T164854

ก๊าซสังเคราะห์ (ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์) สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารต่างๆ ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี รวมทั้งเป็นเชื้อเพลิงป้อนให้แก่เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมได้ กระบวนการปฏิรูปก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกระบวนการหนึ่งที่ได้รับการศึกษาพัฒนาในปัจจุบัน เพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์และลดปัญหาก๊าซเรือนกระจก ซึ่งในกระบวนการปฏิรูปดังกล่าวสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกโลหะมีตระกูลอย่างเช่น Pt, Rh และ Ru ที่ให้ค่าคอนเวอร์ชันที่สูง แต่สารเหล่านี้มีราคาแพงจึงได้มีการพัฒนาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูกและมีความว่องไวค่อนข้างสูงอย่างเช่น นิกเกิล (Ni) แต่ข้อเสียที่เกิดขึ้นคือ มักเกิดปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการเกิดโค๊ก วิธีการที่นิยมใช้ในการลดปัญหาดังกล่าวมีด้วยกัน 2 วิธีคือ การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล และการปรับปรุงในด้านสภาวะการดำเนินปฏิกิริยาปฏิรูป

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา ปฏิกิริยาปฏิรูปก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 โดยศึกษาอิทธิพลของตัวแปรทั้งในด้านการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะดำเนินการที่มีผลต่อความไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาอันได้แก่ 1) ปริมาณนิกเกิลที่ใช้ (5-25%Ni) 2) อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา (500-700 องศาเซลเซียส) 3) การเติมตัวส่งเสริมเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ทั้งในด้านวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซับร่วมและแบบซับตามลำดับขั้นที่ปริมาณการเติมเซอร์โคเนียต่างๆ และ 4) อัตราส่วนของสารป้อนก๊าซมีเทนต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (0.50-1.50) จากผลการทดลองพบว่า 15%Ni เป็นปริมาณการเติมนิกเกิลที่เพียงพอที่ให้ค่าผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนและค่าคอนเวอร์ชันที่สูง ส่วนอุณหภูมิที่ให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาในช่วงดังกล่าวมากที่สุดคือที่

อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริมเซอร์โคเนียไม่ว่าจะเตรียมด้วยวิธีใดจะช่วยลดค่าผลได้ของโค๊ก ซึ่งทำให้มีความเสถียรมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวส่งเสริมเซอร์โคเนียแต่จะมีความไวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมเซอร์โคเนีย เมื่อทำการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการเตรียมแบบซับตามลำดับขั้นจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรในปฏิกิริยาปฏิรูปมากกว่าการเตรียมแบบซับร่วม ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเตรียมแบบซับตามลำดับขั้นทำให้การกระจายตัวของผลึกนิกเกิลบน ZrO_2/Al_2O_3 สม่ำเสมอมากกว่าการเตรียมแบบซับร่วม ซึ่งผลึกนิกเกิลอาจมีการกระจายตัวแบบสุ่ม ทำให้การรับออกซิเจนอิสระที่ได้จากการแตกตัวของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนผิวเซอร์โคเนีย ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบซับตามลำดับขั้นนั้นเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรที่สุดคือ $15\%Ni/7\%ZrO_2/Al_2O_3$ ที่เตรียมแบบการซับตามลำดับขั้น และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนสารป้อนก๊าซมีเทนต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พิจารณาจากค่าผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนจะลดลงเมื่ออัตราส่วนสารป้อนก๊าซมีเทนต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.50 เป็น 1.00 และมีค่าค่อนข้างคงที่เมื่ออัตราส่วนสารป้อนก๊าซมีเทนต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าอยู่ในช่วง 1.00 ถึง 1.50 ในขณะที่ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พิจารณาจากปริมาณโค๊กจะมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนสารป้อนก๊าซมีเทนต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณก๊าซมีเทนที่สูงเกินค่ามวลสารสัมพันธ์ของการทำปฏิกิริยาจะเกิดการแตกตัวไปเป็นโค๊กมากขึ้น

Abstract

TE 164854

The synthesis gas (hydrogen and carbonmonoxide) can be used as a raw material for petrochemical industries and as a fuel for high temperature fuel cells such as molten carbonate fuel cell. The CH_4/CO_2 reforming, one of thermochemical processes, has been currently developed to produce synthesis gas and reduce green house gases. In such process, noble metal catalysts such as Pt, Rh and Ru have been found to give high conversion, but they are expensive. Hence, cheaper active metals with medium activity like nickel (Ni) has been considered to replace those metals. However, its deactivation due to coke formation has been a major problem encountered. Two ways to reduce this problem are catalyst improvement and reforming condition adjustment.

In this research, the CH_4/CO_2 reforming over Ni/Al_2O_3 catalyst was conducted to investigate the effect of the parameters, both catalyst improvement and operating condition aspects, on the activity and stability of Ni/Al_2O_3 catalyst in the reaction. These parameters were 1) the Ni loading (5-25%Ni), 2) the reaction temperature (500–700°C), 3) the addition of ZrO_2 promoter including its loading and preparation technique, and 4) CH_4:CO_2 feed ratio (0.5-1.5). From the experimental results, it was found that 15% Ni was sufficient to provide high yield of H_2 and reactant conversion. The effective temperature was found at 700°C. The Ni catalyst promoted with ZrO_2 and prepared by either the sequence or the co-impregnation methods showed better performance in terms of coke reduction or catalyst stability but slightly lower activity than the non-promoted one. In addition, the sequence-impregnation technique can make the more stabilized catalyst than the co-impregnation

technique because the Ni active metal was better dispersed on ZrO_2/Al_2O_3 support. This could enhance the free oxygen receptive capability of Ni over ZrO_2. The $15\%Ni/7\%ZrO_2/Al_2O_3$ prepared by the sequence-impregnation method showed the optimum performance by giving good conversion with the least catalyst deactivation. Finally, in the study of CH_4:CO_2 effect, the activity of $15\%Ni/7\%ZrO_2/Al_2O_3$ catalyst in terms of H_2 yield was decreased as CH_4:CO_2 increased from 0.5 to 1.0 and approached a constant value when CH_4:CO_2 was in the range of 1.0-1.5. Similarly, the catalyst stability was decreased as CH_4:CO_2 increased. This is because the excess amount of CH_4 from the CH_4/CO_2 reforming stoichiometric value was thermally cracked to carbon.