสโตกส์)	2	1.36
ที่ 40 องศาเซลเซียส		
การกลั่นลำดับส่วน		
IBP-200°C (ก๊าซโซลีน) (wt%)		72.0
200°C -250°C (น้ำมันก๊าด) (wt%)		5.2
กากน้ำมัน (residue) (wt%)		9.0
% recovery		86.2

* ที่มา: Marugan *et. al.* (2008)

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ในส่วนของ aqueous phase แสดงได้ดังภาพที่ 7 และตารางที่ 6 จะเห็นว่า น้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ มีองค์ประกอบที่ประกอบด้วยสารอินทรีย์ มากกว่า 30 ชนิด ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ประกอบไปด้วยธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน ซึ่งพบว่า น้ำมันชีวภาพในส่วนที่ละลายน้ำได้นั้นประกอบไปด้วยธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน เท่ากับร้อยละ 53.44, 7.98 และ 36.89 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณธาตุ ไนโตรเจน และกำมะถัน เล็กน้อยคือร้อยละ 1.52 และ 0.71 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 7



ภาพที่ 7 โครมาโทแกรมของน้ำมันชีวภาพจากส่วนที่ละลายน้ำได้ (aqueous phase) ที่ผลิตได้จากต้นสับุด้า ด้วยเทคนิค GC-MS

ตารางที่ 6 องค์ประกอบแบบละเอียดของน้ำมันชีวภาพจากต้นสับุด้าของส่วนที่ละลายน้ำได้ (aqueous phase) จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS

No	Retention time	Name	Molecular formula	Molecular weight	Area (%)
1	1.419	Hexane	C ₆ H ₁₄	86	6.126
2	1.953	Methanol	CH ₄ O	32	5.155
3	4.581	Pyridine	C ₅ H ₅ N	79	0.733
4	5.136	Pyridine,2-methyl-	C ₆ H ₇ N	93	0.257
5	6.248	2-butanone,3-hydroxy-	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.577

ตารางที่ 6 (ต่อ)

No	Retention time	Name	Molecular formula	Molecular weight	Area (%)
6	6.523	2-propanone,1-hydroxy-	C ₃ H ₆ O ₂	74	7.483
7	6.847	Propanoic acid,2-hydroxy- ,methyl ether	C ₄ H ₈ O ₃	104	0.281
8	7.689	2-cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	82	1.261
9	8.018	1-hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	88	2.526
10	8.126	Butanoic acid,2-hydroxy- ,methyl ether	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	0.502
11	8.217	Acetic acid, hydroxy-,methyl ether	C ₃ H ₆ O ₃	90	0.239
12	8.838	2,5,8,11,14- pentaoxapentadecane	C ₁₀ H ₂₂ O ₅	222	0.229
13	9.491	Acetic acid	C ₂ H ₄ O	60	30.667
14	9.955	2-propanone,1-(acetyloxy)-	C ₅ H ₈ O ₃	116	1.426
15	10.867	Ethanone,1-(2-furanyl)-	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.808
16	11.028	Butanoic acid anhydride	C ₈ H ₁₄ O ₃	158	5.045
17	11.26	2-cyclopenten-1-one,3-methyl-	C ₆ H ₈ O	96	0.699
18	11.638	Propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂	74	1.893
19	11.746	1-cyclohexen-1-al	C ₇ H ₁₀ O	110	0.751
20	13.602	2(3H)-furanone,dihydro-	C ₄ H ₆ O ₂	86	1.734
21	13.742	Butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.635
22	13.867	2-propanone,1-hydroxy-	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.899
23	14.422	2-furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	3.524

ตารางที่ 6 (ต่อ)

No	Retention time	Name	Molecular formula	Molecular weight	Area (%)
24	16.786	Acetamide	C ₂ H ₅ O N	59	0.887
25	18.048	2-cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3- methyl ether	C ₆ H ₈ O ₂	112	1.773
26	18.625	Phenol,2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	124	3.015
27	19.424	2-cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-	C ₇ H ₁₀ O ₂	126	0.854
28	21.566	Phenol	C ₆ H ₆ O	94	1.006
29	22.332	2-pyrrolidinone	C ₄ H ₇ O N	85	0.59
30	23.125	(1RS)-propanol,1-cyano-(2s)-(tert butyloxycarbonyl)amino-	C ₉ H ₁₆ O ₃ N ₂	200	2.316
31	23.913	2-furanol,tetrahydro-2-methyl-	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.731
32	25.133	Butyl butyryl lactate	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216	1.337
33	26.417	Phenol,2,6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	4.573
34	27.091	Phenol,3-amino-5-acetyl-2-	C ₆ H ₇ O N	109	0.978
35	27.906	methylthiopyrimidine 1,4:3,6-dianhydro -.alpha.-d-	C ₇ H ₈ N ₂ S	168	0.895
36	28.731	glucopyranose	C ₆ H ₈ O ₄	144	0.851
37	28.888	2,3,5-trimethoxytoluene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182	0.737
38	29.06	3-pyridinol	C ₅ H ₅ O N	95	1.623
39	30.037	5-hydroxymethyldihydrofuran-2-one	C ₅ H ₈ O ₃	116	0.933

ตารางที่ 6 (ต่อ)

No	Retention time	Name	Molecular formula	Molecular weight	Area (%)
40	32.832	Benzeneacetic acid,4-hydroxy-3-methoxy	C ₉ H ₁₀ O ₄	182	0.932
41	33.997	1a,9b-dihydrobenz [f] azirino [h] quinoline	C ₁₃ H ₁₀ N ₂	190	0.379
42	39.641	Desaspidinol	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210	0.745
43	40.073	1,4-benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.875
44	43.37	Caffeine	C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₄	194	0.518

ตารางที่ 7 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากต้นสบู่ดำ

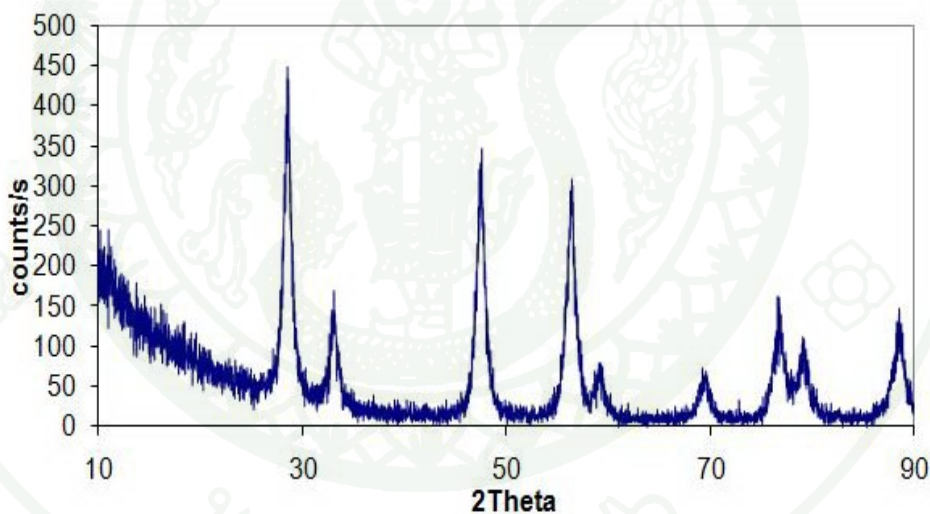
	Ultimate analysis (wt%)					
	C	H	O	N	S	H/C
Aqueous fraction	53.44	7.98	36.89	1.52	0.17	1.79
Organics fraction	57.161	8.6567	32.24	1.8712	0.0710	1.82

2. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

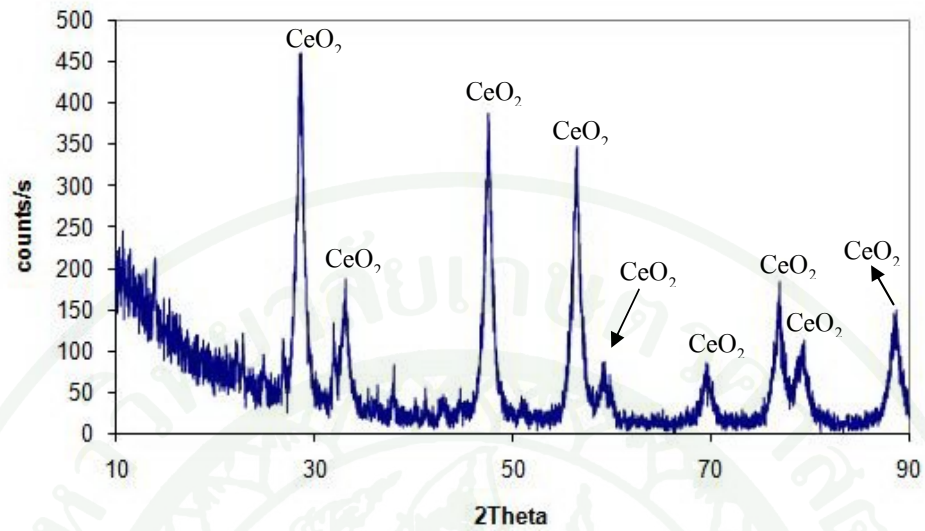
2.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เพื่อหาชนิดของธาตุ และสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในภาพที่ 8 - 12 ตามลำดับ ซึ่งพบว่า จากโครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน มีลักษณะของ peak ตรงตาม แบบรูป (pattern) XRD มาตรฐานของ CeO₂ มีองค์ประกอบทั้งหมดเป็น CeO₂ เนื่องจาก พบเฉพาะ peak ของ CeO₂ และไม่พบ peak ของสารประกอบหรือธาตุอื่น

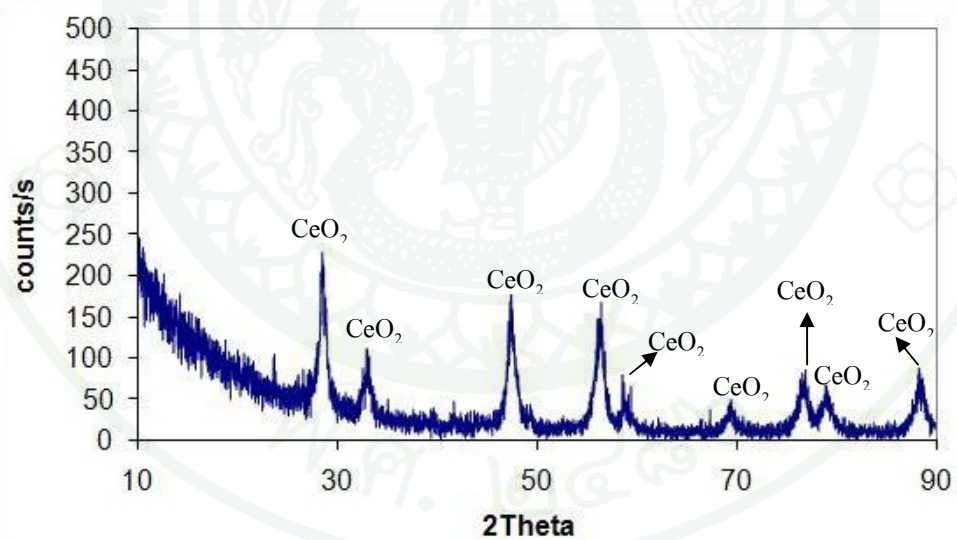
ส่วนโครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชันและ วิธีการทำให้เปียกชุ่ม (impregnation) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce เป็น 1:1 ซึ่งแสดงดังภาพที่ 9 และ 10 ตามลำดับ พบ peak ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นของ CeO₂ และไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่าเกิดสารประกอบ NiO หรือธาตุникเกิดหรือไม่ เนื่องจากไม่พบ peak ของสารประกอบหรือธาตุที่น่าจะเกิดขึ้น และพบในปริมาณน้อย จึงได้ทดลองเพิ่มปริมาณ Ni:Ce = 3:1 และวิเคราะห์ด้วย XRD ดังแสดงในภาพที่ 11 พบว่า จากโครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา พบลักษณะของ peak ซึ่งประกอบด้วย แบบรูป (pattern) ของสารประกอบ NiO และ แบบรูป (pattern) ของสารประกอบ CeO₂ และจากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยโลหะผสม Ni-Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 1:1 โดย โมล แสดงดังภาพที่ 12 พบว่า peak ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นของ CeO₂ และพบลักษณะของ peak ของสารประกอบหรือธาตุอื่นที่น่าจะเกิดขึ้นน้อยมาก จึงไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่าเกิดสารประกอบหรือธาตุอื่นหรือไม่



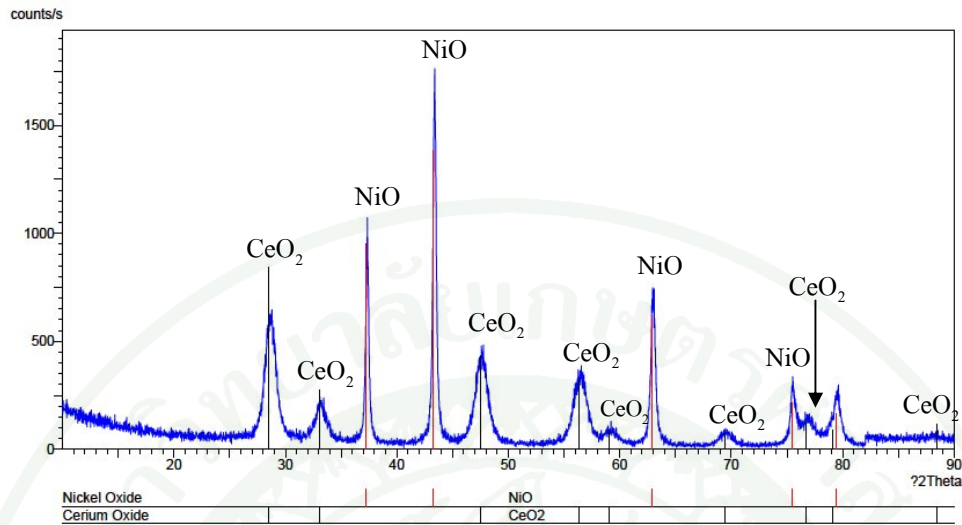
ภาพที่ 8 โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน



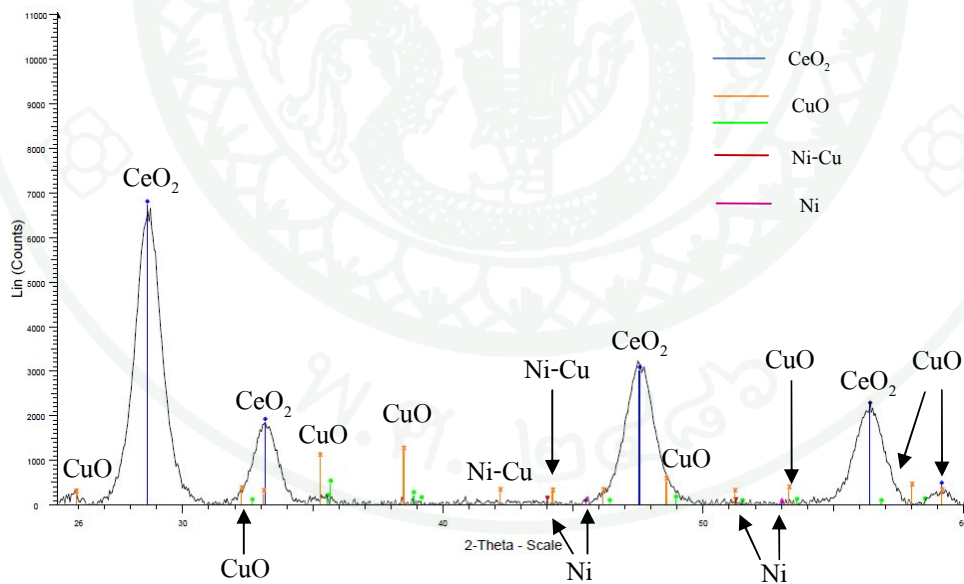
ภาพที่ 9 โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce เป็น 1:1



ภาพที่ 10 โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เอบซึม ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce เป็น 1:1



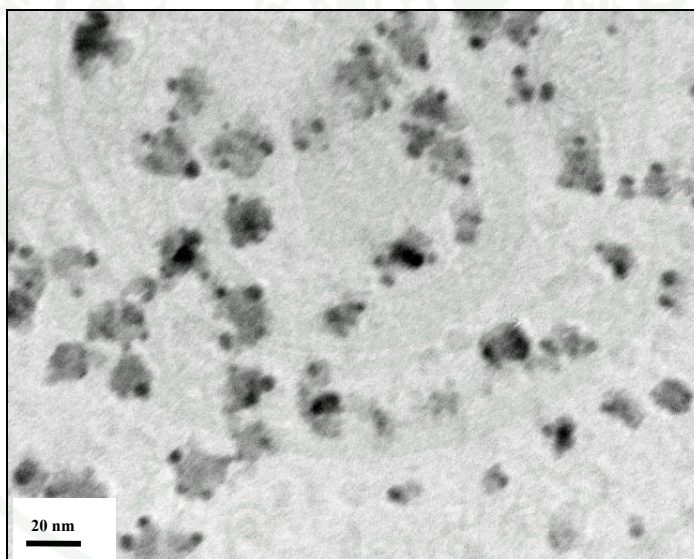
ภาพที่ 11 โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม (impregnation) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce เป็น 3:1



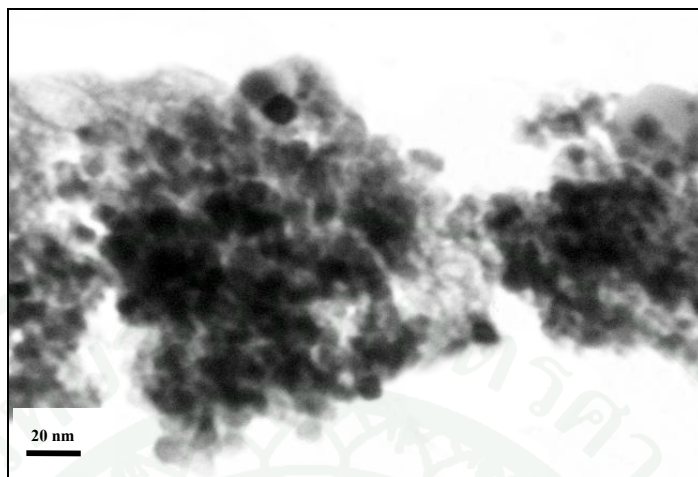
ภาพที่ 12 โครมาโทแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Ni-Cu/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Cu เป็น 1:1

