



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ปฏิริยา riforming ก๊าซชีวภาพเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยใช้ระบบพลาสมาสองขั้นตอน
แบบแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

(Reforming of Biogas for Synthesis Gas Production Using a Two-Stage Dielectric
Barrier Discharge System in the Presence of Ni Catalysts)

โดย

หัวหน้าโครงการวิจัย

อ.ดร. นงศ์นุช เรืองจิตต์

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

นักวิจัยที่ปรึกษา

ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ปฏิกริยา riforming ก๊าซชีวภาพเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยใช้ระบบพลาสมาสองขั้นตอน
แบบแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

(Reforming of Biogas for Synthesis Gas Production Using a Two-Stage Dielectric
Barrier Discharge System in the Presence of Ni Catalysts)

โดย

หัวหน้าโครงการวิจัย

อ.ดร. นงศนุช เรืองจิตต์

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

นักวิจัยที่ปรึกษา

ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ	MRG5580156
ชื่อโครงการ	ปฏิกิริยาโฟร์มมิงก๊าซชีวภาพเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยใช้ระบบพลาสมาสองชั้นตอน แบบแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล
นักวิจัย	ดร.นงนุช เรืองจิตต์ สังกัดภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
อีเมลล์	nongnuch.r@cmu.ac.th
ระยะเวลาโครงการ	2 ปี (2 กรกฎาคม 2555 ถึง 1 กรกฎาคม 2557)

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาโฟร์มมิงก๊าซชีวภาพจำลอง (ก๊าซมีเทน 70 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์) เพื่อผลิตเป็นก๊าซสังเคราะห์ ภายใต้สภาวะพลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว โดยศึกษาถึงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (3 ชนิด: เส้นใยแก้ว NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว) และรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (2 รูปแบบ: การบรรจุแบบเต็มพื้นที่, F-เส้นใยแก้ว และการบรรจุแบบเพียงบางส่วน, P-เส้นใยแก้ว) อิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกิลบนแผ่นเส้นใยแก้วด้วยวิธีสังเคราะห์แช่จุ่มแบบเปียก (10 20 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) รวมถึงอิทธิพลของจำนวนชั้นเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาที่ใช้ (แบบชั้นเดียวและแบบสองชั้น) ที่มีผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบและพฤติกรรมของไมโครดิสชาร์จที่เกิดขึ้นทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ พบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนมากที่ได้คือก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นส่วนผสมหลักของก๊าซสังเคราะห์ สำหรับผลการศึกษาอิทธิพลชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งประกอบด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้การศึกษาทั้งหมด 6 ชนิด ได้แก่ F-เส้นใยแก้ว, NiO/F-เส้นใยแก้ว, Ni/F-เส้นใยแก้ว, P-เส้นใยแก้ว, NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว รวมถึงระบบที่ใช้พลาสมาอย่างเดียว (ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา) พบว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วน โดยเฉพาะ P-เส้นใยแก้วและ NiO/P-เส้นใยแก้วได้ส่งผลให้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นเพิ่มขึ้นรวมถึงค่าปริมาณพลังงานจำเพาะที่ใช้ในระบบลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่ เนื่องจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่นั้นส่งผลกระทบทำให้ความหนาแน่นของไมโครดิสชาร์จที่เกิดขึ้นลดลง รวมถึงรบกวนการเกิดพลาสมาแบบเต็มระนาบ มากไปกว่านั้นการบรรจุแบบเพียงบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/P-เส้นใยแก้วนั้นยังส่งผลเชิงบวกต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความสามารถในการเกิดก๊าซสังเคราะห์ด้วย ส่วนอิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกิลพบว่าไม่ส่งผลให้ประสิทธิภาพโดยรวมของระบบดีขึ้นสำหรับ NiO/P-เส้นใยแก้ว แต่ส่งผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบที่ดีขึ้นเล็กน้อยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว อย่างไรก็ตามพบว่าแนวโน้มของค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มขึ้นและปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบมีค่าลดลงเมื่อปริมาณนิกเกิลที่ไหลเพิ่มขึ้นสำหรับ Ni/P-เส้นใยแก้ว และสำหรับอิทธิพลของจำนวนชั้นเครื่องปฏิกรณ์พลาสมานั้นพบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาเป็นแบบสองชั้นต่อกันได้ส่งผลให้ทั้งค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์มีค่าที่สูงขึ้นเกือบสองเท่า รวมทั้งปริมาณพลังงานจำเพาะที่ใช้ในระบบยังลดลงอย่างเห็นได้ชัดอีกด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบชั้นเดียว ทั้งนี้จุดที่น่าสนใจหนึ่งของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน

แผนเส้นใยแก้วในระบบพลาสมาที่ศึกษานี้คือ แก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้มีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงมากกว่าระบบที่ใช้พลาสมาอย่างเดียว ซึ่งส่งผลดีต่อการนำไปใช้งานเป็นสารป้อน ตั้งต้นในกระบวนการที่ต้องการใช้แก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงได้

คำหลัก : แก๊สสังเคราะห์; แก๊สชีวภาพ; ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแก๊สชีวภาพ;; ระบบร่วมตัวเร่งปฏิกิริยา-พลาสมา

Abstract

Project Code	MRG5580156
Project Title	Reforming of Biogas for Synthesis Gas Production Using a Two-Stage Dielectric Barrier Discharge System in the Presence of Ni Catalysts
Investigator	Dr. Nongnuch Rueangjitt Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University
E-mail Address	nongnuch.r@cmu.ac.th
Project Period	2 years (2 July 2012 to 1 July 2014)

The reforming of simulated biogas (70%CH₄ and 30%CO₂) for synthesis gas production was investigated under low-temperature dielectric barrier discharge plasma condition in the presence of nickel catalyst supported on glass wool sheet. Effects of catalyst types (3 types: glass wool, NiO/glass wool and Ni/glass wool) and different catalyst packing methods (2 methods: full packing, F-glass wool and partial packing, P-glass wool), effect of nickel loading for catalyst preparation by wet impregnation method (10 20 and 35%wt.), and effect of stage number of plasma reactors (one stage and two stages) were systematically determined. The evaluation and analysis of experimental results was quantitatively and qualitatively considered in terms of the overall system performance and microdischarge behavior. The results showed, the gas products were mainly hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO), which are the major components of synthesis gas. Concerning effects of catalyst types and different catalyst packing methods, the studied conditions consisted of 6 catalyst sample types including F-glass wool, NiO/F-glass wool, Ni/P-glass wool, P-glass wool, NiO/P-glass wool, and Ni/P-glass wool, and sole plasma system (no catalyst packing). The partial packing of either NiO-loaded glass wool or unloaded glass wool gave a beneficial effect on the enhancement of reactant conversion and the reduction of consumed energy of system, as compared to the full catalyst packing. It is certainly due to the fact that, the full packing into the plasma zone causes a significant reduction of microdischarge intensity and interrupts the generation of homogeneous plasma in discharge volume. In addition, the partial catalyst packing of Ni-loaded glass wool exhibited the improvement of synthesis gas. The result of nickel loading effect showed that, for NiO/P-glass

wool, an increment of nickel loading was insignificantly affected the overall system performance. For Ni/P-glass wool, it resulted in a slight increase of the overall system performance, but however higher nickel loading lead higher reactant conversion and lower energy consumption. In case of increasing stage number of plasma reactors, both reactant conversion and synthesis gas yield for two-stage plasma system were double and the consumed energy remarkably reduced, as compared to one-stage plasma system. One interesting point of this studied plasma-catalytic system using nickel/glass wool catalyst is that, the synthesis gas product has higher H_2/CO ratio than the sole plasma system. It contributes to use as a feedstock in the process required high H_2/CO of synthesis gas.

Keywords : Syngas; Biogas; Biogas Reforming; Plasma-Catalytic System

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

ก๊าซชีวภาพหรือไบโอแก๊ส (biogas) เป็นพลังงานทดแทน (renewable energy) ที่น่าสนใจทั้งนี้เนื่องจากสามารถผลิตจากน้ำเสีย โดยผ่านกระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobes) ซึ่งองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพที่ผลิตส่วนใหญ่ประกอบด้วยก๊าซมีเทนประมาณ 50-70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 30-50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ทั้งนี้อาจมีก๊าซอื่นปนอยู่ด้วยเล็กน้อย เช่น ก๊าซไฮโดรเจน, ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไอน้ำ โดยสัดส่วนของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นกับสารอินทรีย์ในน้ำและสภาวะการทำงานของระบบหมัก กรณีที่ก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้มีสัดส่วนของก๊าซมีเทนต่ำ (35-50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) นั้น จำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณภาพโดยการปรับลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้ต่ำลง ก่อนนำก๊าซชีวภาพไปใช้งานในการผลิตพลังงานความร้อน ผลิตพลังงานไฟฟ้า และใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานพาหนะ เนื่องจากก๊าซชีวภาพที่มีสัดส่วนของก๊าซมีเทนระดับต่ำเกินไป (น้อยกว่า 45 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) จะจุดไฟติดได้ยากและมีค่าพลังงานความร้อนต่ำ นอกจากนี้เมื่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมตามมาด้วย ซึ่งทราบโดยทั่วไปว่า เป็นปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) และภาวะโลกร้อน (global warming)

ในการใช้ประโยชน์ ก๊าซชีวภาพมักใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนการนำเข้าน้ำมันเตาในการผลิตไอน้ำในโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งเป็นวิธีการที่มีค่าใช้จ่ายต่ำสุด และในกรณีที่มีก๊าซชีวภาพส่วนเกิน อาจนำไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า อย่างไรก็ตามการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียมีแนวโน้มสูงมากขึ้นในอนาคต ดังนั้นการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่จะทำให้ได้ประโยชน์จากการใช้ก๊าซชีวภาพสูงขึ้น เทคโนโลยีที่เป็นไปได้ ได้แก่ 1) การนำมาใช้ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์ (synthesis gas หรือ syngas) ซึ่งประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์มากมายในกระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การผลิตเมทานอล และการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ (synthetic liquid fuel) ผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปส์ และ 2) การนำมาใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ที่สามารถนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ในการผลิตกระแสไฟฟ้าให้กับยานพาหนะ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงกว่าอุปกรณ์อื่นที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า โดยเป็นการใช้ประโยชน์อย่างสูงสุดทั้งจากก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในก๊าซชีวภาพพร้อมกัน แทนที่การปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ทิ้งไปอย่างเปล่าประโยชน์ อีกทั้งยังเป็นการช่วยลดปัญหามลภาวะทางสิ่งแวดล้อมข้างต้นด้วย และที่สำคัญเป็นการเพิ่มมูลค่าเชิงพาณิชย์ให้กับก๊าซชีวภาพ การผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่ใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรม แบ่งออกได้เป็น 3 วิธีหลัก ได้แก่ 1) กระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนโดยใช้ไอน้ำ (methane reforming with steam) 2) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมีเทน (partial oxidation of methane) และ 3) กระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (methane reforming with carbon dioxide) ซึ่งกระบวนการเหล่านี้ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกระตุ้นปฏิกิริยาให้เกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูง (ประมาณ 400-1,000°C) และความดันสูง (มากกว่า 10 atm) นอกจากนั้นยังพบปัญหาการเกิดโค้ก (coke formation) สะสมบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็ว และเกิดการอุดตันภายในเครื่องปฏิกรณ์ในเวลาอันสั้น

การประยุกต์ใช้เทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำ (low-temperature plasma) ในการกระตุ้นปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้เนื่องจากเทคโนโลยีพลาสมามีข้อดีหลายประการด้วยกัน ได้แก่ 1) ระบบมีขนาดกะทัดรัดและน้ำหนักน้อย 2) ใช้งานง่าย 3) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาดำรงต่ำมาก 4) เวลาในการปฏิกิริยาสั้นมาก และ 5) สามารถใช้งานได้กับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงกว้าง เช่น ก๊าซธรรมชาติ แก๊สหิน น้ำมันชนิดหนัก และเชื้อเพลิงชีวมวลต่างๆ โดยพลาสมาสามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ได้ที่อุณหภูมิไม่สูง ภายใต้สภาวะความดันที่ต่ำหรือที่ความดันบรรยากาศ และยังพบว่าการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ร่วมกับเทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาเคมีและควบคุมปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ตามต้องการได้อีกด้วย สำหรับประเทศไทยนั้น ก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้ส่วนใหญ่มีองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณสูง (ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) โดยที่เหลืออีกประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เป็นก๊าซมีเทน ซึ่งจัดว่าเป็นก๊าซเชื้อเพลิงคุณภาพค่อนข้างต่ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะนำองค์ความรู้ใหม่นี้มาใช้ในการหาแนวทางที่เหมาะสมในการปรับปรุงและพัฒนาข้อจำกัดดังกล่าวของก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้เองภายในประเทศ เพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดจากก๊าซชีวภาพ

งานวิจัยนี้ได้นำเอาเทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำมาใช้ในการเปลี่ยนรูปมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพไปเป็นก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่ก๊าซชีวภาพ และเป็นความรู้พื้นฐานในการนำไปประยุกต์ใช้การผลิตก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซชีวภาพและก๊าซธรรมชาติในอนาคตต่อไปได้ ซึ่งวัตถุประสงค์หลักของการศึกษางานวิจัยนี้คือ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาพลาสมาสำหรับมีเทนและก๊าซชีวภาพพร้อมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์ด้วยระบบพลาสมาแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานชนิดกระแสไฟฟ้าสลับแบบสองขั้น (two-stage AC DBD plasma system) เพื่อวิเคราะห์และประเมินความเป็นไปได้ในการเพิ่มมูลค่าก๊าซชีวภาพ และเพื่อหาสภาวะปฏิบัติงานที่เหมาะสม รวมถึงบทบาทการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซชีวภาพสำหรับระบบพลาสมาที่ศึกษานี้ และได้จำลององค์ประกอบของก๊าซชีวภาพให้มีส่วนผสมใกล้เคียงกับก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้จริง (real biogas) จากกระบวนการหมักโดยไม่ใช้ออกซิเจนเพื่อให้ง่ายและสะดวกต่อการศึกษาทดลองวิจัยและวิเคราะห์ผลในเบื้องต้น โดยกำหนดให้ก๊าซชีวภาพจำลอง (simulated biogas) มีองค์ประกอบของมีเทน 70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้บรรจุภายในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาคือนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว โดยศึกษาถึงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (3 ชนิด: เส้นใยแก้ว NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว) และรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (2 รูปแบบ: การบรรจุแบบเต็มพื้นที่, F-เส้นใยแก้ว และการบรรจุแบบเพียงบางส่วน, P-เส้นใยแก้ว) อิทธิพลของปริมาณการไหลต่อนิกเกิลบนแผ่นเส้นใยแก้วด้วยวิธีสังเคราะห์แช่จุ่มแบบเปียก (10 20 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) รวมถึงอิทธิพลของจำนวนชั้นเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาที่ใช้ (แบบชั้นเดียวและแบบสองชั้น) ที่มีผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบและพฤติกรรมของไมโครตีสซาร์จที่เกิดขึ้นทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ พบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนมากที่ได้คือก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นส่วนผสมหลักของก๊าซสังเคราะห์ สำหรับผลการศึกษาอิทธิพลชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งประกอบด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการศึกษทั้งหมด 6 ชนิด ได้แก่ F-เส้นใยแก้ว, NiO/F-เส้นใยแก้ว, Ni/F-เส้นใยแก้ว, P-เส้นใยแก้ว, NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว รวมถึงระบบที่ใช้พลาสมาอย่างเดียว (ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา) พบว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วนโดยเฉพาะ P-เส้นใยแก้วและ NiO/P-เส้นใย

แก้วได้ส่งผลให้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นเพิ่มขึ้นรวมถึงค่าปริมาณพลังงานจำเพาะที่ใช้ในระบบลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่ เนื่องจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่นั้นส่งผลกระทบบ้างทำให้ความหนาแน่นของไมโครดีสซาร์จที่เกิดขึ้นลดลง รวมถึงรบกวนการเกิดพลาสมาแบบเต็มระนาบ มากไปกว่านั้นการบรรจุแบบเพียงบางส่วน ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/P-เส้นใยแก้วนั้นยังส่งผลเชิงบวกต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความสามารถในการเกิดก๊าซสังเคราะห์ด้วย ส่วนอิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกิลพบว่าไม่ส่งผลให้ประสิทธิภาพโดยรวมของระบบดีขึ้นสำหรับ NiO/P-เส้นใยแก้ว แต่ส่งผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบที่ดีขึ้นเล็กน้อยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว อย่างไรก็ตามพบว่าแนวโน้มของค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มขึ้นและปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบมีค่าลดลงเมื่อปริมาณนิกเกิลที่ไหลตุนเพิ่มขึ้นสำหรับ Ni/P-เส้นใยแก้ว และสำหรับอิทธิพลของจำนวนชั้นเครื่องปฏิกรณ์พลาสมานั้นพบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาเป็นแบบสองชั้นต่อกันได้ส่งผลให้ทั้งค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นและค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์มีค่าที่สูงขึ้นเกือบสองเท่า รวมทั้งปริมาณพลังงานจำเพาะที่ใช้ในระบบยังลดลงอย่างเห็นได้ชัดอีกด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับ การใช้เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบชั้นเดียว ทั้งนี้จุดที่น่าสนใจหนึ่งของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแผ่นเส้นใยแก้วในระบบพลาสมาที่ศึกษานี้คือ ก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตได้มีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงมากกว่าระบบที่ใช้พลาสมาอย่างเดียว ซึ่งส่งผลดีต่อการนำไปใช้งานเป็นสารป้อน ตั้งต้นในกระบวนการที่ต้องการใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงได้

บทนำ

สืบเนื่องจากในปัจจุบัน ของเสียหรือของเหลือทิ้งจากภาคการเกษตรและโรงงานอุตสาหกรรมมีเป็นจำนวนมาก อาทิเช่น น้ำเสียจากโรงงานและเศษวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม รวมถึงการสูญเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดหรือทำลายของเสีย ด้วยเหตุนี้จึงมีการนำเอาเทคโนโลยีการผลิตก๊าซชีวภาพมาประยุกต์ใช้ โดยนำของเสียมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตก๊าซชีวภาพเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันเตา ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งในการใช้งานของเสียให้เกิดประโยชน์อย่างสูงสุดและเป็นการเพิ่มมูลค่าด้วย [1] โดยก๊าซชีวภาพหรือไบโอแก๊ส (biogas) ได้เริ่มทำการผลิตครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1879 ณ ประเทศอังกฤษ และมีการพัฒนาเทคโนโลยีในการผลิตมาจนถึงทุกวันนี้เพื่อให้สามารถรองรับการใช้งานในอนาคตได้ [2] โดยก๊าซชีวภาพสามารถผลิตได้จากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยแบคทีเรียชนิดไม่ใช้ออกซิเจนในสภาวะไร้อากาศ ซึ่งสารอินทรีย์ที่นำมาใช้ผลิตก๊าซชีวภาพได้แก่ น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม (เช่น โรงงานแปรงมันสำปะหลัง โรงงานเบียร์ และโรงงานผลไม้กระป๋อง) น้ำเสียจากโรงเลี้ยงสัตว์ พืชผลผลิตและเศษวัสดุทางการเกษตร รวมถึงมูลสัตว์ต่างๆ องค์ประกอบหลักของก๊าซชีวภาพโดยทั่วไปนั้นประกอบด้วยก๊าซมีเทน (CH_4) ประมาณ 60-70 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ประมาณ 28-38 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซอื่นๆ เช่น ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และไนโตรเจน (N_2) ประมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารอินทรีย์ที่ใช้และสภาวะของระบบหมัก และเนื่องจากก๊าซชีวภาพมีก๊าซมีเทนเป็นส่วนประกอบหลักจึงทำให้มีคุณสมบัติจุดติดไฟได้ดี และสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิงในรูปแบบต่างๆ ได้ เช่น เผาเพื่อใช้ประโยชน์จากความร้อนโดยตรง (เช่น ใช้กับเครื่องกลูกสุกรและหม้อต้มน้ำ) เผาเพื่อให้ความร้อนและใช้ในการขับเคลื่อนเครื่องจักรกลต่างๆ (เช่น ใช้กับเครื่องยนต์เบนซินและดีเซล) และเผาเพื่อให้ความร้อนและใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า [1] อย่างไรก็ตามก๊าซชีวภาพที่มีปริมาณองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำที่สูงจะมีผลทำให้ประสิทธิภาพการใช้งานทางความร้อนลดลง จึงจำเป็นต้องมีกระบวนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำออกจากก๊าซชีวภาพก่อนนำไปใช้เพื่อให้ได้ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานและก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก (greenhouse effect) จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมา นอกจากนี้การปล่อยทั้งก๊าซชีวภาพที่เกิดจากกระบวนการหมักออกสู่บรรยากาศโดยตรง ยังส่งผลถึงการเพิ่มอัตราการเกิดภาวะเรือนกระจก หรือเป็นการเร่งให้โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้นด้วย เนื่องจากก๊าซมีเทนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในก๊าซชีวภาพและเป็นก๊าซร่วมก่อภาวะเรือนกระจก (greenhouse gas) ส่งผลกระทบต่อภาวะเรือนกระจกที่รุนแรงกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 25 เท่า [1]

กระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพไปเป็นก๊าซสังเคราะห์ (conversion process of biogas into synthesis gas) เป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจในการปรับปรุงการใช้งานก๊าซชีวภาพให้เกิดประโยชน์อย่างสูงสุด โดยเฉพาะก๊าซชีวภาพที่มีองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณสูง (CO_2 -containing biogas) โดยเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับก๊าซชีวภาพ ลดค่าใช้จ่ายในการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และยังช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อน (global warming problem) ที่เกิดจากการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศด้วย ซึ่งก๊าซสังเคราะห์ (synthesis gas หรือ syngas) จัดเป็นสารเคมีตั้งต้นชั้นกลาง (intermediate feedstock) ที่สำคัญในการผลิตสารเคมีหลากหลายชนิด โดยมีองค์ประกอบเป็นก๊าซผสมของก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen, H_2) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน [3] สำหรับการนำประโยชน์ของก๊าซสังเคราะห์นั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 แนวทางใหญ่ๆ

คือ 1) การนำก๊าซสังเคราะห์มาผลิตสารเคมีและเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ (synthetic liquid fuel) เช่น การผลิตเมทานอล (methanol) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) กรดอะซิติก (acetic acid) เมทิลคลอไรด์ (methyl chloride) และเมทิลเทอร์เทียรีบิวทิลอีเทอร์ (methyl tertiary butyl ether, MTBE) การผลิตเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) และการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ โอลิฟินส์ (olefins) พาราฟินส์ (paraffins) และแอลกอฮอล์ (alcohol) โดยผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปส์ (Fischer-Tropsch process) [3,4] และ 2) การนำก๊าซไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ให้ความร้อนแก่มอเตอร์ไอพ่น การผลิตกระแสไฟฟ้า และนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ในการผลิตกระแสไฟฟ้าให้กับยานพาหนะ [5]

โดยทั่วไปก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปทางเคมี (chemical conversion process) หรือที่รู้จักกันว่า “กระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming process)” ซึ่งเป็นกระบวนการปรับเปลี่ยนโครงสร้างเคมีของสารไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนอีกชนิดหนึ่งโดยอาศัยความร้อนหรือตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กระบวนการหลัก [5-8] ดังนี้

กระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ (steam reforming หรือ wet reforming of methane)



กระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

(carbon dioxide reforming หรือ dry reforming of methane)



กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของก๊าซมีเทน (partial oxidation of methane)



กระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำรวมกับการออกซิเดชันบางส่วน

(steam reforming of methane with partial oxidation หรือ autothermal reforming of methane)



ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ใช้กระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ ซึ่งในประเทศสหรัฐอเมริกาผลิตก๊าซสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ โดยสารป้อนที่ใช้ต้องผ่านการกำจัดกำมะถันก่อนเข้าสู่กระบวนการ ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายรวมไปถึงการใช้พลังงานในกระบวนการที่เพิ่มขึ้นด้วย [5,9] สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้น ก๊าซมีเทนจะทำปฏิกิริยาร่วมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการ 1.2) และได้ก๊าซผลิตภัณฑ์คือก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือที่เรียกว่า “ก๊าซสังเคราะห์” เช่นเดียวกันกับกระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ แต่ข้อดีของกระบวนการนี้ก็คือช่วยลดปริมาณการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ และสามารถควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ จึงส่งผลทำให้กระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นในปัจจุบัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากคือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิเกิล (nickel catalyst) บนตัวรองรับ เนื่องจากหาได้ง่าย ราคาถูก และมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง [5] ซึ่ง

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst support) ที่ใช้กันก็มีหลากหลายชนิด เช่น อะลูมินา (alumina) [10-14] แผ่นอะลูมินา-ซิลิกา (alumina-silica plate) [15,16] โมโนลิท (monolith) [17-19] เซรามิกโฟม (ceramic foam) [20] และซีเรียมออกไซด์-เซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) [21] รวมถึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นด้วย เช่น โลหะแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$) [13,22,23] กากตะกรัน (slag) [24] โลหะรูทีเนียมบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$) [25] โลหะโรเดียมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ (Rh/CeO_2) [25] และโลหะผสมนิกเกิล-แคลเซียม (Ni-Ca) บนตัวรองรับเซรามิกโฟม [20] เป็นต้น

จากความน่าสนใจของแนวทางการใช้ประโยชน์อย่างสูงสุดจากก๊าซชีวภาพโดยนำมาผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์และข้อดีของกระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จึงได้มีแนวคิดในการนำก๊าซชีวภาพที่มีองค์ประกอบของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก มาใช้เป็นก๊าซป้อนในกระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเป็นก๊าซสังเคราะห์แต่ถึงอย่างไรก็ตาม เป็นที่ทราบกันดีว่ากระบวนการนี้จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากระตุ้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่สูง (ประมาณ 400-1000 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศมากกว่า 10 บาร์) และยังมีปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst deactivation) ในเวลาที่รวดเร็ว ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของก๊าซมีเทน (methane decomposition) และปฏิกิริยาดิสพรอพอร์ชันเนชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide disproportionation) ทำให้เกิดโค้ก (coke) เกาะบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [5,6]

การประยุกต์ใช้เทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำ (low-temperature plasma technology) ในการกระตุ้นปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้เนื่องจากเทคโนโลยีพลาสมามีข้อดีหลายประการด้วยกัน ได้แก่ 1) ระบบมีขนาดกะทัดรัดและน้ำหนักน้อย 2) ใช้งานง่าย 3) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง 4) เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้น และ 5) สามารถใช้งานได้กับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงกว้าง เช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมันเบนซิน น้ำมันชนิดหนัก และเชื้อเพลิงชีวมวลต่างๆ โดยพลาสมาสามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ได้ที่อุณหภูมิไม่สูง ภายใต้สภาวะความดันที่ต่ำหรือที่ความดันบรรยากาศ [26] จากลักษณะเด่นเฉพาะของเทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำนี้เอง การนำเทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำมาประยุกต์ใช้กับกระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซชีวภาพจึงเป็นความท้าทายและมีความเป็นไปได้ค่อนข้างมากในการเปลี่ยนก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ร่วมกับเทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาเคมีและควบคุมปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ตามต้องการได้ด้วย โดยประเด็นที่สำคัญของการใช้พลาสมาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคือกระบวนการสามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิต่ำและที่ความดันบรรยากาศ จึงทำให้กระบวนการต้องการพลังงานน้อยลง และช่วยลดปัญหาของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงได้ด้วย

