



การสะสมคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO₂ สำหรับปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน Carbon Deposition over Ni/ZrO₂ Catalyst for Dry Reforming of Methane Reaction

ณัฐพงศ์ บุญศรีสด¹, มนฤดี ผ่องอักษร^{1,2}, สไบทิพย์ ตุงคะมณี^{1,2} และ ธนากร รัตนนะ^{1,2*}

Nattaphong Boonsrisod¹, Monrudee Phongaksorn^{1,2}, Sabaithip Tungkamani^{1,2} and Tanakorn Ratana^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ประเทศไทย

²ศูนย์วิจัยและพัฒนาหน่วยปฏิบัติการทางวิศวกรรมเคมีและตัวเร่งปฏิกิริยา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ประเทศไทย

¹ Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science,
King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Thailand

² Research and Development Center for Chemical Engineering Unit Operation and Catalyst Design (RCC),
King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Thailand

Received : 31 October 2023, Received in revised form : 29 February 2024, Accepted : 11 March 2024

Available online : 2 April 2024

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา : การเพิ่มขึ้นของแก๊สเรือนกระจก (แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน) ในช่วงไม่กี่ทศวรรษที่ผ่านมาส่งผลให้เกิดวิกฤติภาวะโลกร้อน ซึ่งทำให้นักวิจัยสนใจที่จะแก้ไขปัญหาปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน (DRM) เป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจสำหรับการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์) จากแก๊สเรือนกระจก ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะนิกเกิลนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงและราคาไม่สูงมาก อย่างไรก็ตามการใช้โลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับที่มีความน่าสนใจเนื่องจากมีความต้านทานต่อการเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนได้เป็นอย่างดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาผลของการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ZrO₂ ที่เตรียมขึ้นจากวิธีที่แตกต่างกัน

วิธีดำเนินการวิจัย : นำสารละลายนิกเกิลไนเตรท (Ni(NO₃)₂) หยดลงบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย ซึ่งถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 4 ชนิด โดยให้มีปริมาณโลหะนิกเกิล 10% โดยน้ำหนัก เตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม วิเคราะห์คุณสมบัติกายภาพทางเคมี ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การดูดซับ-คายซับของแก๊สไฮโดรเจน และเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแก๊สไฮโดรเจน สำหรับการศึกษานิตและปริมาณของคาร์บอน ที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/ZrO₂ ที่ใช้แล้วจะถูกตรวจสอบโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับออกซิเดชันและโดยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ผลการวิจัย : ตัวอย่างเซอร์โคเนียที่เตรียมได้โดยวิธีที่แตกต่างกัน 4 ชนิด มีโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาแตกต่างกัน ถูกนำมาเตรียมเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล และทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน



ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง พบว่าความไวของการเร่งปฏิกิริยาจะมีความแตกต่างกันเนื่องจากความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

สรุปผลการวิจัย : จากผลการทดลองพบว่าผลของขนาดอนุภาค การกระจายตัวของโลหะนิกเกิล และวัฏภาคของเซอร์โคเนีย มีผลต่อความไวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ทั้งชนิดและปริมาณของคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ยังมีความสัมพันธ์กับความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

คำสำคัญ : ดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน ; ตัวเร่งปฏิกิริยา ; นิกเกิล ; เซอร์โคเนีย ; คาร์บอนสะสม

Abstract

Background and Objectives : The increase of greenhouse gases (carbon dioxide and methane) in recent decades has led to a global warming crisis. As a result, researchers are interested in solving this problem. Dry reforming of methane (DRM) is an attractive reaction for syngas production (hydrogen and carbon monoxide) from greenhouse gases. The nickel-based catalysts are often used as catalysts in DRM reaction, because of their high activity and low cost. However, there is also a disadvantage to the carbon deposition, leading to the catalyst deactivation. ZrO_2 has been considered an attractive support due to its good resistance to coke formation. Therefore, this work is interested in studying the formation of carbon deposits on various Ni/ ZrO_2 catalysts.

Methodology : The $Ni(NO_3)_2$ solution was deposited on ZrO_2 , which is prepared in four different ways with 10% Ni loading by the impregnation method. The physico-chemical properties of supports and catalysts were analyzed by XRD, N_2 adsorption-desorption, and H_2 -TPD techniques. The type and amount of the deposited carbon on the spent 10% Ni/ ZrO_2 catalysts were characterized by XRD, O_2 -TPD and TEM techniques.

Main Results : Four ZrO_2 samples with different microstructure and morphology were used as catalyst support. The catalytic performance of 10%Ni/ ZrO_2 catalysts conducted in fixed-bed reactor DRM reaction was found the different catalytic activity of different catalysts.

Conclusions : It was found that the effects of Ni particle size and zirconia phase had a significant influence on the catalytic activity. Moreover, both the type and amount of carbon deposition on spent Ni/ ZrO_2 were also related to the catalytic activity.

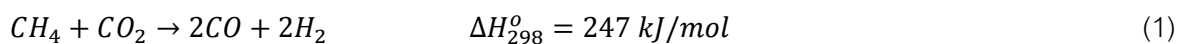
Keywords : dry reforming of methane ; catalyst ; nickel ; zirconia ; carbon deposition