2.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเครื่อง TEM

การวิเคราะห์ภาพถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพ ได้แก่ รูปร่าง และขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 13, 14 และ 15 ซึ่งผลจากภาพถ่าย ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในภาพที่ 16, 17, 18 และ 19 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน มีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 6-8 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 7.4 นาโนเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และ วิธีการทำให้เอิบซุ่ม ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce เป็น 1:1 มีอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 6-8 นาโนเมตรเช่นเดียวกัน และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากัน คือ 7.4 นาโนเมตร ทั้งหมดมีขนาดอนุภาคเท่ากันเนื่องจากเป็นอนุภาคของ CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชันเช่นเดียวกัน



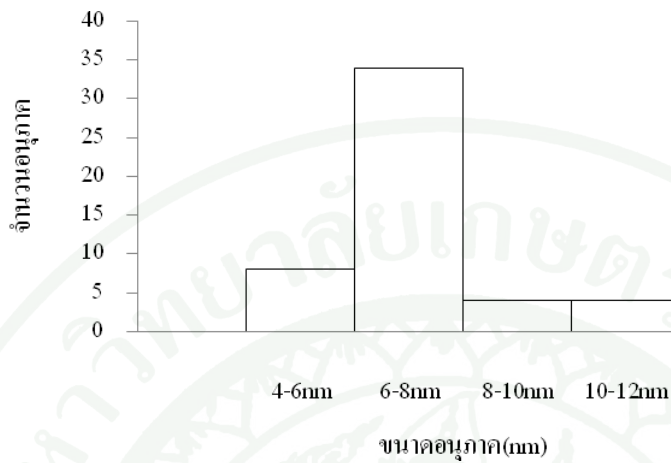
ภาพที่ 13 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน
ที่กำลังขยาย 400,000 เท่า ขนาดอนุภาค 7.4 ± 1.39



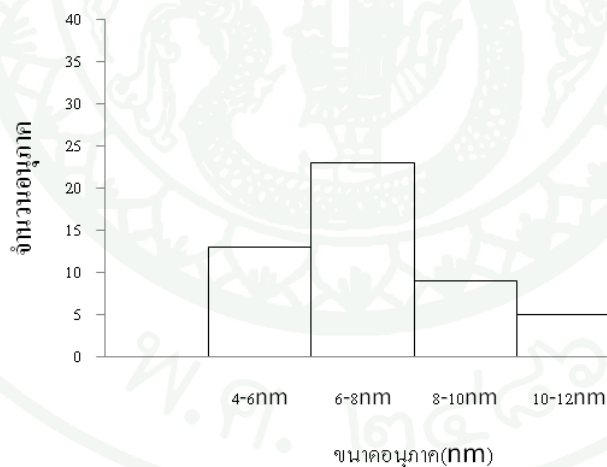
ภาพที่ 14 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครเวฟที่ กำลังขยาย 400,000 เท่า



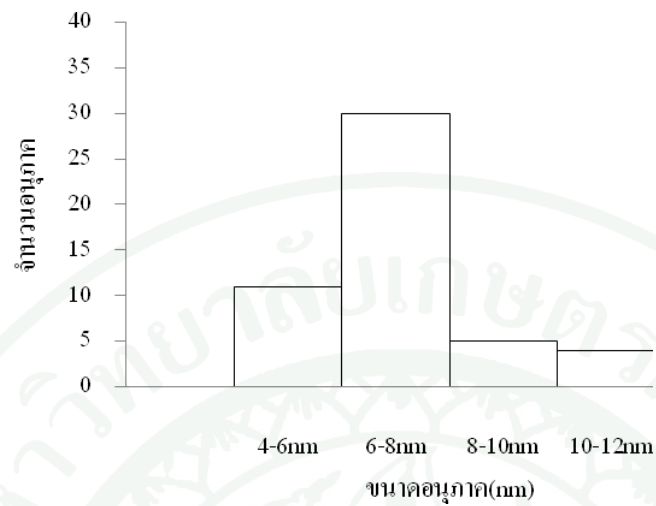
ภาพที่ 15 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม ที่ กำลังขยาย 300,000 เท่า



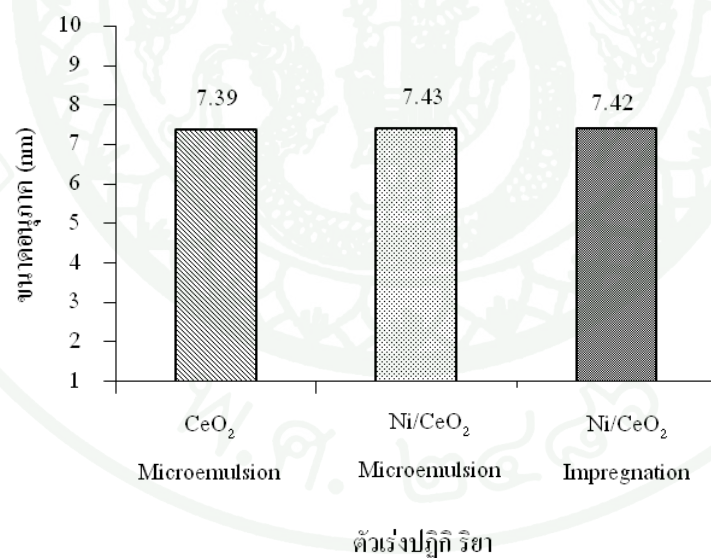
ภาพที่ 16 การกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน จากการวัดขนาดจำนวน 50 อนุภาค



ภาพที่ 17 การกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน จากการวัดขนาดจำนวน 50 อนุภาค



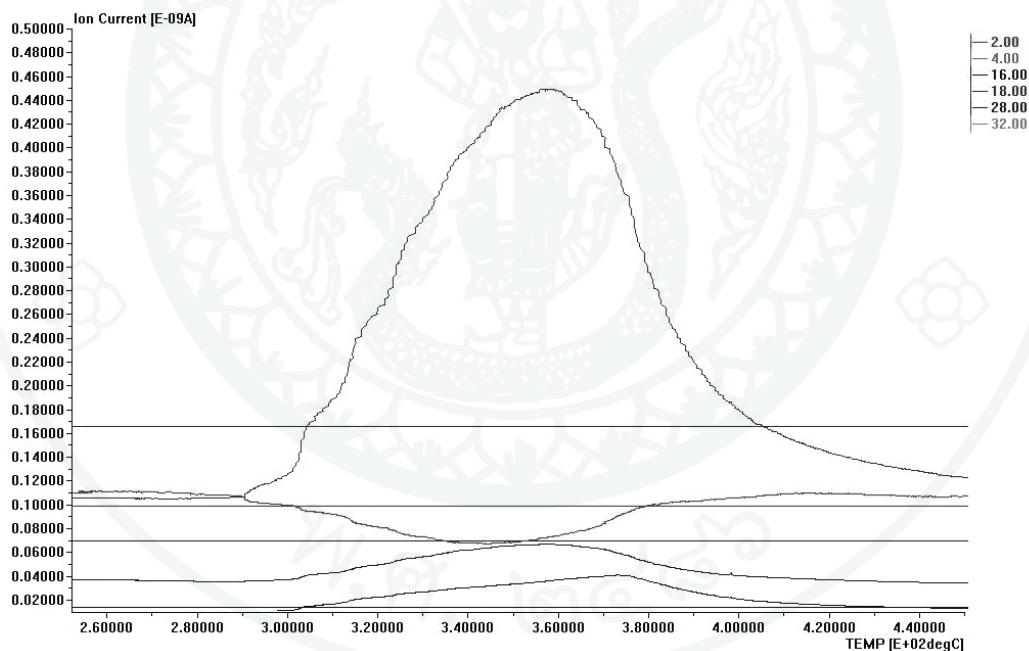
ภาพที่ 18 การกระจายตัวของอนุภาค ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีเอมิวชัน จากการวัดขนาดจำนวน 50 อนุภาค



ภาพที่ 19 ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ จากภาพถ่าย TEM จากการวัดขนาดจำนวน 50 อนุภาค

2.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ด้วย เครื่อง autosorb

จากการทดสอบเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่อง autosorb โดยทำ temperature program reduction (TPR) โดยการผ่านไฮโดรเจนเข้าเครื่อง autosorb ที่ต่อเข้ากับเครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์ (mass spectrometer, MS) ผลที่ได้อยู่ในรูปของกระแสไฟฟ้าของสารที่ออกมา โดยจากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีเอ็บซุ่ม ที่อัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 3:1 โดยโมล แสดงดังภาพที่ 20 ซึ่งพบว่า มีน้ำเกิดขึ้นและไฮโดรเจนลดลงเนื่องจากไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะเกิดเป็นน้ำ จากผลการทดลองแสดงช่วงอุณหภูมิที่เกิดน้ำและการลดลงของไฮโดรเจนคือ 300-450 องศาเซลเซียส และเกิดน้ำสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้จึงทำการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 20 ค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำและก๊าซไฮโดรเจนเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR

2.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยใช้อุณหภูมิในการคัลไชน์ ที่ 450°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ BET แสดงในตารางที่ 8 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ให้ค่าพื้นที่ผิว 118.3 ตารางเมตรต่อกรัม

ตารางที่ 8 พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยใช้ อุณหภูมิในการคัลไชน์ ที่ 450°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)
CeO_2	118.3

3. การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

3.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน กับวิธีเอิมซุ่ม โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าได้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน แสดงผลดังตารางที่ 9 และภาพที่ 21 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 พบว่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่ทำการทดลองคือที่อุณหภูมิ 600°C อาจต่ำเกินไปสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของน้ำมันชีวภาพ จึงทำให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงผลของความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี ซึ่งงานวิจัยของ Basagamis *et al.* (2007) พบว่าการเกิดไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 600°C

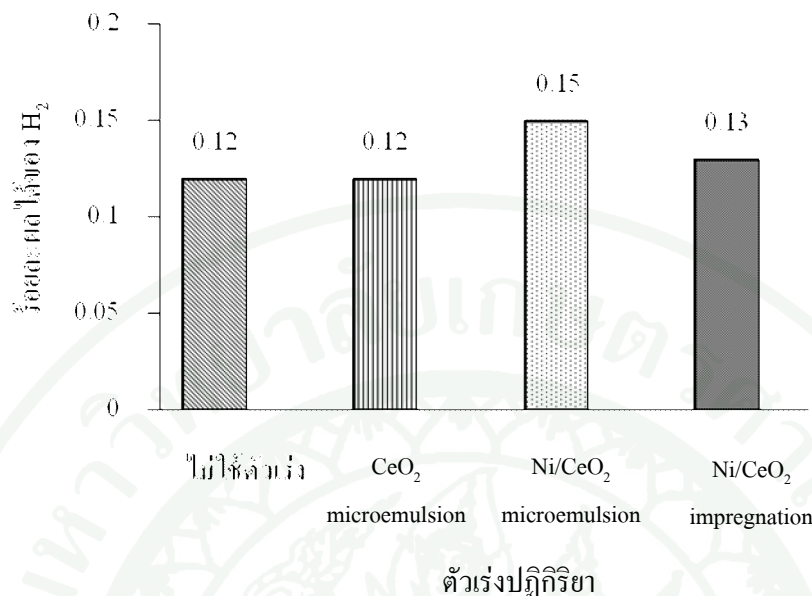
ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน กับวิธีเอิมซุ่ม ที่มีต่อปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ให้ร้อยละผลได้ของของไฮโดรเจนสูงกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่เตรียมด้วยเอิมซุ่ม 15.4 % โดยโมล ซึ่งสาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชันให้ผลดีกว่าการเตรียมด้วยวิธี

เอมิซัน อาจเป็นผลมาจากขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีนี้จะมียขนาดเล็ก คือ มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร ตามสมบัติของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีนี้ และข้อดีของวิธีไมโครอิมัลชัน คือ ใช้เวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าวิธีเอมิซัน เพราะไม่ต้องเสียเวลาในส่วนของการคัดไซซ์และการรีดิวซ์โลหะออกไซด์เป็นโลหะก่อนการใช้งาน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้นั้นอยู่ในรูปโลหะก่อนแล้ว แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน มีความยุ่งยากและต้องใช้สารเคมีหลายชนิด ในขั้นของการเตรียมไมโครอิมัลชันของโลหะ ต้องเตรียมใน n-hexane ใช้สารลดแรงตึงผิวคือ PE4LE และไฮดราซีนในการรีดิวซ์ไอออนของโลหะเป็นอนุภาคโลหะ แล้วนำไปเกาะบน CeO_2 และต้องล้างสารลดแรงตึงผิวด้วยเอทานอล ส่วนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเอมิซัน ง่ายและสะดวกในการเตรียมสารละลาย เพราะนำเกลือของโลหะมาละลายน้ำโดยตรง และนำไปเกาะบน CeO_2

ผลการศึกษาวិธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ จึงเลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีนี้ไปใช้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน

ตารางที่ 9 ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 600°C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีเตรียม	ปริมาณของไฮโดรเจน (mole)	ผลได้ไฮโดรเจน (%)
ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	-	1.392×10^{-4}	0.12
CeO_2	microemulsion	1.45×10^{-4}	0.12
Ni/CeO_2	microemulsion	1.71×10^{-4}	0.15
Ni/CeO_2	impregnation	1.567×10^{-4}	0.13



ภาพที่ 21 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชันกับวิธีเอ็บซุ่ม อัตราส่วน Ni:Ce = 1:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 600°C

3.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

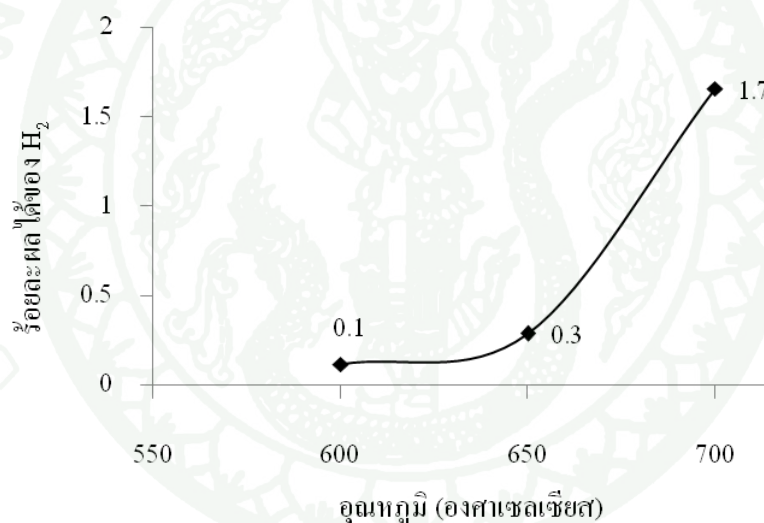
เมื่อทำการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 600, 650 และ 700°C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสวัสดุชีวมวล (Kechagiopoulos *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2007; Basagiannis *et al.*, 2007) จากผลการทดลองพบว่า ได้ปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน (H₂ yield%) คือ 0.1, 0.3 และ 1.7% โดยโมล เมื่อใช้อุณหภูมิในการผลิต ที่ 600, 650 และ 700°C ตามลำดับ จากผลที่ได้พบว่า อุณหภูมิมีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้มาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 600-700°C มีผลให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แสดงดังตารางที่ 10 และภาพที่ 22 โดยที่ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 700°C คิดเป็น 5.7 เท่าของที่ 650°C และ 17 เท่าของที่ 600°C

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang *et al.*(2007) ซึ่งได้ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส โดยใช้กระบวนการ steam reforming ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะบนตัวรองรับ C12A7-O

$([Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 4O^-/M, M=Mg, K, Ce)$ พบว่า ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งให้ค่าสูงสุด ที่ $750^{\circ}C$ และ S/C เท่ากับ 9.0

ตารางที่ 10 ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ปริมาณของไฮโดรเจน (mole)	ผลได้ไฮโดรเจน (%)
600	1.45×10^{-4}	0.1
650	8.392×10^{-4}	0.3
700	4.739×10^{-3}	1.7



ภาพที่ 22 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2

3.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

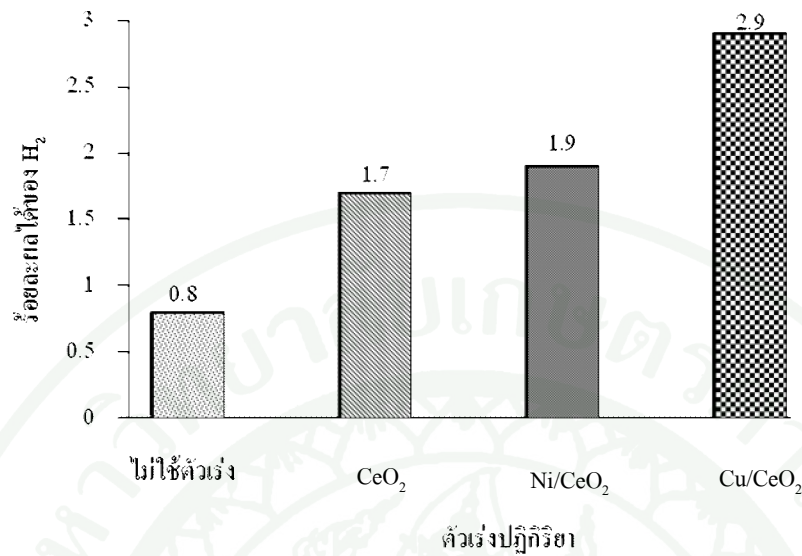
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาคือได้แก่ Ni/CeO_2 , Cu/CeO_2 และ $Ni-Cu/CeO_2$ ที่อัตราส่วน $Ni:Cu$ 1:1, 1:2 และ 2:1 โดยโมล ปริมาณโลหะ ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล

