

ปัจจุบันปริมาณการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้นจำนวนมากแต่ความต้องการใช้กลีเซอรอลไม่ได้เพิ่มขึ้น กระบวนการปฏิรูปกลีเซอรอลด้วยไอน้ำร่วมกับออกซิเจนเพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นแนวทางที่สามารถใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลได้ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงอิทธิพลของตัวส่งเสริมระหว่างซีเรีย (CeO_2) และเซอร์โคเนีย (ZrO_2) บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อปฏิกิริยาปฏิรูปกลีเซอรอลด้วยไอน้ำร่วมกับออกซิเจน ซึ่งในการศึกษานี้โดยศึกษาปริมาณการเติมตัวส่งเสริมที่ 4% และ 8% และสภาวะการดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600-700°C อัตราส่วนของน้ำต่อกลีเซอรอล 6:1-9:1 ที่อัตราส่วนของออกซิเจนต่อกลีเซอรอลคงที่ที่ 0.5 พิจารณาจากค่าผลได้ของไฮโดรเจน ค่าคอนเวอร์ชันของกลีเซอรอล และปริมาณการเกิดโค้ก จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำให้ปฏิกิริยาค้างเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และเทคนิค H_2 chemisorption พบว่าการเติมตัวส่งเสริมซีเรีย และ/หรือเซอร์โคเนียช่วยให้มีเกิดการกระจายตัวดีขึ้น และลดขนาดของอนุภาคนิกเกิล

จากการทดสอบการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/8\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/8\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/8\%\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่สภาวะอุณหภูมิ 600°C อัตราส่วนของน้ำต่อกลีเซอรอล 6:1 พบว่าการเติมตัวส่งเสริมไม่ได้ช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาปฏิรูปกลีเซอรอลดีขึ้น ในขณะที่สภาวะอุณหภูมิ 700°C อัตราส่วนของน้ำต่อกลีเซอรอล 9:1 ตัวส่งเสริมจะช่วยให้ปฏิกิริยาปฏิรูปดำเนินไปได้สูงขึ้น ทั้งนี้ตัวส่งเสริมทั้ง CeO_2 และ ZrO_2 จะช่วยสนับสนุนปฏิกิริยา water gas shift และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/8\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของสภาวะอุณหภูมิ 600-700°C และอัตราส่วนของน้ำต่อกลีเซอรอล 6:1-9:1 พบว่าการเพิ่มทั้งอุณหภูมิ และนำส่งผลให้มีแนวโน้มส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาปฏิรูปด้วยไอน้ำ และ Water Gas Shift มากขึ้น แต่ลดปริมาณการเกิดโค้ก ซึ่งสภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 700°C และอัตราส่วนของน้ำต่อกลีเซอรอล 9:1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/8\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นโดยตัวส่งเสริมช่วยเพิ่มอัตราการแตกตัวของกลีเซอรอลทำให้กลีเซอรอลสามารถเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซได้ทั้งหมด และลดปริมาณโค้กได้ต่ำสุด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีปริมาณ CeO_2 8% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจาก CeO_2 ทำหน้าที่เป็นแหล่งให้ออกซิเจนอิสระที่ใช้ในการกำจัดคาร์บอนที่เกิดขึ้นส่งผลต่อความว่องไว และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ ZrO_2 กลับให้ผลในทางตรงกันข้ามเนื่องจาก ZrO_2 มีคุณสมบัติในการช่วยเพิ่มการแตกตัวของออกซิเจน แต่ออกซิเจนที่แตกตัวได้ไปออกซิไดซ์กับนิกเกิลเกิดเป็นนิกเกิลออกไซด์ ส่งผลให้มีความว่องไวลดลง ในขณะที่การเติมตัวส่งเสริมร่วมระหว่าง CeZrO_2 ให้ผลการทดลองระหว่างค่าของตัวส่งเสริมเดี่ยว อันเนื่องมาจากคุณสมบัติของทั้ง CeO_2 และ ZrO_2 เมื่อเปรียบเทียบอิทธิพลของปริมาณของ CeO_2 และ ZrO_2 พบว่าเมื่อปริมาณตัวส่งเสริมเพิ่มขึ้นจาก 4% เป็น 8% จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวส่งเสริม CeO_2 8% จะว่องไวมากกว่าตัวเร่งที่มีตัวส่งเสริม CeZrO_2 8% ที่สภาวะอุณหภูมิ และอัตราส่วนน้ำของต่อกลีเซอรอลสูง ($T=700^\circ\text{C}$ และ $\text{W:G}=9:1$)

Due to an increase of the biodiesel production. Glycerol, a by-product, has been gradually increased while the demand is not proportionally increased. Utilization of glycerol for hydrogen production by oxidative steam reforming reaction can be alternative. The objective of this work was to study the effects of the operating condition and the addition of CeO_2 and ZrO_2 promoters in $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on oxidative reforming of glycerol, Hydrogen yield, glycerol conversion and coke formation were determined. The amount of CeO_2 and ZrO_2 promoters of 4% and 8%, reaction temp range of 600-700°C, and water to glycerol ratio(W:G) of 6:1 and 9:1 at a constant of 0.5 oxygen to glycerol were parameters studied. From the characterization results of the fresh catalysts using X-ray diffraction techniques and H_2 chemisorption techniques, the promoters enhanced Ni dispersion but reduced Ni particle size.

From the experimental results of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/8\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/8\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, operation condition of 600°C and W:G of 6:1, it was found that the promoters did not substantially improve the reforming reaction. However, at 700°C and W:G of 9:1, both CeO_2 and ZrO_2 promoters increased glycerol conversion by promoting water-gas shift reaction.

In studying the effects of reaction temp and W:G over $\text{Ni}/8\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, it can be seen that either reaction temp or W:G increased glycerol reforming and water gas shift reaction but reduce coke formation. The suitable operating condition found was 700°C and W:G of 9:1 at O_2 :G of 0.5.

For $\text{Ni}/8\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, the ceria promoter enhanced glycerol cracking giving complete conversion of glycerol to gas products and inhibited coke formation. This catalyst was the most suitable as ceria has oxygen storage capacity providing oxygen to react with the carbon formed on the catalyst and improving catalyst activity and stability.

For the zirconia-promoted catalyst, zirconia primarily improved oxygen dissociation but this oxygen oxidized nickel active site forming inactive NiO . For the ceria-zirconia promoted catalyst, the experimental was in between that of pure ceria and zirconia promoter.

In studying the effect of promoter content, it was found that when increasing the promoter from 4% to 8%, the catalyst activity was improved. The catalyst containing 8% CeO_2 was more active than 8% ZrO_2 catalyst at higher reaction temp and W:G (700°C and W:G=9:1).