*Corresponding author. E-mail : tanakorn.r@sci.kmutnb.ac.th

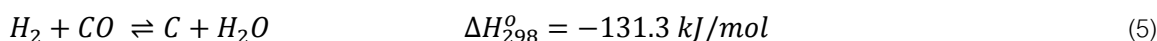
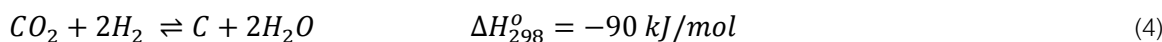
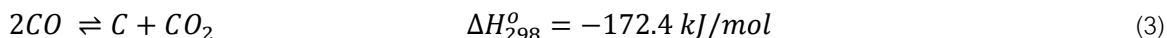
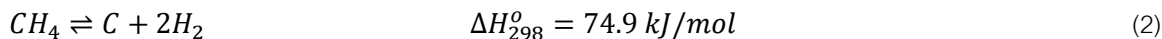
บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีว่าในปัจจุบันยังมีความต้องการใช้พลังงานปริมาณมากเพื่อการพัฒนาประเทศ โดยพลังงานส่วนใหญ่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuels) ได้แก่ น้ำมัน แก๊สธรรมชาติและถ่านหิน ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างยิ่ง เนื่องจากการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก (greenhouse gas) ออกมาสู่ชั้นบรรยากาศมากขึ้นเรื่อยๆ มีผลให้เกิดภาวะโลกร้อน (global warming) และ เกิดการเปลี่ยนแปลงทางภูมิอากาศ (climate change) แก๊สเรือนกระจกที่ส่งผลกระทบต่อปัญหาสิ่งแวดล้อมอย่างมาก ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณมากที่สุด ส่วนแก๊สมีเทนถึงแม้มีปริมาณการปลดปล่อยน้อยกว่าแต่แก๊สมีเทน แต่มีปัจจัยทำให้เกิดสภาวะเรือนกระจกสูงกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ งานวิจัยในทุกวันนี้มีความตระหนักและให้ความสำคัญต่อการผลิตพลังงานและปัญหาสิ่งแวดล้อม โดยนักวิจัยต้องทำการศึกษาและวิจัยเพื่อหาวิธีการผลิตพลังงานให้มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้น้อยที่สุด

ปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน (Dry reforming of methane, DRM) แสดงในสมการ (1) เป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากปฏิกิริยานี้ใช้สารตั้งต้นจากแก๊สเรือนกระจก ได้แก่ แก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นำมาเปลี่ยนเป็นแก๊สสังเคราะห์ (syngas) คือ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สที่มีสำคัญ สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์สารเคมีที่สำคัญต่างๆ เช่น กรดอะซิติก ไดมethylอีเทอร์ และออกซิแอลกอฮอล์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิง ผ่านปฏิกิริยา Fischer-Tropsch และ Methanation เป็นต้น (Arora & Prasad, 2016) (Lavoie, 2014)



ตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทนมีความสำคัญอย่างมาก จากงานวิจัยจำนวนมาก (Argyle & Bartholomew, 2015) สามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสองกลุ่มคือ กลุ่มที่ใช้โลหะมีตระกูลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ Ir, Rh, Ru, Pt และ Pd และกลุ่มที่ไม่ใช้โลหะมีตระกูลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Co และ Ni เป็นต้น (Arora & Prasad, 2016) แต่ในอุตสาหกรรมนิยมใช้โลหะนิกเกิลบนตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงและราคาไม่สูงมาก อย่างไรก็ตามปัญหาหลักของการใช้โลหะนิกเกิล (Sehested, 2006) คือ การเกิดโค้ก (Coke) หรือ คาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (carbon deposition) ซึ่งส่งผลให้เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (deactivation) และอาจทำให้เกิดการอุดตันในเตาปฏิกรณ์ ปฏิกิริยาข้างเคียงที่ทำให้เกิดคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเกิดผ่านจากหลายปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยา methane decomposition (2) ปฏิกิริยา CO disproportion หรือ Boudouard reaction (3) ปฏิกิริยา CO₂ hydrogenation (4) และ ปฏิกิริยา CO hydrogenation (5) เป็นต้น (Seo, 2018)



การศึกษาเพื่อพยายามปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเพื่อช่วยให้ลดการสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา การเติมตัวส่งเสริม การเติมโลหะร่วม และการใช้ตัวรองรับที่มีสมบัติความเป็นเบส เป็นต้น (Ranjekar & Yadav, 2021 ; Singh *et al.*, 2019 ; Zhang *et al.*, 2019) ตัวรองรับเซอร์โคเนีย (ZrO_2) เป็นชนิดของตัวรองรับที่มีความน่าสนใจและนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาตรายรีฟอร์มมิงของมีเทน (Otroschenko *et al.*, 2019 ; Therdtianwong *et al.*, 2008 ; Song *et al.*, 2008 ; Therdtianwong *et al.*, 2008) เนื่องจากเซอร์โคเนีย มีสมบัติที่ทนความร้อน มีความแข็งแรงทางกลสูง มีสมบัติบนพื้นผิวเป็นทั้งเป็นกรดและเบส สามารถเกิดช่องว่างของออกซิเจน (surface oxygen vacancy) และสามารถต้านทานการเกิดคาร์บอนสะสมได้ (Coke resistance) มีงานวิจัยจำนวนมากทำการศึกษาประสิทธิภาพของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO_2 ในปฏิกิริยาตรายรีฟอร์มมิงของมีเทน (Gu *et al.*, 2019) ซึ่งแสดงผลให้เห็นว่าสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาและลดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจศึกษารูปแบบและปริมาณของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO_2 ที่ผ่านการถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตรายรีฟอร์มมิงของมีเทน โดยศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างความว่างและสมบัติทางกายภาพ-เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO_2 ซึ่งใช้ตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมแตกต่างกัน

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ใช้ตัวรองรับเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ที่มีการเตรียมแตกต่างกัน 4 ชนิด ตัวรองรับเซอร์โคเนียแบบแรกใช้เซอร์โคเนีย (ZrO_2) ทางการค้าจากบริษัท Riedel-de Haën โดยทำการคัดขนาดอนุภาคให้อยู่ในช่วง 355 ถึง 750 ไมครอน เรียกว่า Z1 ตัวรองรับเซอร์โคเนียชนิดที่ 2 เตรียมขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation method) จากสารละลาย $ZrOCl_2$ ความเข้มข้น 0.4 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลาย NH_4OH ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ค่อยๆ หยดสารละลาย $ZrOCl_2$ ลงในสารละลาย NH_4OH ที่ pH 9.3 โดยใช้อัตราการหยด 2 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะได้อนุภาคไฮดรอกไซด์ของ $Zr(OH)_4$ แขนงลอยอยู่ในสารละลาย ทำการบ่มสารข้ามคืน จะได้ตะกอนสีขาว ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นอุ่น จนได้ pH เป็นกลาง ทำการกรองตะกอนแบบสุญญากาศ นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่

อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดตะกอน และเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จะได้ตัวรองรับเซอร์โคเนีย เรียกว่า Z2