3.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Cu/ CeO₂

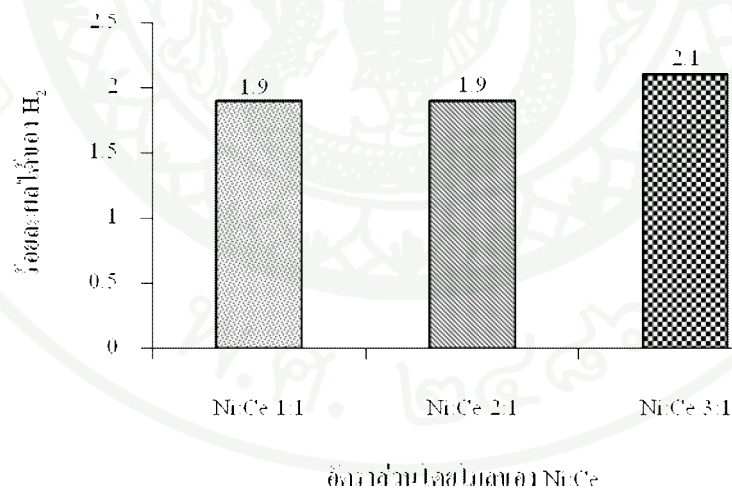
จากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่า ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงสุด เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่ 700 °C ดังนั้นจึงใช้สภาวะนี้ สำหรับศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะ เพียงชนิดเดียว คือ Ni และ Cu ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้สำหรับผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Davidian *et al.*, 2006 ; Brown *et al.*, 2003) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 11 และ ภาพที่ 23 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะ Ni และ Cu บน CeO₂ ที่อัตราส่วนของ โลหะ:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล พบว่า Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂ มีผลให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเป็น 2.4 และ 3.6 เท่าของเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ โดยที่โลหะ Cu แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าโลหะ Ni โดยให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเป็น 1.5 เท่าของ Ni/CeO₂ และเมื่อทำการทดลองเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโลหะ Ni:Ce เป็น 2:1 และ 3:1 โดยโมล ได้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน แสดงดังภาพที่ 24 ซึ่งจากการทดลองเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโลหะ Ni:Ce เป็น 2:1 พบว่าร้อยละผลได้โดยโมลของไฮโดรเจนเท่ากับที่อัตราส่วน Ni:Ce เป็น 1:1 และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโลหะ Ni:Ce เป็น 3:1 โดยโมล พบว่า ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าเป็น 1.1 เท่าของที่อัตราส่วน Ni:Ce เป็น 1:1 จะเห็นการเพิ่มปริมาณโลหะมีผลมีร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน โดยร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจะสูงสุดเมื่อเพิ่มอัตราส่วน โดยโมลของ Ni:Ce เป็น 3:1

ตารางที่ 11 ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Cu/ CeO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณของไฮโดรเจน (mole)	ผลได้ไฮโดรเจน (%)
ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	2.272×10^{-3}	0.8
CeO ₂	4.739×10^{-3}	1.7
Ni/ CeO ₂	5.395×10^{-3}	1.9
Cu/ CeO ₂	8.255×10^{-3}	2.9



ภาพที่ 23 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน อัตราส่วน โลหะ:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล ที่ อุณหภูมิ 700°C



ภาพที่ 24 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิ 700°C

3.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะผสม Ni-Cu บน CeO_2

จากผลการทดลองผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะเพียงชนิดเดียว พบว่ายังได้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่น้อยอยู่จึงได้ทำการทดลองผลิตไฮโดรเจน ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะผสม 2 ชนิดคือ โลหะ Ni และ Cu บน CeO_2 โดยทำการศึกษาถึงผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni:Cu ต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งอัตราส่วนของ Ni:Cu ที่ทำศึกษา คือ 1:1, 1:2 และ 2:1 โดยโมล แต่ใช้อัตราส่วนของ Ni-Cu:Ce คงที่ที่ 1:1 โดยโมล โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะผสม Ni-Cu/ CeO_2 ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิของการทดลองที่ $700^{\circ}C$ ซึ่งแสดงผลการทดลองดังตารางที่ 12 และภาพที่ 25 พบว่า เมื่อทำการผสมโลหะ Ni กับ Cu ในอัตราส่วนของ Ni:Cu คือ 1:1, 1:2 และ 2:1 โดยโมล มีผลทำให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยจากผลการทดลองพบว่า สามารถเพิ่มปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนได้ถึง 4.4-6.6 เท่าของเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ มีผลให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะเพียงชนิดเดียว โดยปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1:1 Ni-Cu บน CeO_2 มีค่าเป็น 2.8 เท่าของ Ni/ CeO_2 และ 1.8 เท่าของ Cu/ CeO_2

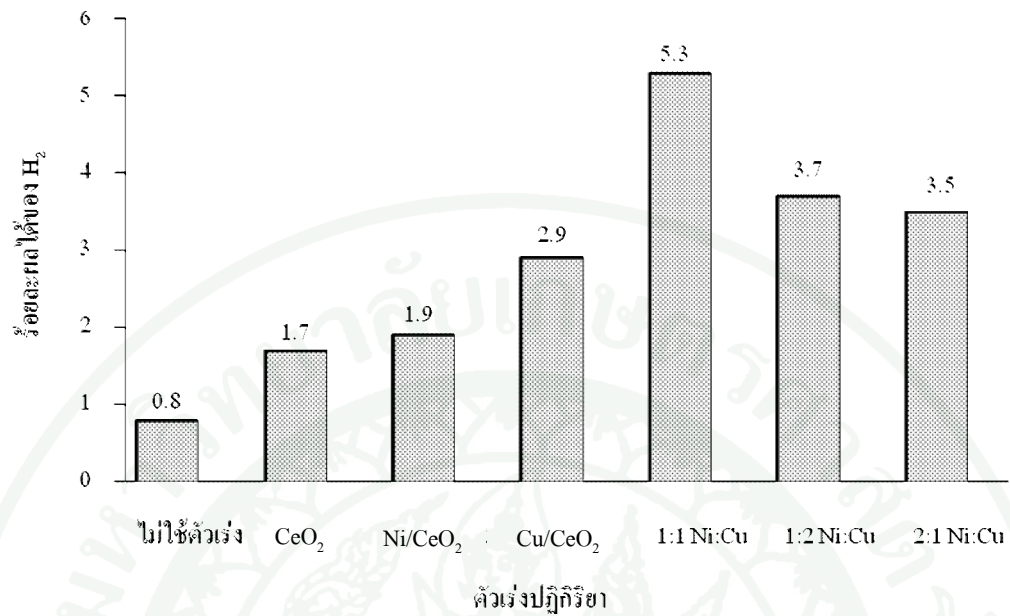
จากการศึกษาถึงผลของอัตราส่วน โลหะผสม Ni:Cu ต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ พบว่าได้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน คือ 5.3, 3.7 และ 3.5% โดยโมล เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมล ของโลหะผสม Ni:Cu เท่ากับ 1:1 1:2 และ 2:1 ตามลำดับ จากผลการทดลองเห็นได้ว่า ปริมาณร้อยละผลได้ก๊าซไฮโดรเจนสูงสุด เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะผสม Ni-Cu/ CeO_2 ที่ประกอบด้วยโลหะ Ni และ Cu ในอัตราส่วนที่เท่ากัน คือ ที่อัตราส่วนโดยโมล Ni:Cu เป็น 1:1 และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณโลหะ Cu คือที่อัตราส่วนโดยโมล Ni:Cu เป็น 1:2 กลับพบว่าปริมาณร้อยละผลได้ก๊าซไฮโดรเจนลดลง แสดงผลดังตารางที่ 12 เมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราส่วนโดยโมล Ni:Cu เท่ากับ 1:1 และเมื่อทำการทดลองเพิ่มปริมาณโลหะ Ni โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Cu เป็น 2:1 ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้พบว่า การเพิ่มปริมาณโลหะ Ni มีผลทำให้ปริมาณร้อยละผลได้ก๊าซไฮโดรเจนลดลงเช่นกัน โดยมีค่าเท่ากับ 1.5 เท่า และ 1.1 เท่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนผสมโดยโมลของโลหะ Ni:Cu เป็น 1:1 และ 1:2 ตามลำดับ

สาเหตุที่การเพิ่มปริมาณโลหะ Ni มีผลทำให้ปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนลดลงอาจ เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ที่อัตราส่วนผสมโดยโมลของโลหะ Ni:Cu เป็น 2:1 มีการเสื่อมสภาพเร็ว เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีอัตราส่วนผสมโดยโมลของ

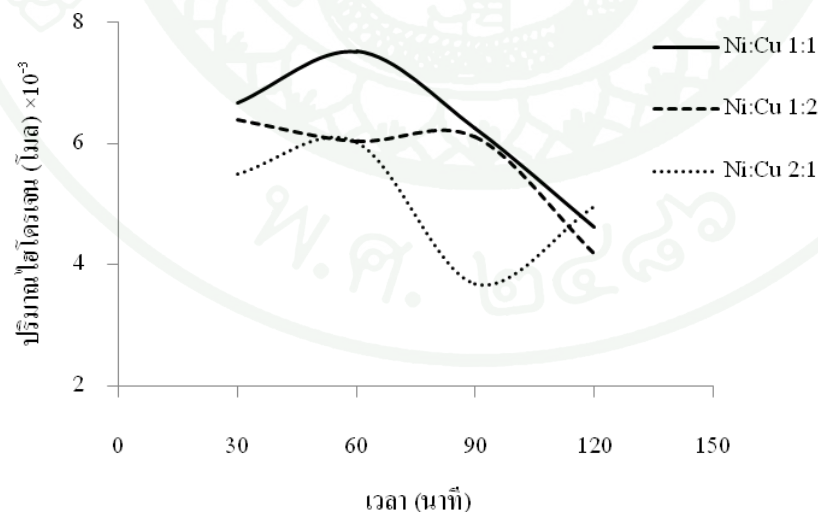
โลหะ Ni:Cu เป็น 1:1 และ 1:2 โดยขณะทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะ Ni ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จะสูงแค่ประมาณ 1 ชั่วโมงแรกที่ทำการเก็บตัวอย่าง และจะลดลงอย่างมากเมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 2 ซึ่งต่างจากที่อัตราส่วนผสมโดยโมลของโลหะ Ni:Cu เป็น 1:1 และ 1:2 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้ ให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนสูงในช่วง 1 ชั่วโมงแรกเหมือนกัน และเมื่อเข้าสู่ชั่วโมงที่ 2 ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ลดลงเล็กน้อยและคงที่ดังแสดงในภาพที่ 26 สาเหตุที่อัตราส่วน Ni:Cu=1:1 ดีที่สุด สามารถอธิบายได้ด้วยผลการทดลองของ Feng *et al.* (2006) ซึ่งได้ทำการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม Cu-Ni ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยทำการเตรียมไมโครอิมัลชันในลักษณะน้ำในน้ำมัน โดยเตรียมใน n-heptane ใช้สารลดแรงตึงผิวคือ SDS/n-butanone และใช้ hydrazine สำหรับรีดิวส์ไอออนของโลหะให้เป็นอนุภาคโลหะ ซึ่งพบว่า การผสมกันของโลหะ Cu-Ni จะเกิดได้ดีเมื่อใช้อัตราส่วนผสมของโลหะเท่ากับ 1:1 และจากผลการวิเคราะห์จากภาพ TEM พบว่าที่อัตราส่วน Cu-Ni เท่ากับ 1:1 จะมีขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยสุด คือ ประมาณ 12 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น

ตารางที่ 12 ผลได้ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 700°C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณของไฮโดรเจน (mole)	ผลได้ไฮโดรเจน (%)
ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	2.272×10^{-3}	0.8
CeO ₂	4.739×10^{-3}	1.7
Ni/CeO ₂	5.395×10^{-3}	1.9
Cu/CeO ₂	8.255×10^{-3}	2.9
1:1 Ni:Cu/CeO ₂	0.0151	5.3
1:2 Ni:Cu/CeO ₂	0.0104	3.7
2:1 Ni:Cu/CeO ₂	9.917×10^{-3}	3.5



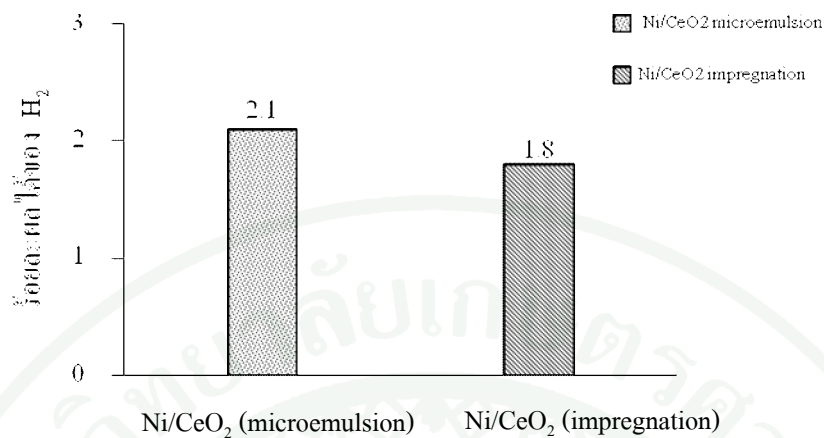
ภาพที่ 25 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะผสม Ni-Cu/CeO₂ ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 1:1, 1:2 และ 2:1 โดยโมล ที่อัตราส่วน Ni-Cu/Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และเตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C



ภาพที่ 26 ผลอัตราส่วน Ni:Cu ต่อของปริมาณไฮโดรเจน เมื่อทำการเก็บเป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราส่วน Ni:Cu เท่ากับ 1:1, 1:2 และ 2:1 โดยโมล ที่อัตราส่วน Ni-Cu/Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และเตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C

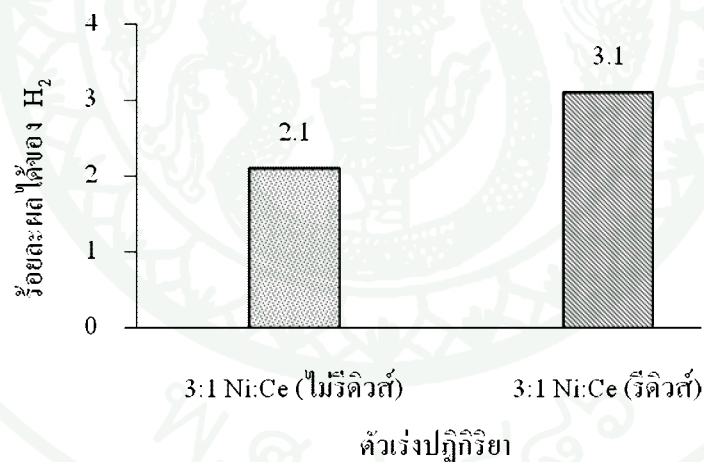
3.3.3 ผลของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน

จากผลการทดลองเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และวิธีเอ็บซุ่ม เมื่อใช้อัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 3:1 และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C แสดงดังภาพที่ 27 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม จะมีการรีดิวซ์ก่อนเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีนี้จะอยู่ในรูปโลหะออกไซด์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชันจะไม่มีกรรีดิวซ์เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีนี้จะอยู่ในรูปโลหะอยู่แล้ว โดยการรีดิวซ์จะเป็นการเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดิวซ์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ หรือเตาเผาที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นก๊าซไฮโดรเจนอย่างเดียวหรือผสมก๊าซไนโตรเจนลงไปด้วย (เพื่อความปลอดภัย) อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะออกไซด์ ใช้ตั้งแต่ $300-600^{\circ}\text{C}$ ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดิวซ์ต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ โดยในการทดลองนี้ทำการรีดิวซ์เครื่องปฏิกรณ์ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ 450°C และเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที และจากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3:1 Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชันและไม่มีกรรีดิวซ์ จะมากกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3:1 Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม มีการรีดิวซ์ โดยได้เท่ากับ 2.1 และ 1.8% โดยโมล ตามลำดับ และเมื่อทำการทดลองเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3:1 Ni/CeO₂ ซึ่งเตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ที่มีการรีดิวซ์ และไม่รีดิวซ์ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน แสดงดังภาพที่ 28 พบว่า เมื่อมีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน ก่อนนำไปใช้งานมีผลทำให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น จาก 2.1 เป็น 3.1% โดยโมล จากผลการทดลองจะเห็นว่าแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชันนี้จะอยู่ในรูปโลหะอยู่แล้ว ทำให้ไม่ต้องมีการรีดิวซ์ก่อนนำไปใช้งาน แต่เนื่องจากในระหว่างที่เก็บไว้นั้นอาจเกิดการออกซิเดชันกับอากาศ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปโลหะออกไซด์ ก่อนนำไปใช้งาน ดังนั้นควรที่การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกครั้งก่อนนำไปใช้งาน เพื่อให้แน่ใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำไปใช้อยู่ในรูปโลหะ



ตัวเร่งปฏิกิริยา

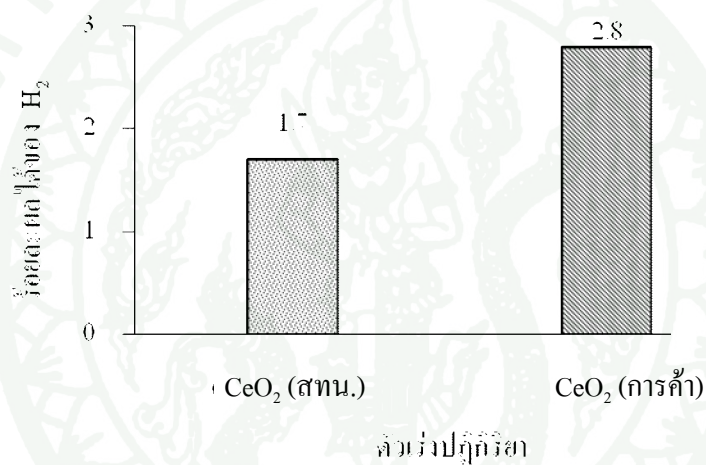
ภาพที่ 27 ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และวิธีเอ็บซุ่ม (impregnation) เมื่อใช้อัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 3:1 และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C



ภาพที่ 28 ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่มีการริคิวส์ และไมริคิวส์ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน เมื่อใช้อัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 3:1 เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C

3.3.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน

จากการทดลองผลิตไฮโดรเจน โดยใช้อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ 700°C ทำการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ซึ่งเตรียมมาจากซีเรียมนิเตรตที่ผลิตจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และจากทางการค้า พบว่า ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ซึ่งเตรียมมาจากซีเรียมนิเตรตที่ผลิตจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ มีค่าน้อยกว่า เมื่อใช้ซีเรียมนิเตรตจากทางการค้าประมาณร้อยละ 40.3



