

กระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการผลิตไฮโดรเจนและก๊าซ
สังเคราะห์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์

Dry reforming of methane reaction for hydrogen and syngas production
using cobalt catalysts and nickel-cobalt bimetallic catalysts

สุพจน์ พัฒนะศรี¹ และ วราลี มารุ่งเรือง^{2*}

¹ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ²ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก ได้แก่ ชนิดโลหะเดี่ยว คือ โคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินา ที่อัตราส่วนโลหะโคบอลต์ เท่ากับ 7%, 10% และ 15% และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ คือ โคบอลต์-นิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่อัตราส่วนโลหะโคบอลต์-นิกเกิล เท่ากับ 3.5%-3.5%, 5%-5% และ 7%-7% ในปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับการผลิตไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งสำหรับในงานวิจัยนี้ จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ โดยป้อนสารตั้งต้น คือ ก๊าซผสมระหว่างมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีที่สุดในงานทดลองนี้ คือร้อยละ 75 ของมีเทน และร้อยละ 73 ของคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวที่ปริมาณโคบอลต์ 10% และร้อยละ 84 ของมีเทน และร้อยละ 85 ของคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ที่ปริมาณโคบอลต์ 7%-นิกเกิล 7%

Abstract

The cobalt catalysts (cobalt content by weight: 7%, 10% and 15%) and cobalt-nickel bimetallic catalysts (cobalt-nickel content by weight: 3.5%-3.5%, 5%-5% and 7%-7%) were studied in dry reforming of methane for hydrogen and syngas production. All catalysts were synthesized by the wetness impregnation method. The dry reforming of methane was carried out at 700°C, atmosphere pressure using a mixture; CH₄ and CO₂ in ratio 1:1. The result showed that the good activity and stability depend on metal content in catalysts and the combined 2 metals as bimetallic catalysts. The optimum amounts of catalysts are 10wt% Co for mono-metallic catalysts, 75%CH₄ and 75%CO₂ conversion and 7wt% Ni-7wt% Co for bimetallic catalysts, 87%CH₄ and 89%CO₂ conversion.

คำสำคัญ : ปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ การผลิตไฮโดรเจน

Keywords : dry reforming, bimetallic catalysts, cobalt catalyst, hydrogen production

*ผู้พิมพ์ประสานงานไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ mwaralee@gmail.com โทร. 08 4131 7424

1. บทนำ

ในปัจจุบันมีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องของประชากรโลก โดยคาดว่าจะเพิ่มขึ้นอีก 36% เป็น 8.9 พันล้านคนทั่วโลก ภายในปี 2050 เป็นผลให้มีการใช้พลังงานหลักเพิ่มขึ้นอีก 77% ในช่วงเวลาเดียวกัน อย่างไรก็ตามแหล่งที่มาของพลังงานหลักที่ใช้ในปัจจุบันได้มาจากเชื้อเพลิงที่เรียกว่า เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ (Fossil Fuels) ซึ่งก็คือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ โดยเชื้อเพลิงเหล่านี้เกิดจากการแปรสภาพของซากพืช ซากสัตว์ที่ทับถมกันในพื้นที่เปลือกโลก ภายใต้ความร้อนและความดันที่เหมาะสม ซึ่งพลังงานเชื้อเพลิงเหล่านี้เป็นพลังงานที่ไม่ยั่งยืนและมีโอกาสที่จะหมดลงได้ในอนาคต ดังนั้น ปัจจุบันจึงมีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทนอื่นๆ ที่สามารถนำมาใช้หมุนเวียนได้ ตัวอย่างเช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานไฮโดรเจน เป็นต้น

โดยงานวิจัยนี้ จะศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการทำปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ นอกจากก๊าซไฮโดรเจนแล้ว ยังได้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อีกด้วย โดยก๊าซผสมของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์จะเรียกว่า ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ดังสมการที่ (1)