สำหรับประเทศไทย ก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้ส่วนใหญ่มีองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณสูง (ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) โดยที่เหลืออีกประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เป็นก๊าซมีเทน ซึ่งจัดว่าเป็นก๊าซเชื้อเพลิงคุณภาพค่อนข้างต่ำ อีกทั้งในส่วนของงานวิจัยเทคโนโลยีพลาสมาอุณหภูมิต่ำสำหรับการรีฟอร์มมิงก๊าซชีวภาพนั้นพบว่ายังมีอยู่ไม่มากนัก [27-34] ดังนั้นงานวิจัยที่นำเสนอในวิทยานิพนธ์เล่มนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิจัยและพัฒนากระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซชีวภาพเพื่อผลิตเป็นก๊าซ

สังเคราะห์ภายใต้ระบบเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานหรือชนิดตีปีดี (DBD plasma reactor system) รวมทั้งได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วเข้ามาช่วยควบคุมความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยได้มุ่งศึกษาถึงผลของรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาที่แตกต่างกันสองแบบคือแบบบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเต็มพื้นที่ (full catalyst packing) และแบบบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วน (partial catalyst packing) ที่มีต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบและลักษณะพฤติกรรมของไมโครดีสซาร์จ รวมถึงศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณนิกเกิลที่ถูกโหลดบนแผ่นเส้นใยแก้ว และจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาที่ใช้

วิธีการทดลอง

การเตรียมตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว

นำแผ่นเส้นใยแก้วตัดเป็นรูปแผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้าสองขนาดคือ ขนาดความกว้างxความยาว เท่ากับ 16x4 เซนติเมตร สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุแบบเต็มพื้นที่ (full catalyst packing) หรือเรียกว่า “F-เส้นใยแก้ว” ซึ่งจะถูกวางบรรจุเต็มพอดีบริเวณพื้นที่ที่เกิดพลาสมาทั้งหมดภายในเครื่องปฏิกรณ์ และขนาดความกว้างxความยาว เท่ากับ 5.5x4 เซนติเมตร สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุแบบเพียงบางส่วน (partial catalyst packing) หรือเรียกว่า “P-เส้นใยแก้ว” โดยจะบรรจุประมาณหนึ่งในสามของบริเวณพื้นที่ที่เกิดพลาสมาทั้งหมดและถูกวางในตำแหน่งด้านกระแสน้ำออกออกจากเครื่องปฏิกรณ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วด้วยวิธีแช่จุ่มแบบเปียก

1. เตรียมสารละลายนิกเกิลในเตรตจากสารเคมีนิกเกิลในเตรตเฮกซะไฮเดรตที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน 3 ค่า ได้แก่ 0.1 0.5 และ 1.0 โมลาร์ เพื่อใช้เป็นแหล่งของนิกเกิล
2. แช่จุ่มตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วลงในสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1 เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. นำไปเผาแคล์ไซน์ต่อที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้คือโลหะนิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว (NiO/เส้นใยแก้ว)
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแคล์ไซน์มาทำการรีดิวซ์ต่อภายใต้สภาวะก๊าซไฮโดรเจนเจือจาง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้คือโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว (Ni/เส้นใยแก้ว)

การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

- วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) ที่ผลิตโดยบริษัท JEOL Technics รุ่น JSM 5910 LV รวมถึงวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณธาตุโดยใช้เครื่องวิเคราะห์รังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

- วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (Brunauer, Emmett and Teller, BET Method) ที่ผลิตโดยบริษัท Quantachrome รุ่น Autosorb-1MP

- วิเคราะห์ชนิดและโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD) ที่ผลิตโดยบริษัท Bruker รุ่น Model D8 Advance

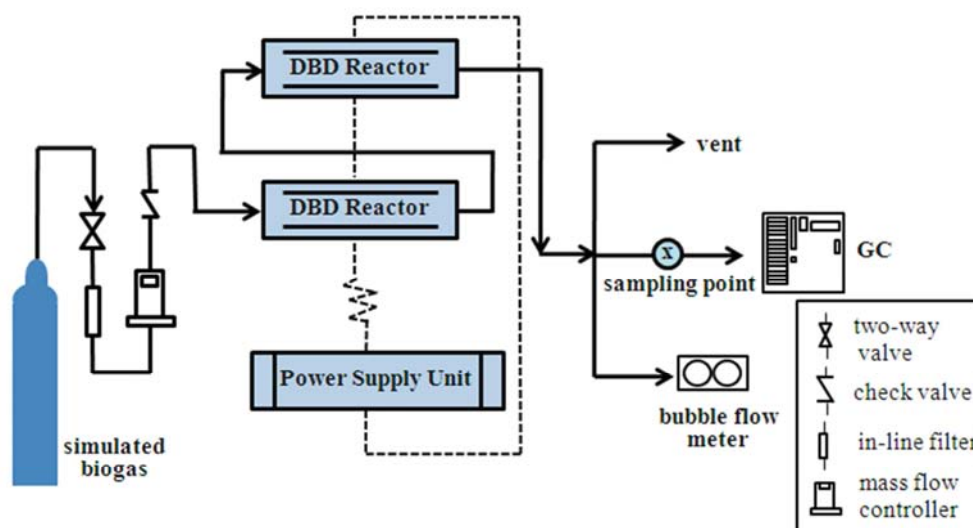
การทดสอบปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซชีวภาพภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยา

ก๊าซที่ใช้ในการทดสอบและวิเคราะห์

ชนิดของก๊าซ	เกรด/ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
ก๊าซที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา - ก๊าซชีวภาพจำลอง (70%CH ₄ : 30%CO ₂)	certificate/-	บริษัท ไทยอินดัสเทรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
ก๊าซที่ใช้สำหรับเครื่องวิเคราะห์ก๊าซ - ก๊าซไฮโดรเจน (H ₂) - อากาศปราศจากความชื้น (air zero) - ก๊าซไนโตรเจน (N ₂) - ก๊าซฮีเลียม (He)	HP/ 99.99% HP/ 99.99% HP/ 99.99% UHP/ 99.999%	บริษัท ไทยอินดัสเทรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
ก๊าซผสมมาตรฐาน (standard mixed gas) - ก๊าซมีเทน (CH ₄) - ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂) - ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) - ก๊าซไฮโดรเจน (H ₂) - ก๊าซไนโตรเจน (N ₂) - ก๊าซออกซิเจน (O ₂)	4.00% 5.00% 5.00% 4.00% 5.00% 4.99%	บริษัท Air Liquide (สหรัฐอเมริกา)
ก๊าซที่ใช้ในระบบ - ก๊าซไนโตรเจน (N ₂)	HP/ 99.99%	บริษัท แสตนด์การ์ดก๊าซ แอนด์เซฟตี้โปรดักส์ จำกัด

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซชีวภาพ เพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์ภายใต้สภาวะพลาสมา อุณหภูมิต่ำ มีลักษณะเป็นเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนาน (dielectric barrier discharge plasma reactor หรือเรียกว่า “เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบดีบีดี (DBD plasma reactor)” ซึ่งทำมาจากวัสดุอะคริลิกใส (acrylic material) ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีแผ่นโลหะเหล็กละเอียด (stainless steel) เกรด 316 จำนวนสองแผ่นวางขนานกันและทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าโลหะ (metal electrode) โดยระหว่างคู่แผ่นขั้วไฟฟ้าจะมีแผ่นแก้ว (glass plate) วางกันอยู่จำนวน

หนึ่งแผ่นทำหน้าที่เป็นวัสดุกันขวาง (dielectric material) ทั้งนี้ในส่วนของการทำให้พลาสมาเกิดขึ้น ทำได้โดยต่อแผ่นขั้วไฟฟ้าโลหะทั้งคู่เข้ากับระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า (power supply unit) ซึ่งแปลงกระแสไฟฟ้าสลับ (alternating current, ac) ที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำ (low-side voltage) 220 โวลต์ ความถี่กระแสไฟฟ้า 50 เฮิรตซ์ ไปเป็นกระแสไฟฟ้าสลับที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง (high-side voltage) ที่ความถี่กระแสไฟฟ้าต่างๆ และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงมากพอจะเกิดพลาสมาแบบไมโครดิสชาร์จ (microdischarge) ระหว่างคู่แผ่นขั้วไฟฟ้าโลหะ



รูปที่ 1 ไดอะแกรมการทดลองของระบบพลาสมาแบบแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานชนิดกระแสไฟฟ้าสลับ

ในส่วนของการทดลอง ก๊าซชีวภาพป้อนจำลองที่มีอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซมีเทนต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 70:30 ได้ถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาที่สภาวะอัตราการไหลของก๊าซป้อนตามที่กำหนดไว้ ซึ่งมีการควบคุมอัตราการไหลของก๊าซด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหลก๊าซแบบดิจิทัล จากนั้นหน่วยจ่ายกำลังไฟฟ้าจะถูกเปิดสวิตช์ให้ทำงาน พร้อมกับตั้งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 16.25 กิโลโวลต์และความถี่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 เฮิรตซ์ จากเครื่องฟังก์ชันเจเนอเรเตอร์ (function generator, GW Instek GFG-8020H) ให้กับระบบพลาสมา โดยหลังจากที่ระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว (steady state) แล้ว จะทำการเก็บก๊าซหลังการเกิดปฏิกิริยาที่จุดเก็บตัวอย่างแล้วนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซทุกๆ 30 นาที การวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซขาออกจะทำอย่างน้อย 2-3 ครั้ง เพื่อให้ได้ข้อมูลจากการทดลองที่มีความน่าเชื่อถือในแง่ของ reproducibility ซึ่งข้อมูลจากการทดลองที่ได้จะถูกนำมาเฉลี่ยค่าเพื่อประเมินประสิทธิภาพของกระบวนการต่อไป และเนื่องจากปริมาตรของก๊าซมีการเปลี่ยนแปลงหลังจากที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้น จึงมีการวัดอัตราการไหลของทั้งก๊าซป้อนและก๊าซขาออกโดยใช้อุปกรณ์วัดอัตราการไหลก๊าซแบบฟอง (bubble flow meter)

การประเมินประสิทธิภาพของกระบวนการ

ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้น (reactant conversion) คำนวณได้จาก

$$\% \text{ คอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้น} = \frac{(\text{โมลก๊าซตั้งต้น เข้า} - \text{โมลก๊าซตั้งต้น ออก}) (100)}{(\text{โมลก๊าซตั้งต้น เข้า})} \quad (1)$$

ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ CO (CO selectivity) สามารถคำนวณได้โดยพิจารณาจากปริมาณของก๊าซตั้งต้นที่มีอะตอม C (CH_4 และ CO_2) ที่เปลี่ยนรูปไปเป็นผลิตภัณฑ์ CO ดังสมการคำนวณที่ 2 ส่วนกรณีของผลิตภัณฑ์ H_2 นั้น ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ H_2 (H_2 selectivity) พิจารณาจากปริมาณของก๊าซตั้งต้นที่มีอะตอม H (CH_4) ที่เปลี่ยนรูปไปเป็นผลิตภัณฑ์ H_2 ดังสมการคำนวณที่ 3

$$\% \text{ ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ CO} = [P] (C_{\text{CO}}) (100) / \sum [R] (C_R) \quad (2)$$

โดยที่ $[P]$ = โมลของผลิตภัณฑ์ในกระแสก๊าซขาออก

$[R]$ = โมลของก๊าซตั้งต้นแต่ละชนิดในกระแสก๊าซป้อนที่ถูกเปลี่ยนรูปไป

C_{CO} = จำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ CO

C_R = จำนวนคาร์บอนอะตอมในแต่ละโมเลกุลของก๊าซตั้งต้น (CH_4 and CO_2)

$$\% \text{ ความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ H}_2 = [P] (H_P) (100) / \sum [R] (H_R) \quad (3)$$

โดยที่ H_P = จำนวนไฮโดรเจนอะตอมในโมเลกุลของผลิตภัณฑ์

H_R = จำนวนไฮโดรเจนอะตอมในโมเลกุลของก๊าซตั้งต้น CH_4

ร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน

$$= \frac{(\text{ค่าคอนเวอร์ชันของ CH}_4)(\text{ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ H}_2)}{100} \quad (4)$$

ร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

$$= \frac{\sum (\text{ค่าคอนเวอร์ชันของ CH}_4 \text{ และ CO}_2)(\text{ค่าความสามารถในการเลือกเกิด CO})}{100} \quad (5)$$

ร้อยละผลได้ของก๊าซสังเคราะห์

$$= \text{ร้อยละผลได้ของ H}_2 + \text{ร้อยละผลได้ของ CO} \quad (6)$$

อัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

$$= \frac{\text{โมลของ H}_2 \text{ ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา}}{\text{โมลของ CO ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา}} \quad (7)$$

ปริมาณกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในระบบต่อหน่วย (specific power consumption) สามารถคำนวณได้ในหน่วยวัตต์-วินาที คิดเทียบกับโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่ถูกเปลี่ยนรูป (E_c , W-s/molecule of biogas converted) หรือโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้น (E_s , W-s/molecule of syngas produced) โดยใช้สมการคำนวณดังแสดง

$$\text{ปริมาณกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในระบบ (Ec หรือ Es) = (P) (60) / (\dot{N}) (M) \quad (8)}$$

โดยที่ P = กำลังไฟฟ้า (วัตต์)

\dot{N} = เลขอะโวกาโดร์ (6.02×10^{23} โมเลกุล-กรัมโมล⁻¹)

M = อัตราการเปลี่ยนรูปของคาร์บอนในก๊าซชีวภาพป้อน หรืออัตราการเกิดของก๊าซสังเคราะห์ (กรัมโมล-นาที่⁻¹)

Ec = ปริมาณพลังงานที่ต้องใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่ทำปฏิกิริยา

Es = ปริมาณพลังงานที่ต้องใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้น

ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยแก้ว

1. ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรช่องว่าง

ตารางที่ 1 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยแก้ว

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	ปริมาตรช่องว่างรวม (cm ³ /g)	ขนาดช่องว่างเฉลี่ย (Å°)
เส้นใยแก้ว	34.56	0.08018	46.40
NiO/เส้นใยแก้ว	14.65	0.06684	91.27
Ni/เส้นใยแก้ว	8.635	0.04612	106.80

หมายเหตุ กำหนดปริมาณโลหะที่โหลดเท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับ NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว

ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ เส้นใยแก้ว NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว แสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งผลที่แสดงเป็นการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรช่องว่างรวม และขนาดช่องว่างเฉลี่ย พบว่าเส้นใยแก้วที่ใช้ในการทดลองมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรช่องว่างรวม และขนาดช่องว่างเฉลี่ย เท่ากับ 34.56 m²/g 0.08018 cm³/g และ 46.40 Å° ตามลำดับ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเชื่อมแบบเปียกด้วยสารละลายนิกเกิลในเตรต พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรช่องว่างรวมของ NiO/เส้นใยแก้วและ Ni/เส้นใยแก้ว มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเส้นใยแก้ว ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าผลึกของโลหะนิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิลได้ถูกเคลือบอยู่บริเวณผิวภายนอกของเส้นใยแก้ว จึงทำให้เส้นใยแก้วที่ถูกโหลดด้วยโลหะมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรช่องว่างรวมลดลงเมื่อเทียบในปริมาณน้ำหนักที่เท่ากัน และกรณีที่ทำการเปรียบเทียบระหว่าง NiO/เส้นใยแก้วกับ Ni/เส้นใยแก้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์ (Ni/เส้นใยแก้ว) มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรช่องว่างรวมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดิวซ์ (NiO/เส้นใยแก้ว) โดยสาเหตุการลดลงนี้อาจเกิดจากผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ ซึ่งตามหลักการนั้นการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจนเชื่อว่าเป็นการเปลี่ยนตำแหน่งสารประกอบออกไซด์ของโลหะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของโลหะที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ กล่าวคืออะตอมของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์อาจเกิดการเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กัน หรืออาจเกิดการรวมตัวกันของโลหะนิกเกิลเป็นผลึกใหญ่ขึ้นจึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรช่องว่างรวมระหว่างเส้นใยแก้วลดลง ในทางตรงกันข้าม

หากพิจารณาค่าขนาดช่องว่างเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดกลับพบว่าค่าขนาดช่องว่างเฉลี่ยมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อทำการโหลดสารประกอบออกไซด์ของโลหะนิกเกิลและโลหะนิกเกิล ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากเส้นใยแก้วมีลักษณะเป็นท่อขนาดเล็กรูปทรงกระบอกตัน (ไม่มีรูพรุน) อ้างอิงหลักฐานจากภาพถ่ายสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ ดังรูปที่ 2 ในหัวข้อที่ 2 ที่จะได้กล่าวต่อไป ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าขนาดช่องว่างเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นผลมาจากการวิเคราะห์ช่องว่างระหว่างอนุภาคของผลึกของโลหะนิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิลที่ถูกเคลือบอยู่บนผิวภายนอกของเส้นใยแก้วมากกว่าช่องว่างที่เกิดขึ้นระหว่างเส้นใยแก้วด้วยกัน จึงทำให้ค่าขนาดช่องว่างเฉลี่ยที่วัดได้มีค่าที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเส้นใยแก้ว

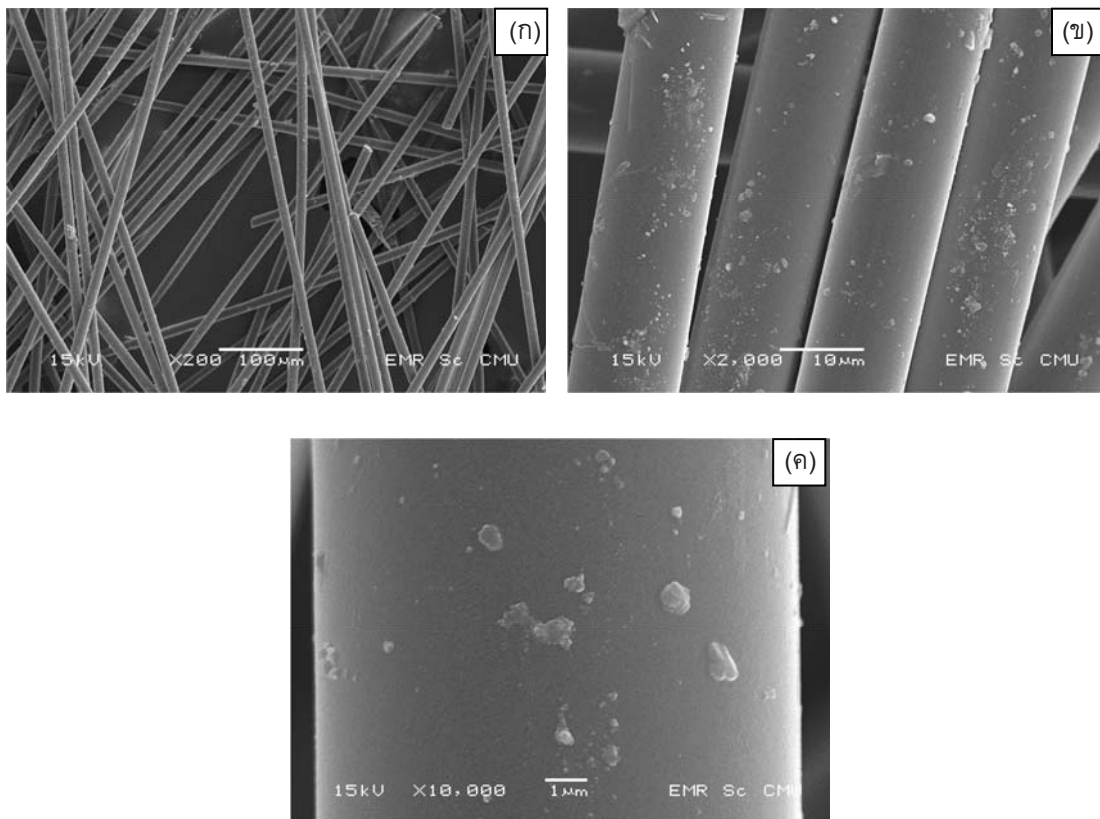
ทั้งนี้เหตุผลหลักที่ได้เลือกใช้เส้นใยแก้วที่มีโครงสร้างไม่มีรูพรุนในงานวิจัยนี้คือ เส้นใยแก้วง่ายต่อการบรรจุภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยเฉพาะเครื่องปฏิกรณ์ที่มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงสี่เหลี่ยม อีกทั้งจากการศึกษางานวิจัยของ Prasert และคณะ ซึ่งทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยแก้ว (Ni/SiO_2) สำหรับใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอลเพื่อผลิตเป็นก๊าซสังเคราะห์ ยังได้รายงานไว้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นเส้นใยสามารถลดการอุดตันของรูพรุน (pore blockage) ลดการเกิดความดันตกคร่อม รวมทั้งเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวลเนื่องจากไม่เกิดขึ้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปยังภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน และพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยแก้วส่งผลให้ค่าคอนเวอร์ชันของกลีเซอรอลเข้าสู่สภาวะคงตัวได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน รวมทั้งยังคาดว่าจะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนเนื่องจากอุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเส้นใยมีค่าที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน [54]

2. ผลวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว รูปร่างและขนาดอนุภาค

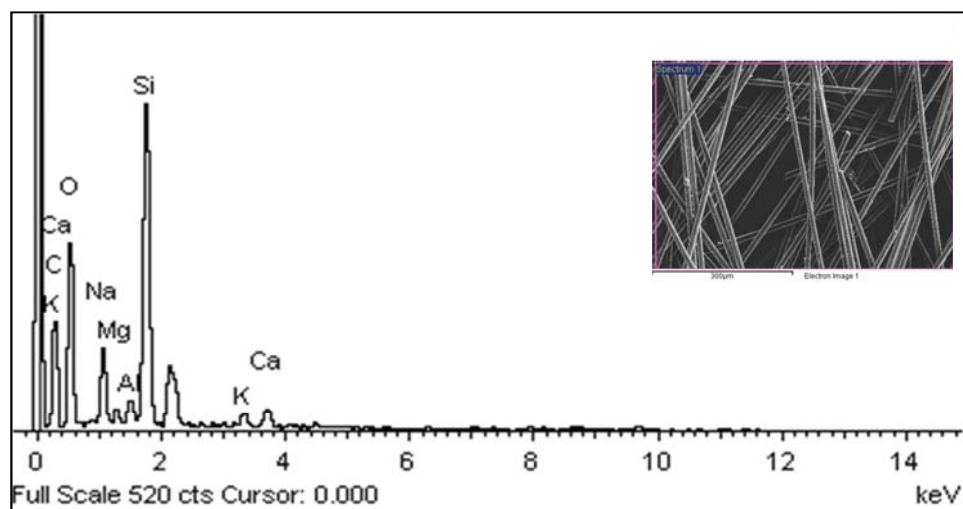
รูปที่ 2-11 แสดงสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ เส้นใยแก้ว NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว ที่มีปริมาณการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว 10 20 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากรูปที่ 2 ซึ่งแสดงลักษณะพื้นผิวของเส้นใยแก้วที่กำลังขยายเท่ากับ 200 2000 และ 10000 เท่า พบว่ารูปร่างของเส้นใยแก้วมีลักษณะเป็นเส้นใยยาว พื้นผิวเรียบ มีการแตกหักบางส่วนเนื่องจากความเปราะ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 13 ไมโครเมตร และจากการสังเกตด้วยส่ายตาพบผลึกขนาดเล็กกระจายอยู่บนพื้นผิวของเส้นใยแก้ว ส่วนรูปที่ 3 แสดงผลวิเคราะห์ชนิดของธาตุโดยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ของเส้นใยแก้ว โดยพบว่าพีคของออกซิเจน (O) โซเดียม (Na) แมกนีเซียม (Mg) อะลูมิเนียม (Al) ซิลิกอน (Si) โพแทสเซียม (K) และแคลเซียม (Ca) ปรากฏบนสเปกตรัมซึ่งเป็นแร่ธาตุที่พบโดยมากในแก้ว ซึ่งอาจคาดการณ์ได้ว่าองค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยแก้วที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยสารประกอบของออกไซด์ของแร่ธาตุเหล่านี้

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว ที่มีการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณที่แตกต่างกันในรูปที่ 4 และสเปกตรัมรังสีเอกซ์ในรูปที่ 5-7 พบว่ามีความแตกต่างของผลึกโลหะนิกเกิลออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนผิวของเส้นใยแก้ว โดยความหนาแน่นของผลึกโลหะนิกเกิลออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว โดยรูปที่ 4(ก) พบว่าปริมาณการโหลดโลหะ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลึกโลหะนิกเกิลออกไซด์มีการกระจายตัวอยู่เพียงบางตำแหน่งของพื้นผิวเส้นใยแก้วไม่ครอบคลุมพื้นผิวเส้นใย