ภาพที่ 29 ผลการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ซึ่งมาจากซีเรียมนิเตรตที่ผลิตจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และจากทางการค้า
หมายเหตุ (สทน: สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ)

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากผลการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO₂ จากสารตั้งต้นคือน้ำมันชีวภาพที่ได้จากต้นสบู่ดำ แบ่งการทดลองเป็น 3 ส่วน คือ การศึกษากระบวนการไพโรไลซิสสำหรับผลิตน้ำมันชีวภาพเพื่อนำไปใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni, Cu และ Ni-Cu บนตัวรองรับ CeO₂ ศึกษาผลของวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของอุณหภูมิ ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะชนิดเดียว และอัตราส่วนของโลหะผสม ที่มีต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ได้ผลดังนี้

1. การไพโรไลซิสต้นสบู่ดำ

การไพโรไลซิสต้นสบู่ดำ ที่อุณหภูมิ 400°C ได้ร้อยละผลได้ของเหลวหรือน้ำมันชีวภาพสูงที่สุดคือ 41 ส่วนร้อยละผลได้ของถ่านชาร์ และก๊าซ คือ 26 และ 33 ตามลำดับ

2. วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และวิธีเอมซุ่ม พบว่ามีอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดเท่ากับขนาดของอนุภาค CeO₂ คือ 7.4 นาโนเมตร

3. การศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

3.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่ง Ni/CeO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมด้วยเอมซุ่ม 15.4% โดยโมล

3.2 ผลของอุณหภูมิ

จากการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อการผลิตไฮโดรเจน พบว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน โดยพบว่าปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยา CeO_2 เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ คือ 700°C (1.7%) > 650°C (0.3%) > 600°C (0.1%) โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมและมีผลทำให้ได้ปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนสูงสุดสำหรับงานวิจัยนี้คือ ที่ 700°C

3.3 ผลของ Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการผลิตที่ 700°C เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะชนิดเดียว คือ Ni/CeO₂ และ Cu/CeO₂ โดยใช้อัตราส่วนของโลหะ:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล พบว่าโลหะ Cu แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าโลหะ Ni โดยให้ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเป็น 1.5 เท่าของ Ni/CeO₂ และเมื่อทำการทดลองเพิ่มปริมาณโลหะ Ni:Ce เป็น 2:1 และ 3:1 โดยโมล พบว่า การเพิ่มปริมาณโลหะ Ni:Ce เป็น 2:1 ปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni:Ce เท่ากับ 1.1 และปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจะมีค่ามากที่สุดคือ 2.1% โดยโมล เมื่อใช้อัตราส่วนของ Ni:Ce เป็น 3:1 ซึ่งมีค่าเป็น 1.1 เท่า ของที่อัตราส่วนโดยโมล Ni:Ce เท่ากับ 1:1 และ 2:1

3.4 ผลของอัตราส่วนของ Ni:Cu บน CeO₂

จากผลการศึกษาปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมโลหะ Ni และ Cu บน CeO₂ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม Ni-Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วนของโลหะ Ni:Cu เท่ากับ 1:1 โดยโมล มีผลทำให้ปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าเป็น 6.6 เท่าของเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่า ได้ปริมาณร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนเรียงลำดับจากมากไปน้อยคือ ที่อัตราส่วนของ Ni:Cu 1:1 (5.3%) > 1:2 (3.7%) > 2:1 (3.5%) > Cu (2.9%) > Ni (1.9%) > ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (0.8%)

ข้อเสนอแนะ

1. การทดลองผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ หากมีการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงกว่า 700°C ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนน่าจะสูงมากขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิมิผลอย่างมากต่อร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน
2. ทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการผสมโลหะอื่นกับ Cu และทดลองใช้ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์ผสม
3. ทดลองคัลไซน์ CeO_2 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 450°C เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ CeO_2 อาจมีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กระทรวงพลังงาน. พลังงานไฮโดรเจน – พลังงานสมบูรณ์แบบ. แหล่งที่มา:

<http://www.energy.go.th/moen/Index.aspx?MenuID=64>, 15 มกราคม 2551.

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ). พลังงานไฮโดรและเซลล์เชื้อเพลิง.

แหล่งที่มา: <http://www.dede.go.th/dede/index.php?id=176>, 15 มกราคม 2551.

จันทร์จิรา สีนทนะ โยธิน. 2549. เชื้อเพลิงชีวภาพ. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/include/article/showarticle.php?aid=374>, 17 มกราคม 2551.

จตุพร วิทยาคูณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547. การเร่งปฏิกิริยา. ครั้งที่ 1. มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ.

ชาญวุฒิ ตั้งจิตวิทยา และสาโรช ลูติเกียรติพงศ์. 2538. วัสดุในงานวิศวกรรม, พิมพ์ครั้งที่ 1. บริษัท พี.เอ. ลิฟวิ่ง จำกัด, กรุงเทพฯ. หน้า 161-209.

นวดล เหล่าศิริพจน์. 2550. ตัวเร่งปฏิกิริยา-ไฮโดรเจน. แหล่งที่มา:

<http://www.technologymedia.co.th/column/columnview.asp?id=205>, 20 มกราคม 2551.

ทวีศักดิ์ อุ่นจิตติกุล. 2548. สบู่ดำ พืชพลังงานสารพัดประโยชน์. ครั้งที่ 1. บริษัท วศิระ จำกัด, กรุงเทพฯ.

พรรณนิภา ดอกไม้งาม นวดล เหล่าศิริพจน์ และ สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ . 2548. การผลิต

ไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 .

น. 1-5. ในรายงานการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15. ชลบุรี

พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์. อนุภาคนาโนของซีเรียมออกไซด์กับการลดมลพิษของเครื่องยนต์. แหล่งที่มา:

<http://www.tint.or.th/nkc/nkc51/nkc5102/nkc5102e.html>, 20 มกราคม 2551.

ละอองดาว แสงหว่า วิระศักดิ์ เทพจันทร์ และ ธวัชชัย ศุภศิษย์. 2550. ไฮโดรเจน:เชื้อเพลิงแห่งอนาคตที่ไม่มีวันสูญสิ้น (Hydrogen : Non – depleted Future Fuel). การจัดการสิ่งแวดล้อม 1(3): 47-60.

Adjaye, J.D. and N. N. Bakhshi. 1995. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: model compound studies and reaction pathways. **Biomass and Bioenergy**. 8: 139-149.

Basagiannis, A.C and X.E. Verykios.2007. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**. 127 : 256–264.

Brown, R.C. 2003. Biomass-derived hydrogen from a thermally ballasted Gasifier. **National Renewable Energy Laboratory**.

Bridgwater, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**. 91:87–102.

Davidian, T., N. Guilhaume, E. Iojoiu, H. Provendier and C. Mirodatos, 2007. Hydrogen production from crude oil by a sequential catalytic process. **Applied Catalysis**. 73: 116-127.

Department of Energy. 2006. **Hydrogen Production**. Available source:

<http://www.hydrogen.energy.gov/production.html>, 25 January, 2008.

Dingneng , W., S. Czernik, E. Chornet. 1998. Production of Hydrogen from Biomass by Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Oils. **Energy & Fuels**. 12:19-24.

- Domine, M. E., E.E. Jojiu, T. Davidian, N. Guilhaume and C. Mirodatos, 2008. Hydrogen production from biomass-derived oil over monolithic Pt- and Rh-based catalysts using steam reforming and sequential cracking process. **Catalysis Today**: 1-9.
- Ji-lu, Z., 2007. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk : yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**. 80: 30-35.
- Iojoiu, E. E., Domine, M. E. Domine, T. Davidian, N. Guilhaume and C. Mirodatos C. 2007. Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia. **Applied Catalysis A: General**. 323 : 147–161.
- Kechagiopoulos, P. N., S. S. Voutetakis, A. A. Lemonidou and I. A. Vasalos. (2006). Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor. **Energy & Fuels**. 20: 2155-2163.
- Marugan, S., M.C. Samaswamy and G. Nagarajin, 2008. Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using Distilled Tyre pyroolysis oil-diesel blends. **Fuel Processing Technology**. 89: 152-159.
- Palikanon , T., Laosiripojana, N., Assabumrungrat , S. and Charojrochkul, S. 2005. Hydrogen production from methane steam reforming over Ni on high surface area CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ supports syntersized by surfactant-assisted method, **Songklanakarinn J. Sci. Technol**. 28(6):1237-1249.
- Putun, A.E., A. Ozcan, and E. Putun. 1999. Pyrolysis of hazelnut shells in fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 52: 33-49.

Rioche, C., S. Kulkarni, F. C. Meunier, J. P. Breen and R. Burch. 2007. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts.

Applied Catalysis B: Environmental. 61 : 130–139

Rostrup-Nielsen, J.R. 1984. Catalytic Steam Reforming, Springer-Verlag, Berlin.

Rostrup-Nielsen, J.R. and Bak-Hansen, J.-H. 1993. CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals, **J. Catal.** 38: 144.

Singht, W., Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S. and Charojrochkul, S. 2006. Steam reforming of bio-ethanol over Ni on Ce-ZrO₂ support: Influence of redox properties on the catalyst reactivity. **Songklanakarin. J. Sci. Technol.** 28(6): 1251-1264.

Sensoz, S. and D. Angin. 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils. **Bioresource Technology.** 99: 5498-5504.

Sa-a, S. 2006. The Study of Preparation of Nano-sized CeO₂ by Microemulsion Method. M.S. Thesis, Kasetsart University.

U.S Department of Energy Hydrogen Program . 2008. **Hydrogen Production.** Available source: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/doe_h2_production.pdf, 29 January 2008.

Uzun, B.B., A.E. Putun, and E. Putun. 2007. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature. **Journal of Analytical and Apply Pyrolysis.** 79: 147-153.

Vagia, E.Ch and A. A. Lemonidou. 2008. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts.

Applied Catalysis A: General: 1-11.

Vagia, E. Ch and A. A. Lemonidou. 2008. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. **International journal of hydrogen energy.** 33: 2489-2500.

Wang, D., S. Czernik, and E. Chornet. 1998. Production of Hydrogen from Biomass by Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Oils. **Energy & Fuels.** 12: 19-24.

Wang, Z., Y. Pan, T. Dong, X. Zhu, T. Ken, L. Yuan, Y. Torimoto, M. Sadakata and Q. Li . 2007. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7O⁻ based catalysts. **Applied Catalysis A: General:** 1-11.

Wikipedia. 2008. **Hydrogen Production** . Available source:

http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_production#Other_methods, 20 January 2008.

Wojcieszak, R., M. Zieliński, S. Monteverdi, M. M. Bettahar. 2006. Study of nickel nanoparticles supported on activated carbon prepared by aqueous hydrazine reduction. **Journal of Colloid and Interface Science.** 299: 238–248.





ภาคผนวก ก
การคำนวณหาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณหาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน Ni:Ce 1:1 โดยโมล โดยวิธีไมโครอิมัลชัน และวิธีอิมพัลซ์

ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน Ni:Ce 1:1 โดยโมล
 เมื่อใช้ CeO₂ = 0.5 กรัม ซึ่งประกอบด้วย Ce = 2.905×10^{-3} โมล
 ต้องใช้ Ni = 2.905×10^{-3} โมล = $2.905 \times 10^{-3} \times 58.69 = 0.17$ กรัม
 เพราะฉะนั้นต้องใช้ Ni(NO₃)₂ · 6H₂O = $0.17 \times 290.69 / 58.69 = 0.84$ กรัม

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วน Cu:Ce 1:1 โดยโมล โดยวิธีไมโครอิมัลชัน

ในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วน Cu:Ce 1:1 โดยโมล
 เมื่อใช้ CeO₂ = 0.5 กรัม ซึ่งประกอบด้วย Ce = 2.905×10^{-3} โมล
 ต้องใช้ Cu = 2.905×10^{-3} โมล = $2.905 \times 10^{-3} \times 63.546 = 0.18$ กรัม
 เพราะฉะนั้นต้องใช้ Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O = $0.18 \times 232.59 / 63.546 = 0.66$ กรัม

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ อัตราส่วนโดยโมล Ni:Cu เท่ากับ 1:1 ที่อัตราส่วน Ni-Cu:Ce 1:1 โดยโมล โดยวิธีไมโครอิมัลชัน

ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วน Ni:Cu 1:1 โดยโมล
 เมื่อใช้ CeO₂ = 0.5 กรัม ซึ่งประกอบด้วย Ce = 2.905×10^{-3} โมล
 ต้องใช้ Cu และ Ni อย่างละ = $2.905 \times 10^{-3} / 2 = 1.45 \times 10^{-3}$ โมล
 หรือใช้ Ni = $1.45 \times 10^{-3} \times 58.69 = 0.085$ กรัม
 Cu = $1.45 \times 10^{-3} \times 63.546 = 0.092$ กรัม
 เพราะฉะนั้นต้องใช้ Ni(NO₃)₂ · 6H₂O = $0.085 \times 232.59 / 58.69 = 0.42$ กรัม
 และต้องใช้ Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O = $0.092 \times 232.59 / 63.546 = 0.34$ กรัม

4. ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ อัตราส่วนโดยโมล Ni:Cu เท่ากับ 1:2 ที่อัตราส่วน Ni-Cu:Ce 1:1 โดยโมล โดยวิธีไมโครอิมัลชัน

ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วน Ni:Cu 1:2 โดยโมล

เมื่อใช้ CeO₂ = 0.5 กรัม ซึ่งประกอบด้วย Ce = 2.905×10^{-3} โมล

ต้องใช้ Ni = 9.683×10^{-4} โมล และ Cu = 1.937×10^{-3} โมล

หรือใช้ Ni = $9.683 \times 10^{-4} \times 58.69 = 0.057$ กรัม

Cu = $1.937 \times 10^{-3} \times 63.546 = 0.123$ กรัม

เพราะฉะนั้นต้องใช้ Ni(NO₃)₂·6H₂O = $0.057 \times 232.59 / 58.69 = 0.28$ กรัม

และต้องใช้ Cu(NO₃)₂·2.5H₂O = $0.123 \times 232.59 / 63.546 = 0.45$ กรัม

5. ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ อัตราส่วนโดยโมล Ni:Cu เท่ากับ 2:1 ที่อัตราส่วน Ni-Cu:Ce 1:1 โดยโมล โดยวิธีไมโครอิมัลชัน

ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ ที่อัตราส่วน Ni:Cu 2:1 โดยโมล

เมื่อใช้ CeO₂ = 0.5 กรัม ซึ่งประกอบด้วย Ce = 2.905×10^{-3} โมล

ต้องใช้ Ni = 1.937×10^{-3} โมล และ Cu = 9.683×10^{-4} โมล

หรือใช้ Ni = $1.937 \times 10^{-3} \times 58.69 = 0.114$ กรัม

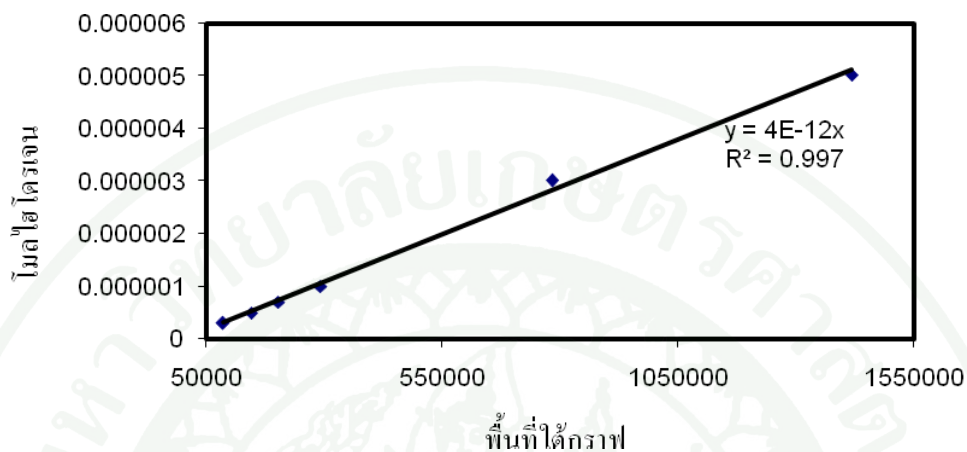
Cu = $9.683 \times 10^{-4} \times 63.546 = 0.062$ กรัม

เพราะฉะนั้นต้องใช้ Ni(NO₃)₂·6H₂O = $0.114 \times 232.59 / 58.69 = 0.56$ กรัม

และต้องใช้ Cu(NO₃)₂·2.5H₂O = $0.062 \times 232.59 / 63.546 = 0.23$ กรัม



การวิเคราะห์ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดร (H₂ yield %) โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ



ภาพผนวกที่ ๑1 กราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน (calibration curve)

จากกราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน (calibration curve) ซึ่งมาจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟ สามารถแสดงสมการความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกับพื้นที่ของไฮโดรเจน

$$Y = 4 \times 10^{-12} X$$

เมื่อ

X = พื้นที่ของก๊าซไฮโดรเจน

Y = ปริมาณของไฮโดรเจน (mole)

ตารางผนวกที่ ข1 ข้อมูลการวิเคราะห์ผลของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 700 °C จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

เวลา (นาที)	พื้นที่ (counts)	ปริมาณของไฮโดรเจน (mole)
0-28	35707	1.428×10^{-7}
28-54	57882	2.315×10^{-7}
54-79	52675	2.107×10^{-7}
79-105	52708	2.108×10^{-7}
105-131	49193	1.968×10^{-7}
รวม 131 นาที		รวม = 9.926×10^{-7} โมล/131 นาที รวม = 4.546×10^{-7} โมล/ชั่วโมง

การคำนวณปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H_2 yield %)

จากสูตรการคำนวณปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H_2 yield %)

$$H_2 \text{ yield\%} = \frac{\text{moles of } H_2 \text{ obtained}}{(2n + m/2 - k) \times \text{moles of carbon in the feed}} \times 100$$

โดยจากสูตรอย่างง่าย ของผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันส่วน aqueous phase ที่ได้ จากต้นสับคั่ว คือ $CH_{1.79}O_{0.52}$

n = จำนวน โมล ของ C

m = จำนวน โมล ของ H

k = จำนวน โมล ของ O

1. การหาปริมาณโมลของไฮโดรเจน (mole of H_2 obtained)