นอกจากนั้นแล้ว ปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีข้อดีอีกหลายประการ เช่น เป็นการนำก๊าซมลพิษถึง 2 ชนิด (CH_4 และ CO_2) มาใช้ในปฏิกิริยา และยังสามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่ได้อัตราส่วนของ H_2/CO ที่เข้าใกล้ 1 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมต่อการนำไปสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ประเภทสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่อไป

ทั้งนี้ เชื้อเพลิงก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น ใช้ในการผลิตแอมโมเนีย เมทานอล โดเมทิลเอเทอร์ ใช้เป็นเซลล์เชื้อเพลิง ใช้ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป และใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่ใช้สำหรับปฏิกิริยานี้ จะแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มโลหะมีค่า หรือ Noble metal ได้แก่ รูทีเนียม (Ruthenium) แพลทินัม (Platinum) โรเดียม (Rhodium) และแพลเลเดียม (Palladium) โดยตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้จะให้ค่าประสิทธิภาพการทำงานที่ดีมาก และยังพบอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ แต่เนื่องจากมีราคาสูงและพบน้อย ทำให้ไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้งานในระดับอุตสาหกรรม กลุ่มที่สองเรียกว่ากลุ่มโลหะไม่มีค่า หรือ Non-nobel metal ได้แก่ โคบอลต์ (Cobalt) และ นิกเกิล (Nickel) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้แม้ว่าจะให้ค่าประสิทธิภาพการทำงานที่ดีรองจากกลุ่มแรก แต่เนื่องจากมีราคาต่ำกว่าและพบได้มากกว่า จึงเป็นอีกทางเลือกที่น่าสนใจต่อการนำมาศึกษาเพื่อใช้งานได้จริงในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

สำหรับงานวิจัยนี้ จะผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ จากกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ นิกเกิล-โคบอลต์ นอกจากนั้นยังศึกษาหาปริมาณที่เหมาะสมที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ ได้แก่ XRD, SEM และ TGA เพื่อจะทำให้กระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ มีค่าประสิทธิภาพการทำงานและค่าความเสถียรที่ดีที่สุด

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.1 การเตรียมตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) ด้วยวิธีโซลเจล

นำสารตั้งต้น อะลูมินาไฮดรอกไซด์ ละลายลงในสารละลายผสมของน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) และเอทานอล ในอัตราส่วน 1:1 ตั้งอุณหภูมิ 70°C พร้อมทำการปั่นกวนที่ระดับความเร็วต่ำ ทิ้งไว้เป็นเวลา 1

ชั่วโมง จากนั้นหยดกรดไฮโดรคลอริกลงไปเพื่อทำการปรับค่า pH เป็น 2.5 ทิ้งไว้อีกครั้งเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนกระทั่งตัวทำละลายแห้ง จึงนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100°C จากนั้นนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.1.2 การเตรียมโลหะส่วนที่ว่องไวลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการเคลือบฝัง

นำสารละลายของสารตั้งต้น คือ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ โดยคำนวณให้ได้ปริมาณโลหะโคบอลต์ตามที่ต้องการศึกษา ได้แก่ 7%Co, 10%Co และ 15%Co และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์ นำสารละลาย $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และสารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ โดยคำนวณให้ได้ปริมาณอัตราส่วนโลหะนิกเกิล-โคบอลต์ตามที่ต้องการศึกษา ได้แก่ 3.5%Ni-3.5%Co, 5%Ni-5%Co และ 7%Ni-7%Co นำสารละลายดังกล่าวนี้มาหยดลงบนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมได้จากข้อ 2.1.1 จนตัวรองรับเริ่มอิมตัว (ตัวรองรับมีการดูดซับสารละลายจนเปียกพอดี) จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100°C และเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.2 การทดสอบปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยารีดักชัน (ปฏิกิริยาเคมีอย่างหนึ่งที่ทำให้สารสูญเสียธาตุออกซิเจนไป) ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงป้อนสารตั้งต้น คือ ก๊าซผสมระหว่างมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 700°C ณ ความดันบรรยากาศ จากนั้นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาฉีดวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อหาปริมาณสารที่ได้

2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ดังนี้

2.3.1 X-ray diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.2 Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM) เพื่อวิเคราะห์รูปร่างสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