ตัวรองรับเซอร์โคเนียชนิดที่ 3 และ 4 เตรียมด้วยวิธีเจลคอมบัสชัน (Gel-combustion method) เตรียมสารละลาย $ZrO(NO_3)_4$ ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตรและเตรียมสารละลายไกลซีนความเข้มข้น 4.0 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ค่อยๆ หยดสารละลายไกลซีน ลงในสารละลาย $ZrO(NO_3)_4$ โดยกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จนสารละลายเปลี่ยนเป็นเจลหนืด เมื่อตัวทำละลายระเหยหมดจะเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเองจนสารกลายเป็นเถ้า นำเถ้าที่ได้มาเผาโดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำการเผาเพื่อกำจัดสารประกอบคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 750 องศาเซลเซียส หรือ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ตัวรองรับเซอร์โคเนีย เรียกว่า Z3 และ Z4 ตามลำดับ

นำตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมได้มาคัดแยกขนาดอนุภาคให้อยู่ในช่วง 355 ถึง 750 ไมครอน นำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO_2 ด้วยวิธีเอ็บซุ่ม (impregnation method) โดยให้มีปริมาณโลหะนิกเกิล 10% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ ทำการเตรียมด้วยวิธีทำให้ตัวรองรับเซอร์โคเนียเอ็บซุ่มด้วยสารละลาย $Ni(NO_3)_2$ จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เรียกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ว่า $10\%Ni/ZrO_2$

ศึกษสมบัติทางกายภาพและทางเคมี

การวิเคราะห์สมบัติความเป็นผลึกและวัฏภาคของตัวรองรับเซอร์โคเนีย วิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ยี่ห้อ RIGAKU รุ่น Smart Lab โดยใช้รังสีเอกซ์ $Cu K\alpha$ (40 กิโลโวลต์ 40 มิลลิแอมแปร์, $\lambda = 0.15042$ นาโนเมตร) ช่วง 2θ ระหว่าง 15-70 องศา และ ใช้เวลาในการวัดเป็น 1 องศาต่อนาที ทำการวิเคราะห์ชนิดของวัฏภาค ปริมาณสัดส่วนวัฏภาค (phase fraction) และขนาดผลึกเฉลี่ย (crystallite size) ด้วยโปรแกรม SmartLab Studio II

การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวรองรับเซอร์โคเนียใช้เทคนิคการดูดซับ-คายซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption) ด้วยเครื่อง gas adsorption analyzer ยี่ห้อ Bel Japan รุ่น BELSORP-mini ซึ่งสารตัวอย่าง 0.2000 กรัม ทำการเตรียมพื้นผิวสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง BELPREP-flow ข้อมูลที่ได้นำมาวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ขนาดปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore diameter) ด้วยโปรแกรม BELMaster

การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวและการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Ni/ZrO_2$ โดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen Temperature-Programmed Desorption, H_2 -TPD) ด้วยเครื่อง BELCAT-Basic ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0500 กรัมที่ผ่านกระบวนการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สเป็น 30 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงทำการลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ใช้แก๊สไฮโดรเจนดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30

นาที่ จากนั้นทำการไล่แก๊สไฮโดรเจนที่เหลือด้วยแก๊สอาร์กอน ทำการวิเคราะห์การคายซับตั้งแต่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ตรวจวัดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย TCD การศึกษาปริมาณคาร์บอนสะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการศึกษาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับออกซิเดชัน (Oxygen Temperature-Programmed Desorption, O₂-TPO) ด้วยเครื่อง BELCAT-Basic ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0500 กรัม ก่อนการวิเคราะห์ทำความสะอาดพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาทีและจากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน ทำการวิเคราะห์ โดยใช้แก๊สผสม 5%O₂/Ar ด้วยอัตราการไหลของแก๊สเป็น 30 มิลลิลิตรต่อนาที จากอุณหภูมิ 40 ถึง 900 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาณแก๊สออกซิเจนด้วย TCD

การศึกษารูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทนและลักษณะของคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ยี่ห้อ Philips รุ่น TECNAI 20 นำผงสารตัวอย่างกระจายตัวในเอทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ทำการหยดลงบนกริดทองแดงและทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM โดยใช้ accelerating voltage ที่ 300 kV

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) ซึ่งนำหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2000 กรัม บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อปฏิกรณ์ ติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลและนำไปติดตั้งในเตาเผาแนวตั้ง ซึ่งสามารถควบคุมการให้ความร้อนได้ ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ 30 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 620 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทำปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไนโตรเจน เป็น 15, 25 และ 20 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ โดยให้แก๊สไหลเข้าด้านบนต่อเครื่องปฏิกรณ์ ภายใต้อุณหภูมิ 620 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แก๊สทั้งหมดถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มี TCD เป็นตัววัดสัญญาณ ใช้พื้นที่ได้กราฟเทียบกับกราฟมาตรฐาน คำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยรูปแบบการติดตั้งเครื่องมือแสดงใน