จากสูตรการคำนวณปริมาณโมลของไฮโดรเจน

$$Y = 4 \times 10^{-12} X$$

จากตารางผนวกที่ ข2 จะได้

$$\text{พื้นที่ของก๊าซไฮโดรเจน (X) = 35707 (เก็บนาที่ที่ 1-28)}$$

$$\text{ปริมาณโมลของ } H_2 = 4 \times 10^{-12} (35707) = 1.428 \times 10^{-7} \text{ โมล}$$

จากผลการคำนวณ จะได้ปริมาณโมลรวมของก๊าซไฮโดรเจน 9.926×10^{-7} โมล เมื่อทำการทดลอง 131 นาที ดังนั้นปริมาณโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อ 1 ชั่วโมง คือ 4.546×10^{-7} โมล โดยแต่ละครั้งจะทำการเก็บ โดยใช้ถุงเก็บก๊าซ (ปริมาตร 5 ลิตร) ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{ก๊าซที่วิเคราะห์ 1 มิลลิลิตร มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจน} &= 4.546 \times 10^{-7} \\ \text{ก๊าซที่วิเคราะห์ 5000 มิลลิลิตร มีปริมาณไฮโดรเจน} &= 4.546 \times 10^{-7} \times 5000 \\ &= 2.273 \times 10^{-3} \text{ โมล/ชั่วโมง} \end{aligned}$$

2. การหาจำนวนโมลของคาร์บอนในสารป้อน

จากสูตรการคำนวณ

$$\text{จำนวนโมลของคาร์บอนใน สารป้อน} = \frac{\text{น้ำหนักของคาร์บอนใน น้ำมันชีวภาพ}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของคาร์บอน}}$$

เช่น ถ้าใช้ปริมาณของน้ำมันชีวภาพ 4.9 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ซึ่งมีน้ำหนักของน้ำมัน 2.686 กรัม

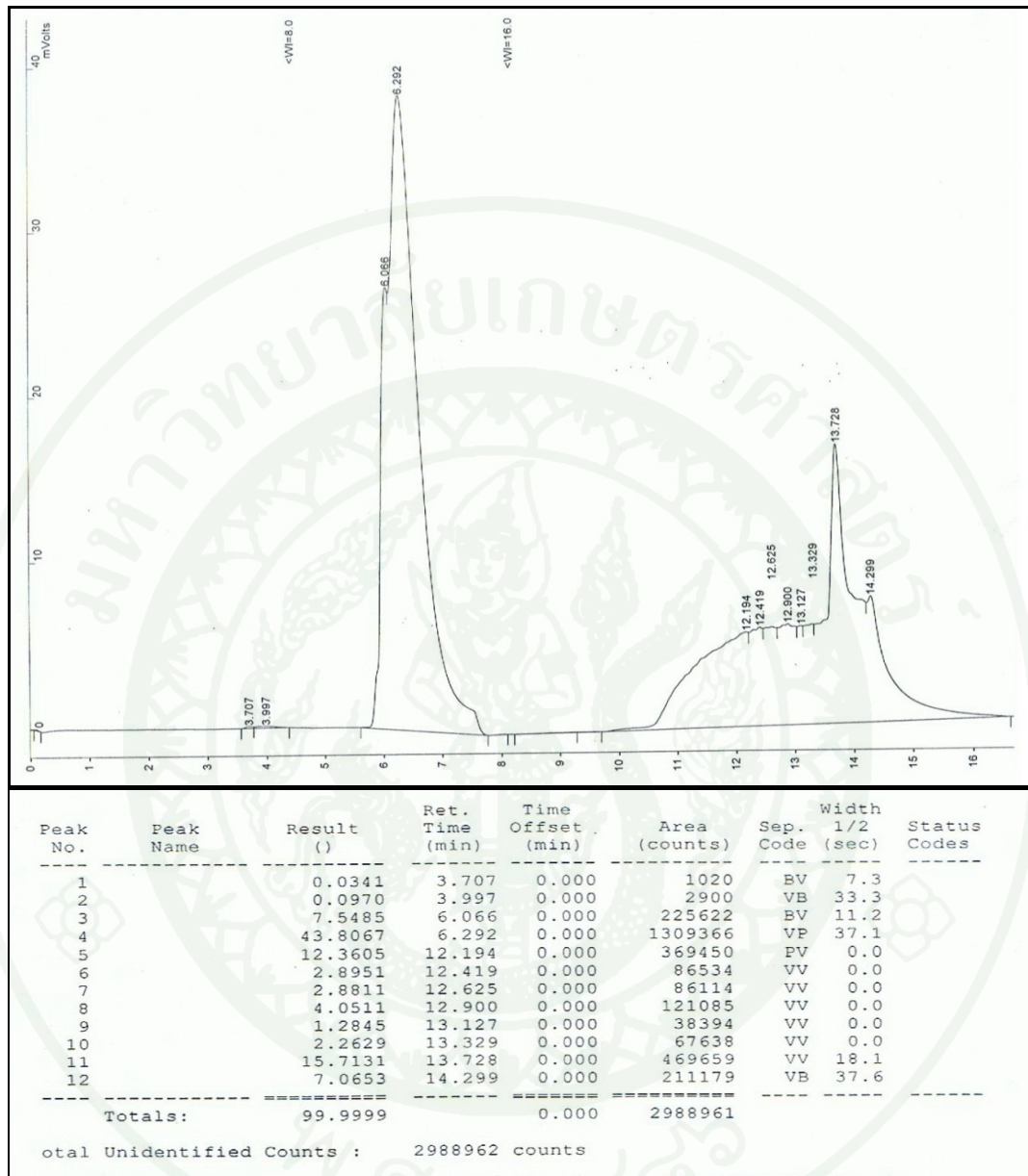
น้ำมัน 100 กรัมประกอบด้วยคาร์บอน 53.44 กรัม (จากการวิเคราะห์ GC-MS)

$$\text{ดังนั้น จำนวนโมลของคาร์บอนในสารป้อน} = \frac{2.686 \times (53.44 / 100)}{12} = 0.12$$

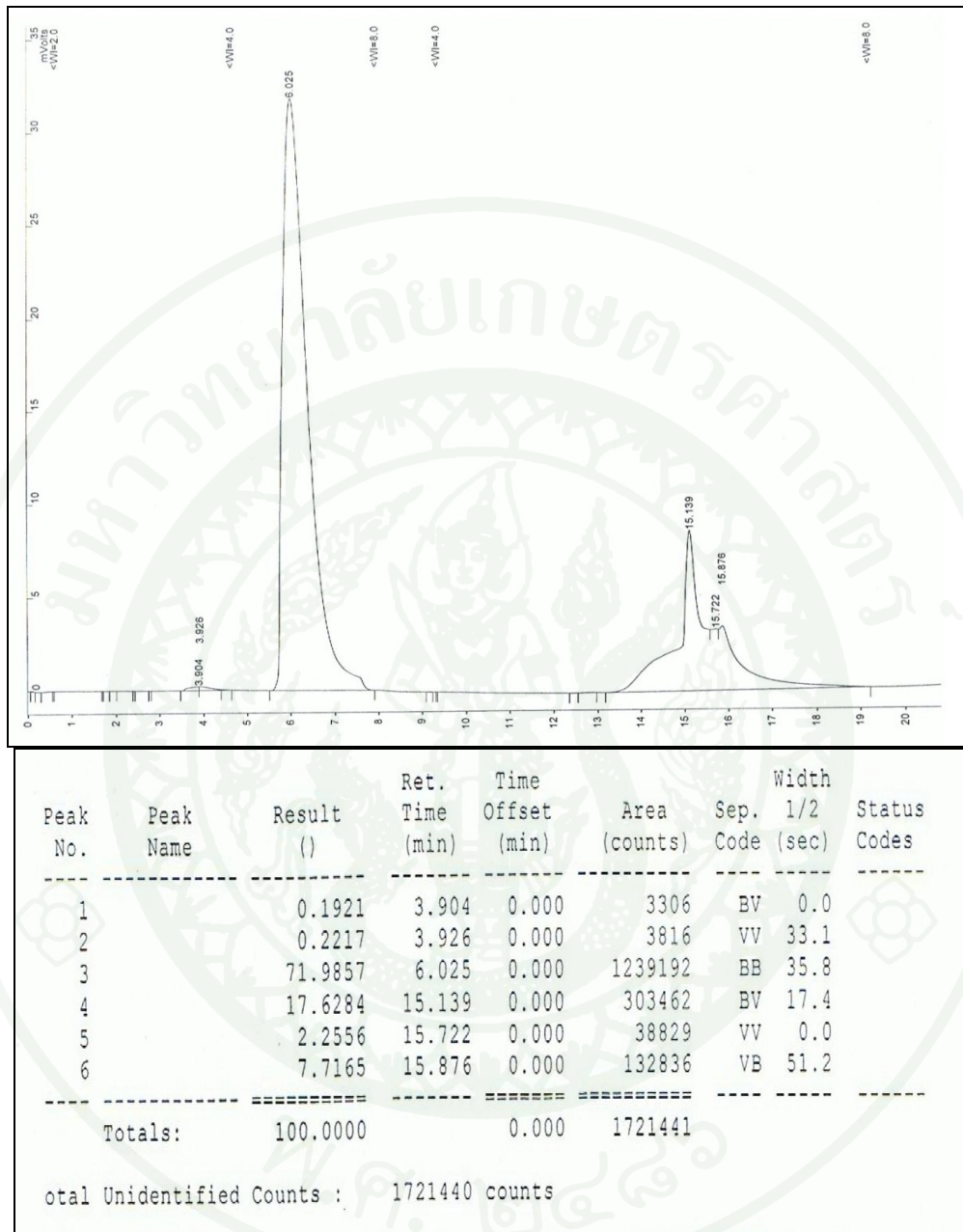
ดังนั้น สามารถคำนวณ ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ของก๊าซไฮโดรเจน (H_2 yield %) ดังนี้

$$\begin{aligned}
 H_2 \text{ yield}\% &= \frac{\text{moles of } H_2 \text{ obtained}}{(2n + \frac{m}{2} - k) \times \text{moles of carbon in the feed}} \times 100 \\
 &= \frac{2.273 \times 10^{-3}}{(2(1) + (1.79 / 2) - 0.52) \times 0.12} \times 100 \\
 &= 0.8\%
 \end{aligned}$$

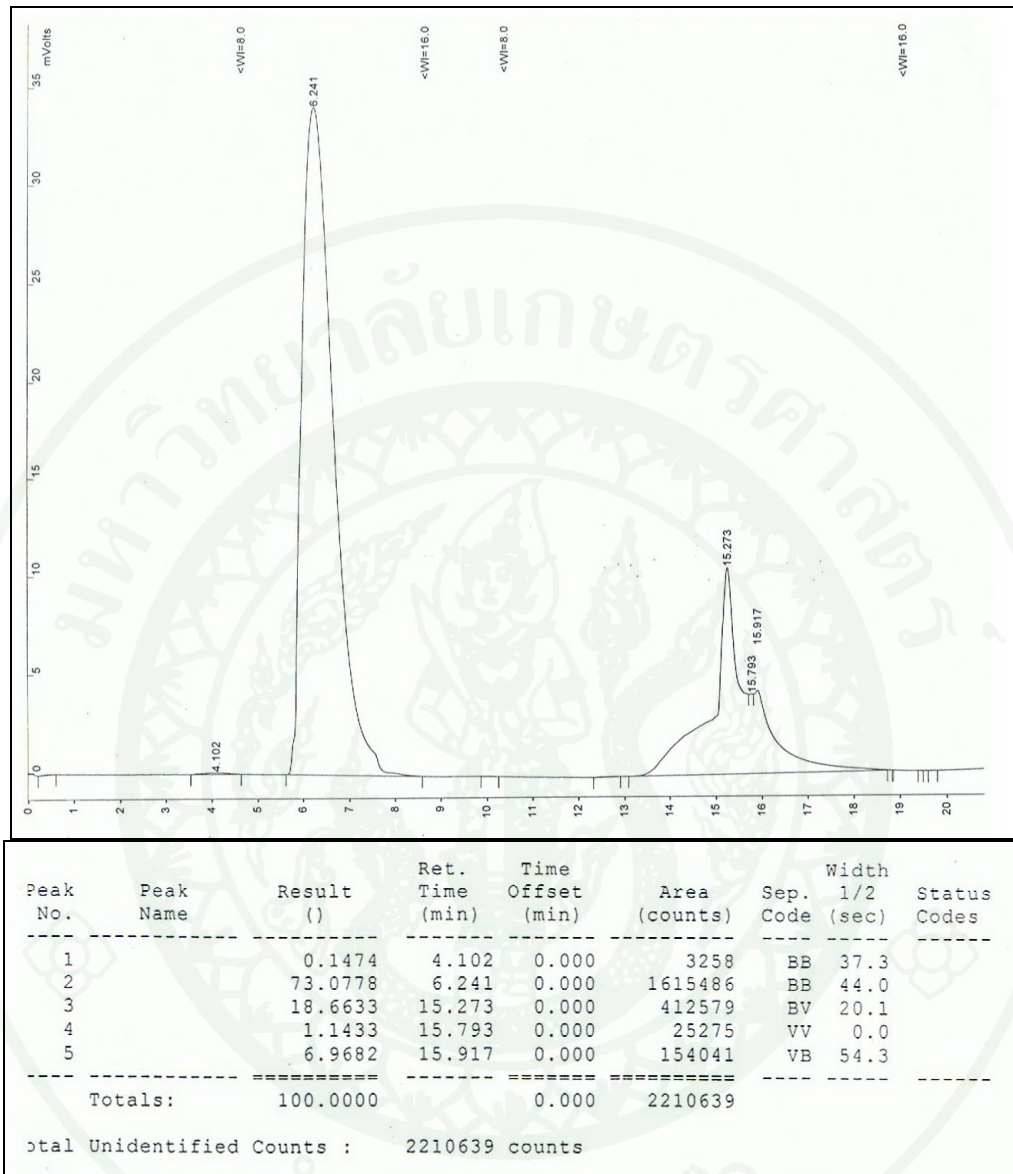




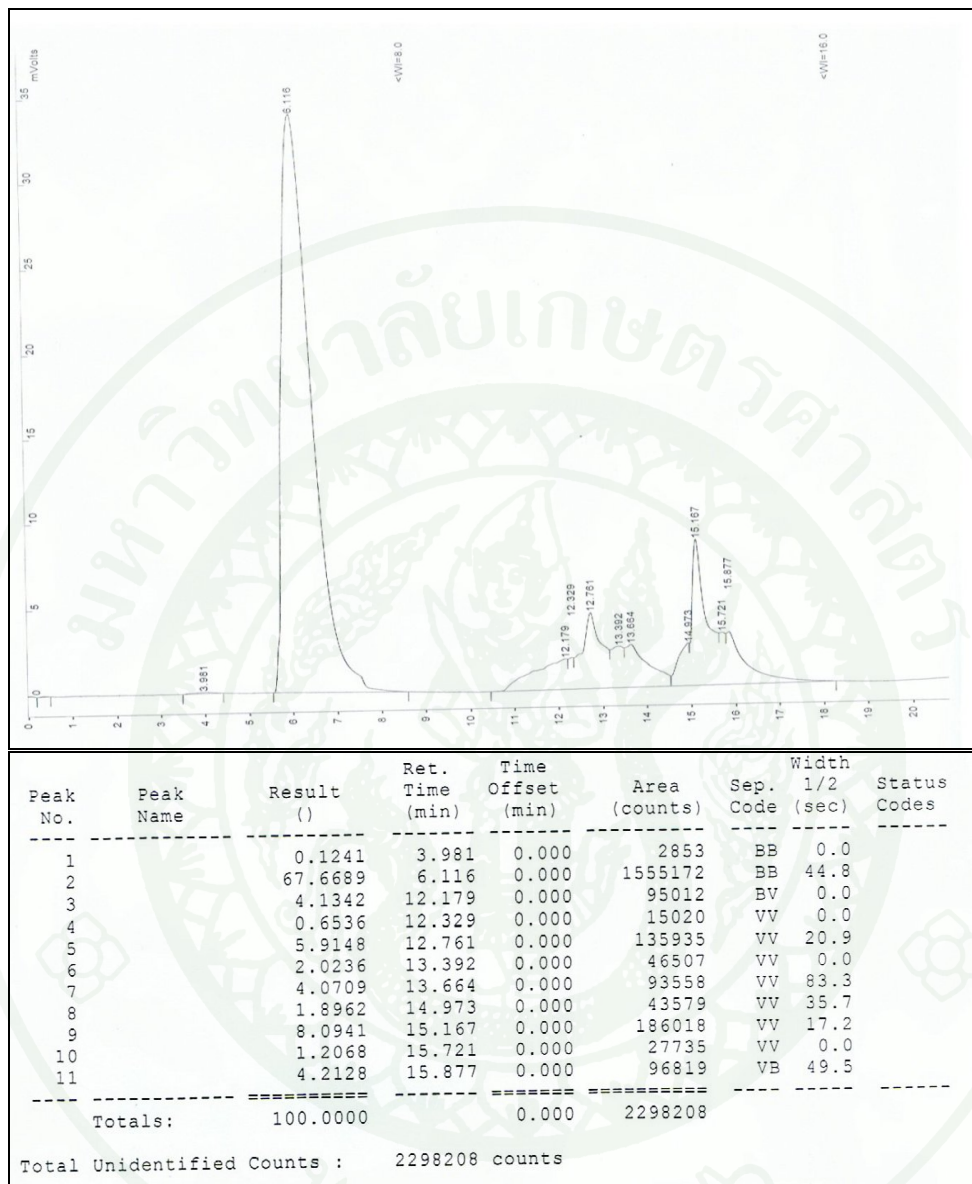
ภาพผนวกที่ ข2 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและ อุณหภูมิในการทดลองที่ 600 องศาเซลเซียส