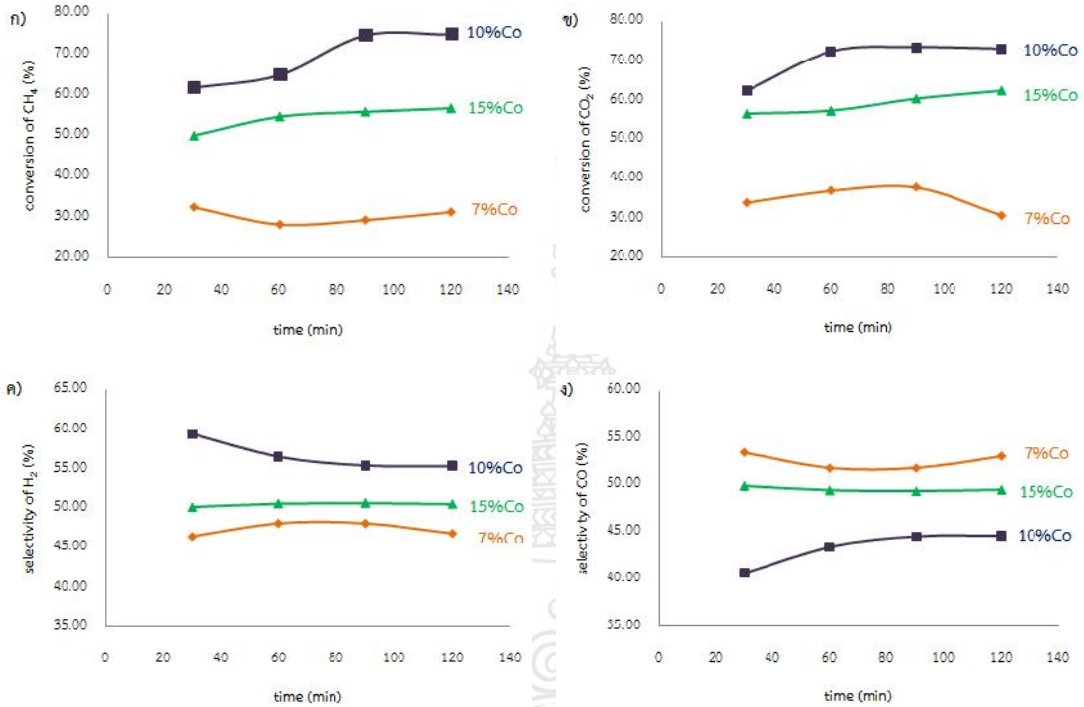
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

3.1 การทดสอบปฏิกิริยา

3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์

นำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ที่เตรียมได้ที่มีปริมาณโลหะโคบอลต์ต่างๆ ได้แก่ 7%Co, 10%Co และ 15%Co มาทดสอบปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 700°C ณ ความดันบรรยากาศ ภายในระยะเวลา 120 นาที เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 1 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ที่มีปริมาณโคบอลต์ต่างๆ ซึ่งพบว่า ที่เวลา 120 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ 10% จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 มากที่สุด คือ 75% และ 73% ตามลำดับ รองมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ 15% จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 เท่ากับ 57% และ 63% ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ 7% จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 น้อยที่สุด คือ 31% เท่ากัน โดยจะเห็นว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ 15% ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 จะลดต่ำลงมา ทั้งนี้อาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มมีคาร์บอนเกิดขึ้น จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นทั้งสองตัวลดลง โดยจากผลการทดลองนี้พบว่ามีผลสอดคล้องกับงานวิจัยในปี 2009 ของ Alonso และคณะ ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ในปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ที่ปริมาณโคบอลต์สูงๆ คือ ระหว่าง 12-20% มักจะเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการเกิดคาร์บอนสะสมที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย นอกจากนั้นยังพบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวที่มีปริมาณโคบอลต์ต่างๆ จะให้ค่าการเลือกเกิดของ H_2 เรียงตามลำดับ ดังนี้ 10%โคบอลต์ 15%โคบอลต์ 7%