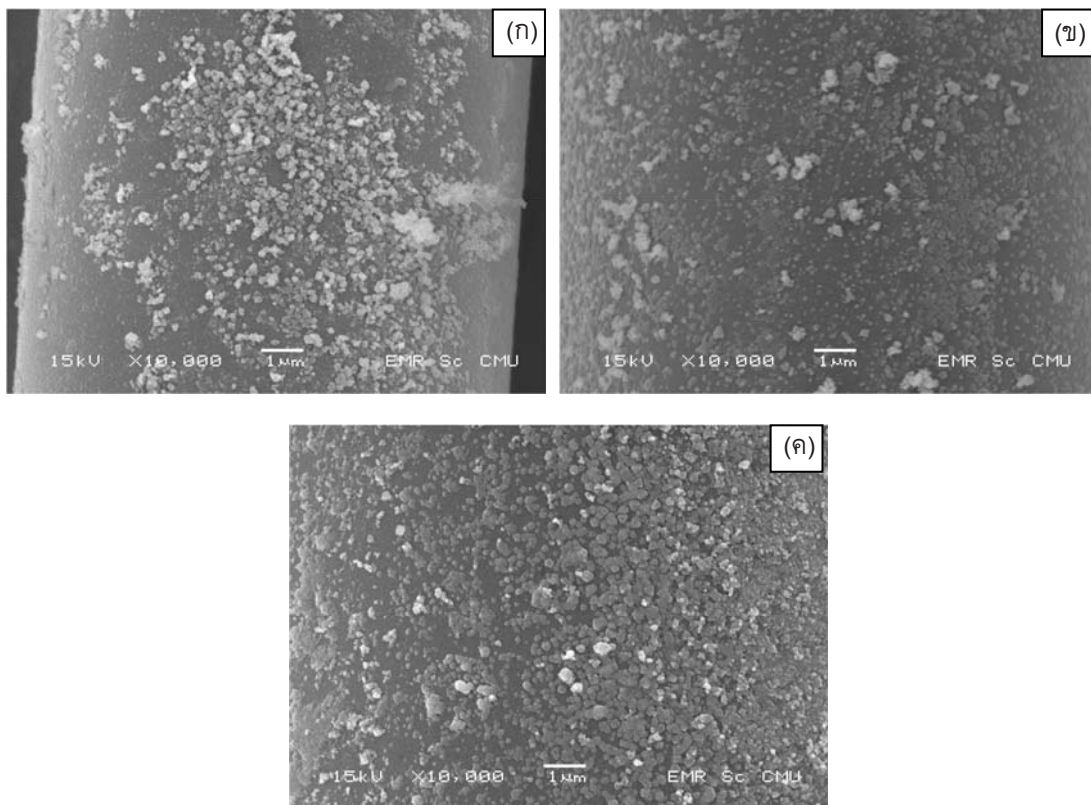
แก้วทั้งหมด ขณะที่ปริมาณการไหลดโลหะ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปที่ 4(ข) พบว่าผลึกมีการกระจายทั่วพื้นผิวเส้นใยแก้วทั้งหมด และรูปที่ 4(ค) พบว่าที่ปริมาณการไหลดโลหะ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลึกของโลหะนิกเกิลออกไซด์มีการเคลือบอยู่บนผิวของเส้นใยแก้วจำนวนมากจนทำให้บางตำแหน่งมีการเกาะกลุ่มกันเป็นแพเกิดขึ้น และยังสังเกตได้ว่าขนาดของผลึกมีขนาดใหญ่กว่าและมีความขรุขระของพื้นผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณการไหลดโลหะ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/เส้นใยแก้วนั้นปรากฏว่าได้ผลภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่คล้ายกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว ดังรูปที่ 8 โดยสาเหตุนี้คาดว่าเกิดจากการที่ใช้นิกเกิลในเตรตเป็นสารละลายตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีแช่จุ่มแบบเปียก มีโอกาสง่ายที่จะเกิดการเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) ของผลึกบนตัวรองรับในช่วงที่มีการคัลไซน์ และส่งผลให้อนุภาคโลหะนิกเกิลมีการกระจายตัวได้ไม่ดีหลังถูกรีดวอร์ด้วย [54] จึงทำให้ควบคุมการกระจายตัวของผลึกได้ยาก แต่อย่างไรก็ตามปริมาณและขนาดผลึกโลหะนิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารละลายนิกเกิลในเตรตที่มากขึ้น ส่วนผลวิเคราะห์สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว แสดงให้เห็นว่าปรากฏฟีดของธาตุนิกเกิล (Ni) ขึ้น 3 ตำแหน่งเพิ่มเติมจากฟีดของเส้นใยแก้ว ดังรูปที่ 5-7 และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/เส้นใยแก้วนั้นสามารถสังเกตได้ว่ามีฟีดของธาตุนิกเกิลขึ้น 3 ตำแหน่ง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. Ni/เส้นใยแก้ว และ 35%wt. Ni/เส้นใยแก้ว ดังรูปที่ 9 และ 10 ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. Ni/เส้นใยแก้วปรากฏฟีดของธาตุนิกเกิลอยู่ 2 ตำแหน่ง ดังรูปที่ 11



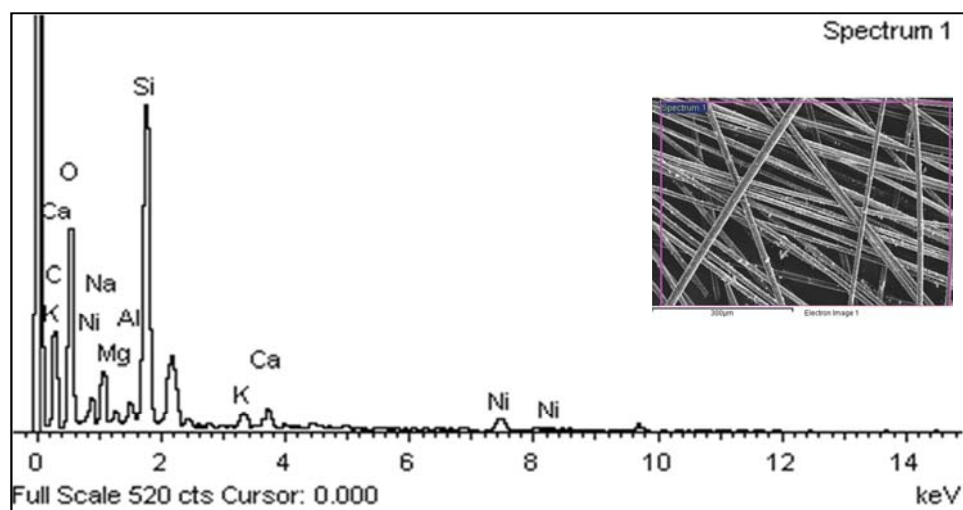
รูปที่ 2 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นผิวของเส้นใยแก้ว ที่กำลังขยาย (ก) 200 เท่า (ข) 2000 เท่า และ (ค) 10000 เท่า



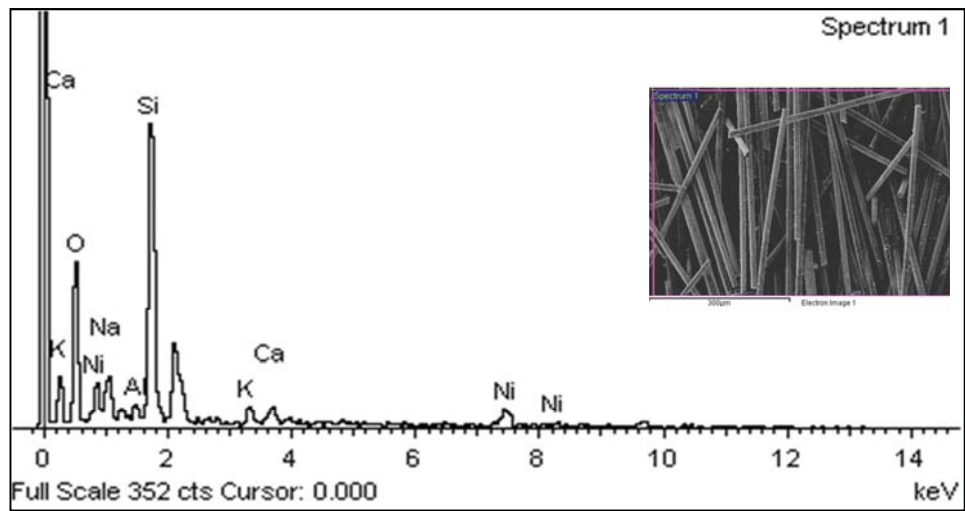
รูปที่ 3 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของเส้นใยแก้ว



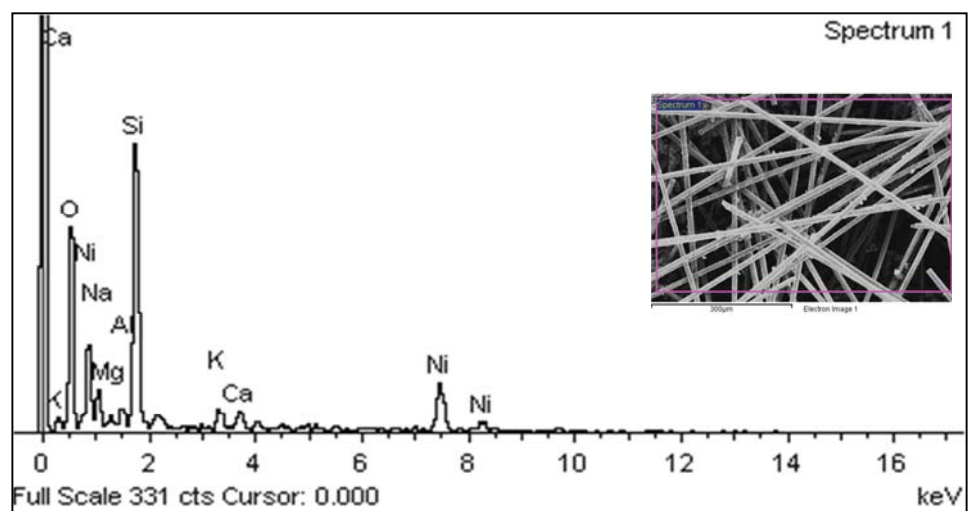
รูปที่ 4 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว ที่มีการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณต่าง ๆ (ก) 10%wt. NiO/เส้นใยแก้ว (ข) 20%wt. NiO/เส้นใยแก้ว และ (ค) 35%wt. NiO/เส้นใยแก้ว ที่กำลังขยาย 10000 เท่า



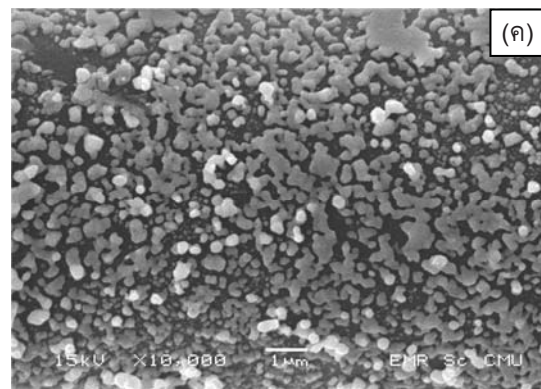
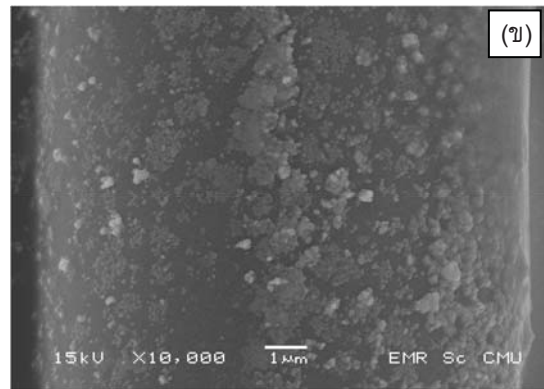
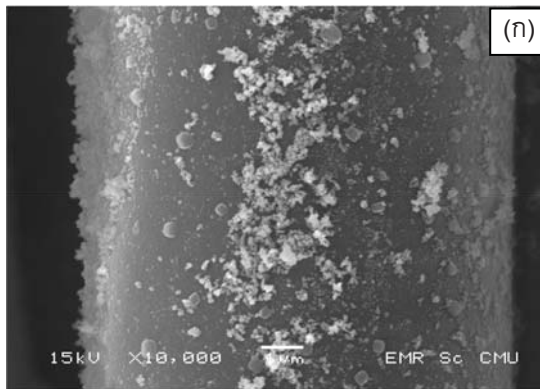
รูปที่ 5 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. NiO/เส้นใยแก้ว



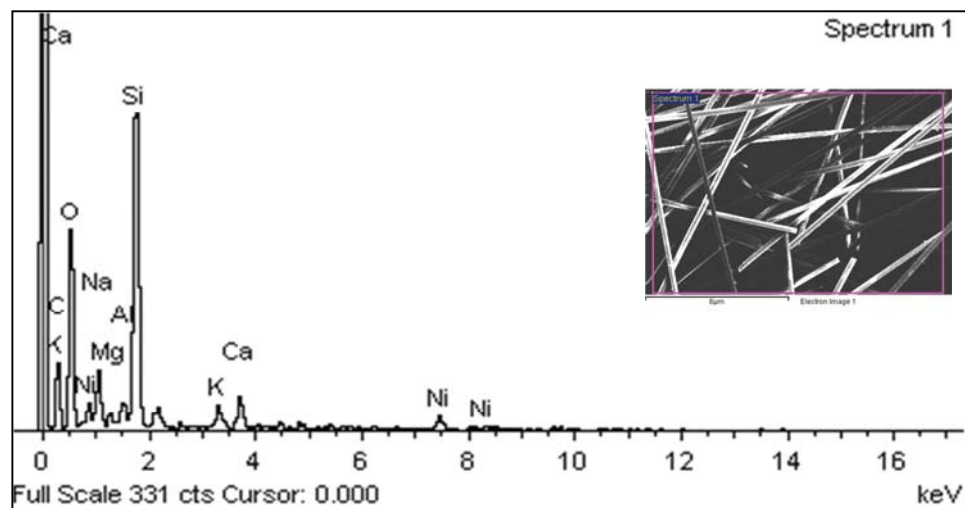
รูปที่ 6 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/เส้นใยแก้ว



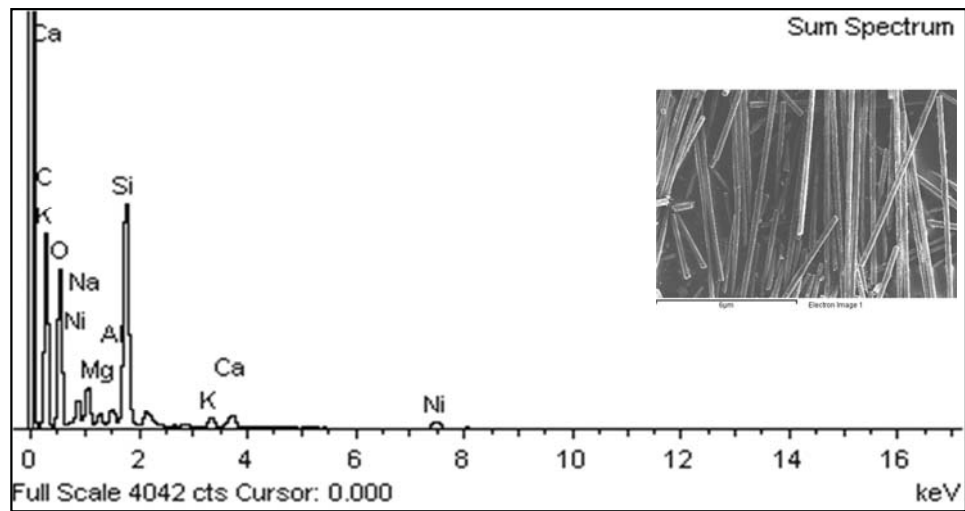
รูปที่ 7 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 35%wt. NiO/เส้นใยแก้ว



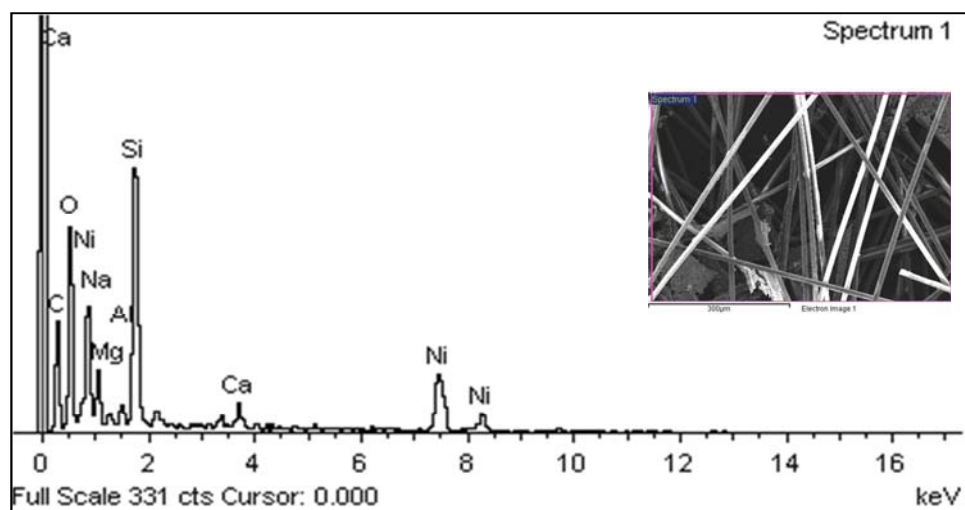
รูปที่ 8 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/เส้นใยแก้ว ที่มีการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณต่างๆ (ก) 10%wt. Ni/เส้นใยแก้ว (ข) 20%wt. Ni/เส้นใยแก้ว และ (ค) 35%wt. Ni/เส้นใยแก้ว ที่กำลังขยาย 10000 เท่า



รูปที่ 9 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. Ni/เส้นใยแก้ว



รูปที่ 10 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. Ni/เส้นใยแก้ว



รูปที่ 11 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 35%wt. Ni/เส้นใยแก้ว

3. ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS

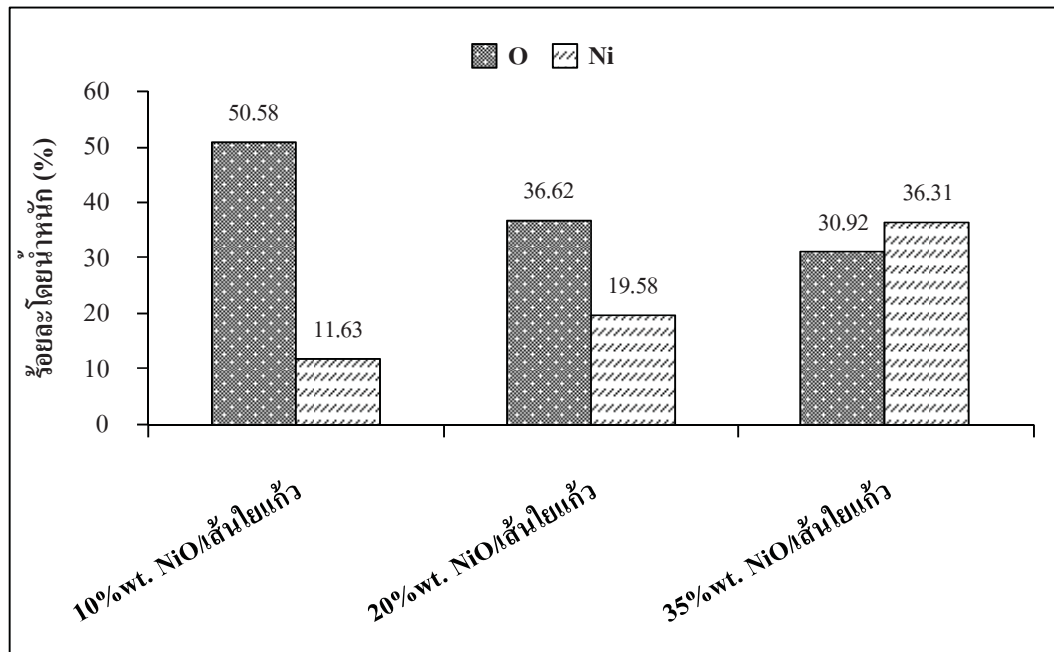
ตารางที่ 2 ได้แสดงผลวิเคราะห์ร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุออกซิเจน (O) โซเดียม (Na) แมกนีเซียม (Mg) อะลูมิเนียม (Al) ซิลิกอน (Si) โพแทสเซียม (K) และแคลเซียม (Ca) และรูปที่ 12-15 ได้แสดงถึงกราฟที่ทำการเปรียบเทียบร้อยละโดยน้ำหนักและ ร้อยละโดยอะตอมของธาตุออกซิเจนและนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ เส้นใยแก้ว NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว ที่มีปริมาณการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว 10 20 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีพบว่า เส้นใยแก้วมีองค์ประกอบหลักคือธาตุออกซิเจน รองลงมาคือธาตุซิลิกอน โซเดียม แคลเซียม โพแทสเซียม อะลูมิเนียม และแมกนีเซียม ตามลำดับ โดยธาตุของเส้นใยแก้วที่วิเคราะห์ได้นั้นทำให้สามารถสันนิษฐานได้ว่าเส้นใยแก้วประกอบไปด้วยสารประกอบออกไซด์ ได้แก่ SiO_2 Na_2O CaO K_2O Al_2O_3 และ MgO ส่วนการพิจารณาถึงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว โดยเปรียบเทียบถึงปริมาณของธาตุนิกเกิล พบว่าปริมาณของธาตุนิกเกิลมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วเพิ่มขึ้นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว

ตารางที่ 2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDS

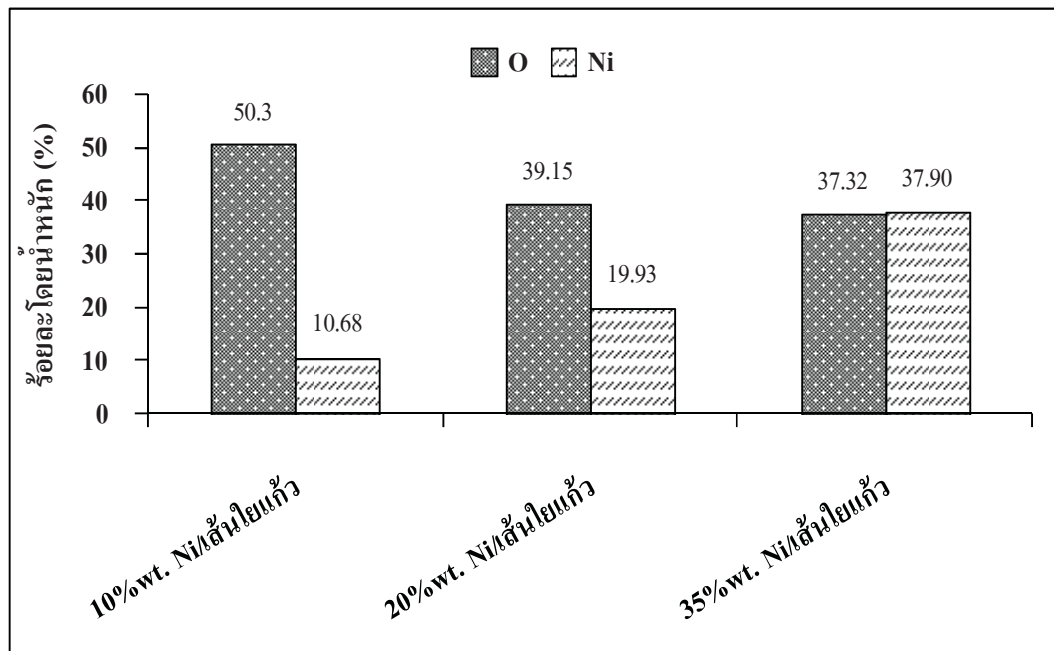
ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt.)	ร้อยละโดยอะตอม (% atomic wt.)
เส้นใยแก้ว	O	57.46	70.26
	Na	7.14	6.08
	Mg	1.33	1.07
	Al	1.80	1.31
	Si	26.44	18.41
	K	2.23	1.11
	Ca	3.60	1.76
10%wt. NiO/เส้นใยแก้ว	O	50.58	67.22
	Na	5.84	5.40
	Mg	0.86	0.76
	Al	1.42	1.13
	Si	24.39	18.46
	K	2.28	1.24
	Ca	3.00	1.59
	Ni	11.63	4.21
20%wt. NiO/เส้นใยแก้ว	O	36.62	55.01
	Na	6.53	6.83
	Mg	0.77	0.50
	Al	1.56	1.39
	Si	28.33	24.24
	K	3.12	1.91
	Ca	3.50	2.10
	Ni	19.58	8.02
35%wt. NiO/เส้นใยแก้ว	O	30.92	52.11
	Na	4.84	5.68
	Mg	0.78	0.87
	Al	1.54	1.54
	Si	20.40	19.58
	K	2.37	1.64
	Ca	2.83	1.91
	Ni	36.31	16.68

ตารางที่ 2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDS (ต่อ)

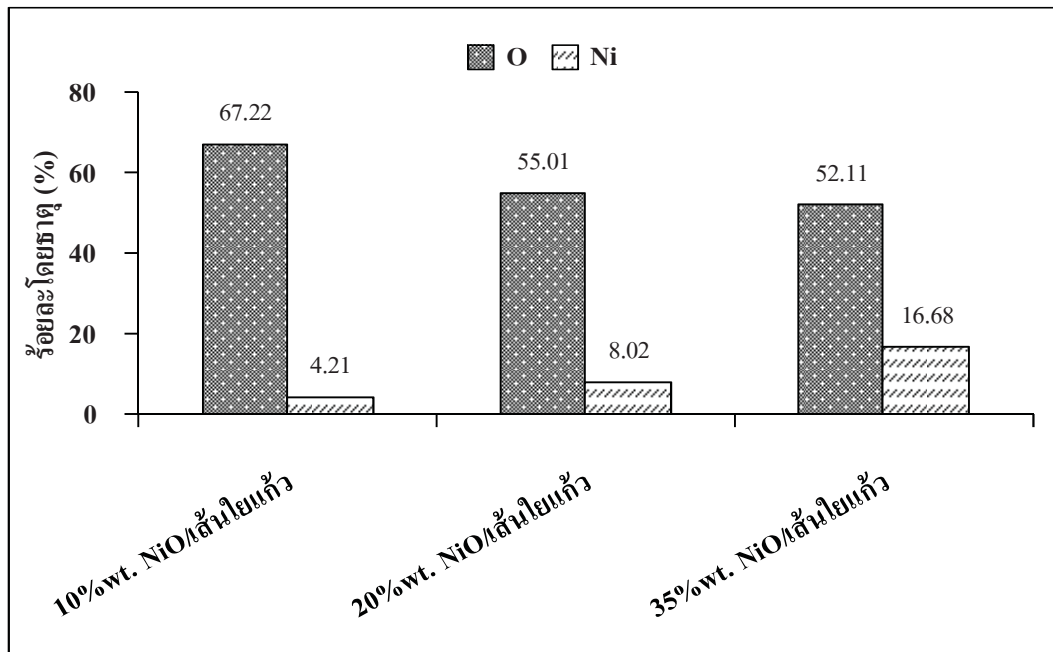
ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt.)	ร้อยละโดยอะตอม (% atomic wt.)
10%wt. Ni/เส้นใยแก้ว	O	50.30	66.82
	Na	5.85	5.41
	Mg	0.89	0.77
	Al	1.63	1.29
	Si	24.62	18.63
	K	2.40	1.30
	Ca	3.64	1.92
	Ni	10.68	3.86
20%wt. Ni/เส้นใยแก้ว	O	39.15	57.73
	Na	6.40	6.56
	Mg	1.44	1.39
	Al	2.60	2.27
	Si	24.06	20.21
	K	2.53	1.53
	Ca	3.90	2.30
	Ni	19.93	8.01
35%wt. Ni/เส้นใยแก้ว	O	37.32	51.19
	Na	5.08	6.96
	Mg	0.76	0.99
	Al	1.10	1.29
	Si	14.52	16.28
	K	1.62	1.62
	Ca	1.71	1.34
	Ni	37.90	20.34



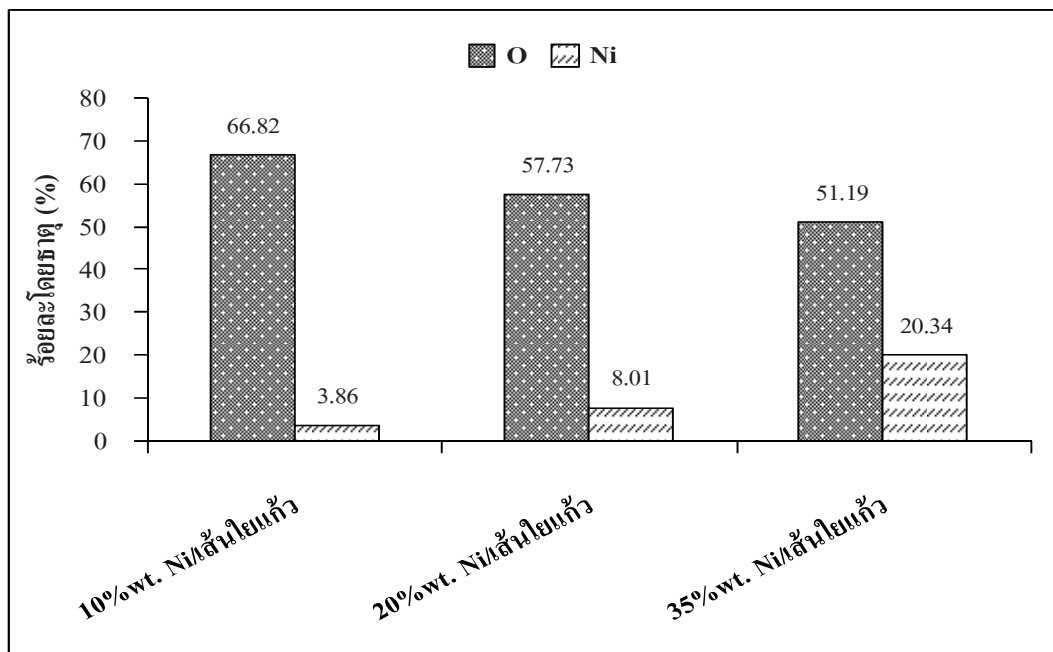
รูปที่ 12 ผลเปรียบเทียบร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุออกซิเจนและนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/ เส้นใยแก้ว ที่มีการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 13 ผลเปรียบเทียบร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุออกซิเจนและนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/เส้นใยแก้ว ที่มีการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณต่างๆ