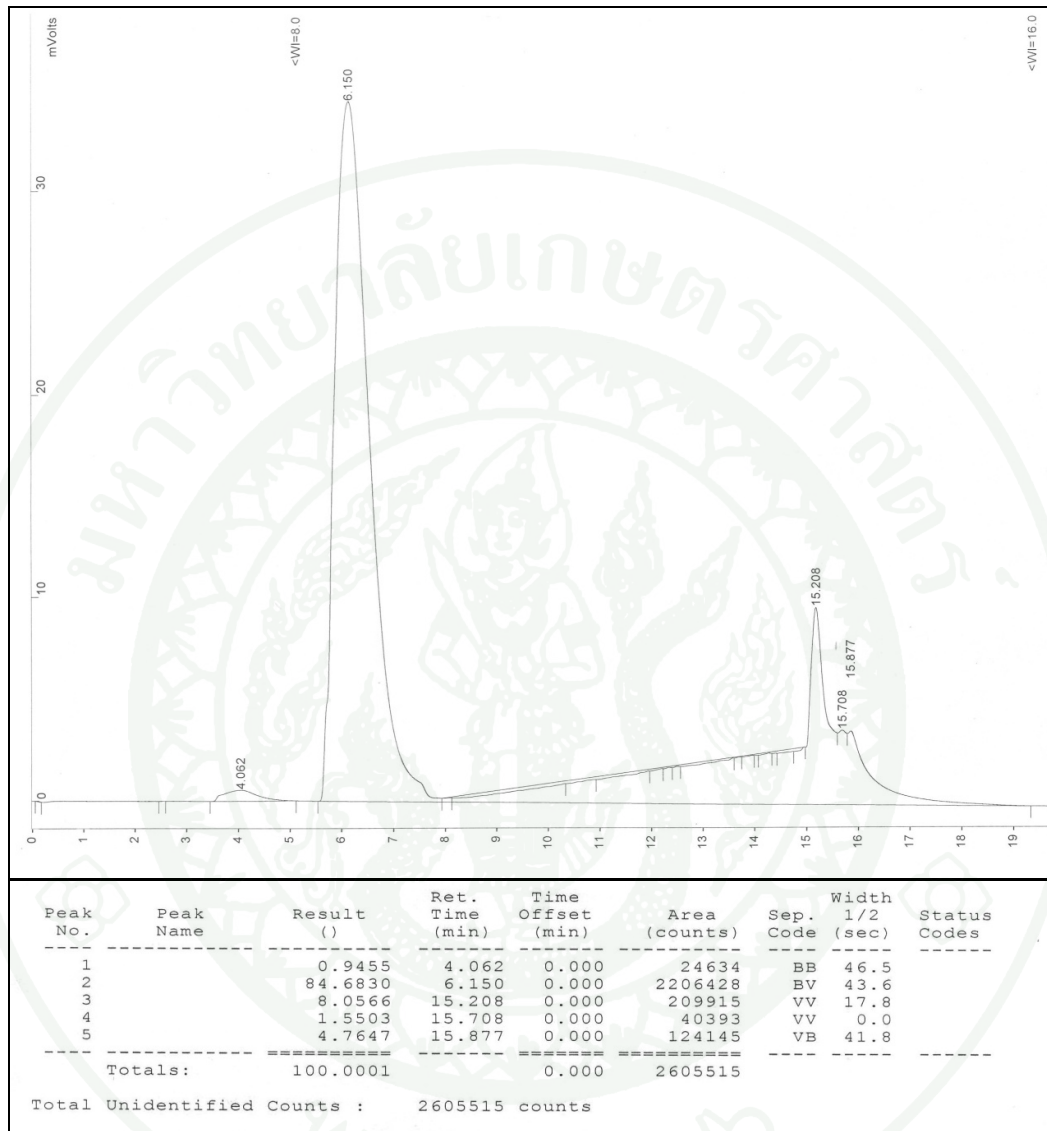
ภาพผนวกที่ ข3 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 600 องศาเซลเซียส



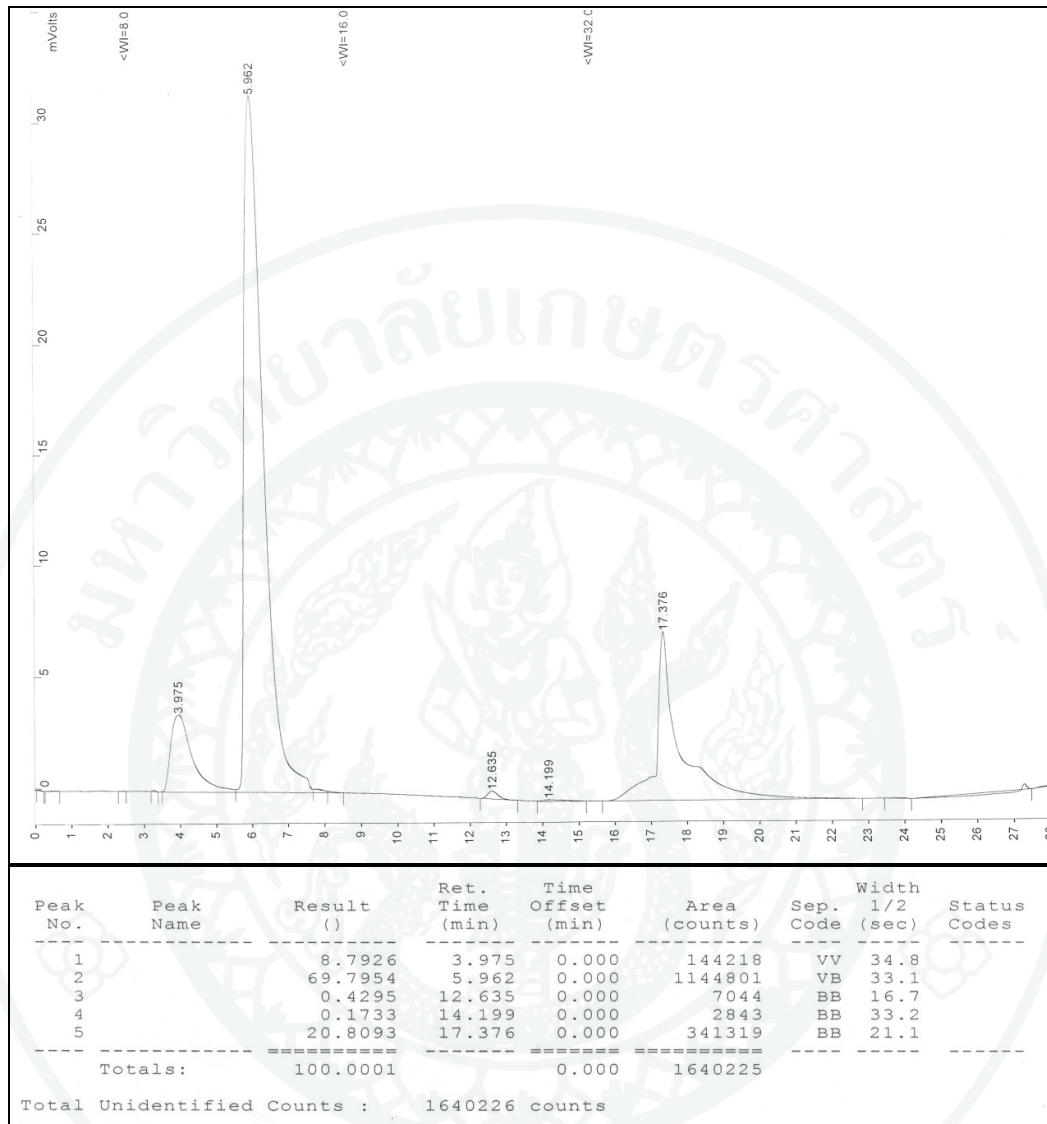
ภาพผนวกที่ ข4 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เอ็บซุ่ม (impregnation) โดยอัตราส่วน Ni:Ce 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 600 องศาเซลเซียส



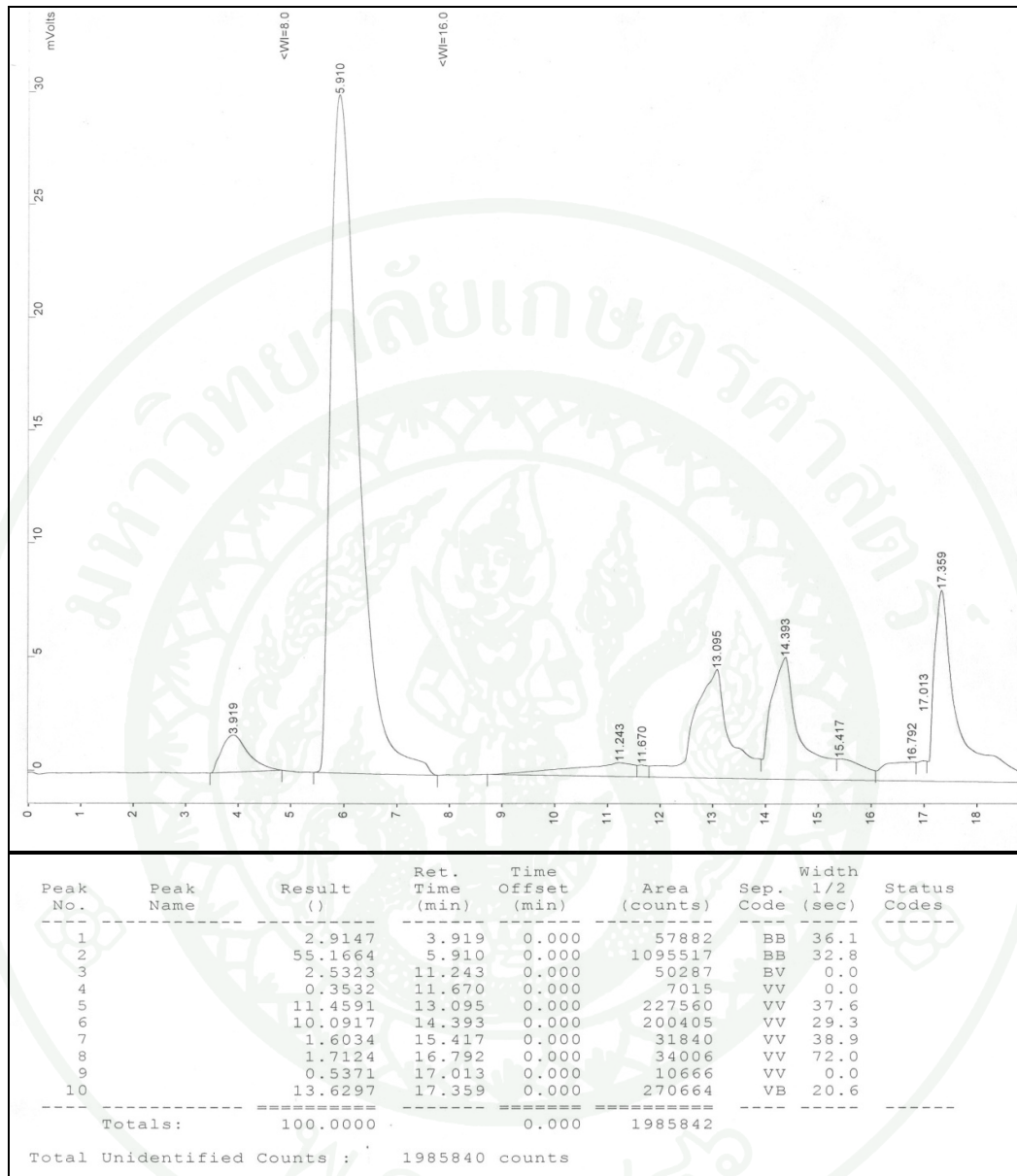
ภาพผนวกที่ ข5 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 600 องศาเซลเซียส



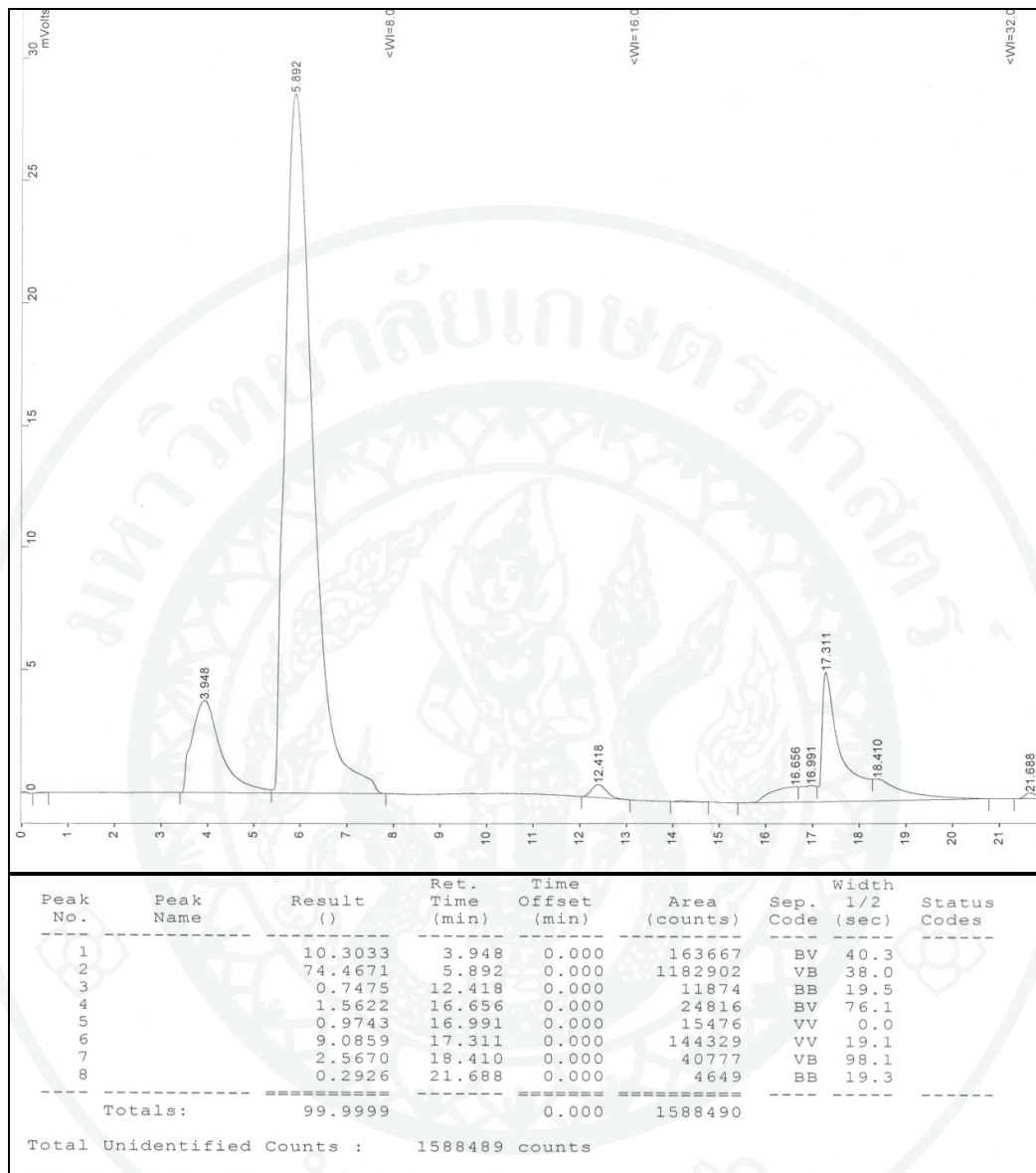
ภาพผนวกที่ ข6 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 650 องศาเซลเซียส



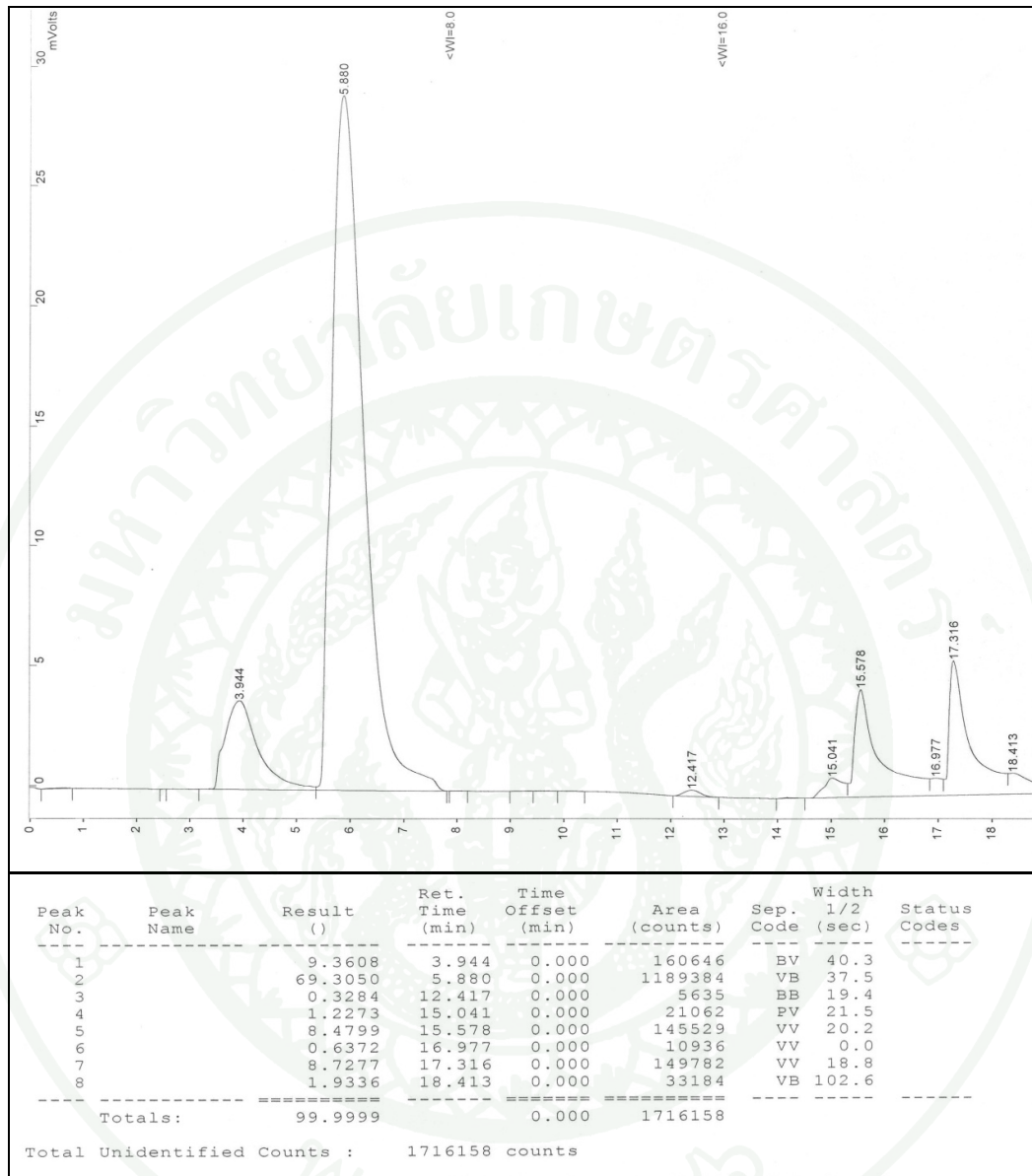
ภาพผนวกที่ ข7 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