โคบอลต์ และค่าการเลือกเกิดของ CO เรียงตามลำดับ ดังนี้ 7%โคบอลต์ 15%โคบอลต์ 10%โคบอลต์ ซึ่งจะเห็นว่า ปริมาณที่เหมาะสมของโลหะ มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ รวมทั้งค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

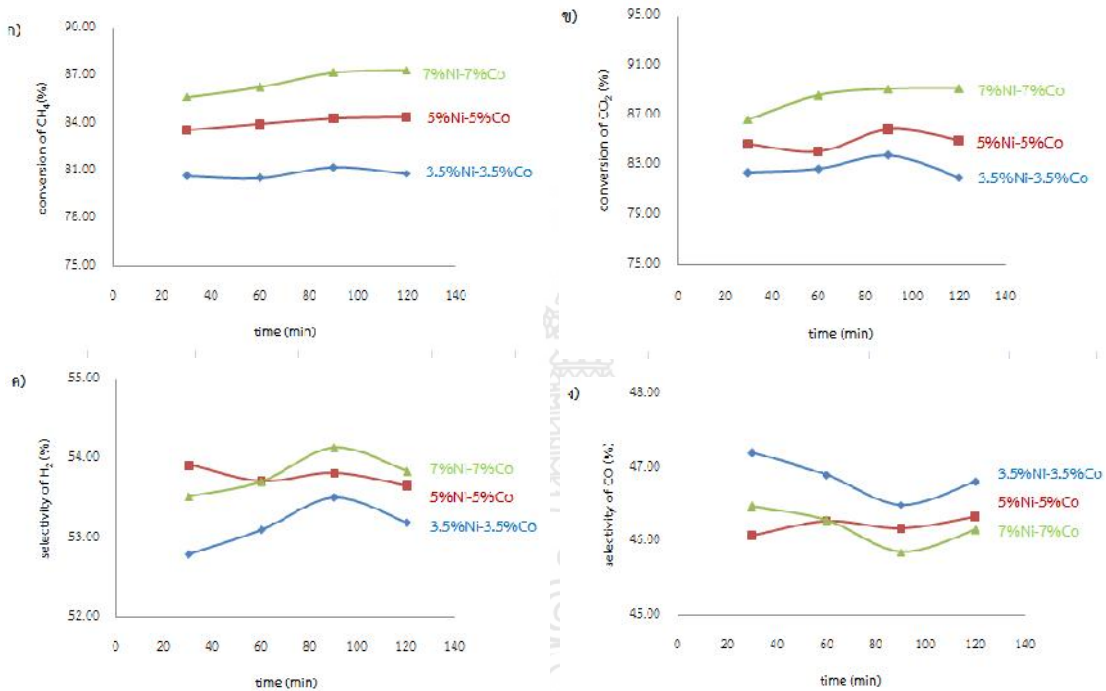


รูปที่ 1 ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ และค่าการเลือกเกิดของ CO และ H₂ บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะ เตี้ยวโคบอลต์ ที่ปริมาณโคบอลต์ต่างๆ: ก) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄, ข) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CO₂, ค) ค่าการเลือกเกิดของ H₂, ง) ค่าการเลือกเกิดของ CO