Figure 1

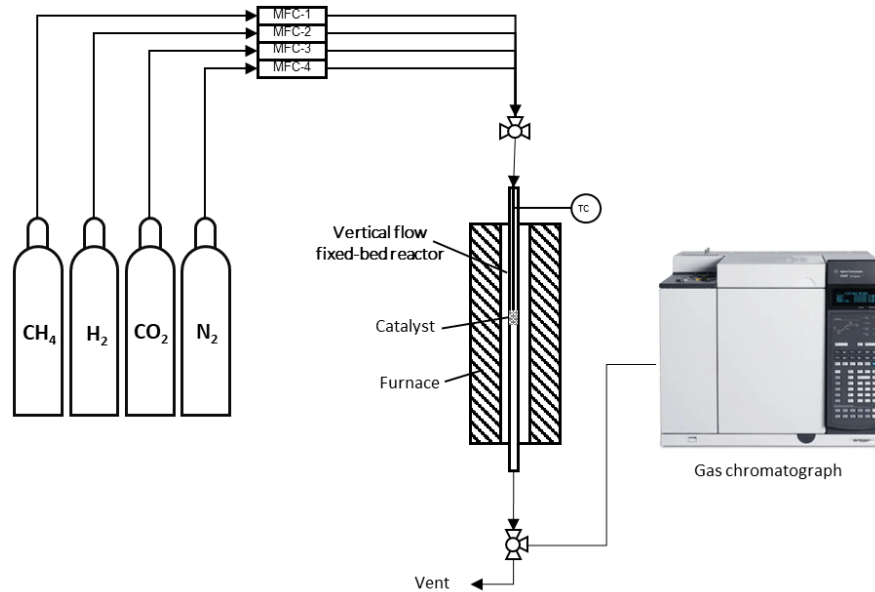


Figure 1 Schematic diagram of the dry methane reforming process

ผลการวิจัย

การวิเคราะห์สมบัติความเป็นผลึก และวัฏภาคของเซอร์โคเนีย

วัฏภาคของเซอร์โคเนียมีความแตกต่างกันขึ้นกับวิธีการเตรียม โดยวัฏภาคของเซอร์โคเนียมีอยู่ 2 รูปแบบ คือ โมโนคลินิกและเตตระโกนอล จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เตรียมขึ้น แสดงใน Figure 2 พิจารณาได้ว่าเซอร์โคเนียทั้ง Z1 และ Z2 มีวัฏภาครูปแบบโมโนคลินิกเพียงอย่างเดียว โดย Z1 มีวัฏภาคความเป็นผลึกแบบโมโนคลินิกมากกว่า Z2 สังเกตได้จากความกว้างของพีค Z1 ที่มีความแคบกว่า Z2 ส่วนตัวรองรับเซอร์โคเนีย Z3 และ Z4 ปรากฏวัฏภาคผสมระหว่างโมโนคลินิกกับเตตระโกนอล เมื่อทำการคำนวณหาขนาดของผลึกเฉลี่ย (Crystallite size) และร้อยละสัดส่วนโดยปริมาตรของวัฏภาค (%volume phase fractions) ของตัวรองรับเซอร์โคเนีย จะได้ข้อมูลแสดงใน Table 1 โดยมีปริมาณวัฏภาคโมโนคลินิกของตัวรองรับทั้ง 4 แบบมีแนวโน้มดังนี้ $Z1 = Z2 > Z3 > Z4$ ผลการคำนวณหาขนาดของผลึกเฉลี่ยของวัฏภาครูปแบบโมโนคลินิกและเตตระโกนอล จะมีแนวโน้มดังนี้ $Z1 > Z2 > Z3 > Z4$ ซึ่งเป็นผลจากกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันกับผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ส่งผลให้ขนาดของผลึกเซอร์โคเนียเกิดการรวมตัวทำให้มีขนาดผลึกที่แตกต่างกัน

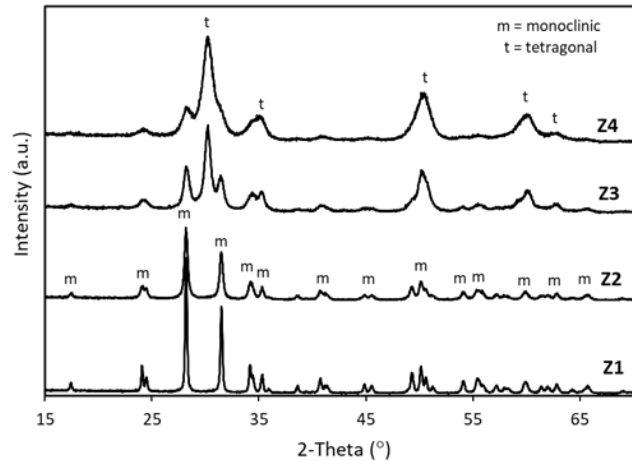


Figure 2 XRD patterns of ZrO₂ supports

จากไอโซเทอร์ม (Isotherm) ของการดูดซับ-คายซับของแก๊สไนโตรเจน แสดงใน Figure 3 พบว่าเซอร์โคเนีย Z1 มีลักษณะไอโซเทอร์มชนิด II และ มีฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) แบบ H3 ตามมาตรฐาน IUPAC แสดงให้เห็นว่าวัสดุดังกล่าวมีรูพรุนแบบแมคโครพอร์ ส่วนเซอร์โคเนีย Z2 ปรากฏไอโซเทอร์มชนิด IV กับฮิสเทอรีซิสแบบ H2 แสดงว่าวัสดุมีรูพรุนแบบเมโซพอร์ มีลักษณะรูแบบรูพรุนเป็นรูปแบบทรงกระบอก (Cylinder-shaped pore) สำหรับเซอร์โคเนีย Z3 และ Z4 ปรากฏไอโซเทอร์มชนิด IV กับฮิสเทอรีซิสแบบ H3 ผสม H4 ซึ่งแสดงว่าเป็นวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์และแมคโครพอร์ผสมกัน โดยมีลักษณะเป็นรูปแผ่นซ้อนกัน (Slit-shaped pore)

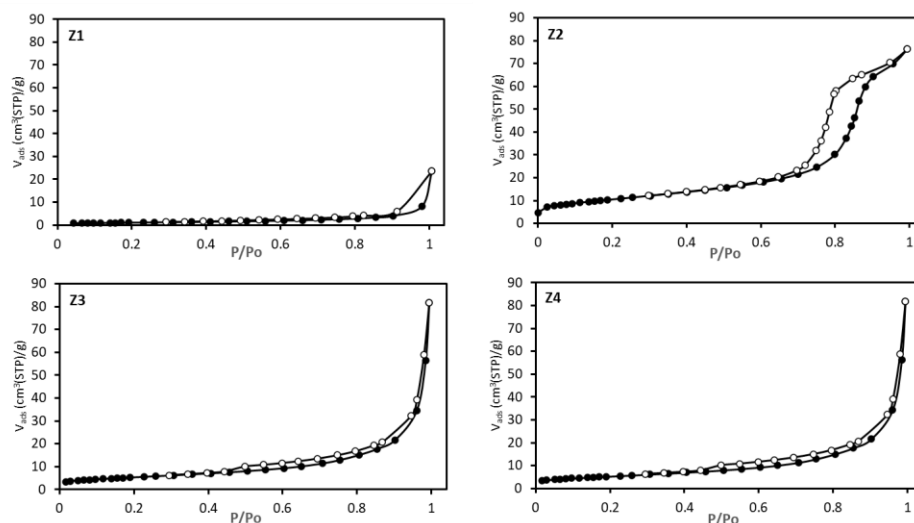


Figure 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of ZrO₂ supports

การวิเคราะห์ปริมาณพื้นผิวของตัวรองรับเซอร์โคเนียโดยใช้สมการ BET แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area, S_{BET}) ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average pore diameter) แสดงใน Table 1 พบว่าตัวรองรับเซอร์โคเนียปรากฏแนวโน้มพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเพิ่มขึ้นตามแนวโน้มดังนี้ $Z2 > Z4 > Z3 > Z1$ และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยแนวโน้มเพิ่มขึ้นดังนี้ $Z3 > Z1 > Z4 > Z2$ แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่มีรูพรุนที่มีขนาดเล็กจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด ของ Z2, Z3 และ Z4 มีค่าอยู่ในช่วง 0.111-0.117 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน ยกเว้น Z1 ที่มีปริมาตรรูพรุนทั้งหมดมีค่าเพียง 0.021 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมเนื่องจาก Z1 มีความเป็นผลึกสูง และอาจผ่านการเตรียมที่ต้องเผาที่อุณหภูมิสูงมาก่อน