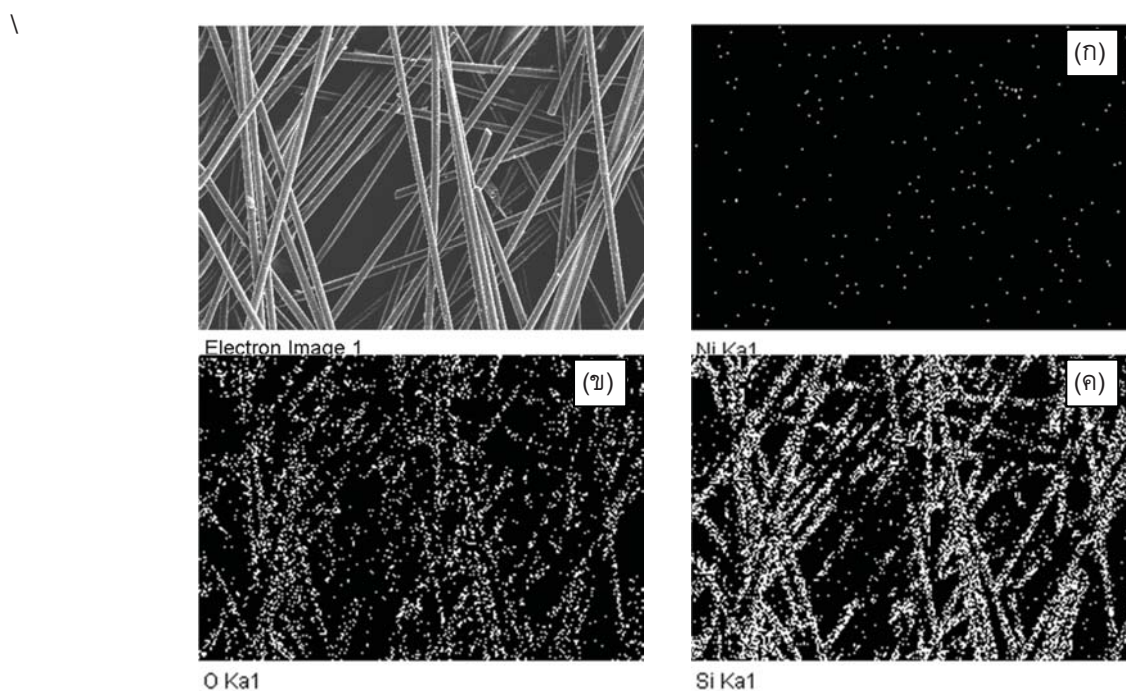
รูปที่ 14 ผลเปรียบเทียบร้อยละโดยอะตอมของธาตุออกซิเจนและนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว ที่มีการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณต่างๆ



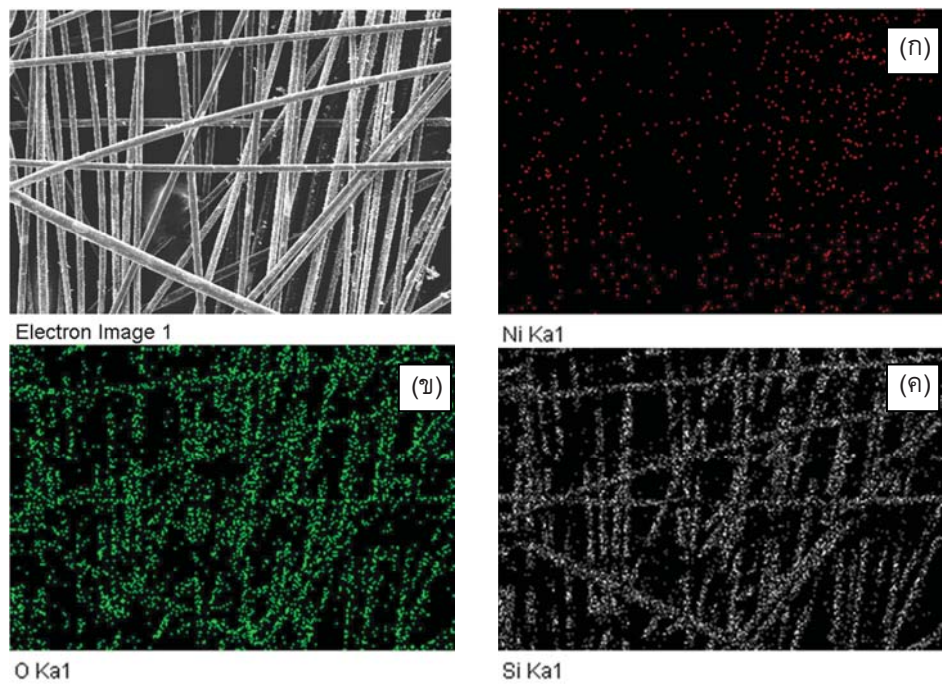
รูปที่ 15 ผลเปรียบเทียบร้อยละโดยอะตอมของธาตุออกซิเจนและนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/เส้นใยแก้ว ที่มีการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณต่างๆ

4. ผลวิเคราะห์แผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDS

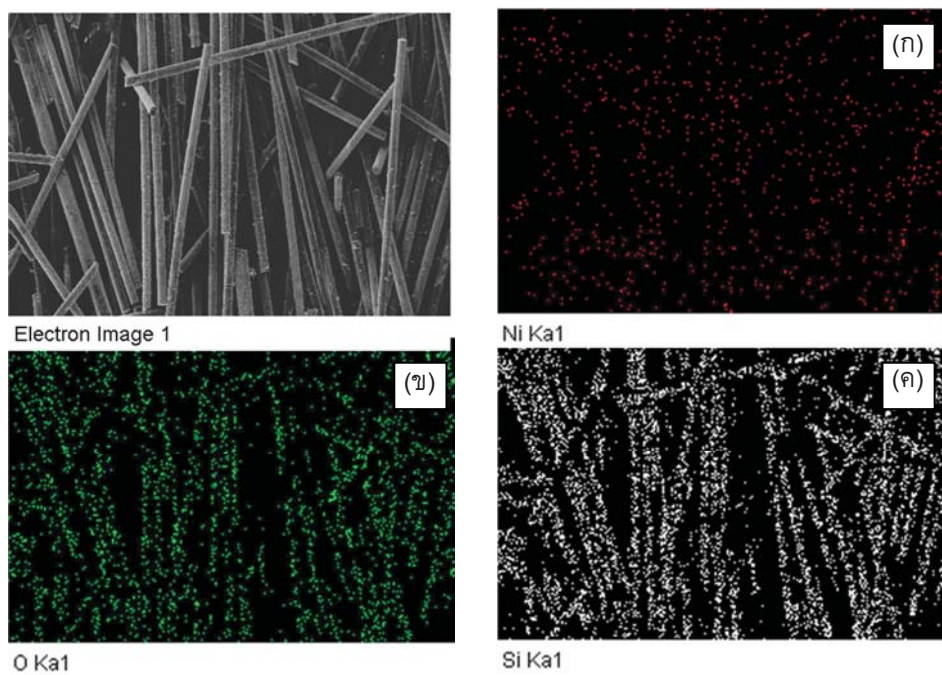
ผลวิเคราะห์แผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ เส้นใยแก้ว NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว ที่มีปริมาณการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว 10 20 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปที่ 16-22 พบว่าเส้นใยแก้วปรากฏตำแหน่งของธาตุซิลิกอนเป็นจำนวนมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว มีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งธาตุนิกเกิลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณการโหลดโลหะบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว ซึ่งผลที่ได้มีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 1-3



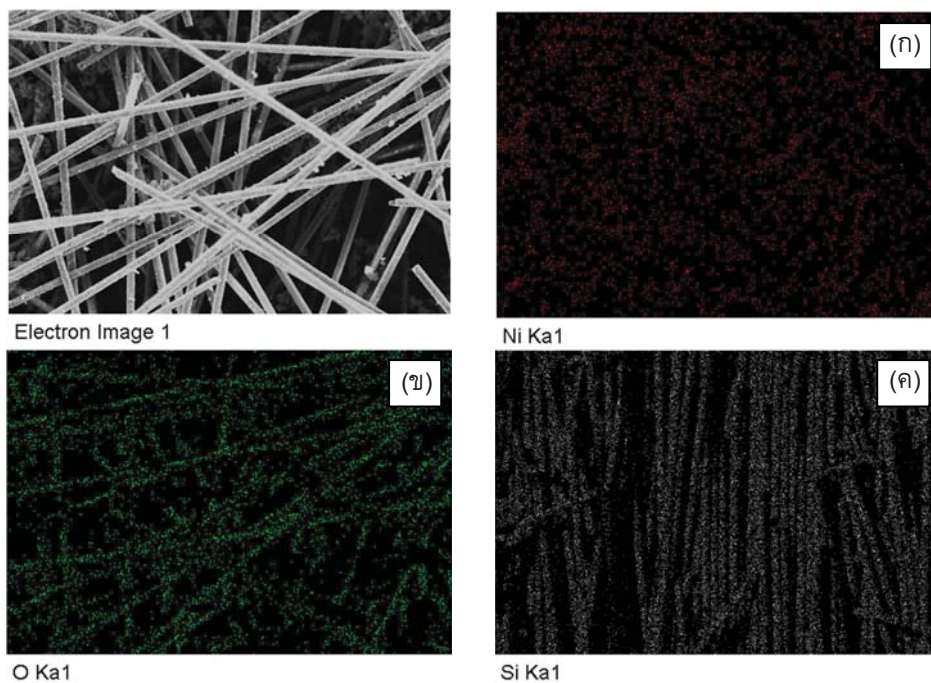
รูปที่ 16 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของเส้นใยแก้วด้วยเทคนิค EDS (ก) ธาตุนิกเกิล (ข) ธาตุออกซิเจน และ (ค) ธาตุซิลิกอน



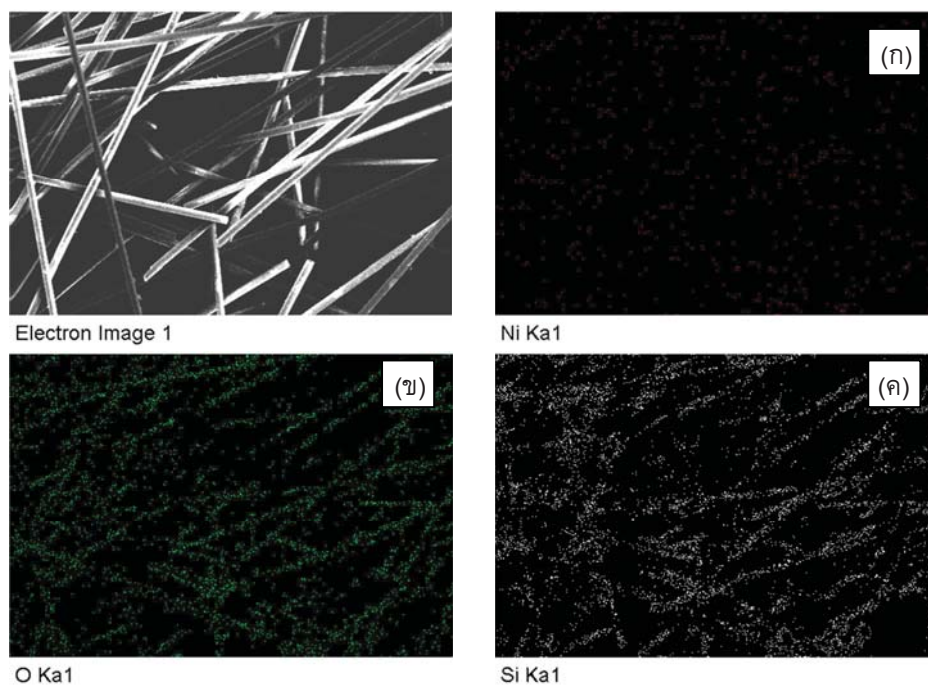
รูปที่ 17 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. NiO/เส้นใยแก้ว ด้วยเทคนิค EDS (ก) ธาตุ นิกเกิล (ข) ธาตุออกซิเจน และ (ค) ธาตุซิลิกอน



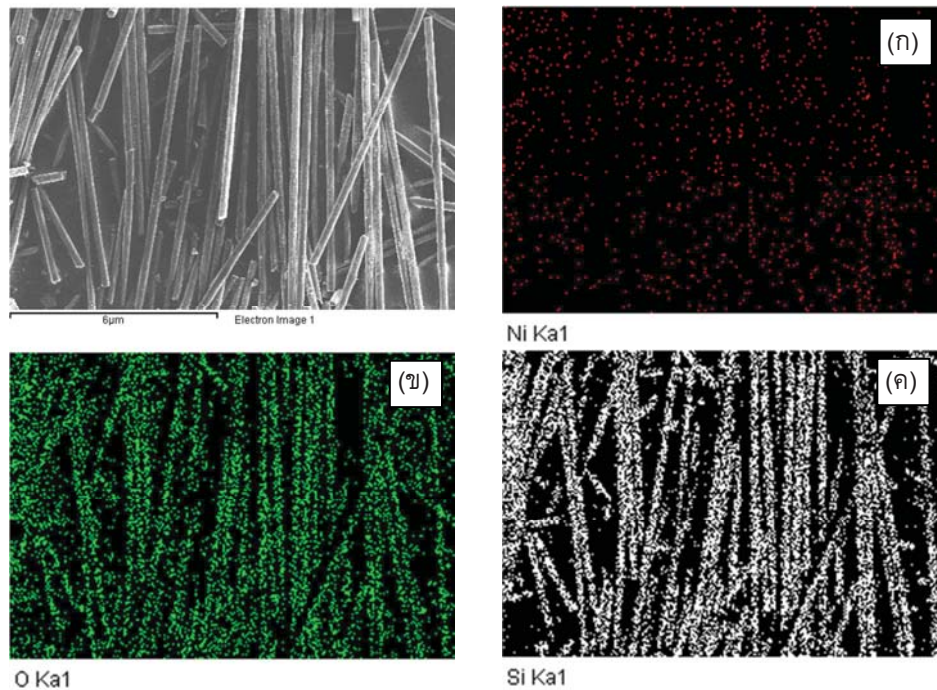
รูปที่ 18 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/เส้นใยแก้ว ด้วยเทคนิค EDS (ก) ธาตุ นิกเกิล (ข) ธาตุออกซิเจน และ (ค) ธาตุซิลิกอน



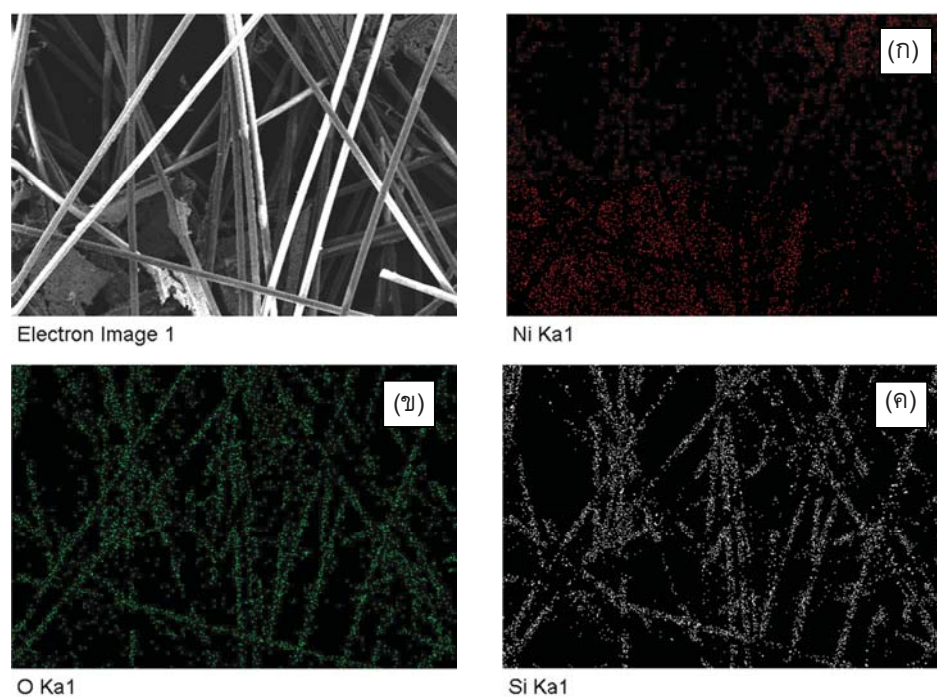
รูปที่ 19 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 35wt. NiO/เส้นใยแก้ว ด้วยเทคนิค EDS (ก) ธาตุ นิกเกิล (ข) ธาตุออกซิเจน และ (ค) ธาตุซิลิกอน



รูปที่ 20 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt. Ni/เส้นใยแก้ว ด้วยเทคนิค EDS (ก) ธาตุ นิกเกิล (ข) ธาตุออกซิเจน และ (ค) ธาตุซิลิกอน



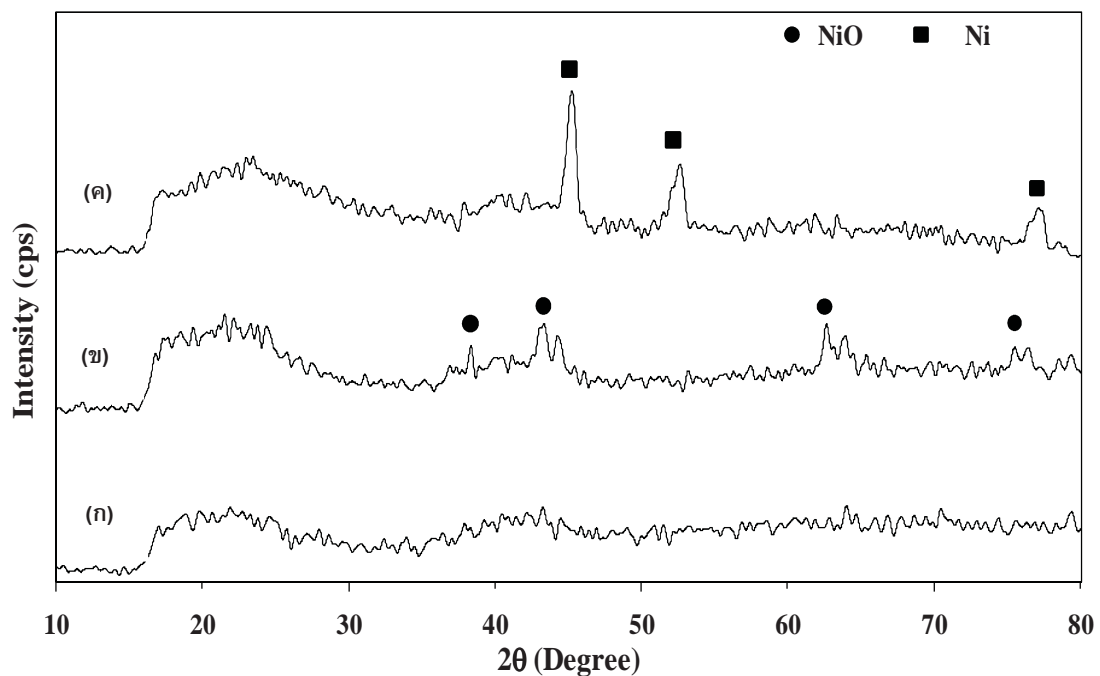
รูปที่ 21 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. Ni/เส้นใยแก้ว ด้วยเทคนิค EDS (ก) ธาตุ นิกเกิล (ข) ธาตุออกซิเจน และ (ค) ธาตุซิลิกอน



รูปที่ 22 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 35%wt. Ni/เส้นใยแก้ว ด้วยเทคนิค EDS (ก) ธาตุ นิกเกิล (ข) ธาตุออกซิเจน และ (ค) ธาตุซิลิกอน

5. ผลวิเคราะห์ชนิดและโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลวิเคราะห์ชนิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเส้นใยแก้ว NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าของมุม 2θ และความเข้มของพีค (peak intensity) ดังรูปที่ 23 พบว่าเส้นใยแก้ว (ก) ไม่ปรากฏพีคของสารประกอบออกไซด์ของโลหะนิกเกิลหรือโลหะนิกเกิลเลย สำหรับ NiO/เส้นใยแก้ว (ข) ปรากฏเฉพาะพีคของสารประกอบออกไซด์ของโลหะนิกเกิลขึ้น ณ ตำแหน่ง 38.2° 43.3° 62.4° และ 75.4° ตามลำดับ ส่วน Ni/เส้นใยแก้ว (ค) ปรากฏเฉพาะพีคของโลหะนิกเกิลขึ้น ณ ค่าของมุม 2θ เท่ากับ 45.0° 52.2° และ 77.0° ตามลำดับ ทั้งนี้จากผลการวิเคราะห์ชนิดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดข้างต้นได้แสดงอย่างชัดเจนถึงการเกิดชนิดผลึกที่แน่นอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการคัลซิเนชันและกระบวนการรีดักชัน



รูปที่ 23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุม 2θ และความเข้มพีคของ (ก) เส้นใยแก้ว (ข) NiO/เส้นใยแก้ว และ (ค) Ni/เส้นใยแก้ว

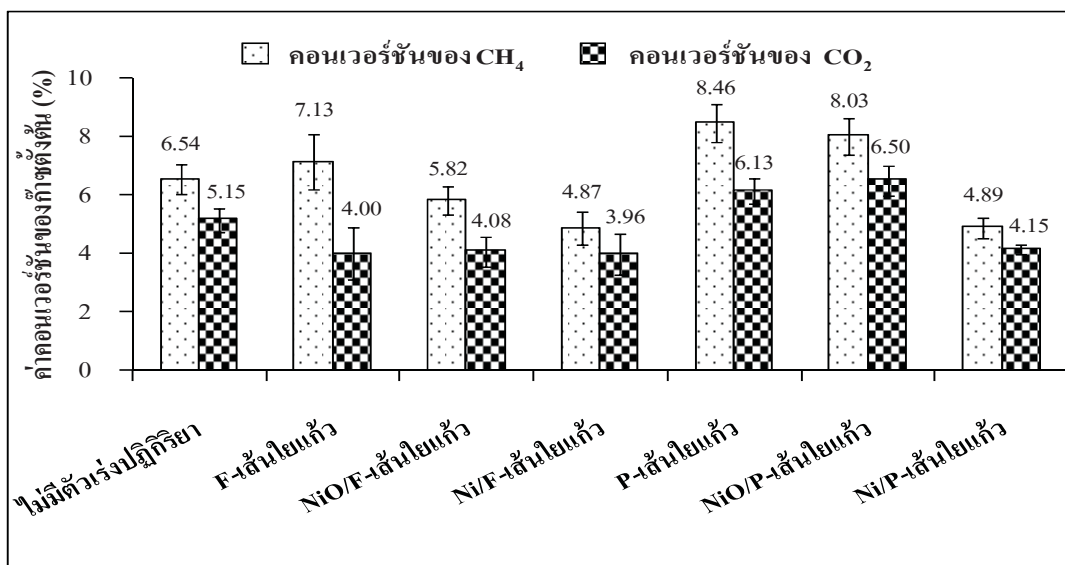
หมายเหตุ กำหนดปริมาณการโหลดโลหะเท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับ NiO/เส้นใยแก้ว และ Ni/เส้นใยแก้ว

ผลทดสอบปฏิกิริยาอีฟอร์มมิงก๊าซชีวภาพภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาอีฟอร์มมิงก๊าซชีวภาพเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์ภายใต้สภาวะพลาสมาชนิดแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบและพฤติกรรมของไมโครดิสชาร์จที่เกิดขึ้นนั้น ได้ถูกกำหนดให้ดำเนินการทดลองภายใต้สภาวะการทดลองควบคุมคือ อัตราการไหลของก๊าซชีวภาพป้อน 35 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความถี่กระแสไฟฟ้า 300 เฮิรตซ์ ความต่างศักย์ไฟฟ้า 16.25 กิโลโวลท์ และระยะห่างระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้า 0.495 เซนติเมตร โดยสภาวะดังกล่าวนี้เป็นสภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซชีวภาพที่ได้จากการทดลองวิจัยที่ทำก่อนหน้าของปริญญ์และสวาทิรี [55] ภายใต้สภาวะพลาสมาชนิดแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานอย่างเดียว

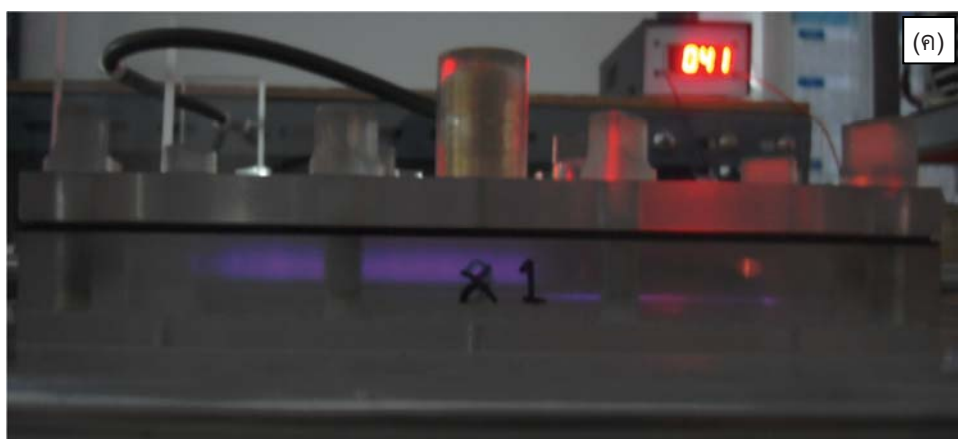
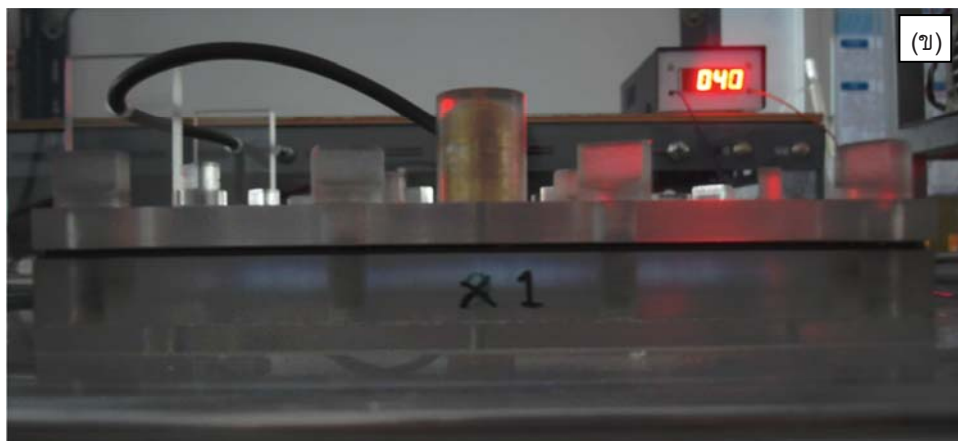
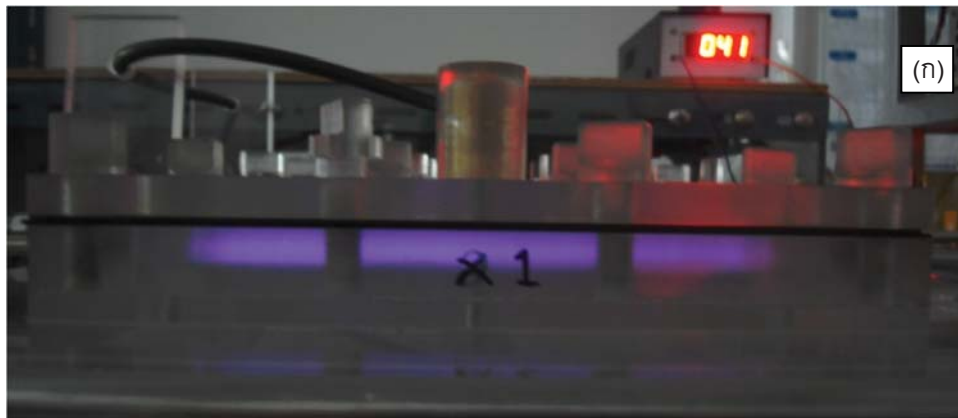
1. อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

ผลการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 24-32 โดยสามารถแบ่งสภาวะการทดลองต่างๆ ออกได้ทั้งหมด 6 สภาวะ ตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา ได้แก่ F-เส้นใยแก้ว, NiO/F-เส้นใยแก้ว, Ni/F-เส้นใยแก้ว, P-เส้นใยแก้ว, NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว รวมถึงได้มีการเปรียบเทียบกับสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ใช้พลาสมาอย่างเดียว) โดยในที่นี้ได้กำหนดปริมาณนิกเกิลที่โหลดเท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว (20%wt. NiO/เส้นใยแก้ว) และ Ni/เส้นใยแก้ว (20%wt. Ni/เส้นใยแก้ว)



รูปที่ 24 กราฟแสดงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

จากรูปที่ 24 ซึ่งแสดงผลของค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์พบว่า ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนที่ได้มากกว่าค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ทุกสภาวะการทดลอง เนื่องจากค่าพลังงานในการแตกพันธะ (bond dissociation energy) ของก๊าซมีเทนมีค่าต่ำกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์คือ 4.55 และ 5.52 อิเล็กตรอนโวลท์ ตามลำดับ [56] จึงทำให้ก๊าซมีเทนสามารถแตกตัวและเกิดปฏิกิริยาเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการบรรจุแบบเต็มพื้นที่ของบริเวณที่เกิดพลาสมาทุกชนิดมีค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วนทุกชนิด (ยกเว้น Ni/P-เส้นใยแก้ว) และสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ทั้งนี้สาเหตุหลักอาจเนื่องมาจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่ส่งผลต่อการลดลงของความหนาแน่นในการเกิดไมโครดิสชาร์จ เนื่องจากพลาสมาเกิดการรวมตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นพลาสมาที่มีลักษณะเป็นแผ่น (plasma sheet) แทนที่เกิดพลาสมาในลักษณะเส้นใย (filament plasma) ซึ่งเป็นการรบกวนและกีดขวางการเกิดพลาสมาระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้าของเครื่องปฏิกรณ์ตรงบริเวณที่เกิดพลาสมาเกิดขึ้น ทำให้พลาสมาเกิดได้ไม่เต็มระนาบของแผ่นขั้วไฟฟ้าโลหะ ส่งผลให้สปีชีส์ที่มีความว่องไว (reactive species) ที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดพลาสมาน้อยลง โอกาสที่ก๊าซตั้งต้นจะถูกรีฟอร์มโดยสปีชีส์ที่มีความว่องไวน้อยลงไปด้วย จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงได้น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการบรรจุแบบเพียงบางส่วน [57] ทั้งนี้ได้แสดงภาพถ่ายลักษณะพลาสมาหรือไมโครดิสชาร์จที่ขึ้นในบริเวณระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้าภายในเครื่องปฏิกรณ์ ภายใต้สภาวะที่ไม่มี/ มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 25 ซึ่งภาพถ่ายของการเกิดพลาสมาได้สอดคล้องกับเหตุผลที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น และเมื่อเปรียบเทียบผลระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้ว และ NiO/P-เส้นใยแก้วกับสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ จะสังเกตได้ว่าค่าคอนเวอร์ชันของ P-เส้นใยแก้วและ NiO/P-เส้นใยแก้ว มีค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นที่เพิ่มขึ้นมากกว่าสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเล็กน้อย แม้ว่าบริเวณพื้นที่ในการเกิดไมโครดิสชาร์จบางส่วนจะถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการบรรจุแบบเพียงบางส่วนส่งผลให้เกิดผลที่ส่งเสริมกันต่อประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากบริเวณที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอยู่ทางด้านขาออกของกระแสก๊าซที่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุไว้สามารถทำการกระตุ้นให้สปีชีส์ที่มีความว่องไวสูงซึ่งผลิตจากบริเวณที่เกิดพลาสมาและโมเลกุลของก๊าซมีเทนหรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาจากบริเวณที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดปฏิกิริยาได้เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้คล้ายกันกับงานวิจัยของ Pietruszka และคณะ และ Tu และคณะ [57,58]



รูปที่ 25 ภาพถ่ายการเกิดพลาสมาภายใต้สภาวะที่ (ก) ไม่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่ และ (ค) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วน

เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วกับ Ni/P-เส้นใยแก้ว พบว่า NiO/P-เส้นใยแก้ว แสดงค่าคอนเวอร์ชันของทั้งก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่า Ni/P-เส้นใยแก้ว ทั้งนี้ได้สันนิษฐานในเบื้องต้นว่า NiO/P-เส้นใยแก้วที่ให้ค่าคอนเวอร์ชันสูงกว่านั้น น่าจะเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้ว มีบทบาทในการกระตุ้นปฏิกิริยาเคมีผ่านเส้นทางปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 ดังแสดงในสมการ (ก)-(จ)

เส้นทางปฏิกิริยาที่ 1

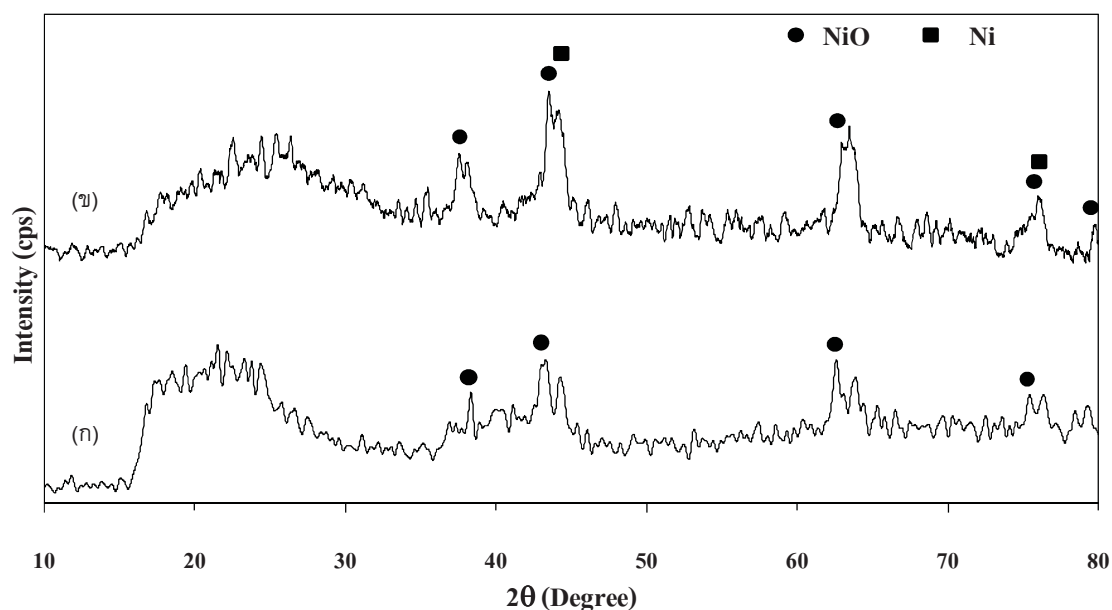


เส้นทางปฏิกิริยาที่ 2



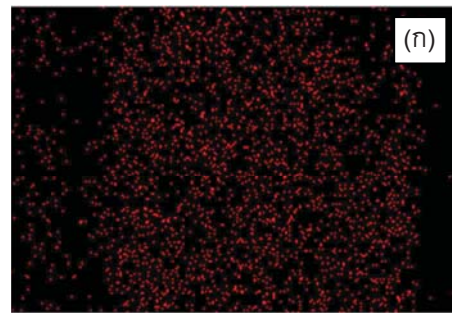
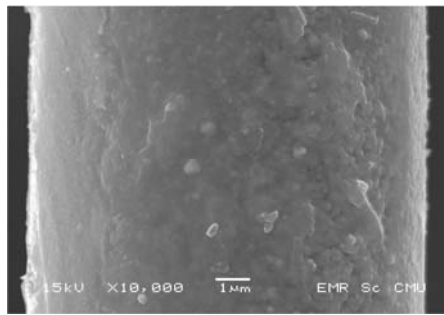
เส้นทางปฏิกิริยาที่ 1 สามารถอธิบายได้ว่าก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (ก๊าซตั้งต้น) เกิดปฏิกิริยา ดรายรีฟอร์มมิง (dry reforming) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซมีเทน ดังสมการ (ก) หลังจากนั้นก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะรีดิวซ์เฟสของนิกเกิลออกไซด์ต่อไปให้กลายเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลและเกิดน้ำ (สมการ (ข)) ส่วนเส้นทางปฏิกิริยาที่ 2 ก๊าซมีเทนที่ป้อนเข้าสู่ระบบนั้นจะถูกดูดซับบนพื้นผิวที่ว่องไวของเฟสของนิกเกิลออกไซด์ผ่านกระบวนการแตกตัว (dissociation) เกิดเป็นคาร์บอนที่ถูกดูดซับ (adsorbed carbon, C_{ad}) และก๊าซไฮโดรเจน (สมการ (ค)) โดยคาร์บอนที่ถูกดูดซับจะรีดิวซ์เฟสของนิกเกิลออกไซด์ต่อไปให้กลายเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (สมการ (ง)) นอกจากนี้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นยังสามารถรีดิวซ์เฟสของนิกเกิลออกไซด์ต่อไปให้กลายเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้อีก (สมการ (จ))

ทั้งนี้สามารถยืนยันเส้นทางปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นของ NiO/P-เส้นใยแก้วได้จากการวิเคราะห์เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วก่อนและหลังปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 26 พบว่ารูปแบบ XRD ของ NiO/P-เส้นใยแก้วก่อนปฏิกิริยาปรากฏเพียงแต่พีคเฟสของนิกเกิลออกไซด์เท่านั้น ขณะที่รูปแบบ XRD ของ NiO/P-เส้นใยแก้วหลังปฏิกิริยาปรากฏพีคทั้งเฟสของนิกเกิลออกไซด์ที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 37.4° 43.4° 62.9° 75.6° และ 79.6° และเฟสของโลหะนิกเกิลที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 44.2° และ 76.0° ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าเฟสของนิกเกิลออกไซด์บางส่วนได้เปลี่ยนไปเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลหลังเกิดปฏิกิริยารีดิวซ์ ซึ่งผลการวิเคราะห์ของรูปแบบ XRD ที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับเส้นทางปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น แต่อย่างไรก็ตามผลจากรูปแบบ XRD ของ NiO/P-เส้นใยแก้วหลังปฏิกิริยาที่แสดงนี้ยังสามารถบ่งบอกได้ว่า การรีดิวซ์เฟสของโลหะนิกเกิลออกไซด์ให้กลายเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลข้างต้นนี้ น่าจะเกิดขึ้นในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาขณะที่ระบบยังไม่เข้าสู่สภาวะคงตัวเท่านั้น เนื่องจากยังคงปรากฏพีคของ NiO เหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วหลังปฏิกิริยา โดยการรีดิวซ์น่าจะเกิดเฉพาะอนุภาคที่อยู่บริเวณผิวด้านบนสุดเท่านั้น แต่อนุภาคที่อยู่ติดกับเส้นใยแก้วยังคงเป็นโลหะนิกเกิลออกไซด์เช่นเดิม

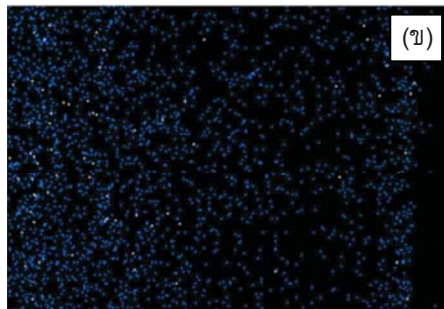


รูปที่ 26 รูปแบบ XRD แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุม 2θ และความเข้มของพีค NiO/เส้นใยแก้ว(ก) ก่อนเกิดปฏิกิริยา และ (ข) หลังเกิดปฏิกิริยา

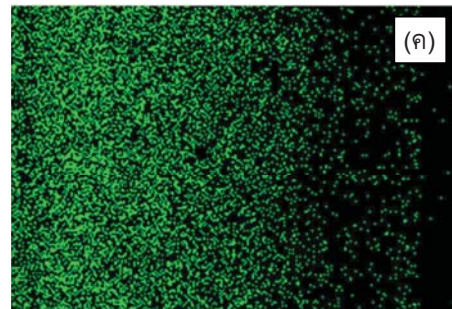
นอกจากนั้นผลจากภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุ (elemental area mapping micrograph) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วหลังปฏิกิริยา ดังรูปที่ 27 และ 28 ตามลำดับ ซึ่งได้แสดงถึงการกระจายตัวของธาตุนิกเกิล คาร์บอนและออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ยังสามารถบ่งชี้ได้ด้วยว่า NiO/P-เส้นใยแก้วหลังปฏิกิริยามีปริมาณตำแหน่งของธาตุนิกเกิลที่กระจายตัวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่า Ni/P-เส้นใยแก้วหลังปฏิกิริยา ซึ่งก็สอดคล้องกับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ 2 (สมการ (ค)) ที่ได้เสนอไว้ข้างต้น



Ni Ka1

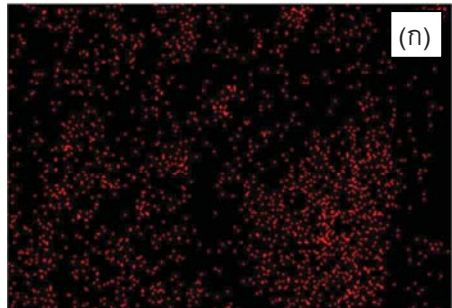
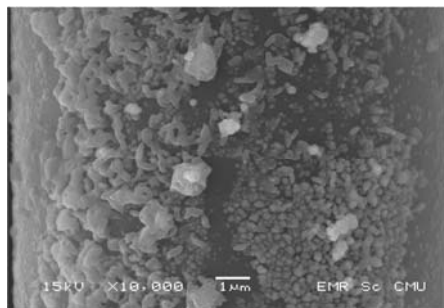


C Ka1_2

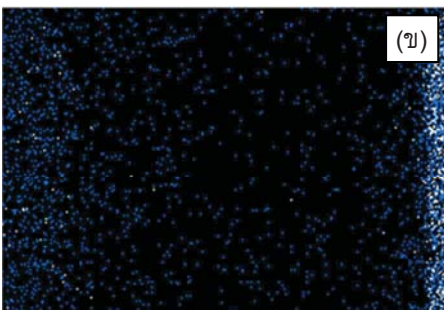


O Ka1

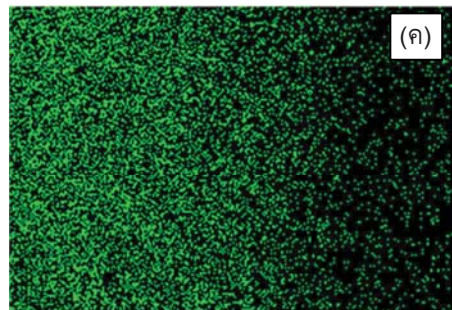
รูปที่ 27 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วหลังเกิดปฏิกิริยา (ก) ธาตุ निकเกิล (ข) ธาตุคาร์บอน และ (ค) ธาตุออกซิเจน



Ni Ka1



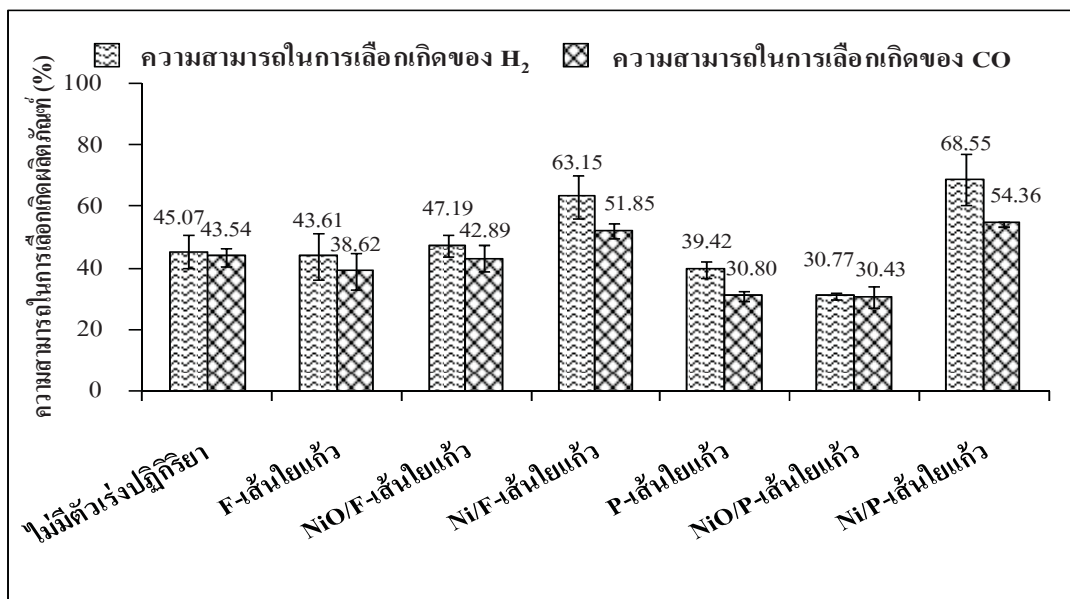
C Ka1_2



O Ka1

รูปที่ 28 ภาพถ่ายแผนที่แสดงตำแหน่งธาตุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วหลังเกิดปฏิกิริยา (ก) ธาตุ निकเกิล (ข) ธาตุคาร์บอน และ (ค) ธาตุออกซิเจน

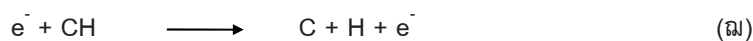
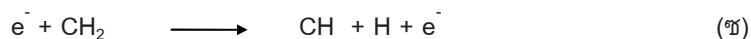
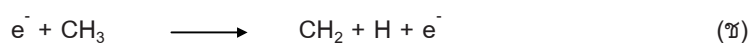
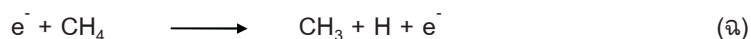
จากผลเปรียบเทียบข้างต้นนี้แสดงว่า การโหลดนิกลีลอกไซด์ลงบนตัวรองรับเส้นใยแก้วเป็นการเพิ่มโอกาสในการเพิ่มค่าคอนเวอร์ชันของทั้งก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเทียบกับการโหลดนิกลีอบนตัวรองรับเส้นใยแก้ว ซึ่งก็ให้ผลที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Gallon และคณะ [59] ที่ได้ทำการศึกษากระบวนการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ (33 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ด้วยก๊าซมีเทนบริสุทธิ์ภายใต้ระบบพลาสมาชนิดดีปี้ดีแบบท่อทรงกระบอกคู่ขนาน (a coaxial double dielectric barrier discharge) เปรียบเทียบกับระบบที่ใช้ความร้อนในกระบวนการรีดักชัน โดยพบว่าเฟส นิกเกิลออกไซด์ได้ถูกรีดิวซ์ กลายเป็นโลหะนิกเกิลด้วยก๊าซมีเทนที่เกิดการสลายตัวกลายเป็นคาร์บอนที่มีพื้นผิวว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active surface carbon) และก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งคาร์บอนที่มีพื้นผิวว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยานั้นจะเป็นตัวที่รีดิวซ์เฟสของนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาให้เปลี่ยนไปเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลได้ ภายใต้ระบบพลาสมาที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ซึ่งปฏิกิริยาร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนเท่ากับ 37 เปอร์เซ็นต์ และค่าความสามารถในการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนสูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ แต่ในกรณีของกระบวนการรีดักชันภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียสที่เท่ากันโดยที่ไม่มีการใช้ระบบพลาสมาด้วย พบว่าค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนมีค่าน้อยกว่า 4 เปอร์เซ็นต์ จึงแสดงให้เห็นว่าระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อกระบวนการรีดักชัน อย่างไรก็ตามสาเหตุหลักที่ส่งผลทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นสำหรับสภาวะที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้ว มีค่าสูงกว่าสภาวะที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วในระบบพลาสมาที่ทำการศึกษานี้ น่าจะเกิดเนื่องจากค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่แตกต่างของพลาสมาที่เกิดขึ้นของทั้งสองสภาวะ มากกว่าการเกิดกระบวนการรีดักชันของ NiO บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วที่คาดการณ์ว่าเกิดเฉพาะในช่วงแรกของปฏิกิริยาเท่านั้น



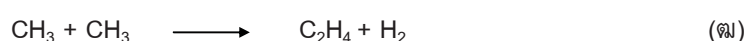
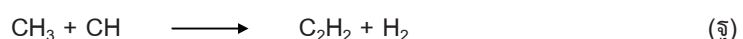
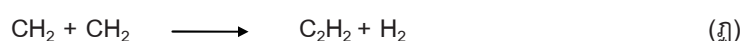
รูปที่ 29 กราฟแสดงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 29 แสดงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา F-เส้นใยแก้ว และ NiO/F-เส้นใยแก้วมีค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่า P-เส้นใยแก้ว และ NiO/P-เส้นใยแก้ว แต่น้อยกว่าสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ ซึ่งแสดงว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเส้นใยแก้วทั้งที่มีการโหลดและไม่มีการโหลดเฟสของนิกเกิลออกไซด์ได้ส่งผลเชิงลบต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ ส่วนในกรณีของการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/F-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วให้ผลที่ตรงข้ามคือ ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น รวมถึงสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย โดยคาดว่าสาเหตุมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลมีคุณสมบัติจำเพาะที่เหมาะสมในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ภายใต้ระบบปฏิบัติการนี้ แต่ในกรณีของ NiO/P-เส้นใยแก้วพบว่ามีค่าค่อนข้างต่ำแม้ว่าจะมีค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น (ดูรูปที่ 24 ประกอบ) ซึ่งจากผลวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์พบว่าเจือปนอื่นเกิดขึ้น รวมทั้งยังสังเกตด้วยตาเปล่าได้ว่า NiO/P-เส้นใยแก้วมีโค้กเกิดขึ้นในปริมาณที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วด้วย ดังนั้นในการวิเคราะห์เบื้องต้นนี้จึงได้สันนิษฐานว่า NiO/P-เส้นใยแก้วน่าจะมีคุณสมบัติจำเพาะในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อื่นมากกว่าการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งผลิตภัณฑ์อื่นที่เป็นไปได้ เช่น พวกลูกไฮโดรคาร์บอน C_2+ และโค้ก เป็นต้น (เนื่องจากระบบพลาสมาที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือก๊าซออกซิเจนสามารถที่จะผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมเท่ากับ 2 ได้ [60]) โดยในที่นี้ได้ยกตัวอย่างการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมเท่ากับ 2 โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาการรวมตัวของเรดิคัล (radical coupling reactions) ดังสมการ (ฉ)-(ฅ) [61]

การชนกันระหว่างอิเล็กตรอน-มีเทน (electron-methane collision):



การเกิดสารไฮโดรคาร์บอน C_2 (C_2 hydrocarbon formation):



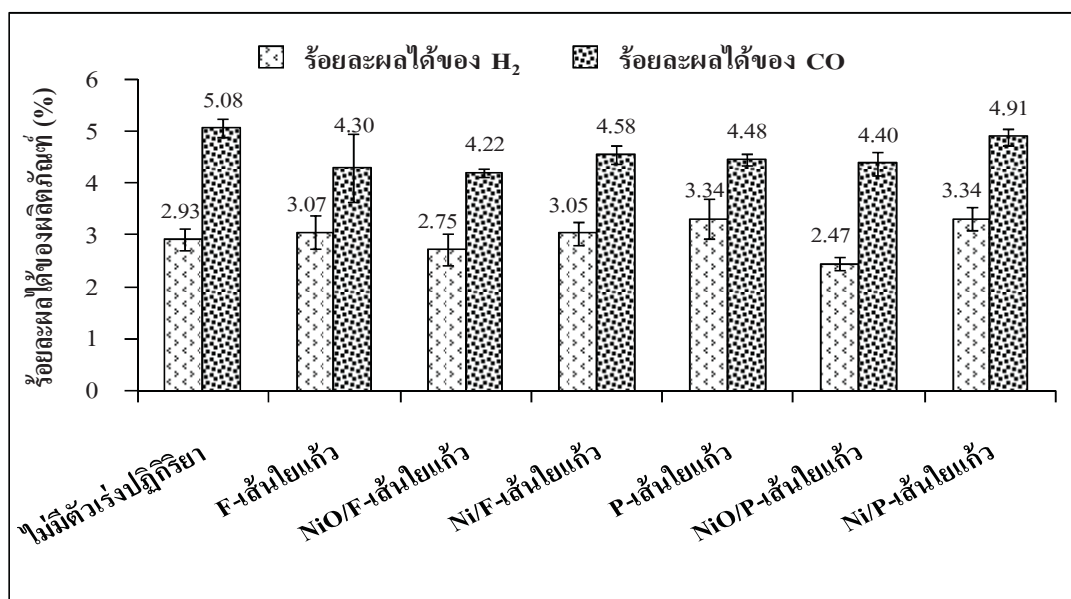
สำหรับผลของค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 30 พบว่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา F-เส้นใยแก้ว Ni/F-เส้นใยแก้ว P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้ว มีค่าสูงมากกว่าสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งพบว่าค่าที่ต่ำกว่าเมื่อมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/F-เส้นใยแก้วและ NiO/P-เส้นใยแก้ว โดยค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนที่ต่ำกว่าได้สอดคล้องกับค่าความสามารถในการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจน (รูปที่ 29) ส่วนผลค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์พบว่า การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าที่ลดต่ำลงมากกว่าสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีค่าอยู่ในช่วง 4.22-4.58 ยกเว้นกรณีของ Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีค่าเท่ากับ 4.91 ซึ่งแสดงว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วมีแนวโน้มในการเพิ่มค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนและลดค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์

และเมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO ในรูปที่ 31 พบว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเติมพื้นที่มีค่าที่ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 1.74-1.87 แต่จะมีค่าที่แตกต่างกันเมื่อมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วน (P-เส้นใยแก้ว NiO/ P-เส้นใยแก้วและ Ni/ P-เส้นใยแก้ว มีค่าเป็น 2.04 1.56 และ 1.90 ตามลำดับ) แต่อย่างไรก็ตามจะสังเกตได้ว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในบริเวณพื้นที่การเกิดพลาสมาได้ส่งผลให้อัตราส่วนของ H_2/CO มีค่าที่สูงมากกว่าสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงว่าน่าจะมีปฏิกิริยาอื่นเกิดร่วมด้วยในการเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนด้วยอัตราการผลิตปฏิกิริยาที่มากกว่าเมื่อเทียบกับสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปภายในบริเวณการเกิดพลาสมาได้ส่งผลที่ดีต่อการเพิ่มขึ้นของค่าอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO แต่การเพิ่มมากขึ้นขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด รวมถึงยังส่งผลดีต่อความง่ายในการควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ด้วย เนื่องจากสามารถควบคุมให้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นตามความต้องการได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดทำการควบคุมการเกิดปฏิกิริยา

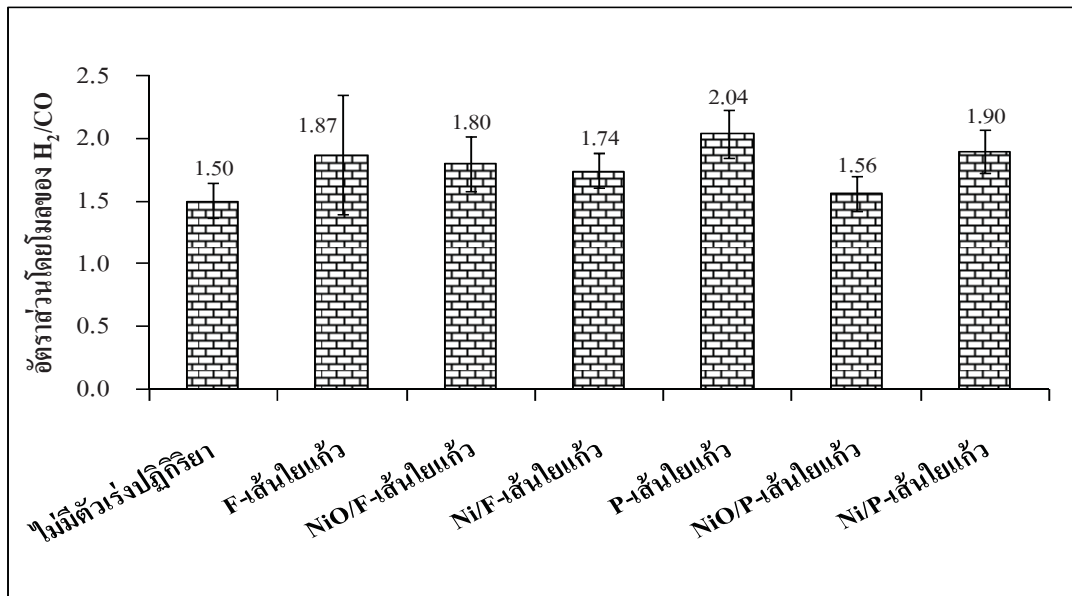
ในทำนองเดียวกัน จากรูปที่ 32 พบว่าค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบเมื่อคิดเทียบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยาและต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้น มีค่าที่สอดคล้องกับค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการบรรจุแบบเพียงบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้วและ NiO/ P-เส้นใยแก้วมีค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบโดยรวมน้อยกว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเติมพื้นที่ และการไหลตเฟสของ NiO บนตัว

รองรับ F-เส้นใยแก้วและ Ni บนตัวรองรับ P-เส้นใยแก้วและ F-เส้นใยแก้ว มีการใช้ปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะมีค่าพลังงานที่ใช้ในระบบที่สูงมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด โดยคาดว่าอาจเกิดเนื่องมาจากโลหะนิกเกิลมีความต้องการพลังงานในการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิงที่มากกว่านิกเกิลออกไซด์ เพราะโดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะสามารถกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ 600-900 องศาเซลเซียส [62,63] แต่ในการทดลองนี้เป็นการใช้พลาสมาอุณหภูมิต่ำมาช่วยในการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่มีการให้ความร้อนเพิ่มแก่ระบบ ความร้อนภายในระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำจึงมีอุณหภูมิที่สูงไม่เพียงพอต่อการกระตุ้นการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยประมาณแล้วพลาสมาอุณหภูมิต่ำจะมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 100-200 องศาเซลเซียส ดังนั้นภายในระบบจึงมีการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นเพื่อทำการกระตุ้นการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากการสังเกตจะพบว่าสภาวะที่มีการบรรจุ NiO/P-เส้นใยแก้ว จะมีค่ากำลังไฟฟ้า (power) ที่สูงขึ้นมากกว่าสภาวะการทดลองอื่นๆ เล็กน้อย

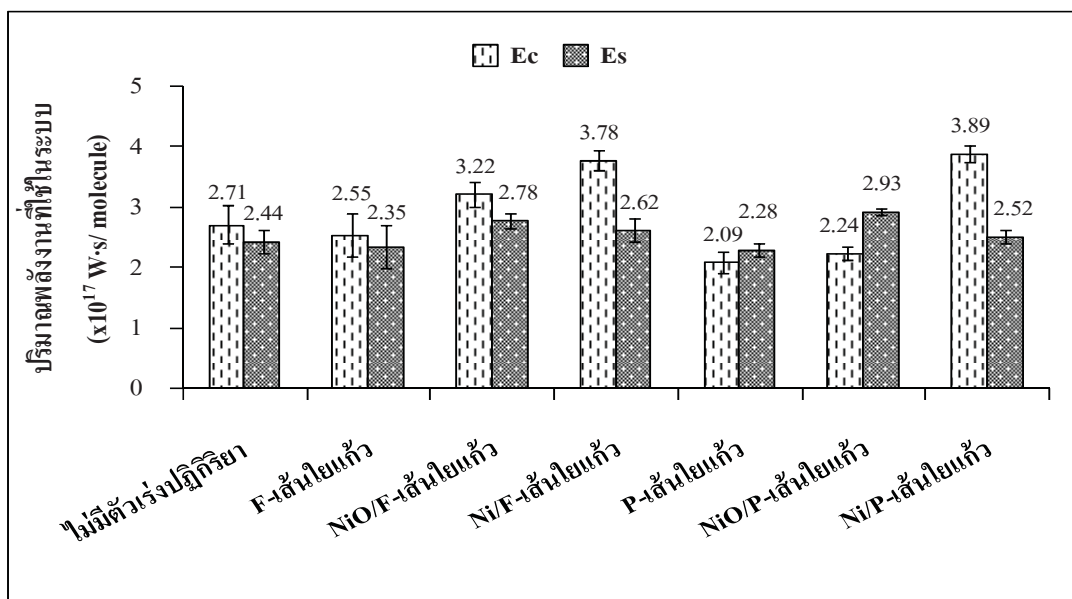
จากผลการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถสรุปได้ว่า การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วน (ยกเว้น Ni/P-เส้นใยแก้ว) มีแนวโน้มให้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงขึ้น รวมทั้งมีปริมาณการใช้พลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยาและต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นที่น้อยลง แต่อย่างไรก็ตามกรณีของ Ni/P-เส้นใยแก้วนั้นได้มีแนวโน้มที่ให้ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่และสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงได้เลือกทำการศึกษาสภาวะที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบางส่วนในการศึกษาถึงอิทธิพลถัดไป



รูปที่ 30 กราฟแสดงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่อค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์

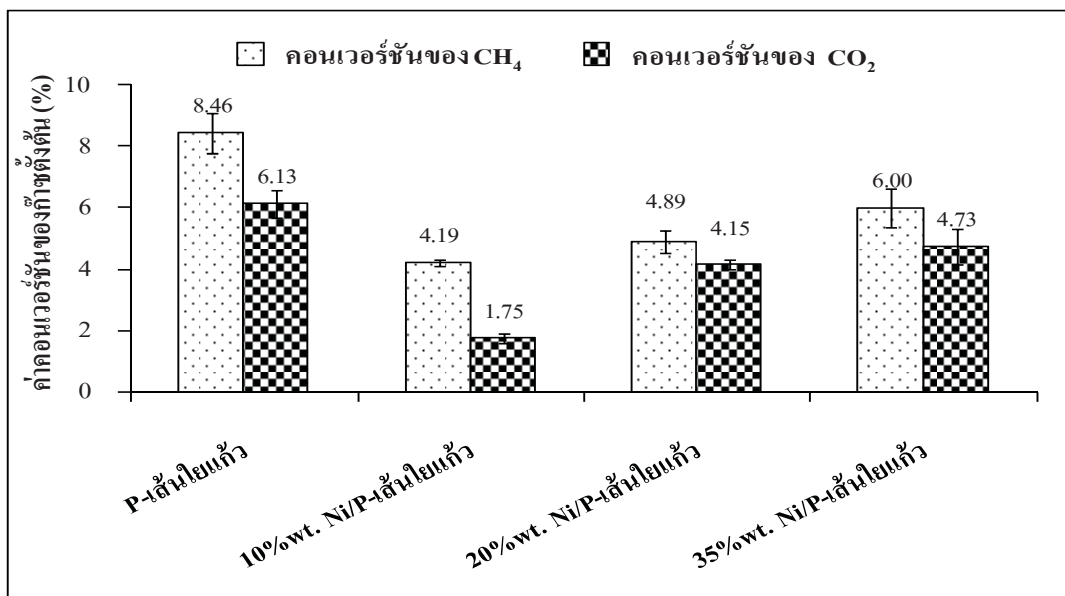


รูปที่ 31 กราฟแสดงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่ออัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 32 กราฟแสดงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่อปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยา (Ec) และปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (Es)

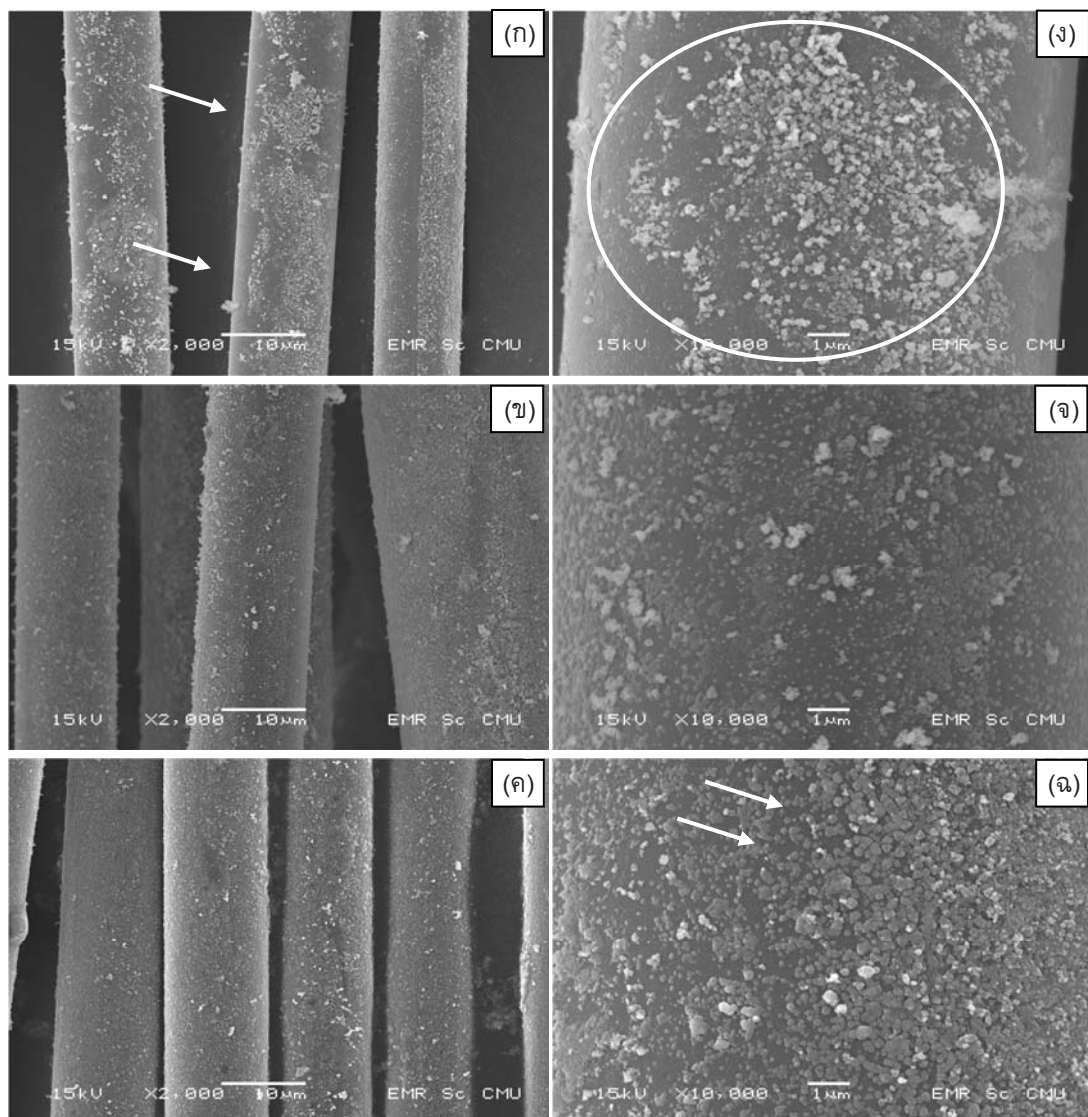
2. อิทธิพลของปริมาณการไหลตึกเกลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO บนตัวรองรับ P-เส้นใยแก้ว ด้วยวิธีบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วน



รูปที่ 33 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการไหลตึกเกลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณการไหลตึกเกลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/ P-เส้นใยแก้วต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังรูปที่ 33 พบว่าการลด (10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) หรือเพิ่ม (35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ปริมาณการไหลตึกเกลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วไม่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วและ P-เส้นใยแก้ว ซึ่งเป็นผลมาจากการกระจายตัวของเฟสของเฟสติกเกลออกไซด์ ทั้งนี้ได้แสดงภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วที่เตรียมภายใต้สภาวะของการไหลตึกเกลในปริมาณต่างๆ ดังรูปที่ 34 โดยที่ 10%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วพบว่าเฟสของนิเกิลออกไซด์มีการกระจายบางตำแหน่งของพื้นผิวเส้นใยแก้วเท่านั้น ส่วนที่ 35%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วนั้นเกิดการเกาะกลุ่มกันมีลักษณะเป็นแพนของเฟสติกเกลออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด โดยการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอและการเกาะกลุ่มกันของเฟสติกเกลออกไซด์เป็นลักษณะที่บ่งชี้ถึงอันตรกิริยาที่ไม่ดีระหว่างตัวรองรับและเฟสของโลหะ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการซินเทอริง (sintering) เกิดขึ้นได้ ซึ่งส่งผลกระทบต่อโอกาสในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาหรือเกิดการหน่วงปฏิกิริยาเกิดขึ้นเมื่อเทียบกับลักษณะการกระจายตัวเฟสของนิเกิลออกไซด์ที่มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากกว่าและเกิดการเกาะกลุ่มที่น้อยกว่าของ 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว [64,65] นอกจากนี้จากการสังเกตขณะทำการทดลองพบว่า สภาวะของการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วและ 35%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว การเกิดพลาสมาระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้าโลหะนั้นมีการรวมข้อพลาสมาเกิดขึ้นบางจุดแต่เกิดเป็นระยะเวลาสั้นๆ ซึ่งค่อนข้างเป็นไปได้สูงว่าจะเกิดตรงบริเวณที่มีการเกาะกลุ่มหรือกระจายตัวไม่สม่ำเสมอของเฟสติกเกลออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้พลาสมาเกิดขึ้นไม่เต็มระนาบของแผ่นขั้วไฟฟ้า จึงมีผลทำให้ค่าคอนเวอร์ชันได้ค่อนข้างต่ำ นอกจากนี้ผลค่าคอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 35%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วมีค่าที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วนั้นได้

สอดคล้องกับผลการทดลองของ Wang และคณะ [66] ที่ได้อธิบายว่า ปริมาณของเฟส निकเกลออกไซด์บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นใยภายใต้ปฏิกิริยาตรายรีฟอร์มมิงของก๊าซมีเทนมีผลต่อปริมาณการเกิดขึ้นของคาร์บอน และจากการอ้างอิงผลการทดลองของ Wang และคณะเปรียบเทียบกับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ निकเกลออกไซด์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าสามารถเกิดคาร์บอนได้ประมาณ $10 \text{ mg/g}_{\text{NiO}} \cdot \text{h}$ ในขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ निकเกลออกไซด์ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถเกิดคาร์บอนได้ประมาณ $105 \text{ mg/g}_{\text{NiO}} \cdot \text{h}$ ซึ่งมีปริมาณที่แตกต่างกันเกือบ 10 เท่า จึงคาดว่าปริมาณของ निकเกลออกไซด์ที่มากเกินไปจะส่งผลต่อการเกิดปริมาณคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นและส่งผลกระทบต่อ การลดลงของค่าคอนเวอร์ชัน



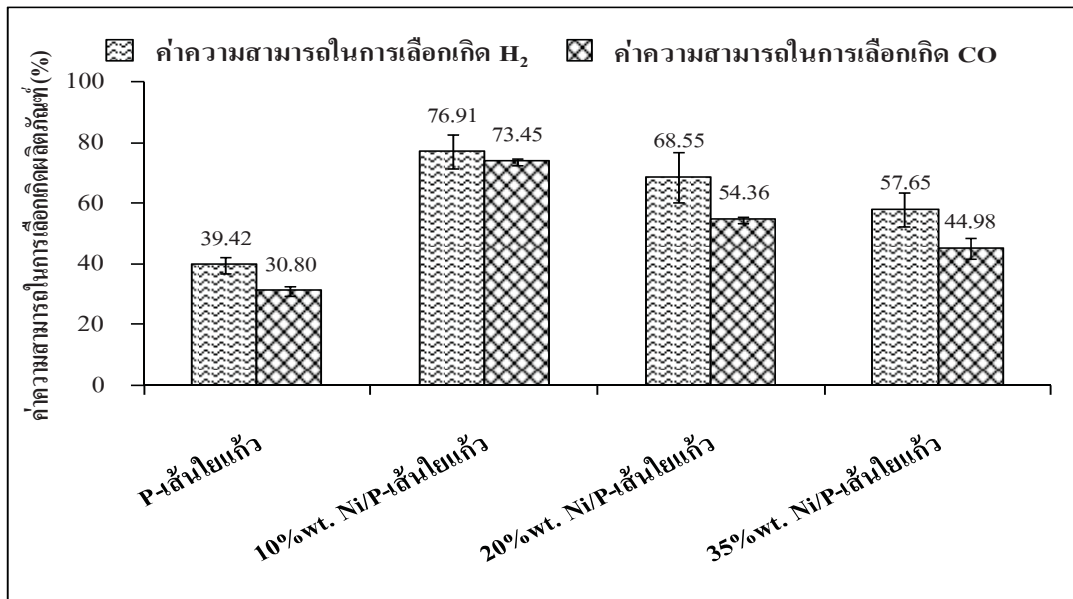
รูปที่ 34 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วที่เตรียมภายใต้สภาวะ ปริมาณการไหลตันทกเกิดต่างๆ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (ก) 10%wt.NiO/P-เส้นใยแก้ว (ข) 20%wt.NiO/P-เส้นใยแก้ว และ (ค) 35%wt.NiO/P-เส้นใยแก้ว และที่กำลังขยาย 10000 เท่า (ง) 10%wt.NiO/P-เส้นใยแก้ว (จ) 20%wt.NiO/P-เส้นใยแก้ว และ (ฉ) 35%wt.NiO/P-เส้นใยแก้ว

ผลเปรียบเทียบค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังรูปที่ 35 พบว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วและ 35%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วให้ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับ 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วและ P-เส้นใยแก้ว โดยสามารถเรียงลำดับจากค่าสูงสุดไปต่ำสุดได้คือ 10%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว > 35%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว > P-เส้นใยแก้ว > 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว ซึ่งผลที่ได้นั้นมีค่าตรงกันข้ามกับค่าคอนเวอร์ชันซึ่งได้อธิบายไว้ข้างต้น โดยเหตุผลนั้นยังไม่ทราบเป็นที่แน่ชัด แต่จากการสังเกตโครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์พบว่า ที่เวลา 6.6 นาทีปรากฏพีคที่ไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นก๊าซชนิดใดเนื่องจากข้อจำกัดของคอลัมน์ที่ใช้

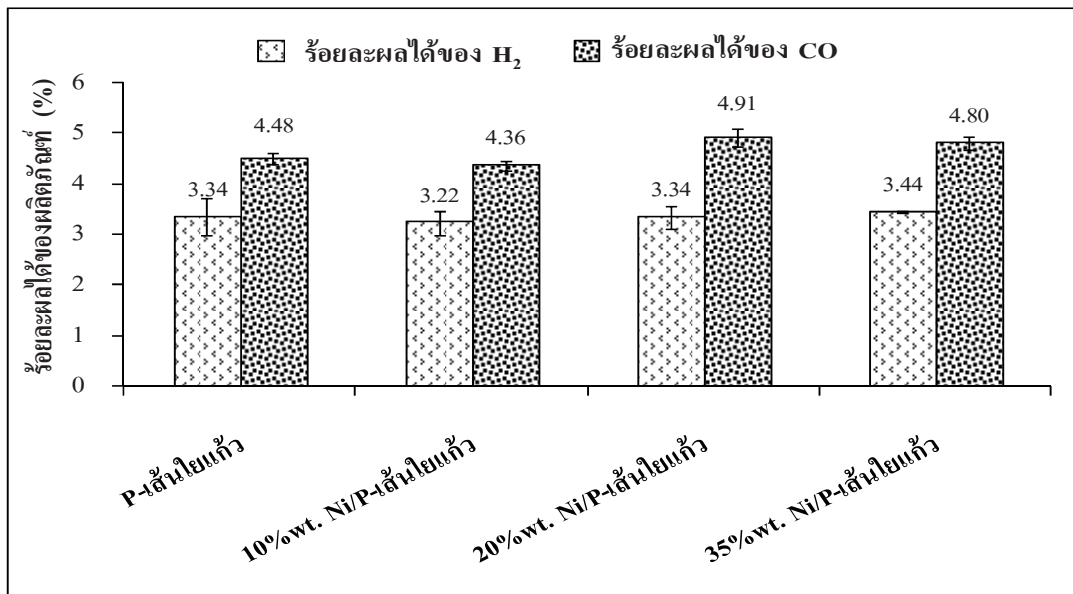
วิเคราะห์ ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอม 2 หรือ 3 ทั้งนี้ได้พบว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วมีค่าพื้นที่ใต้กราฟของพีคชนิดนี้มากกว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 35%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว และ 10%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องถึงสาเหตุของการลดลงของค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว จึงมีการสันนิษฐานเบื้องต้นถึงลักษณะการกระจายตัวของเฟส निकิลออกไซด์ที่ปริมาณ 10 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่แม้ว่าจะมีการเกาะกลุ่มหรือกระจายบนพื้นผิวเส้นใยแก้วไม่สม่ำเสมอ แต่ได้ส่งผลให้พลาสมาที่เกิดขึ้นเกิดการรวมซ้อนกัน บางตำแหน่งระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้าโลหะคู่ขนานและลดปริมาณการเกิดพลาสมาบริเวณตำแหน่งอื่นบนแผ่นขั้วไฟฟ้าทำให้ค่าคอนเวอร์ชันที่ได้ค่อนข้างต่ำ แต่การที่พลาสมาเกิดแบบรวมซ้อนบนพื้นผิวที่เกิดการเกาะกลุ่มนั้นได้ส่งผลให้เกิดจุดรวมความร้อน (hot spot) เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [58] ซึ่งอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นเนื่องจากความร้อน และส่งผลเชิงบวกต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว

สำหรับผลของค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ดังรูปที่ 36 พบว่าอิทธิพลของปริมาณการไหลต่อนิกเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้วนั้นไม่มีผลต่อค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างชัดเจน โดยค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนอยู่ในช่วง 3.34-3.40 (ยกเว้น 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว ที่มีค่าเป็น 2.47) และค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง 4.31-4.48 ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกัน เช่นเดียวกับกับค่าอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO ที่มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงตามค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยพบว่าค่าอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO มีค่าที่ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 1.96-2.04 (ยกเว้น 20%wt. NiO/เส้นใยแก้ว ที่มีค่าเท่ากับ 1.56) ดังรูปที่ 37

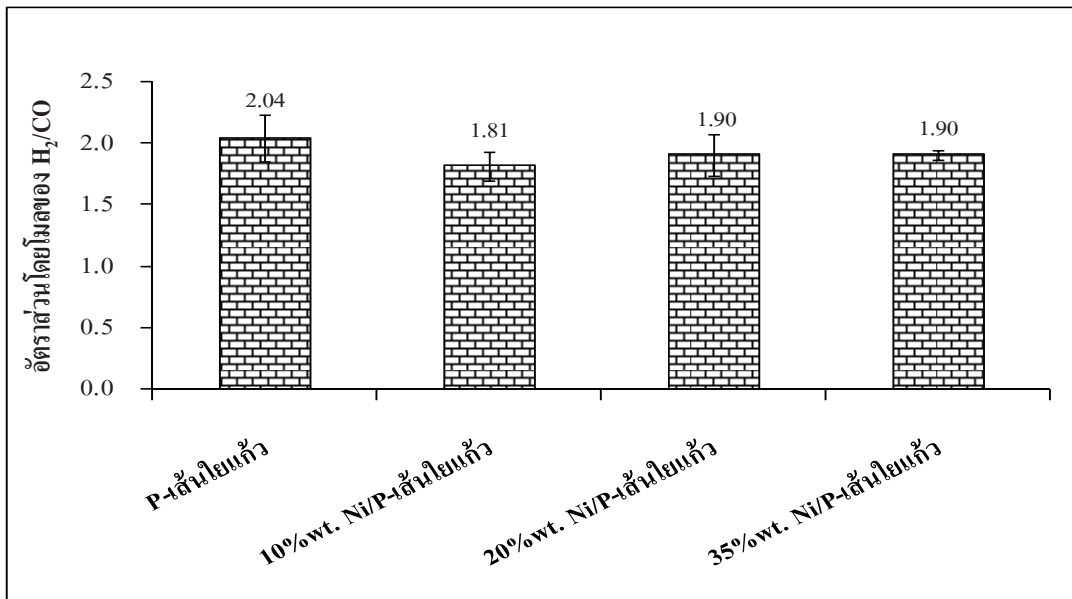
ในทำนองเดียวกันจากรูปที่ 38 พบว่าค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยา และต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยามีแนวโน้มแปรผกผันกับค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพบว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วและ 35%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วได้ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดของค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยาซึ่งตรงกันข้ามกับการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้ว และ 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว ทั้งนี้คาดว่าสาเหตุน่าจะเกิดจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอและการเกาะกลุ่มกันของเฟส निकิลออกไซด์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ส่วนปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาพบว่ามีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 2.28×10^{-17} - 2.93×10^{-17} วัตต์·วินาทีต่อโมเลกุล