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคูนิกเกิล-โคบอลต์

นำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคูนิกเกิล-โคบอลต์ที่เตรียมได้ ที่ปริมาณโลหะนิกเกิล-โคบอลต์ต่างๆ ได้แก่ 3.5% Ni-3.5% Co, 5% Ni-5% Co และ 7% Ni-7% Co มาทดสอบปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 700°C ณ ความดันบรรยากาศ ภายในระยะเวลา 120 นาที เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคูนิกเกิล-โคบอลต์ ที่มีปริมาณนิกเกิล-โคบอลต์ต่างๆ ซึ่งพบว่า ที่เวลา 120 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ 7%นิกเกิล-7%โคบอลต์ จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ มากที่สุด คือ 87% และ 89% ตามลำดับ รองมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณอัตราส่วน 5%นิกเกิล-5%โคบอลต์ จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ เท่ากับ 84% และ 85% ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณอัตราส่วน 3.5%นิกเกิล-3.5%โคบอลต์ จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ น้อยที่สุด คือ 81% และ 82% ซึ่งให้เห็นว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณนิกเกิล-โคบอลต์มากขึ้น จะมีผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ เพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่า ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคูนิกเกิล-โคบอลต์ต่างๆ จะให้ค่าการเลือกเกิดของ H₂ เรียงตามลำดับ ดังนี้ 7% นิกเกิล-7% โคบอลต์ 5% นิกเกิล-5% โคบอลต์ 3.5% นิกเกิล-3.5% โคบอลต์ และค่าการเลือกเกิดของ CO เรียงตามลำดับ ดังนี้ 3.5%นิกเกิล-3.5% โคบอลต์ 5% นิกเกิล-5% โคบอลต์ 7% นิกเกิล-7% โคบอลต์ ซึ่งจะเห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคูนิกเกิล-โคบอลต์ มีผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH₄ และ CO₂ ของปฏิกิริยามีค่า

มากกว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ โดยในปี 2005 ของ Kazuhiro และคณะ ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับไททานเนียม ในปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งพบว่าการใช้ปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 ที่มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์เพียงชนิดเดียว

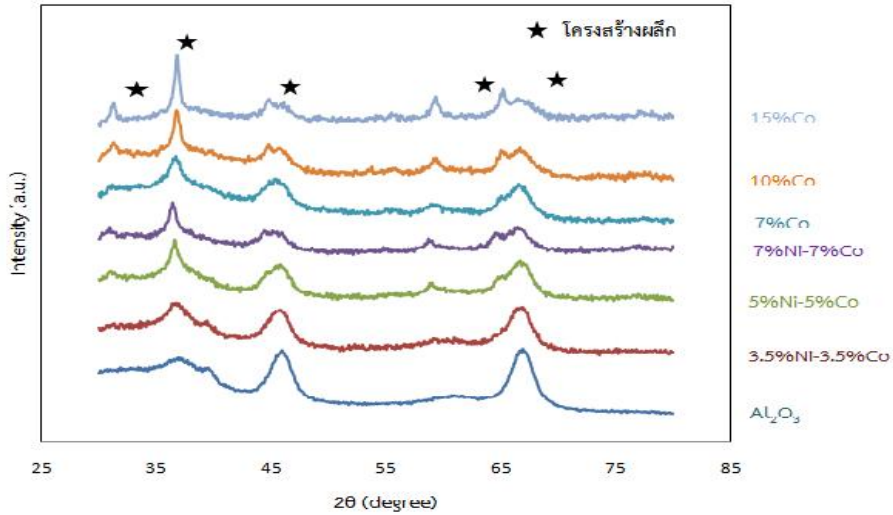


รูปที่ 2 ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 และค่าการเลือกเกิดของ CO และ H_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์ ที่ปริมาณอัตราส่วน निकเกิล-โคบอลต์ต่างๆ: ก) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 , ข) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CO_2 , ค) ค่าการเลือกเกิดของ H_2 , ง) ค่าการเลือกเกิดของ CO

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

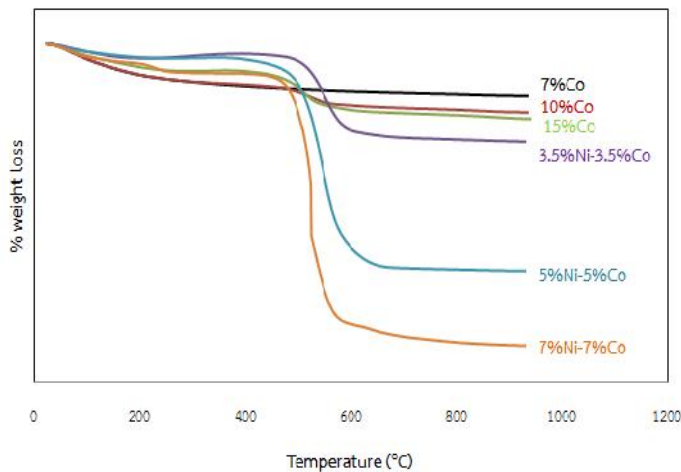
โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ และชนิดโลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์ ก่อนนำไปทำปฏิกิริยา มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XRD เพื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสดงผลดังรูปที่ 3 แสดงกราฟการหักเหรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ และชนิดโลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์ ซึ่งจะปรากฏพีคของโครงสร้างผลึกปรากฏที่ตำแหน่ง 2 เท่ากับ 31° , 37° , 45° , 59° และ 65° ตามลำดับ โดยโครงสร้างเหล่านี้ อาจจะเป็นได้ทั้ง NiO หรือ Co_3O_4 ซึ่งเครื่องมือวิเคราะห์ XRD ไม่สามารถแยกออกจากกันได้ เนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวมีฐานที่คล้ายคลึงกัน แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่า โครงสร้างผลึกจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อโลหะมีปริมาณมากขึ้น ทั้งในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์และชนิดโลหะคู่ निकเกิล-โคบอลต์