Table 1 Physical properties of ZrO_2 from N_2 -adsorption measurement and X-ray diffraction method

Zirconia	S_{BET} (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)	Volume fraction (%)		Crystallite size (nm)	
				monoclinic	tetragonal	monoclinic	tetragonal
Z1	4	0.021	22.6	100	0	60.8	0
Z2	36	0.117	13.1	100	0	18.9	0
Z3	18	0.111	24.4	48.4	51.6	12.3	9.0
Z4	30	0.112	15.1	35.9	64.1	NA	2.0

เทคนิค H_2 -TPD เป็นเทคนิคที่วัดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนโลหะว่องไว (active metal) ภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย ข้อมูลที่ได้สามารถวิเคราะห์ปริมาณพื้นผิวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา จาก H_2 -TPD Profile ได้ โดยใน Figure 4 พบว่าจะปรากฏพีคการคายซับ 2 ช่วงคือในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50 ถึง 400 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส ปริมาณพื้นที่ที่พีคในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 400 องศาเซลเซียส สามารถประมาณขนาดของผลึกโลหะนิกเกิลและการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย นอกจากนี้พีคที่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงยังสามารถบอกถึงอันตรกิริยาอย่างแรงระหว่างโลหะกับตัวรองรับ (strong metal-support interaction) โดยทั้ง Ni/Z3 และ Ni/Z4 มีการเกิดอันตรกิริยาอย่างแรงระหว่างโลหะนิกเกิลกับตัวรองรับเซอร์โคเนียมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z1 และ Ni/Z2

ผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาครายรีฟอร์มมิงของมีเทน

การศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ได้จากร้อยละการเปลี่ยนแปลง (%Conversion) ของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการทดลองแสดงใน Figure 5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลา 12 ชั่วโมง แนวโน้มความว่องไวระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ทั้งแก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีแนวโน้มดังนี้ $Ni/Z2 > Ni/Z4 > Ni/Z1 > Ni/Z3$ นอกจากนี้จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความว่องไวของการเปลี่ยนแปลงแก๊สมีเทนมีค่ามากกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z2 ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z2 มีพื้นที่ผิวของผิวของตัวรองรับเซอร์โคเนียมากกว่าและมีวัฏภาคแบบโมโนคลินิกซึ่งอาจทำให้มีเกิดช่องว่างออกซิเจนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียได้มาก ส่งผลให้เกิดการสลายตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามสมการ (6) เพิ่มขึ้น (Ozkan *et al.*, 2023)

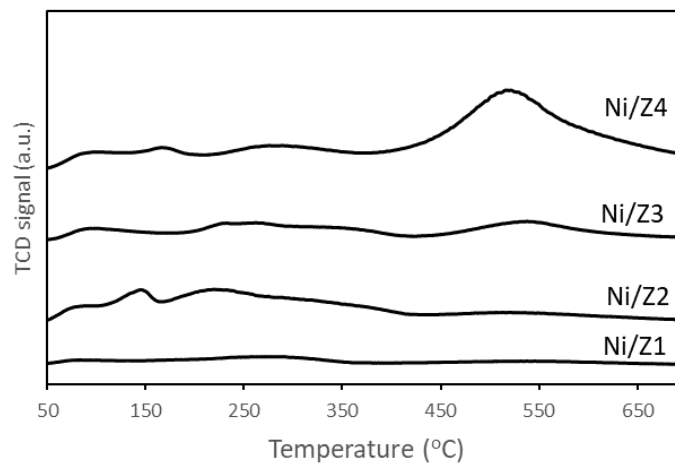


Figure 4 H₂-TPD Profile of 10%Ni/ZrO₂ catalysts

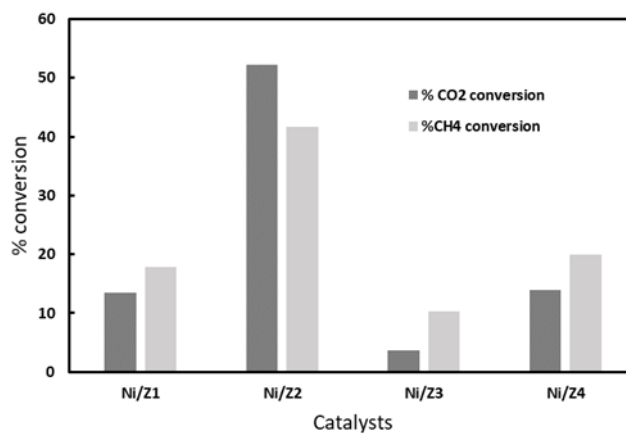


Figure 5 CO₂ and CH₄ conversion using Ni/ZrO₂ catalysts

การศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนสะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ แสดงใน Figure 6 จะเห็นว่า พบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโลหะนิกเกิลที่มุม 2θ ประมาณ 44 และ 52 องศา ซึ่งเป็นผลจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปลี่ยนจากสารประกอบนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิล ด้วยกระบวนการรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาความกว้างของพีคซึ่งจะแสดงถึงขนาดของผลึกเฉลี่ย (crystallite size) ของโลหะนิกเกิล โดยขนาดของผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มดังนี้ Ni/Z4 > Ni/Z3 > Ni/Z2 ซึ่งอาจเกิดจากผลการรวมตัวของอนุภาคโลหะนิกเกิลหลังทำปฏิกิริยา ส่งผลให้โลหะนิกเกิลมีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแกรไฟต์ที่มุม 2θ ประมาณ 26 องศา ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z2 แสดงให้เห็นว่าเกิดการสะสมของคาร์บอนแบบแกรไฟต์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z2 อีกด้วย