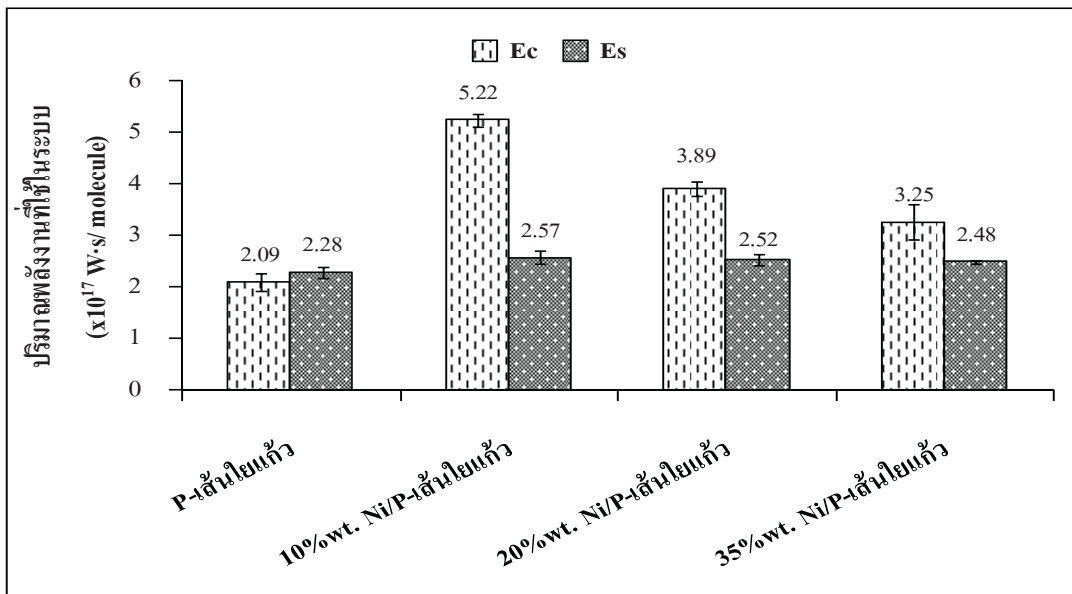
รูปที่ 35 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 36 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์

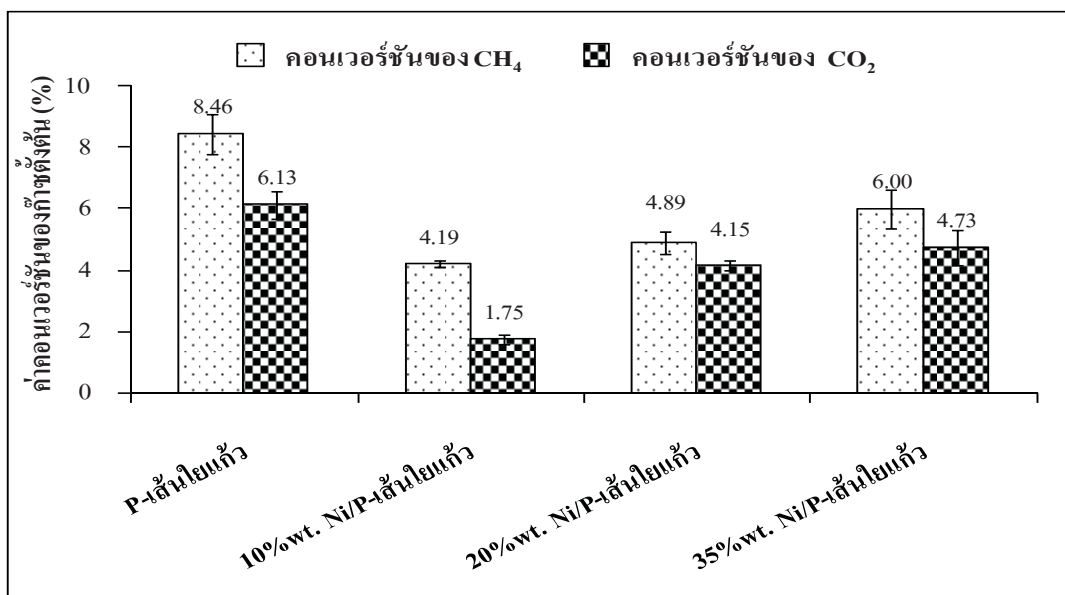


รูปที่ 37 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการโหลดนิเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วต่ออัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 38 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการโหลดนิเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วต่อปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยา (E_c) และปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (E_s)

3. อิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว ด้วยวิธีบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วน



รูปที่ 39 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

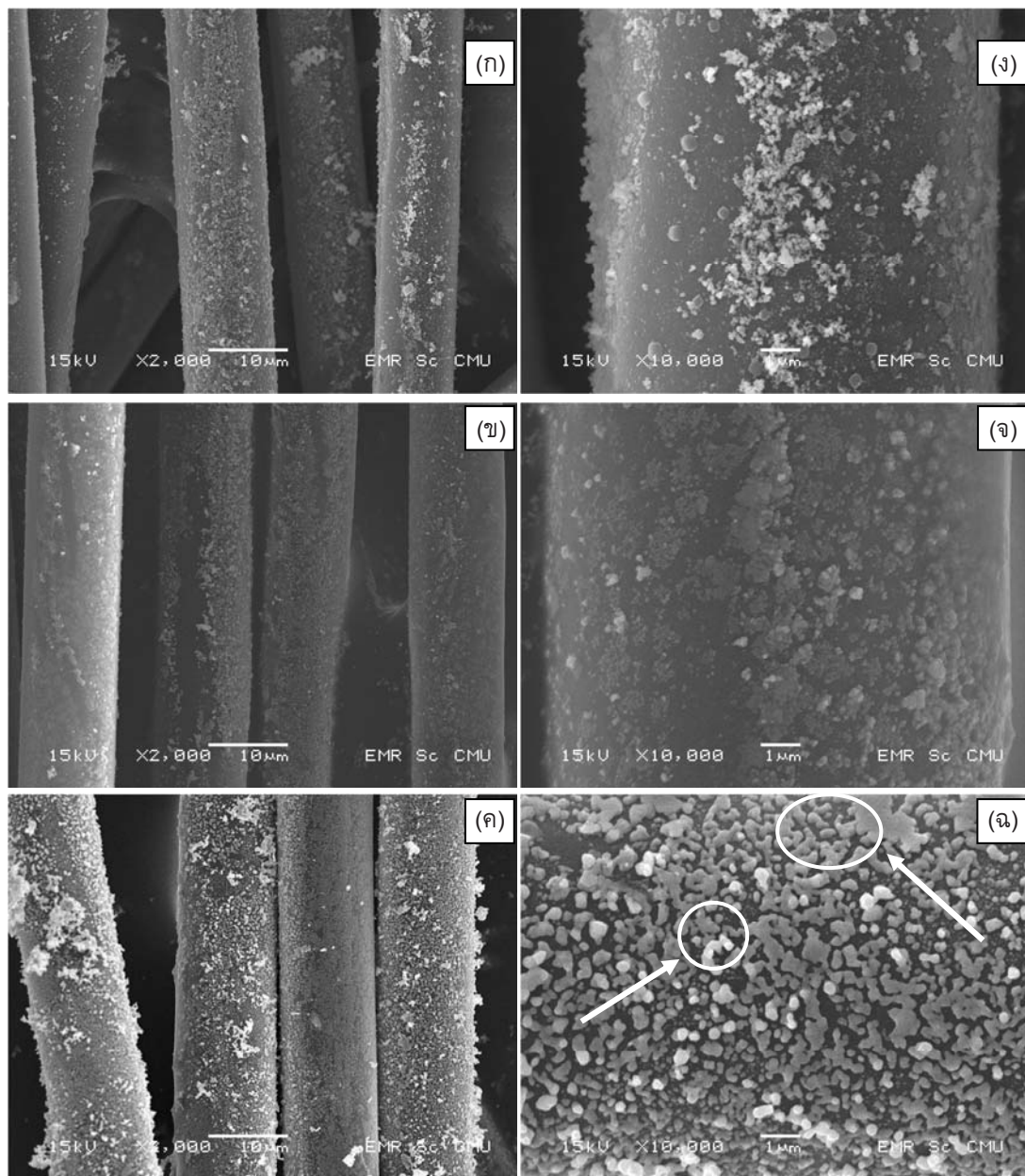
ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณการไหลตุนิกเกลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 39 พบว่าการเพิ่มปริมาณการไหลตุนิกเกลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วมีแนวโน้มต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นทั้งก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลดังกล่าวนี้แสดงถึงว่าการเพิ่มปริมาณโลหะนิกเกลเป็นการเพิ่มตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (active sites) และเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของ P-เส้นใยแก้วที่ไม่มีการไหลตุนิกเกล พบว่า P-เส้นใยแก้วที่ถูกไหลตุนิกเกลแสดงผลของค่าคอนเวอร์ชันที่ต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัด โดยสาเหตุที่เป็นไปได้มากที่สุดน่าจะมาจากความไม่เหมาะสมของสภาวะความดันบรรยากาศและอุณหภูมิที่ทำการทดลองยังไม่สูงพอต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ซึ่งอาจมีความจำเป็นต้องติดตั้งอุปกรณ์ให้ความร้อน (heater) เพิ่มเติม เพื่อสามารถทำให้เฟสของโลหะนิกเกลมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งโดยปกติแล้วเฟสของโลหะนิกเกลจะมีความว่องไวและเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อน (thermal catalytic reforming) ทั่วไป

และจากรูปที่ 41 ซึ่งแสดงอิทธิพลปริมาณการไหลตุนิกเกลต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าปริมาณการไหลตุนิกเกลที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ลดลงตามลำดับคือ 10%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว > 20%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว > 35%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว แต่ยังคงมีค่าสูงมากกว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้วที่ไม่มีการไหลตุนิกเกล ซึ่งเป็นผลมาจากความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ของโลหะนิกเกล ส่วนสาเหตุการลดลงของค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์จากการไหลตุนิกเกลในปริมาณที่มากขึ้นนั้นคาดว่าน่าจะเกิดจากปริมาณโลหะนิกเกลที่เคลือบบนผิวของเส้นใยแก้วมากเกินไป อีกทั้งจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูปที่ 40)

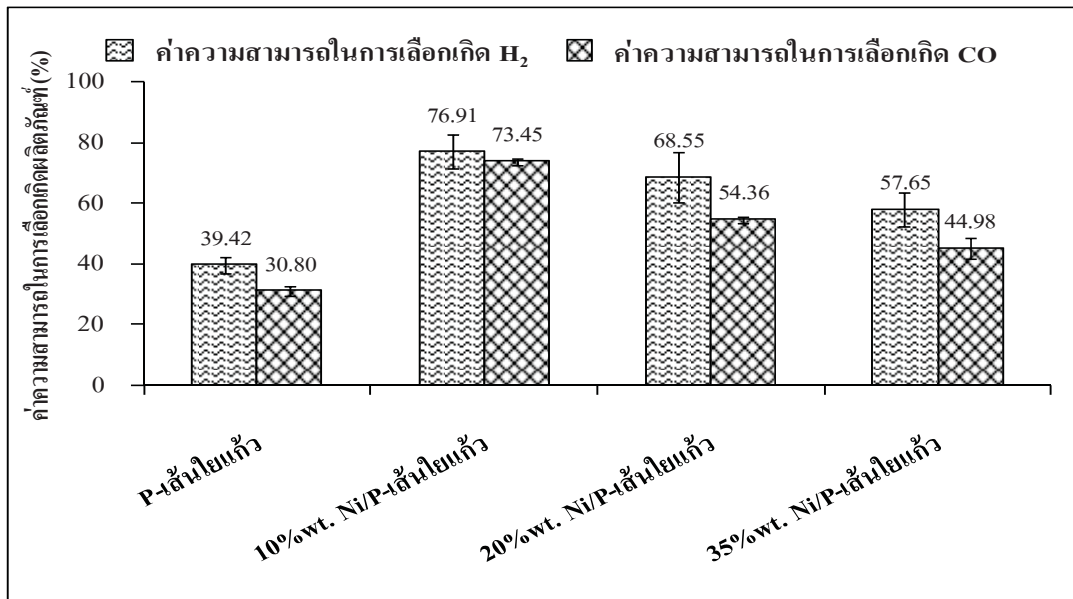
ยังเห็นได้อย่างชัดเจนว่าโลหะนิกเกิลที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมีการจัดเรียงตัวค่อนข้างชิดกันหรือบางตำแหน่งเกิดการหลอมเชื่อมต่อกัน โดยสามารถสังเกตได้ชัดที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว ซึ่งเฟสของโลหะนิกเกิลที่เกิดการหลอมนี้ น่าจะเกิดจากการรั่วซึมเฟสของนิกเกิลออกไซด์ซึ่งใช้ความร้อนสูงที่ 500 องศาเซลเซียส โดยปริมาณเฟสของนิกเกิลออกไซด์ที่มีจำนวนมากและเรียงตัวชิดกันเมื่อได้รับความร้อนเข้าไป จึงมีโอกาสดเกิดการเคลื่อนตัวมาหลอมรวมกันได้ง่าย ซึ่งได้ส่งผลทางด้านลบต่อการควบคุมทิศทางการเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์

เมื่อพิจารณาถึงค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ดังรูปที่ 42 พบว่าค่าร้อยละผลได้จากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณการไหลदनิกเกิลและมีค่าที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้ว ทั้งนี้ค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มีใกล้เคียงกันมากอยู่ในช่วง 3.22-3.44 แต่ค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีการเพิ่มขึ้นจาก 4.36 เป็น 4.80 ในทำนองเดียวกันยังพบว่าอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าที่ใกล้เคียงกันมากคือ ประมาณ 1.90 อีกด้วย ดังรูปที่ 43 (ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้วและ 10%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วที่มีค่า 2.04 และ 1.81 ตามลำดับ) ซึ่งค่าที่ได้สอดคล้องกับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น

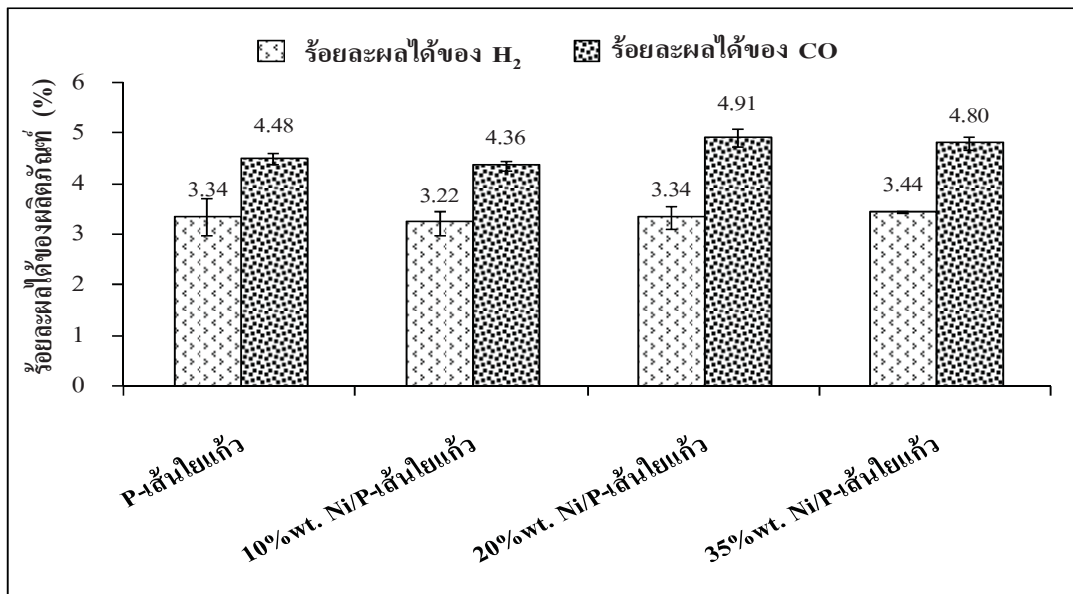
สำหรับอิทธิพลของปริมาณการไหลदनิกเกิลต่อปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยาและต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 44 พบว่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยามีค่าที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการไหลदनิกเกิล ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบแปรผกผันกับค่าคอนเวอร์ชันที่ได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว ใช้พลังงานสูงถึง 5.22×10^{-17} วัตต์·วินาทีต่อโมเลกุล รองลงมาคือ 20%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว ใช้พลังงาน 3.89×10^{-17} วัตต์·วินาทีต่อโมเลกุล และ 35%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว ใช้พลังงาน 3.25×10^{-17} วัตต์·วินาทีต่อโมเลกุล ตามลำดับ ส่วนปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นพบว่า มีค่าที่ใกล้เคียงกันเนื่องจากปริมาณโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นได้นั้นมีค่าที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย โดยมีค่าอยู่ในช่วง 2.48×10^{-17} - 2.57×10^{-17} วัตต์·วินาทีต่อโมเลกุล แต่หากเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีปริมาณการไหลदनิกเกิลในปริมาณต่างๆ มีการใช้ปริมาณพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้ว โดยสาเหตุน่าจะเกิดจากโลหะนิกเกิลมีความต้องการพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าเส้นใยแก้ว



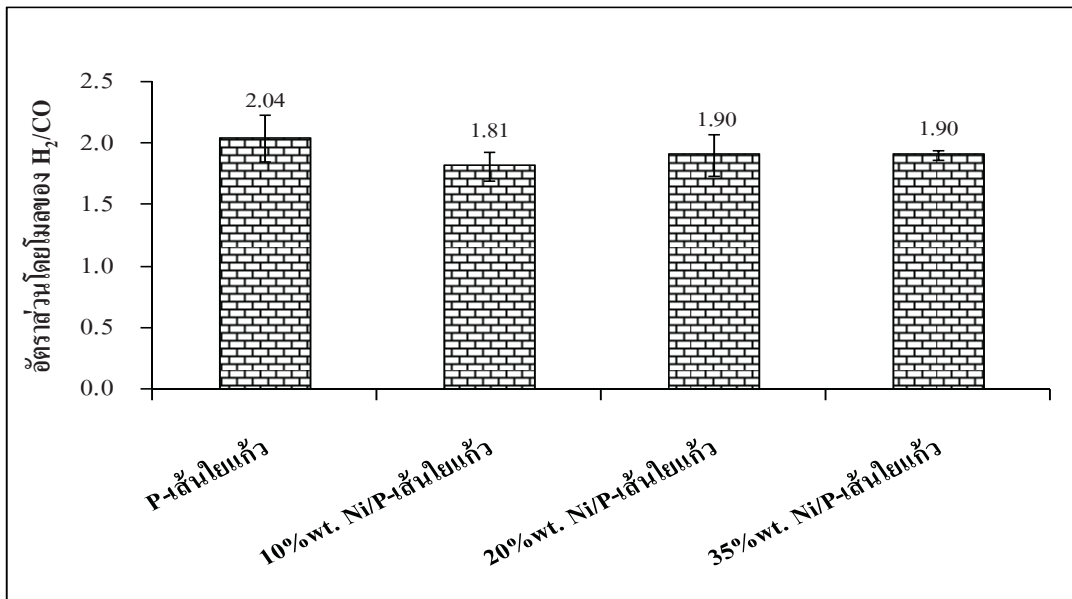
รูปที่ 40 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วที่เตรียมภายใต้สภาวะ ปริมาณการไหลตกเกิดต่างๆ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า (ก) 10%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว (ข) 20%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว และ (ค) 35%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว และที่กำลังขยาย 10000 เท่า (ง) 10%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว (จ) 20%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว และ (ฉ) 35%wt. Ni/P-เส้นใยแก้ว



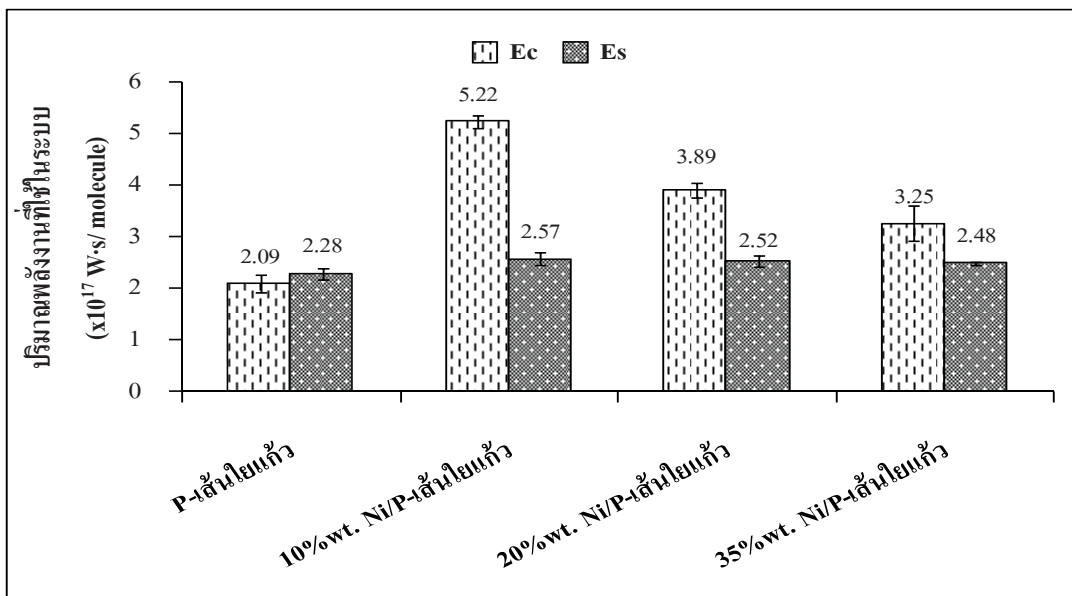
รูปที่ 41 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการโหลดนิกเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 42 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการโหลดนิกเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วต่อค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์



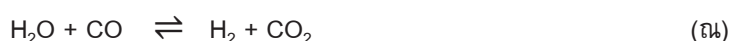
รูปที่ 43 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการโหลดนิกเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วต่ออัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 44 กราฟแสดงอิทธิพลของปริมาณการโหลดนิกเกิลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วต่อปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยา (Ec) และปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (Es)

4. ผลเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีการโหลดนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วในปริมาณต่าง ๆ

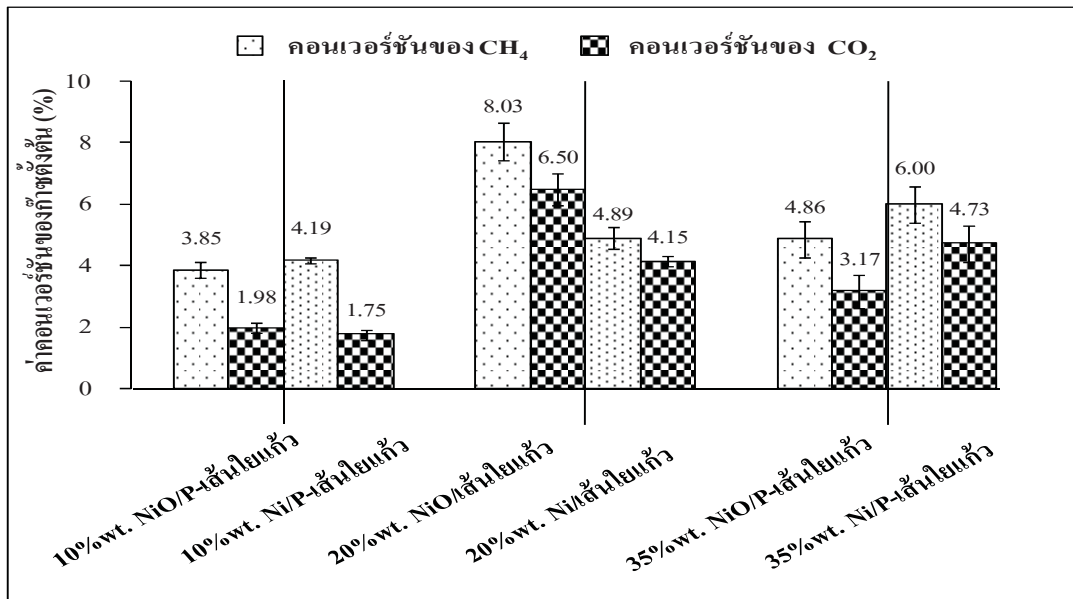
ผลเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วภายในระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 45-49 โดยรูปที่ 45 แสดงผลค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าที่ปริมาณการโหลดนิกเกิล 10 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วมีแนวโน้มค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้ว ขณะที่ปริมาณการโหลดนิกเกิล 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ผลที่ตรงกันข้าม ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณการโหลดนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้ว 10 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอหรือการเกาะกลุ่มกันของเฟส นิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิล จึงทำให้ค่าคอนเวอร์ชันที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกันหรือมากกว่ากันเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ค่าคอนเวอร์ชันสำหรับ 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วและ 20%wt. Ni/P-เส้นใยแก้วนั้นแตกต่างอย่างชัดเจน โดยอาจเป็นเพราะว่าที่ปริมาณการโหลดนิกเกิล 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการกระจายตัวของเฟสผลิตภัณฑ์ที่ดีกว่าและเฟส นิกเกิลออกไซด์ของ NiO/P-เส้นใยแก้วยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ถึง 2 เส้นทางซึ่งได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 1 จึงทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของ NiO/P-เส้นใยแก้วที่ได้มากกว่า Ni/P-เส้นใยแก้ว นอกจากนี้การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วก็ยังพบไอน้ำเกิดขึ้นบริเวณผนังภายในเครื่องปฏิกรณ์ในระหว่างการทดลอง และจากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วจะมีปริมาณไอน้ำเกิดขึ้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว ซึ่งคาดว่าไอน้ำที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วนั้นเกิดจากกระบวนการรีดิวซ์เฟส นิกเกิลออกไซด์ให้กลายเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วนั้นคาดว่าไอน้ำเกิดจากกระบวนการ Reverse-Water Gas Shift Reaction (RWGS) ตามสมการ (ณ) ซึ่งน้ำที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นค่าคาร์บอนไดออกไซด์คอนเวอร์ชันโดยรวมจึงมีค่าที่น้อยกว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้ว เนื่องจากเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจากกระบวนการนี้