รูปที่ 3 การหักเห่งรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ก่อนการทำปฏิกิริยา

3.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA

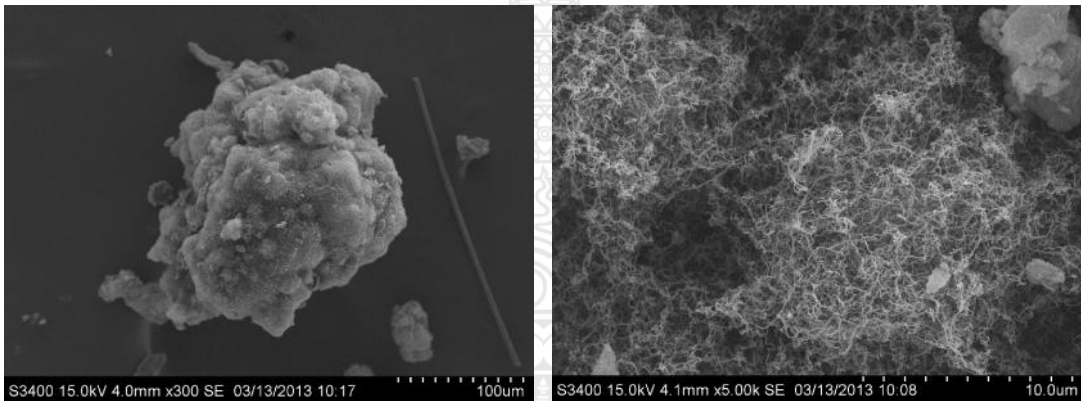
โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ และชนิดโลหะคู่ นิกเกิล-โคบอลต์ หลังผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ TGA หรือ Thermogravimetric Analysis เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสดงผลดังรูปที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลที่ได้พบว่า ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ นิกเกิล-โคบอลต์ มีเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สูญเสียเป็นปริมาณมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ ซึ่งพบการสูญเสียน้อยมาก โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา มีผู้ทำการศึกษาการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ นิกเกิล-โคบอลต์ หลังทำปฏิกิริยา พบว่าการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสาเหตุหลักที่สำคัญที่สุดที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งผลที่ได้จากเครื่อง TG/DTG ไม่สามารถตรวจพบน้ำหนักที่สูญเสียไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของนิกเกิล-โคบอลต์ในปริมาณต่ำ แต่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนของนิกเกิล-โคบอลต์ในปริมาณสูง ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่า ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนนิกเกิล-โคบอลต์สูงๆ จะมีความเหมาะสมมากกว่าที่ทำให้เกิดคาร์บอนบนพื้นผิวและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ



รูปที่ 4 น้ำหนักที่สูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ หลังทำปฏิกิริยา 120 นาที