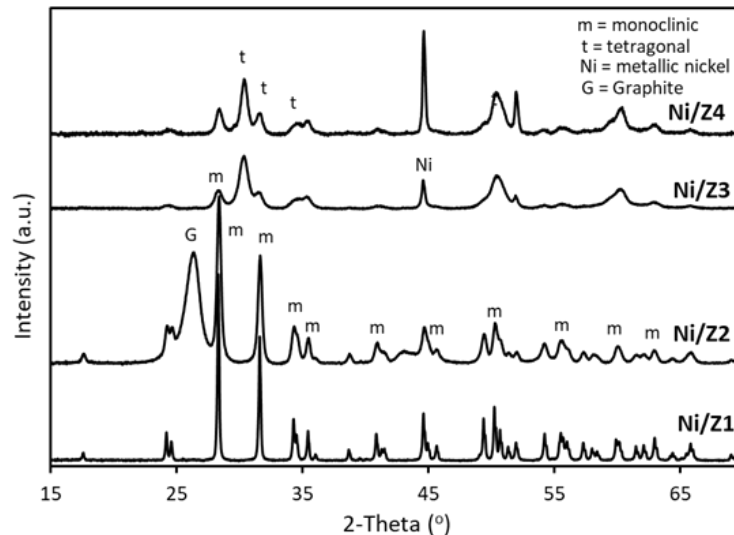


Figure 6 XRD pattern of used Ni/ZrO₂ catalysts

เทคนิค O₂-TPO เป็นเทคนิคที่อาศัยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนสะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนดังสมการ (7)



การหาปริมาณของคาร์บอนสะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ได้จาก O₂-TPO Profile แสดงใน Figure 7 โดยตรวจวัดจากการใช้ปริมาณแก๊สออกซิเจน (O₂ consumption) จะปรากฏเป็นพีคในช่วงอุณหภูมิต่างๆ โดยจากผลการทดลองสามารถจำแนกตามช่วงอุณหภูมิในการใช้แก๊สออกซิเจนได้ 3 ช่วงอุณหภูมิดังนี้ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 100 ถึง 450 องศาเซลเซียส เรียก

คาร์บอนสะสมรูปแบบ C_α เป็นคาร์บอนที่มีความแข็งแรงน้อย (Weak) สามารถกำจัดได้ง่ายที่อุณหภูมิไม่สูงมาก ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 450 ถึง 550 องศาเซลเซียส เรียกว่าคาร์บอนสะสมแบบ C_β เป็นคาร์บอนที่มีความแข็งแรงปานกลาง (Medium) สามารถกำจัดได้เมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้น และ อุณหภูมิตั้งแต่ 550 องศาเซลเซียสขึ้นไป เรียกว่าคาร์บอนสะสมแบบ C_γ เป็นคาร์บอนชนิดที่มีความแข็งแรงมาก (Strong) กำจัดออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก

ผลการคำนวณปริมาณคาร์บอนสะสมบนโดยรวมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มดังนี้ $Ni/Z2 > Ni/Z4 > Ni/Z1 > Ni/Z3$ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะปรากฏชนิดของคาร์บอนสะสมที่แตกต่างกัน นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Z1$ ปรากฏคาร์บอนสะสมแบบ C_α และ C_γ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Z2$ ปรากฏคาร์บอนสะสมแบบ C_β และ C_γ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Z3$ ปรากฏคาร์บอนสะสมแบบ C_α และ C_β และตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Z4$ ปรากฏคาร์บอนสะสมทั้งแบบ C_α , C_β และ C_γ

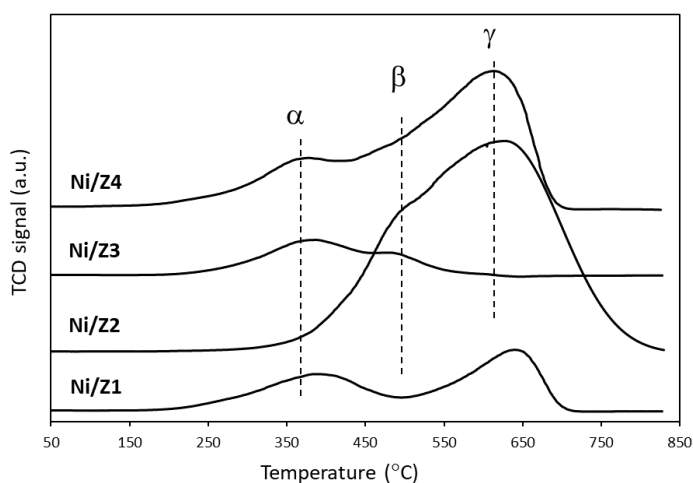


Figure 7 O_2 -TPO profiles of used Ni/ZrO_2 catalysts

ลักษณะสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและลักษณะของคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM image) แสดงใน Figure 8 จะเห็นคาร์บอนสะสมรูปแบบเส้นใย (whisker) ตามแนวโน้ม $Ni/Z2 > Ni/Z4 >> Ni/Z1$ แต่ไม่พบบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Z3$