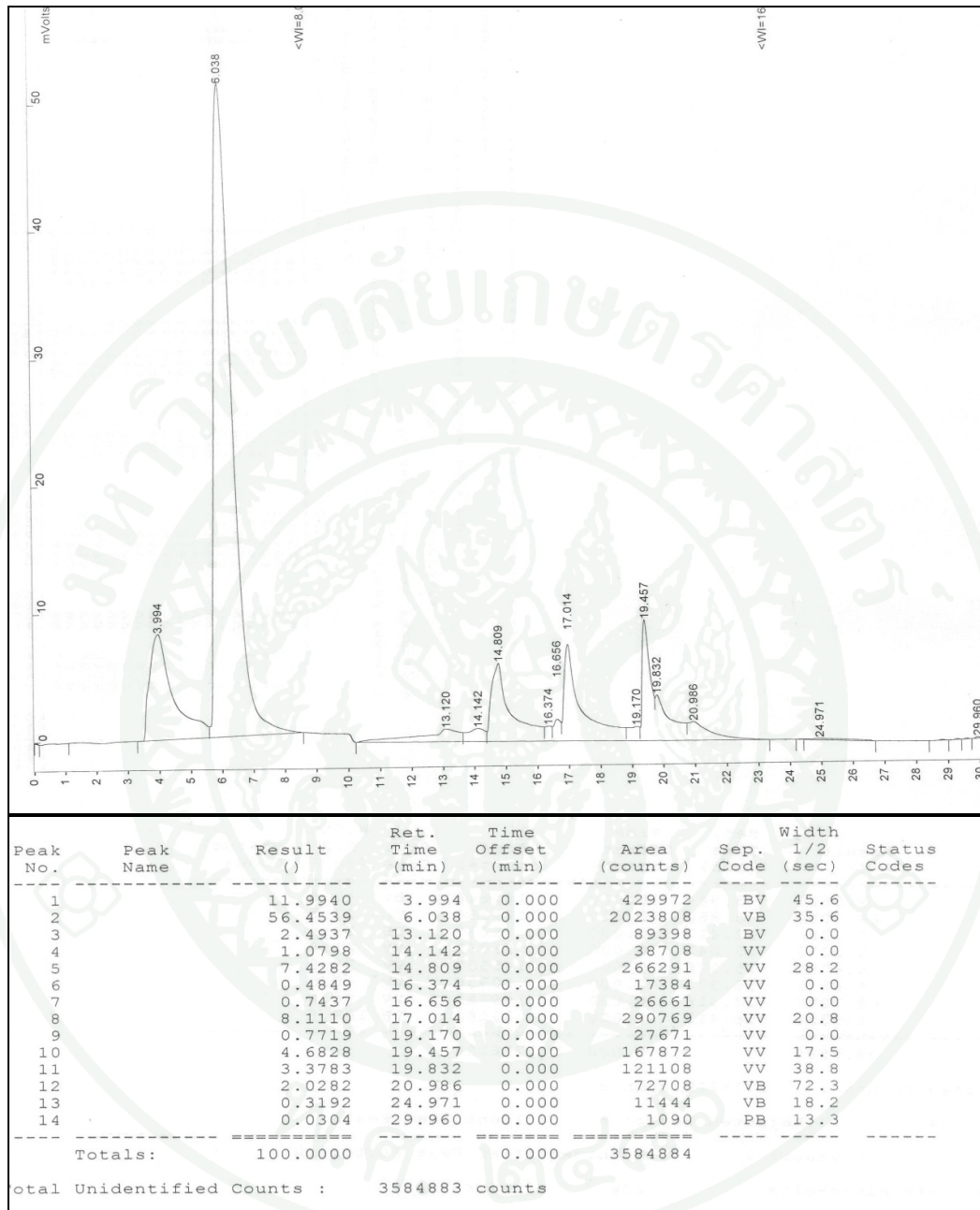
ภาพผนวกที่ ข8 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
อุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



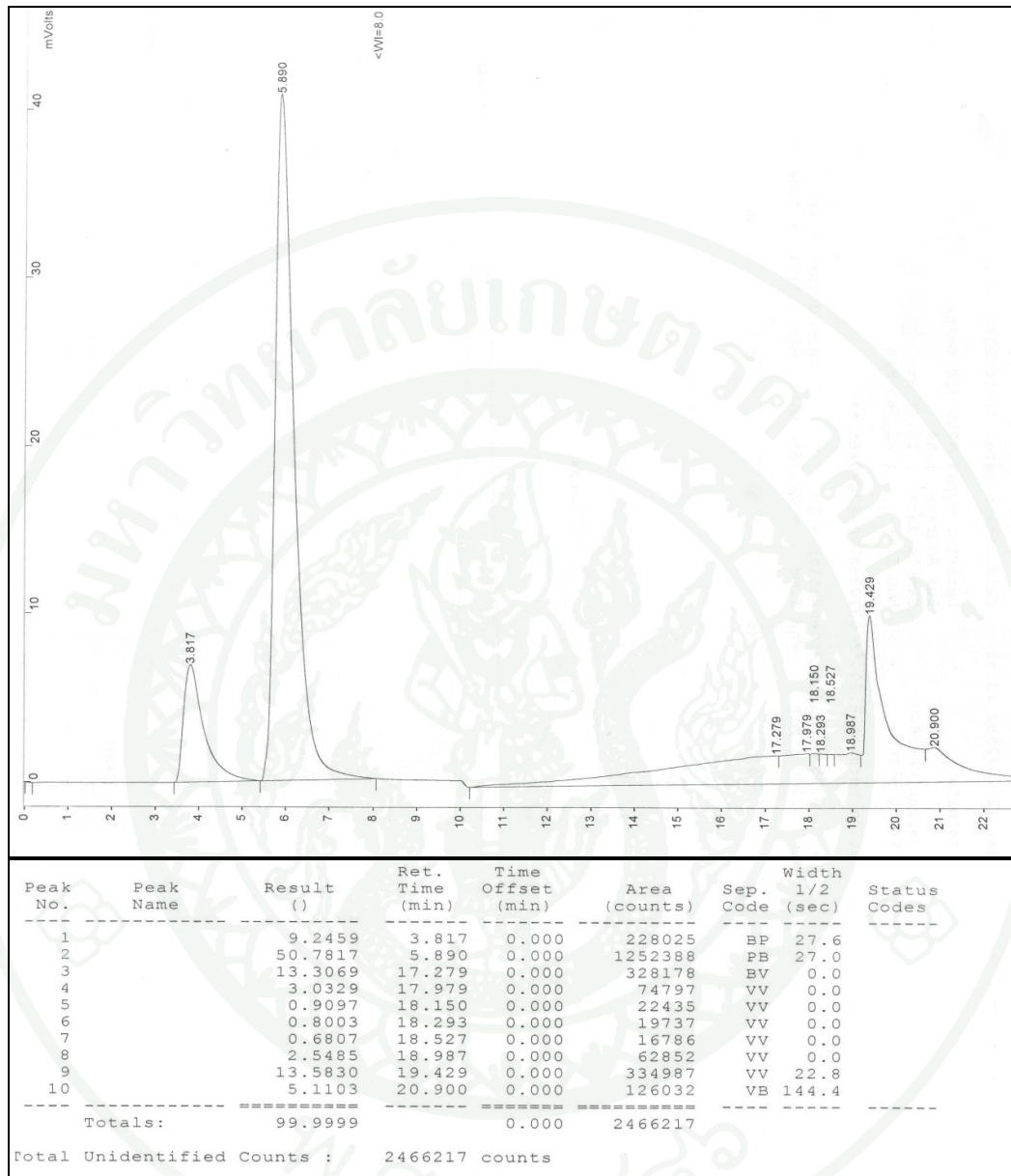
ภาพผนวกที่ ข9 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Ce 1:1 โดยโมลและอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



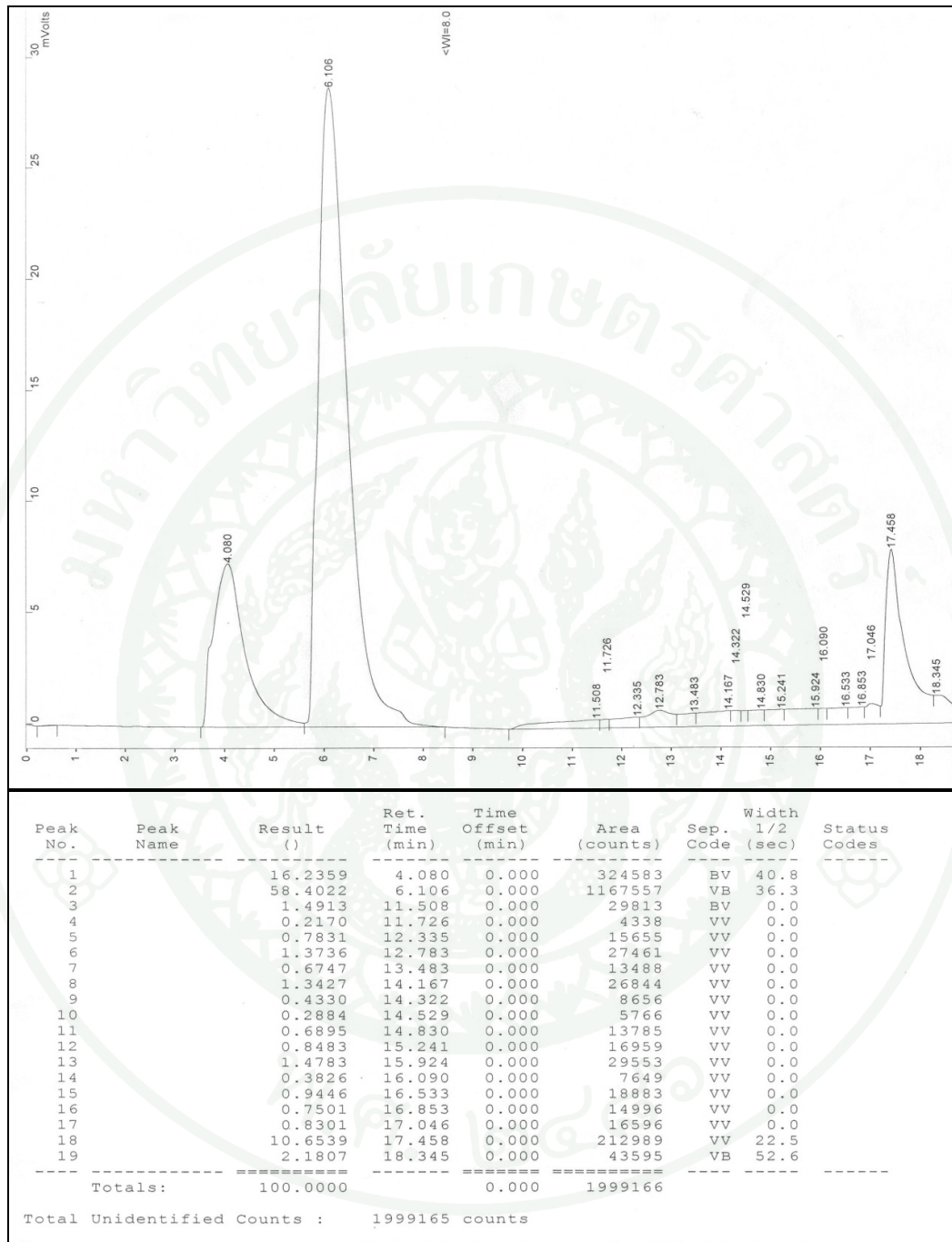
ภาพผนวกที่ ข10 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Ce 2:1 โดยโมลและอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



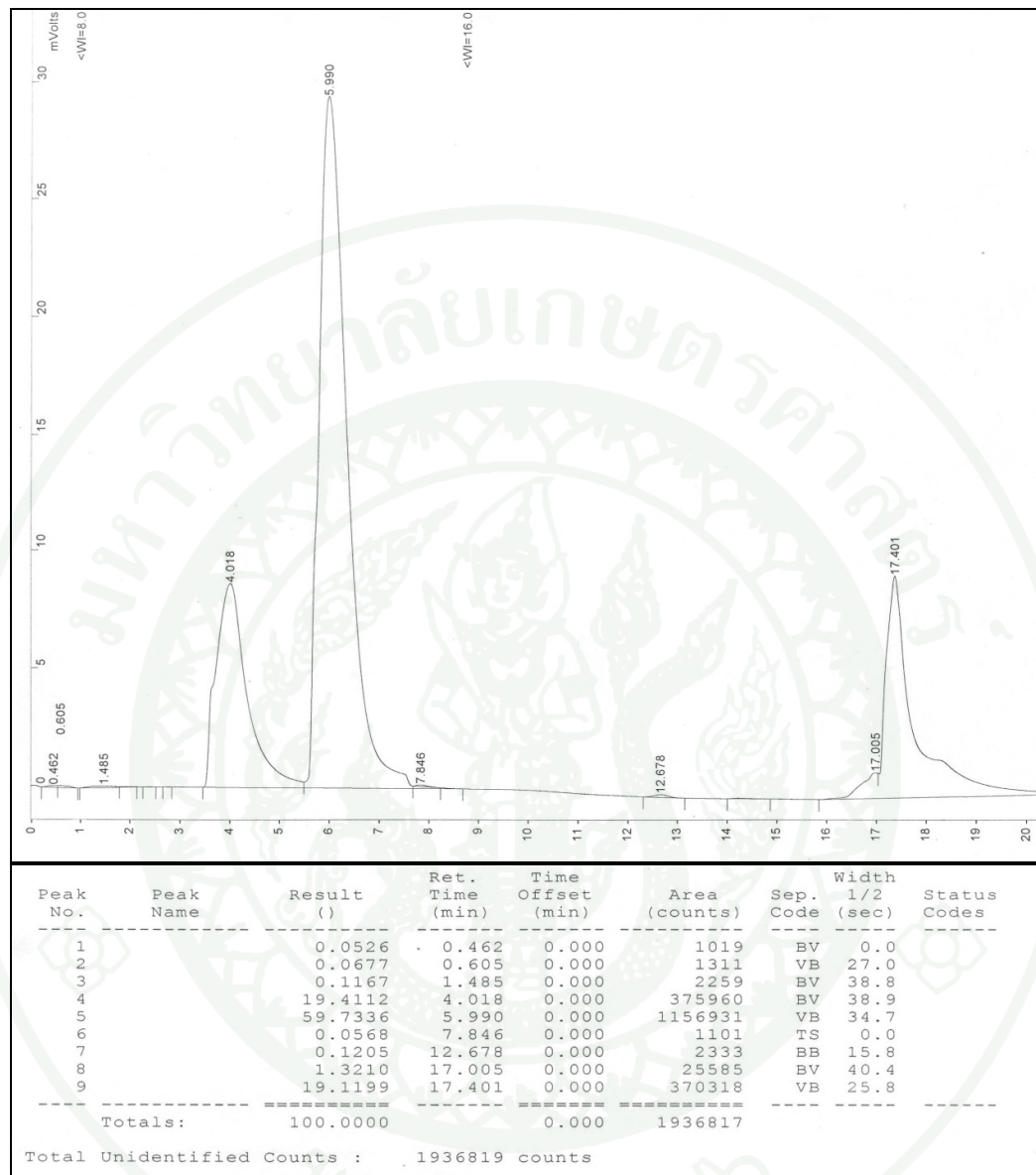
ภาพผนวกที่ ข11 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ (รีดิวส์) ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Ce 3:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ข12 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม (impregnation) โดยอัตราส่วน Ni:Ce 3:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



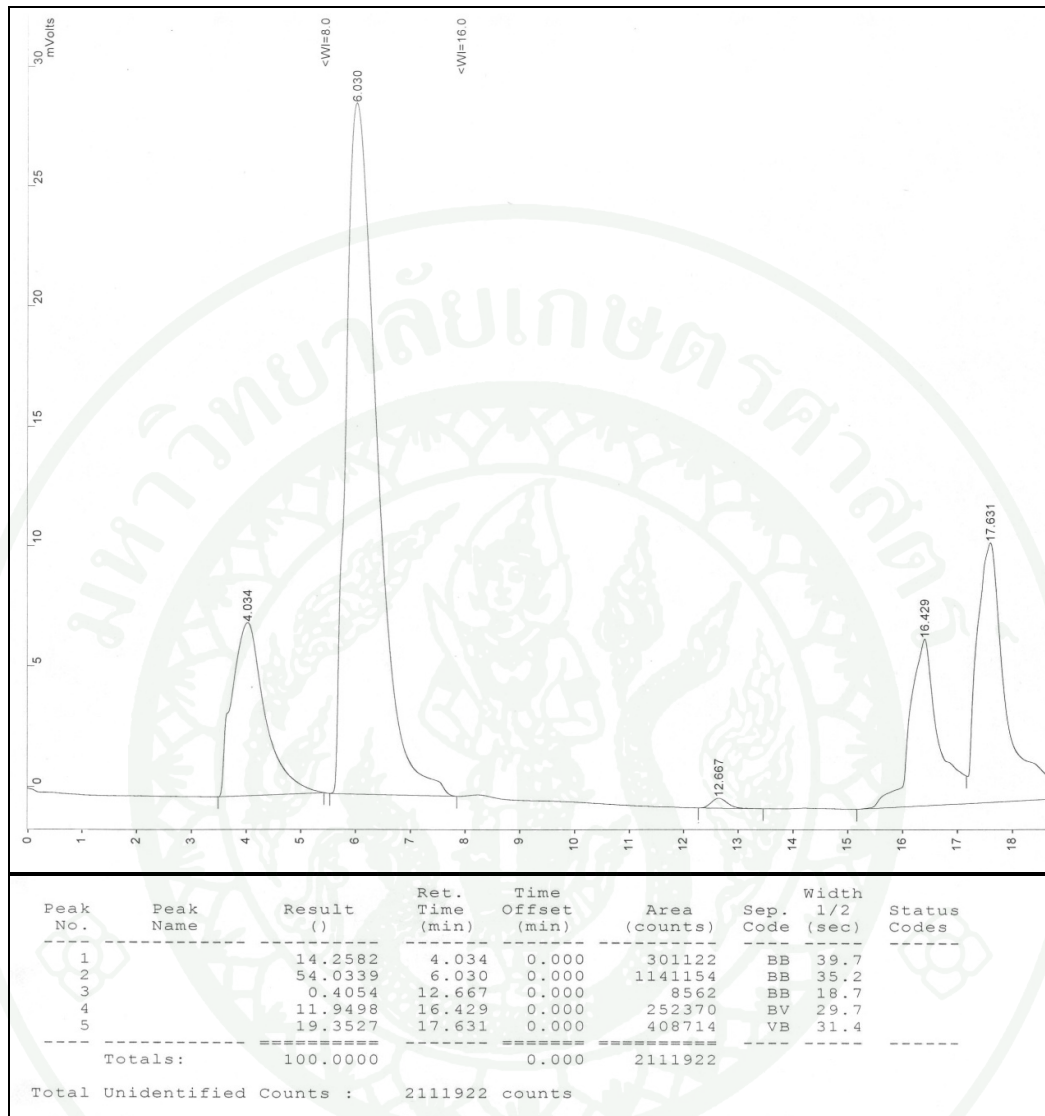
ภาพผนวกที่ ข13 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Cu:Ce 1:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