3.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM

นำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ ที่มีปริมาณ 7%นิกเกิล-7%โคบอลต์ หลังผ่านการทำให้ปฏิกิริยาแล้ว มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ SEM เพื่อพิจารณารูปร่างสัณฐานและลักษณะพื้นผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 5 ซึ่งจะพบการก่อตัวของคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นเส้นใยจำนวนมากเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยงานวิจัยที่ผ่านมา มีผู้ศึกษาลักษณะการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตำแหน่งที่เกิดคาร์บอนมีความสำคัญมากต่อค่าความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหากคาร์บอนที่เกิดขึ้นอยู่ตำแหน่งภายนอกของอนุภาคโลหะ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีโอกาสสัมผัสกับสารตั้งต้น ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ของปฏิกิริยายังมีค่าที่ตายนั่นคือไม่พบการลดลงของค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นทั้งสองตัว ภายใน 120 นาทีที่ทำการปฏิกิริยา แต่หากคาร์บอนที่เกิดขึ้นปกคลุมอนุภาคโลหะทั้งหมด ก็จะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงได้ อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ ที่มีปริมาณอัตราส่วน 7%นิกเกิล-7%โคบอลต์ ในงานวิจัยนี้ จะพบเส้นใยคาร์บอนเกิดขึ้นบริเวณรอบๆอนุภาคโลหะเป็นส่วนมาก โดยไม่ได้ห่อหุ้มตัวเร่งอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ทั้งหมด จึงไม่พบค่าการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ลดลงอย่างชัดเจน



รูปที่ 5 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านการทำให้ปฏิกิริยาแล้ว 120 นาที ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ ที่มีปริมาณอัตราส่วน 7%นิกเกิล-7%โคบอลต์

4. สรุป

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ที่มีปริมาณโคบอลต์ต่างกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ นิกเกิล-โคบอลต์ที่มีปริมาณอัตราส่วนนิกเกิล-โคบอลต์ต่างกัน ในปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับการผลิตไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ และชนิดโลหะคู่ นิกเกิล-โคบอลต์ได้ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไม่แตกต่างกัน แต่จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 ต่างกัน โดยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ นิกเกิล-โคบอลต์จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเดี่ยวโคบอลต์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน 7%นิกเกิล-7%โคบอลต์มีค่ามากที่สุดในงานวิจัยนี้ คือ 84% และ 85% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเกิดการทำงานที่ตีรบกวนระหว่างโลหะ 2 ชนิดทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาคิดมากขึ้น โดยเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นเส้นใยสะสมอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก อย่างไรก็ตามคาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นชนิดที่ไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพในทันที ดังนั้นจึงทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ CH_4 และ CO_2 ยังคงมีค่าที่ตายนั่นคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะคู่ 7%นิกเกิล-7%โคบอลต์ มีความเหมาะสมมากที่สุดสำหรับในงานวิจัยนี้ ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จไปด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

- J. Turner, G. Sverdrupy, M.K. Mann, P.C. Maness, B. Kroposki and M. Ghirardi. 2008. **Renewable hydrogen production**. International journal of hydrogen energy. (32): 379-407.
- G. Jianzhong, H. Zhaoyin, G. Jing and Z. Xiaoming. 2007. **Syngas production via combined oxy-CO₂ reforming of methane over Gd₂O₃-modified Ni/SiO₂ catalyst in a fluidized-bed reactor**. Fuel. (87): 1348-1354.
- M. C. J. Bradford and M. A. Vannice. 1998. **CO₂ reforming of CH₄ over supported Pt catalysts**. Journal of catalysis. (173): 157-171.
- J. T. Richardson, M. Garrait and J. K. Hung. 2003. **Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports**. Applied catalysis A: General. (255): 69-82.
- S. Ozkera-Aydinoglu and A.E. Aksoylu. 2011. **CO₂ reforming of methane over Pt-Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed**. International journal of hydrogen energy. (36): 2950-2959.
- D. San-Jose-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illan-Gomez and M.C. Roman-Martinez. 2009. **Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane**. Applied Catalysis A: General. (371): 54-59.
- T. Kazuhiro, N. Katsutoshi, N. Kentaro and A. Ken-ichi. 2005. **Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane**. Journal of catalysis. (232): 268-275.
- Z. Jianguo, W. Hui and K. D. Ajay. 2008. **Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄**. Applied catalysis A: General. (339): 121-129.