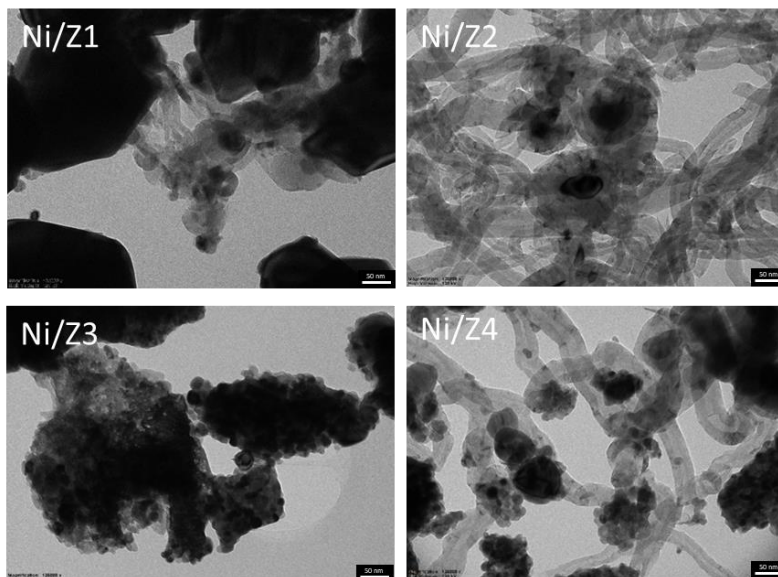


Figure 8 TEM images for used Ni/ZrO₂ catalysts

วิจารณ์ผลการวิจัย

จากผลการทดลอง พบว่าผลจากการเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนียที่ต่างกัน ส่งผลทำให้ได้ตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มีลักษณะต่างกัน ทั้งพื้นที่ผิว ลักษณะรูปร่างและปริมาตรของรูพรุน นอกจากนี้ชนิดและปริมาณวัฏภาคของเซอร์โคเนียก็ยิ่งแตกต่างกันด้วย เมื่อนำเซอร์โคเนียมาเตรียมเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ZrO₂ โดยวิธีเอ็บซุ่ม พบว่าจะส่งผลต่อการกระจายตัวและขนาดของโลหะนิกเกิลที่ต่างกัน

จากหลายงานวิจัย (Chen *et al.*, 2022 ; Wang *et al.*, 2014 ; Zhang *et al.*, 2019) พบว่าประสิทธิภาพและเสถียรภาพของการเกิดปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน ขึ้นอยู่กับขนาดของโลหะนิกเกิล ชนิดและวัฏภาคของตัวรองรับ รวมถึงอันตรกิริยาระหว่างโลหะนิกเกิลกับตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z2 จะมีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลมากที่สุด หรืออาจกล่าวได้ว่ามีขนาดโลหะนิกเกิลขนาดเล็ก ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทนได้ดีกว่าโลหะนิกเกิลขนาดใหญ่ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z2 มีความไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z1 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Z3 และ Ni/Z4 จะพบอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับเซอร์โคเนีย ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน โดยให้ผลของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน โดยติดตามจากร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้มาวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าสามารถแบ่งชนิดของคาร์บอนสะสมออกได้เป็น 3 กลุ่ม ตามสมบัติความเสถียรทางความร้อน จากผลการทดลองยังพบว่าปริมาณ

คาร์บอนและรูปแบบของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สมีเทน ดังแสดงความสัมพันธ์ใน Figure 9

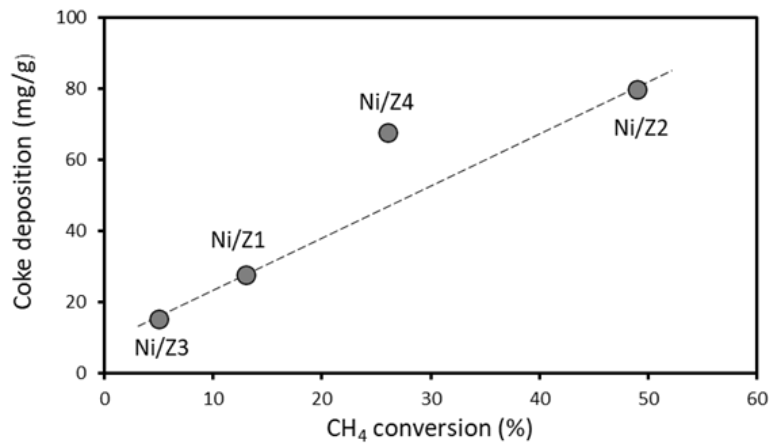


Figure 9 Relationship between coke deposition and %CH₄ conversion

กลไกการเกิดดรายรีฟอร์มมิงของมีเทนสามารถอธิบายได้ดังนี้ แก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดการดูดซับบนโลหะนิกเกิล จากนั้นเกิดการแตกตัวของมีเทนได้เป็นอะตอมคาร์บอนและไฮโดรเจนดังแสดงในสมการ (2) ถึง (5) ซึ่งอะตอมคาร์บอนที่เกิดขึ้นถ้าไม่เกิดการรวมกับคาร์บอนไดออกไซด์หรือออกซิเจนที่เกาะอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนเหล่านั้นจะเกิดการสะสมและรวมตัวกันเกาะบนพื้นผิวของโลหะนิกเกิล เมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นจะเกิดการต่อพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนได้ เป็นคาร์บอนแบบอสัณฐาน (amorphous film) โดยคาร์บอนรูปแบบนี้สามารถถูกกำจัดได้ไม่ยากเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง เมื่อมีปริมาณคาร์บอนสะสมมากขึ้นจะทำให้สามารถเกิดการปกคลุมโลหะนิกเกิลได้ เรียกว่า encapsulating carbon ทำให้โลหะนิกเกิลไม่สามารถทำงานได้ ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อคาร์บอนสะสมเพิ่มปริมาณขึ้นอีกและไม่สามารถกำจัดออกได้ทัน คาร์บอนสะสมจะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบแบบแกรไฟต์ (Graphite) หรือแบบเส้นใยคาร์บอน (whisker หรือ filamentous carbon) ซึ่งจะถูกกำจัดออกได้ยาก อย่างไรก็ตามโลหะนิกเกิลยังสามารถทำงานต่อได้ถ้าโลหะอยู่ที่ปลายเส้นใยคาร์บอน ไม่ใช่อยู่ที่ฐานเส้นใยคาร์บอน (Arora & Prasad, 2016; Bao *et al.*, 2016)

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดมีความว่องไวสูงในการเกิดปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทนก็จะมีปริมาณคาร์บอนสะสมอยู่สูง นอกจากนี้ยังพบว่าคาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถ เกิดการรวมตัวของคาร์บอนจนมีรูปแบบคาร์บอนเปลี่ยนแปลงตามลำดับดังนี้ $C_{\alpha} \rightarrow C_{\beta} \rightarrow C_{\gamma}$ โดยคาร์บอนรูปแบบ C_{γ} น่าจะเป็นการคาร์บอนรูปแบบแกรไฟต์ หรือ แบบเส้นใยคาร์บอนซึ่งมีความแข็งแรง มีความเสถียรทางความร้อนและถูกกำจัดออกได้ยาก แสดงใน Figure 10