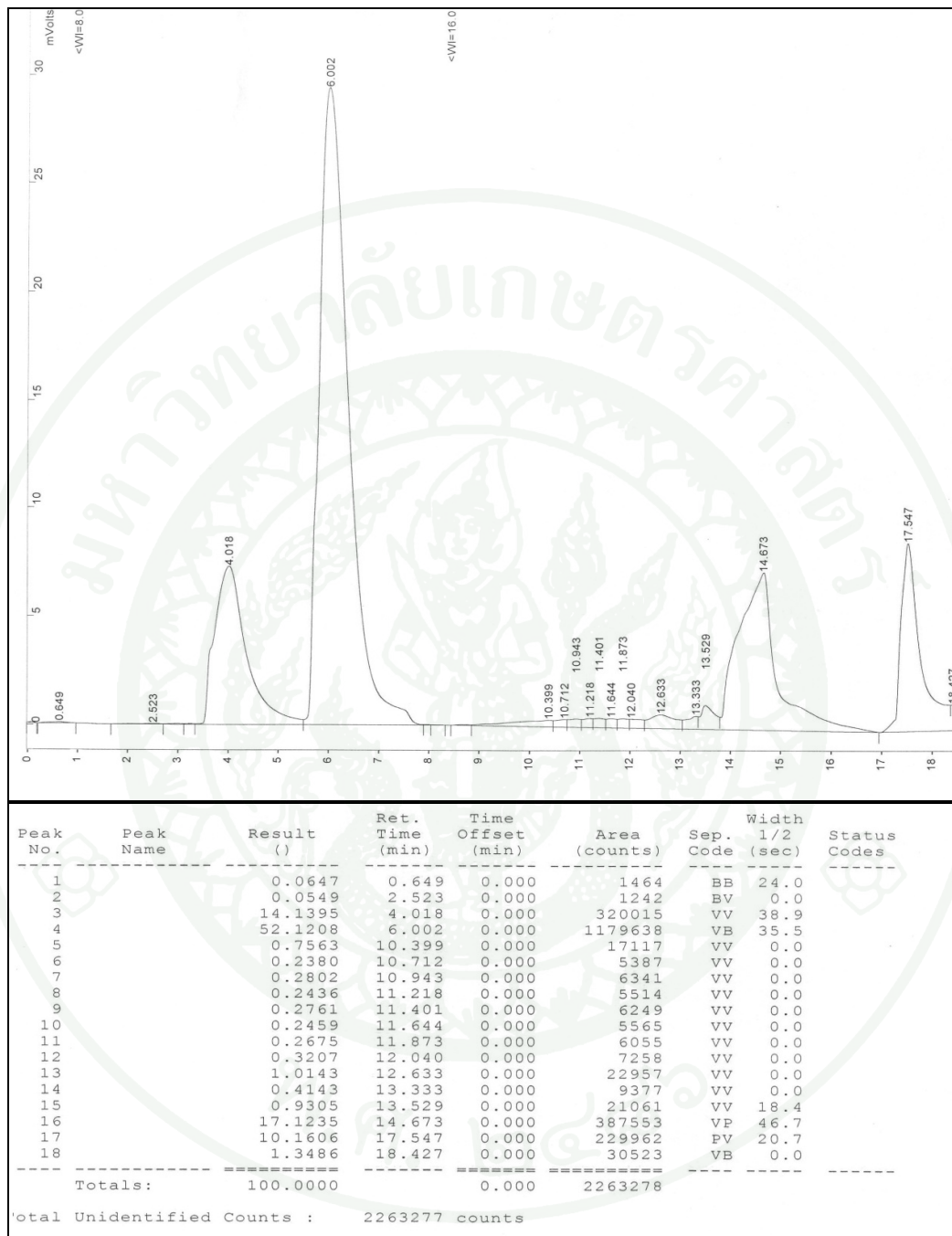
ภาพผนวกที่ ข14 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Ni-Cu/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Cu 1:1

โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ข15 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Cu 2:1 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



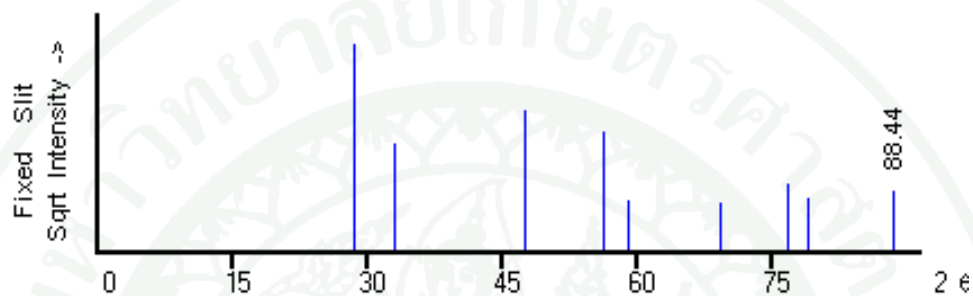
ภาพผนวกที่ ข16 โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/CeO₂ ที่เตรียมโดยวิธีวิธีไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วน Ni:Cu 1:2 โดยโมล และอุณหภูมิในการผลิตไฮโดรเจนที่ 700 องศาเซลเซียส



ภาคผนวก ก
ข้อมูลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อมูลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

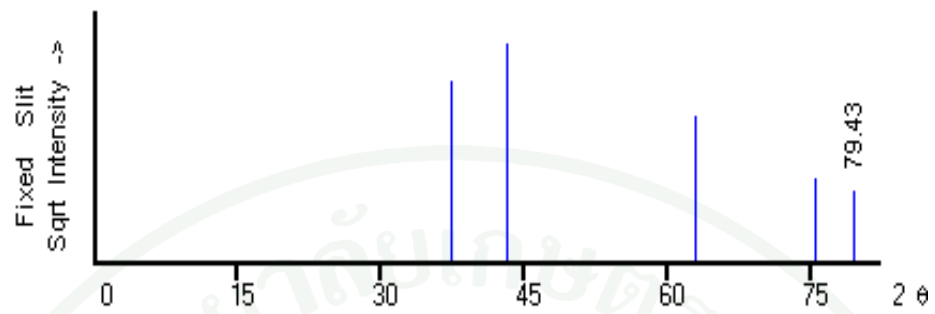
1. ข้อมูลการวิเคราะห์รูปแบบ XRD



ภาพผนวกที่ ค1 แบบรูป XRD มาตรฐาน ของ CeO_2

ตารางผนวกที่ ค1 ตำแหน่งของ peak มาตรฐาน ของ CeO_2

peak	2θ	Intensity
1	28.550	999
2	33.084	270
3	47.489	450
4	56.349	327
5	59.096	59
6	69.423	52
7	76.710	103
8	79.086	64
9	88.441	85

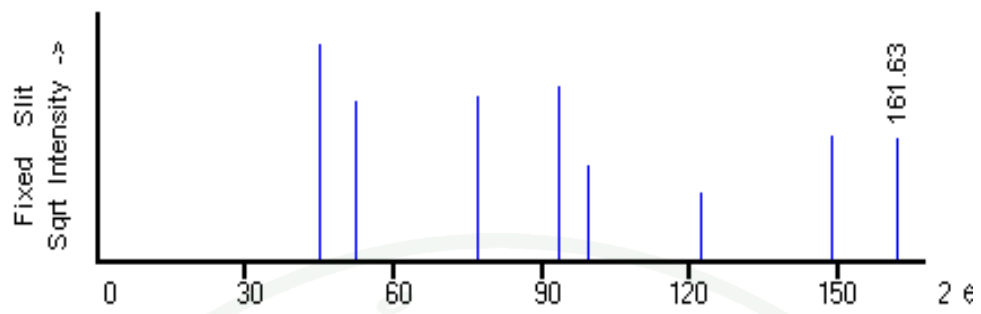


ภาพผนวกที่ ค2 แบบรูป XRD มาตรฐาน ของโลหะ Ni

ตารางผนวกที่ ค2 ตำแหน่งของ peak มาตรฐาน ของโลหะ Ni

peak	2θ	Intensity
1	37.265	675
2	43.298	999
3	62.896	434
4	75.437	143
5	79.437	104

พ.ศ. ๒๕๖๖



ภาพผนวกที่ ค3 แบบรูป XRD มาตรฐาน ของ NiO

ตารางผนวกที่ ค3 ตำแหน่งของ peak มาตรฐาน ของ NiO

peak	2θ	Intensity
1	44.815	100
2	52.208	54
3	76.774	57
4	93.173	65
5	99.348	19
6	122.09	10
7	148.51	33
8	161.63	32

2. ข้อมูลผลการวิเคราะห์อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากภาพถ่าย TEM

ตารางผนวกที่ ค4 ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากภาพถ่าย TEM

อนุภาค	ขนาดอนุภาค (nm)		
	CeO ₂	Ni/CeO ₂	Ni/CeO ₂
	microemulsion	microemulsion	impregnation
1	4.545	4.545	4.545
2	4.545	4.545	4.545
3	4.545	4.545	4.545
4	5.682	4.545	4.545
5	5.682	5.682	4.545
6	5.682	5.682	5.682
7	5.682	5.682	5.682
8	5.682	5.682	5.682
9	6.818	5.682	5.682
10	6.818	5.682	5.682
11	6.818	5.682	5.682
12	6.818	5.682	6.818
13	6.818	5.682	6.818
14	6.818	6.818	6.818
15	6.818	6.818	6.818
16	6.818	6.818	6.818
16	6.818	6.818	6.818
18	6.818	6.818	6.818
19	6.818	6.818	6.818
20	6.818	6.818	6.818
21	6.818	6.818	6.818
22	6.818	6.818	6.818
23	6.818	6.818	6.818

ตารางผนวกที่ ค4 (ต่อ)

อนุภาค	ขนาดอนุภาค (nm)		
	CeO ₂	Ni/CeO ₂	Ni/CeO ₂
	microemulsion	microemulsion	impregnation
24	6.818	6.818	6.818
25	6.818	6.818	7.954
26	6.818	7.954	7.954
27	7.954	7.954	7.954
28	7.954	7.954	7.954
29	7.954	7.954	7.954
30	7.954	7.954	7.954
37	7.954	9.09	7.954
38	7.954	9.09	7.954
39	7.954	9.09	7.954
40	7.954	9.09	7.954
41	7.954	9.09	7.954
42	7.954	9.09	9.09
43	9.09	9.09	9.09
44	9.09	9.09	9.09
45	9.09	9.09	9.09
46	9.09	10.227	9.09
47	10.227	10.227	10.227
48	10.227	10.227	10.227
49	10.364	10.364	10.364
50	10.364	10.364	10.364
เฉลี่ย	7.392	7.436	7.423

3. ไอโซเทิร์มพลอตและข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (BET)

หาพื้นที่ผิว (BET) ของ CeO_2

หาพื้นที่ผิว (BET) ของซีเรียมออกไซด์ การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของรูพรุนทั้งหมด โดยเลือกการคำนวณแบบ Multipoints มีหลักการที่สำคัญของการวิเคราะห์มีดังต่อไปนี้

หลักการการวิเคราะห์

1. ชั่งและบันทึกน้ำหนักของหลอดใส่ตัวอย่าง ให้มีความละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 (คือมีความละเอียด 0.1 มิลลิกรัม)
2. ใส่ผงซีเรียมออกไซด์น้ำหนักประมาณ 0.1-0.5 กรัม ลงในหลอด
3. นำไปล้างโมเลกุลปนเปื้อนที่อยู่บนผิวซีเรียมออกไซด์ (Outgas) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดันสุญญากาศ
4. ชั่งน้ำหนักของตัวอย่างและหลอดและน้ำหนักหลอด เพื่อให้ทราบน้ำหนักของตัวอย่าง ซึ่งนำไปใช้ในการคำนวณ

การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของรูพรุน

1. กำหนดความดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุล (P/P_0) ทั้งหมด 5 จุด
2. ผ่านไนโตรเจนที่ปราศจากออกซิเจน ซึ่งมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 จนกระทั่งความดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุลเท่ากับที่กำหนด บันทึกปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้

การคำนวณการหาพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมด

นำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแกนราบคือความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และแกนตั้งฉากคือปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ในเทอมของ $[W (P/P_0)-1]^{-1}$ จะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ s จุดตัดบนแกนตั้งฉากคือ i ซึ่งคำนวณค่าพื้นที่ผิว S_{BET} ได้ดังนี้

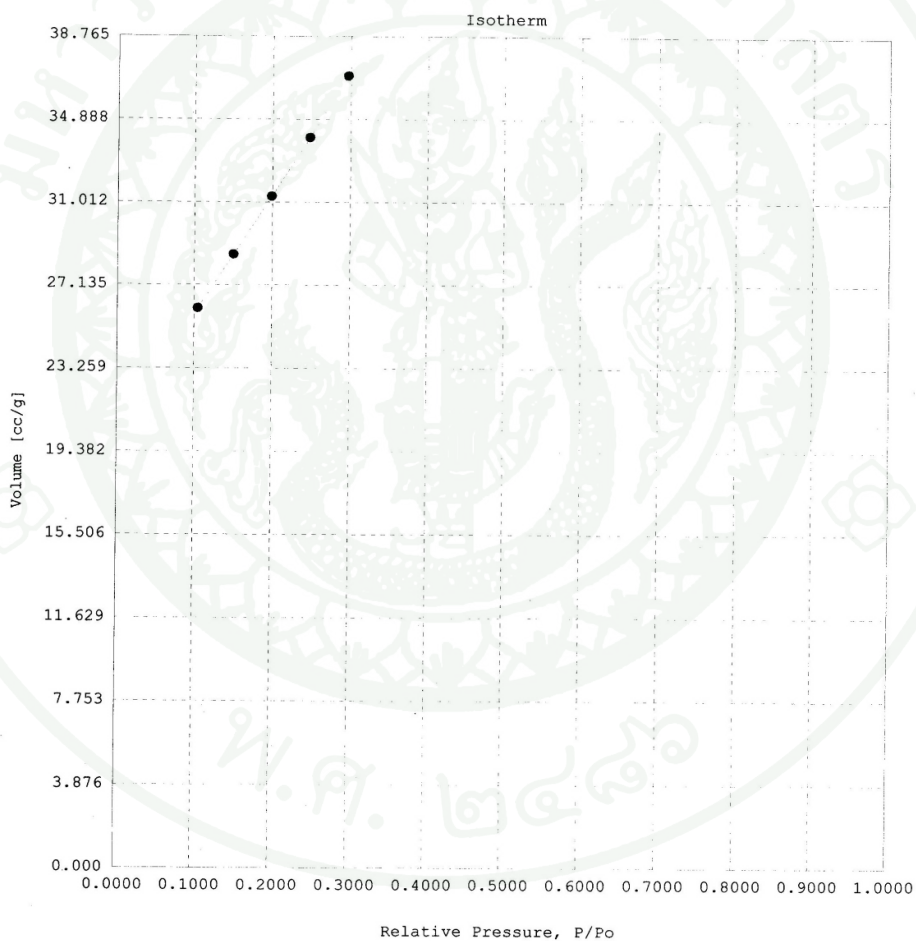
$$S_{\text{BET}} (\text{ตารางเมตรต่อกรัม}) = NA_{\text{CS}} / [(s+i) \times (\text{MW})]$$

โดย N คือ เลขอาโวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.023×10^{23} โมเลกุลต่อโมล

A_{CS} คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลไนโตรเจน มีค่าเท่ากับ 16.2 ตารางอังสตรอม

MW คือ น้ำหนักโมเลกุลของไนโตรเจน

แสดงไอโซเทิร์มพลอระหว่างดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุล (P/P_0) กับ ปริมาตรก๊าซไนโตรเจน (มิลลิลิตรต่อกรัม) ดังภาพผนวกที่ จ1



ภาพผนวกที่ จ1 ไอโซเทิร์มพลอของของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.0526e-01	26.0402	3.615E+00
1.5093e-01	28.5652	4.979E+00
1.9945e-01	31.2832	6.372E+00
2.4817e-01	34.0366	7.760E+00
2.9703e-01	36.9189	9.157E+00
Area = 1.183E+02 m ² /g		
Slope = 2.884E+01		
Y - Intercept = 6.044E-01		
Correlation Coefficient = 0.999960		
C = 4.871E+01		

ภาพผนวกที่ ๑๒ ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาว ศรีแพร หวังกล่อมกลาง
วัน เดือน ปี ที่เกิด	15 มีนาคม 2527
สถานที่เกิด	จังหวัดนครราชสีมา
ประวัติการศึกษา	ระดับอุดมศึกษา วท.บ. (วิทยาศาสตร์) ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน กรุงเทพมหานคร (พ.ศ. 2548)
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่น/หรือรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนผู้ช่วยสอนจาก โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและ วิจัยด้านวิศวกรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (2550)