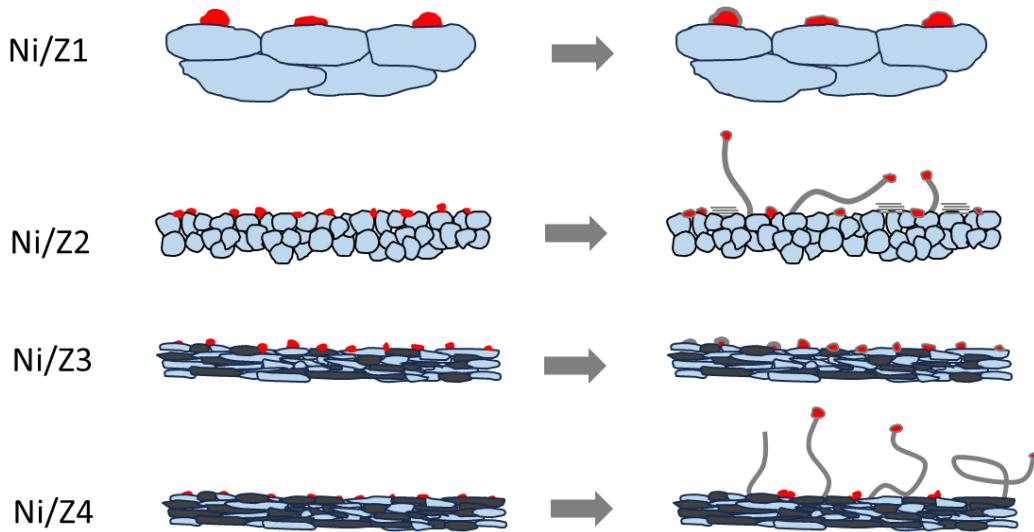


Figure 10 Schematic illustration of Ni/ZrO₂ after the methane reforming reaction.

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปริมาณและชนิดของคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ZrO₂ ที่ใช้ตัวรองรับเซอร์โคเนียที่แตกต่างกัน ทำการศึกษาประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทน จากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ผลการทดลองพบว่าปริมาณและชนิดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา สอดคล้องกับประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา นั่นคือเมื่อเกิดปฏิกิริยาดรายรีฟอร์มมิงของมีเทนมากขึ้นจะทำให้เกิดคาร์บอนสะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ตามขั้นตอนดังนี้ C_α → C_β → C_γ โดยผ่านกลไกการเกิดการต่อพันธะคาร์บอน-คาร์บอน จากคาร์บอนในรูปแบบอนุฐาน จนได้กลายเป็นคาร์บอนในรูปแบบแกรไฟต์และแบบเส้นใยคาร์บอน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ และได้รับความอนุเคราะห์การทำงานวิจัย ณ ศูนย์วิจัยและพัฒนาหน่วยปฏิบัติการทางวิศวกรรมเคมีและตัวเร่งปฏิกิริยา (RCC) และ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ



เอกสารอ้างอิง

- Argyle, M., & Bartholomew, C. (2015). Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, 5(1), 145-269. doi:10.3390/catal5010145
- Arora, S., & Prasad, R. (2016). An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC Advances*, 6(110), 108668-108688. doi:10.1039/c6ra20450c
- Bao, B., Liu, J., Xu, H., Liu, B., & Zhang, W. (2016). Inhibitory effect of MnCr₂O₄ spinel coating on coke formation during light naphtha thermal cracking. *RSC Advances*, 6(73), 68934-68941. doi:10.1039/c6ra13009g
- Chen, C., Wang, W., Ren, Q., Ye, R., Nie, N., Liu, Z., Xiao, J. (2022). Impact of preparation method on nickel speciation and methane dry reforming performance of Ni/SiO₂ catalysts. *Frontiers in Chemistry*, 10. doi:10.3389/fchem.2022.993691
- Gu, H., Ding, J., Zhong, Q., Zeng, Y., & Song, F. (2019). Promotion of surface oxygen vacancies on the light olefins synthesis from catalytic CO₂ hydrogenation over FeK/ZrO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11808-11816. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.046
- Lavoie, J.-M. (2014). Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. *Frontiers in Chemistry*, 2. doi:10.3389/fchem.2014.00081
- Otroshchenko, T., Bulavchenko, O., Thanh, H. V., Rabeah, J., Bentrup, U., Matvienko, A., Kondratenko, E. V. (2019). Controlling activity and selectivity of bare ZrO₂ in non-oxidative propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 585, 117189. doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117189
- Ozkan, D. M., Uzun, A., Caglayan, B. S., & Aksoylu, A. E. (2023). A DFT study on the role of oxygen vacancy on m-ZrO₂ (1⁻11) in adsorption and dissociation of CO₂. *Surface Science*, 736, 122336. doi.org/10.1016/j.susc.2023.122336
- Ranjekar, A. M., & Yadav, G. D. (2021). Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(1), 100002. doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002



- Sehested, J. (2006). Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*, 111(1-2), 103-110.
doi:10.1016/j.cattod.2005.10.002
- Seo, H. (2018). Recent Scientific Progress on Developing Supported Ni Catalysts for Dry (CO₂) Reforming of Methane. *Catalysts*, 8(3). doi:10.3390/catal8030110
- Singh, R., Dhir, A., Mohapatra, S. K., & Mahla, S. K. (2019). Dry reforming of methane using various catalysts in the process: review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(2), 567-587.
doi:10.1007/s13399-019-00417-1
- Song, Y.-Q., He, D.-H., & Xu, B.-Q. (2008). Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas. *Applied Catalysis A: General*, 337(1), 19-28. doi:10.1016/j.apcata.2007.11.032
- Therdthianwong, S., Siangchin, C., & Therdthianwong, A. (2008). Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 160-168.
doi:10.1016/j.fuproc.2007.09.003
- Wang, Z., Cao, X. M., Zhu, J., & Hu, P. (2014). Activity and coke formation of nickel and nickel carbide in dry reforming: A deactivation scheme from density functional theory. *Journal of Catalysis*, 311, 469-480.
doi:10.1016/j.jcat.2013.12.015
- Zhang, X., Zhang, M., Zhang, J., Zhang, Q., Tsubaki, N., Tan, Y., & Han, Y. (2019). Methane decomposition and carbon deposition over Ni/ZrO₂ catalysts: Comparison of amorphous, tetragonal, and monoclinic zirconia phase. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 17887-17899.
doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.174