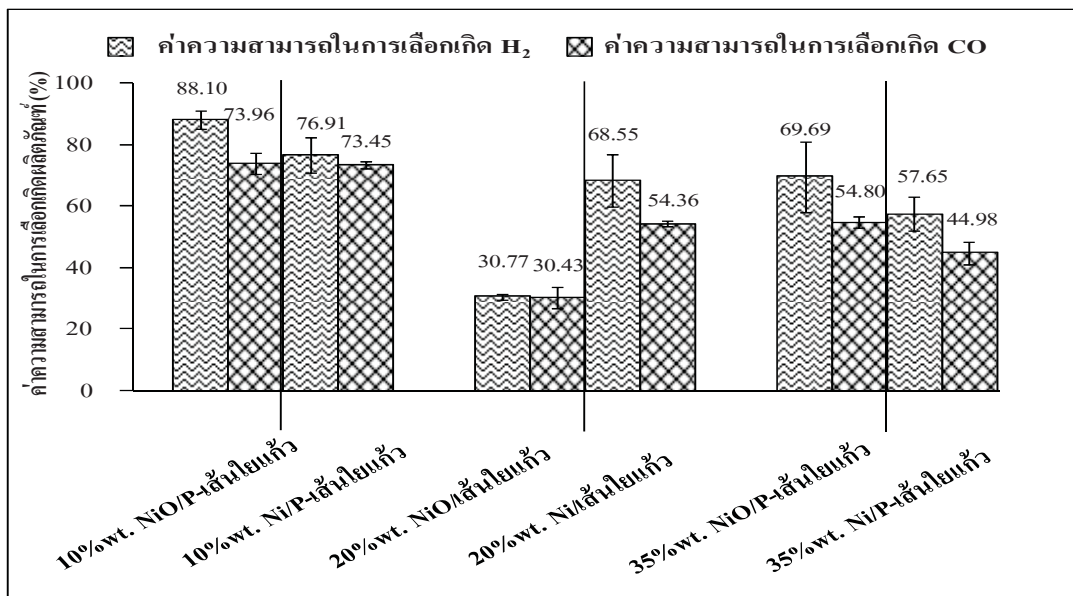
สำหรับค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แสดงในรูปที่ 46 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วมีค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว (ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว) ซึ่งผลที่ได้นี้แตกต่างจาก Pietruszka และ Heintze [14] ที่ได้กล่าวไว้ว่า โลหะนิกเกิลจะมีค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนมากกว่าสารประกอบออกไซด์ของโลหะนิกเกิลเมื่อใช้อุณหภูมิในการทดลองประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทั้งนี้สาเหตุอาจเป็นไปได้ว่ากระบวนการรีดักชันทำให้เฟสของโลหะนิกเกิลอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น ซึ่งส่งผลทางด้านลบต่อการกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการส่งเสริมในการผลิตก๊าซสังเคราะห์ และเมื่อพิจารณาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ในรูปที่ 47 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์โดยรวมที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วโดยเฉพาะค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ผลที่ได้ให้ผลที่ตรงข้ามกับค่าอัตราส่วนโดยโมล ของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในรูปที่ 48 ที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้ว จะมีค่าอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซ

คาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงกว่าตัวเร่ง-ปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วเล็กน้อย (ยกเว้น 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว) โดยสาเหตุที่มีค่าที่สูงกว่านั้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วมีค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้ว และสำหรับค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยาและต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 49 พบว่าตัวเร่ง-ปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วมีการใช้ปริมาณพลังงานโดยรวมที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว (ยกเว้น 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้ว) โดยสาเหตุคาดว่าเกิดจากการใช้พลังงานที่สูงขึ้นเพื่อทำการรีดิวซ์เฟสของนิกเกิลออกไซด์

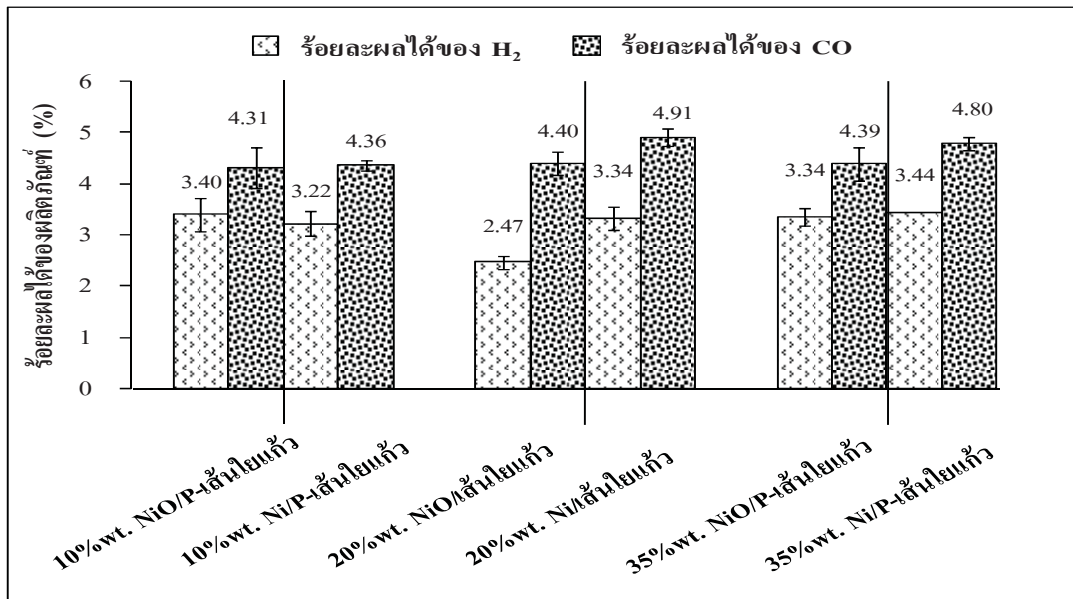
จากผลเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้ว สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วส่งผลดีต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วส่งผลดีต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นและค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบ



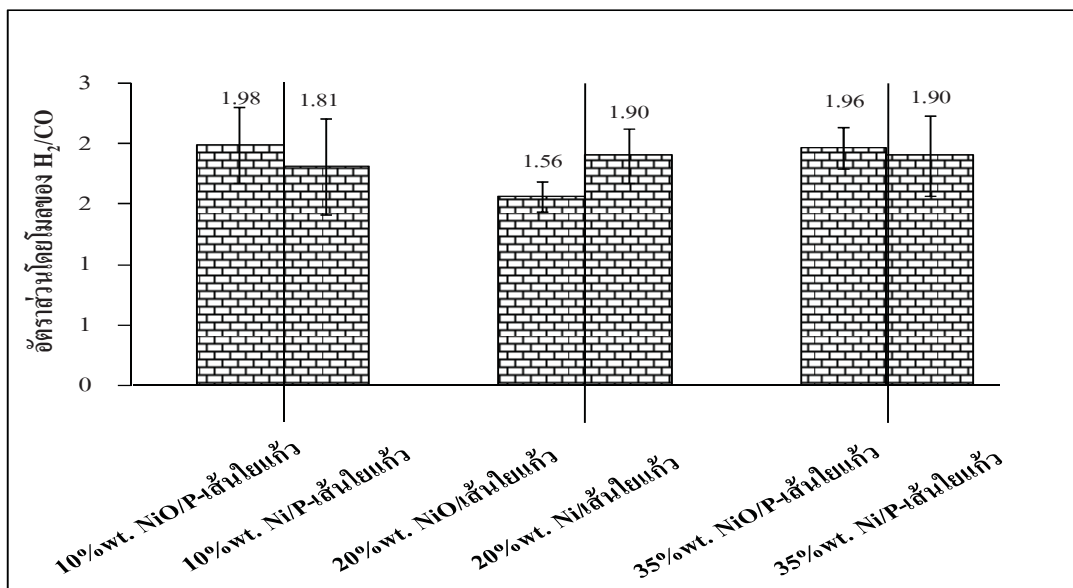
รูปที่ 45 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีการโหลดนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วปริมาณต่างๆ



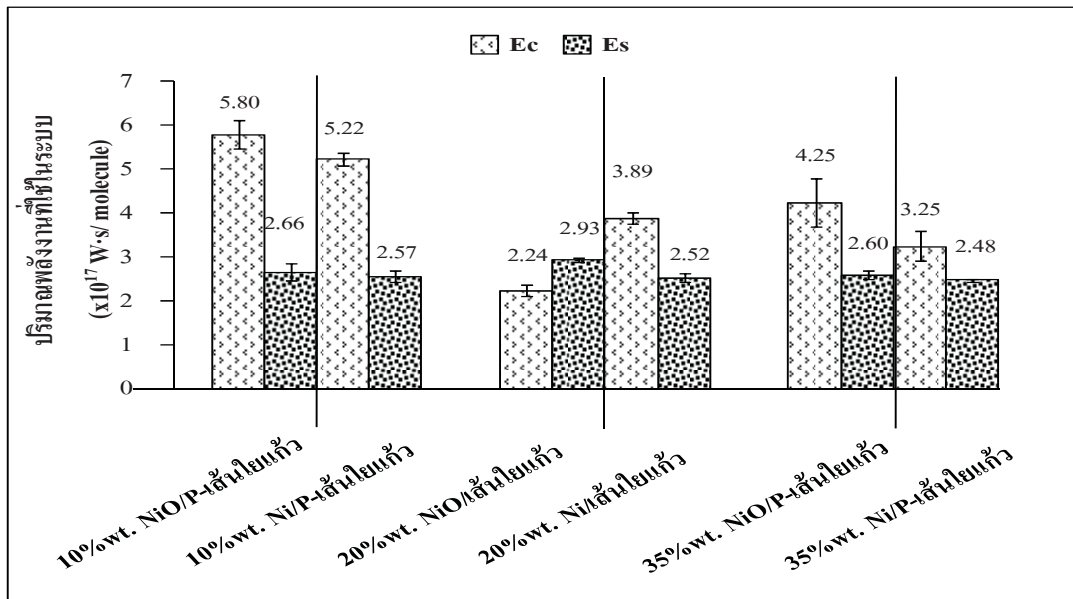
รูปที่ 46 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีการโหลดนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วปริมาณต่างๆ



รูปที่ 47 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีการไหลดัดนักเกลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วปริมาณต่างๆ



รูปที่ 48 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีการไหลดัดนักเกลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วปริมาณต่างๆ



รูปที่ 49 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยา (Ec) และปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (Es) ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วที่มีการโหลดนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วปริมาณต่างๆ

5. อิทธิพลของการเพิ่มจำนวนเครื่องปฏิกรณ์

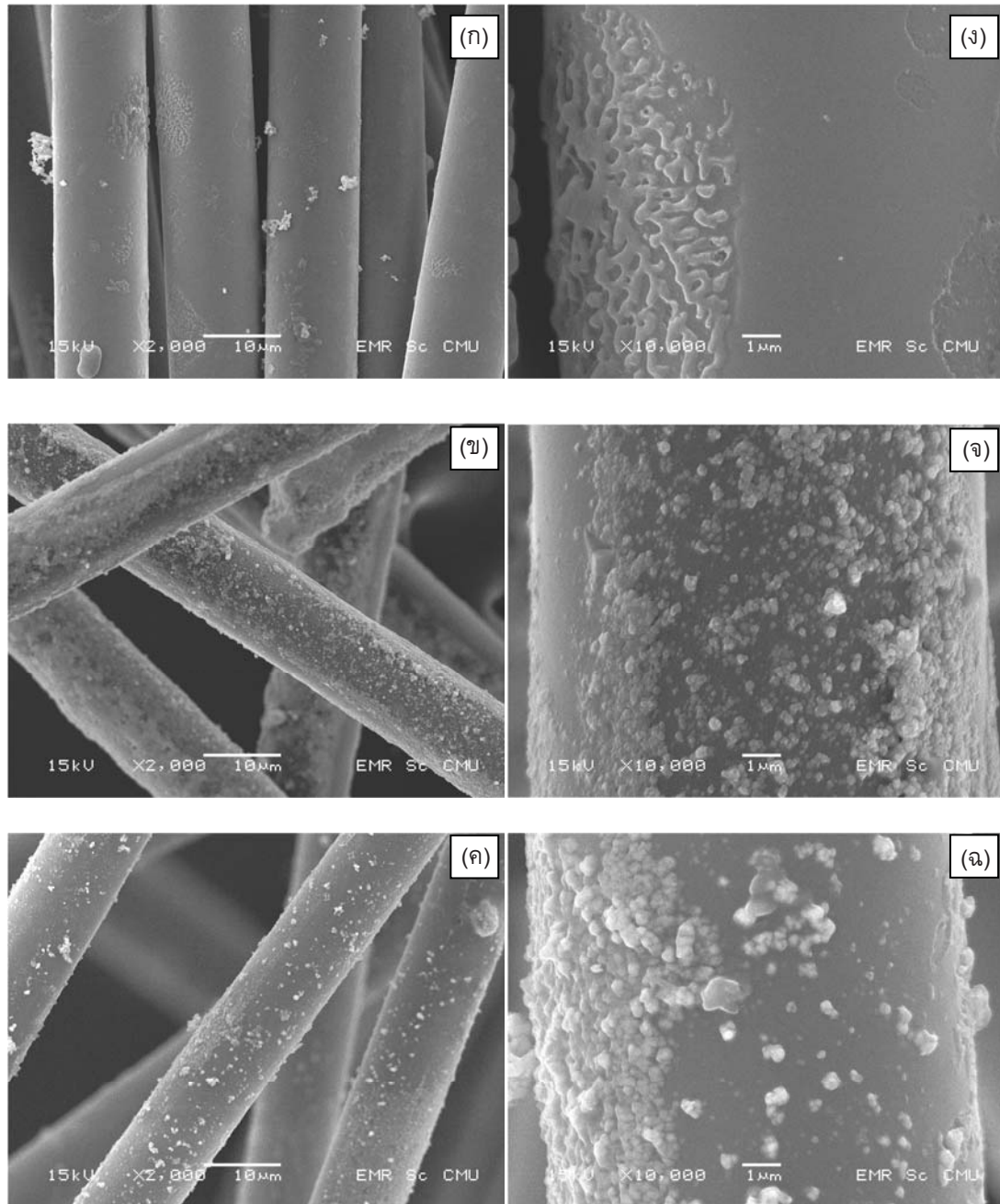
ผลของการใช้เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบสองชั้น

ผลการศึกษาการใช้เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบสองชั้นต่อประสิทธิภาพโดยรวมของปฏิกิริยาริฟอร์มมิงก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ระบบรวมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูป 4.49-4.54 ทั้งนี้ได้กำหนดให้มีการศึกษาเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดด้วยกันคือ P-เส้นใยแก้ว NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว ร่วมกับการใช้เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบสองชั้นนี้ด้วย โดยในที่นี้ได้กำหนดปริมาณนิกเกิลที่โหลดเท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว (20%wt. NiO/เส้นใยแก้ว) และ Ni/เส้นใยแก้ว (20%wt. Ni/เส้นใยแก้ว)

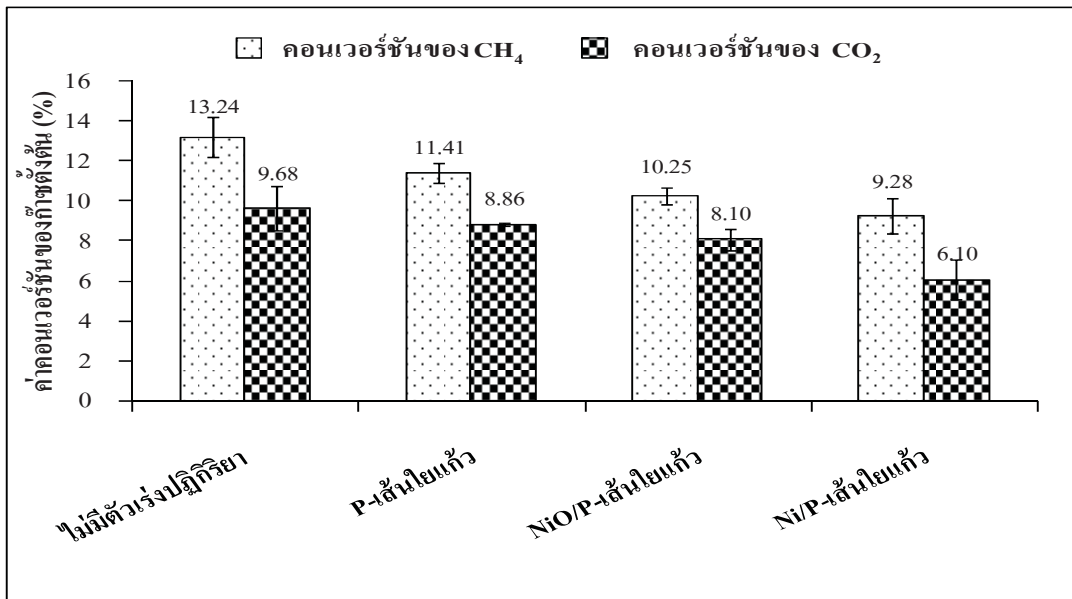
จากรูปที่ 51 แสดงถึงผลค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นมีค่าลดลงตามลำดับดังนี้คือ ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา > P-เส้นใยแก้ว > NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว ผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการใช้พลาสมาภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ส่งทางด้านลบต่อการเกิดปฏิกิริยาริฟอร์มมิง เนื่องจากพื้นที่บางส่วนของที่เกิดพลาสมาถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคอนเวอร์ชันที่สูงมากกว่า แต่หากเปรียบเทียบถึงตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้ว NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว จะพบว่า P-เส้นใยแก้วมีค่าคอนเวอร์ชันที่สูงมากกว่า NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว โดยอาจเป็นไปได้ว่าเฟสของนิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิลจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาที่สูงจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาริฟอร์มมิงได้ดี โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีความต้องการความร้อนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์

สำหรับผลค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงดังรูปที่ 52 โดยพบว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วมีค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ที่มากที่สุด รองลงมาคือ NiO/P-เส้นใยแก้ว ส่วน P-เส้นใยแก้วและระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีคุณสมบัติในการควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ และนอกจากนี้จากการสังเกตยังพบว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วและ NiO/P-เส้นใยแก้วมีปริมาณการเกิดโค้กที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้ว ดังรูปที่ 50 ส่วนผลค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงดังรูปที่ 53 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วให้ค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนมากกว่าการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นรวมถึงระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกันกับผลของค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ส่วนค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะพบว่ามีค่าสูงสุดภายในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีค่าเท่ากับ 10.11 แต่หากมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว ค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเหลือ 7.34 โดยคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลน่าจะเข้าไปมีบทบาทควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้สอดคล้องกับค่าอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดังรูปที่ 54 ที่พบว่าค่าอัตราส่วนส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงสุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้ว รองลงมาคือ NiO/P-เส้นใยแก้ว และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาถึงค่าปริมาณพลังงานจำเพาะที่ใช้ในระบบ ดังรูปที่ 54 จะพบว่าค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ขึ้นได้มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับค่าอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเหตุผลนั้น

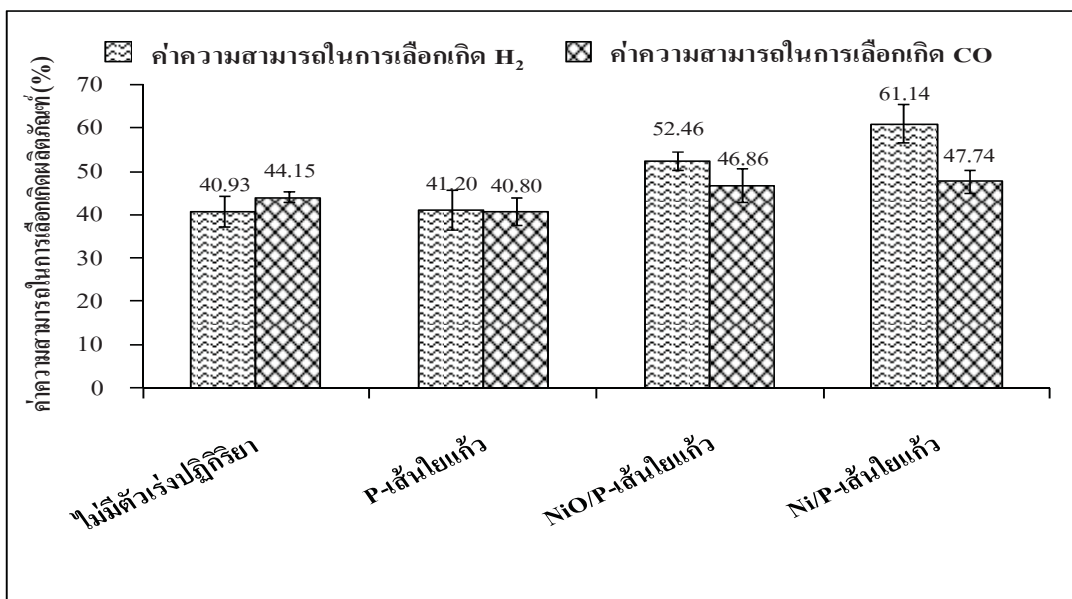
คล้ายคลึงกับที่ได้กล่าวไว้ถึงผลของการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้นต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



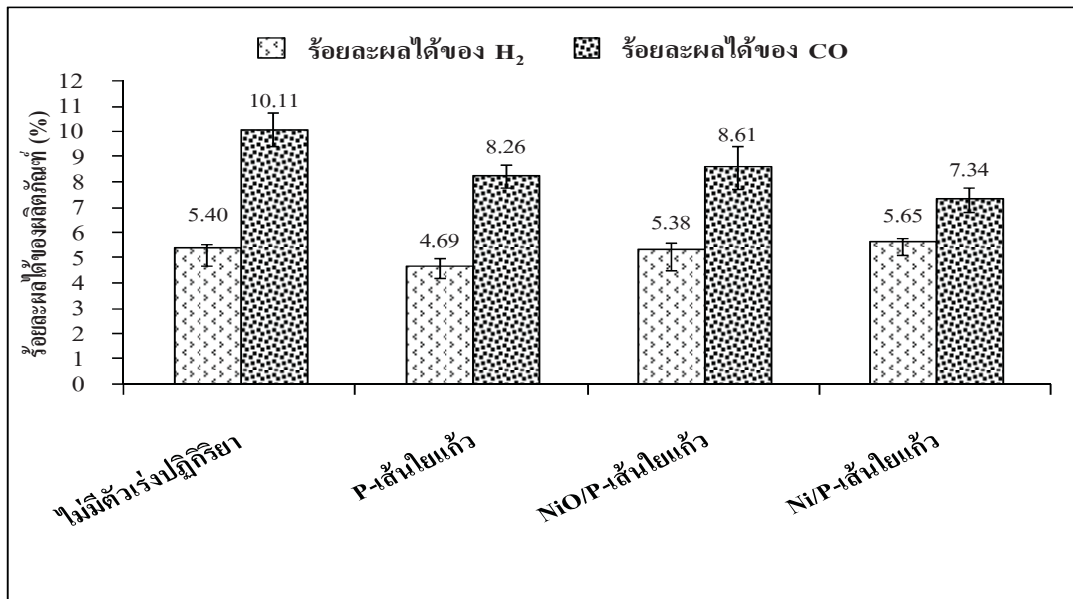
รูปที่ 50 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเกิดปฏิกิริยาที่กำลังขยาย 2000 เท่า (ก) P-เส้นใยแก้ว (ข) NiO/P-เส้นใยแก้ว และ (ค) Ni/P-เส้นใยแก้ว และที่กำลังขยาย 10000 เท่า ได้แก่ (ง) P-เส้นใยแก้ว (จ) NiO/P-เส้นใยแก้ว และ (ฉ) Ni/P-เส้นใยแก้ว



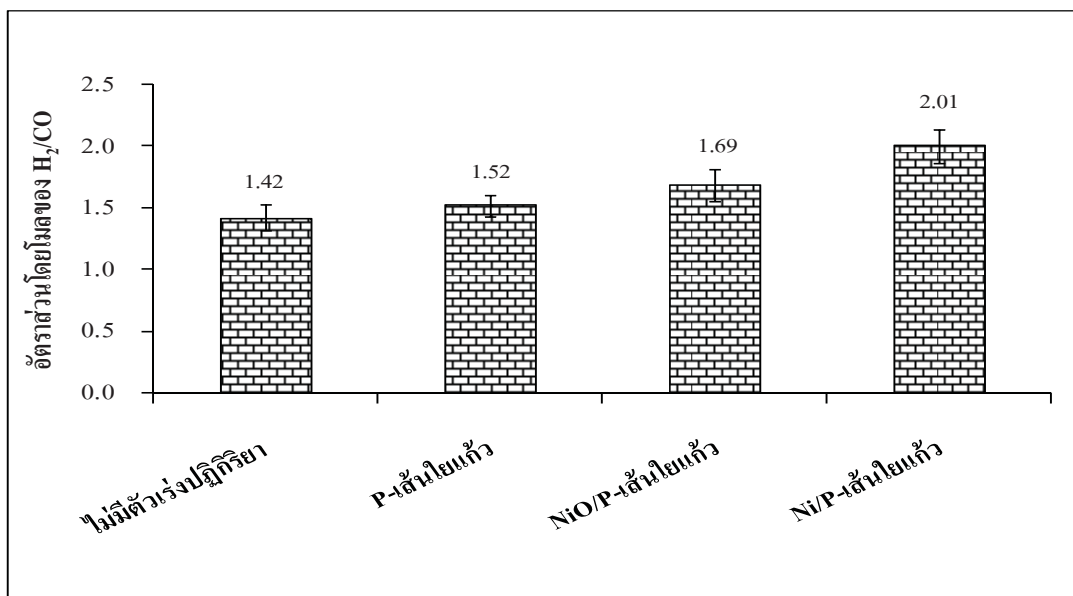
รูปที่ 51 กราฟแสดงผลของการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้น ภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



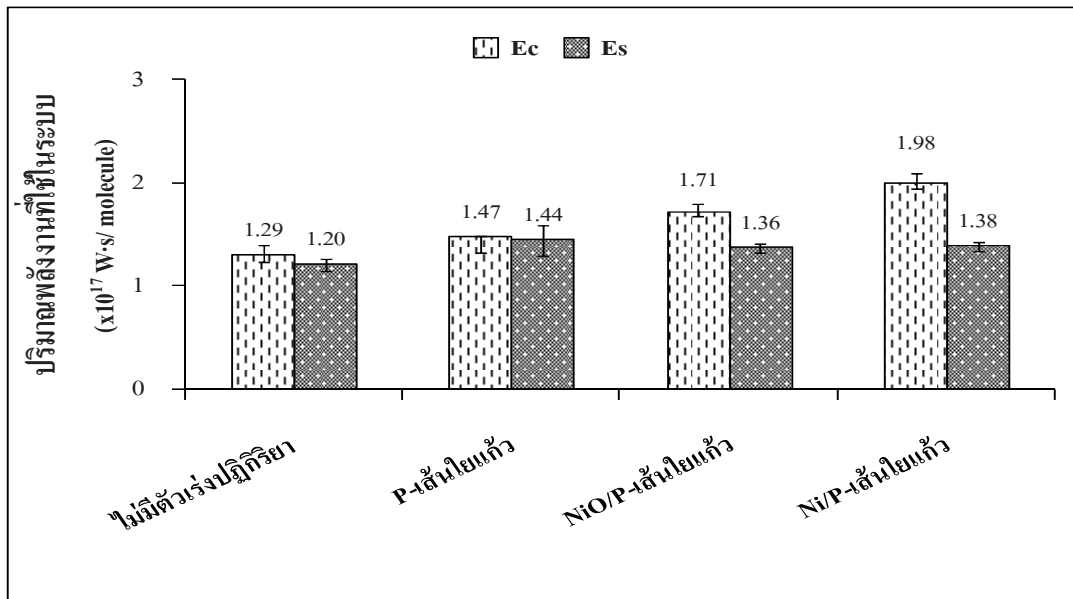
รูปที่ 52 กราฟแสดงผลของการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้น ภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 53 กราฟแสดงผลของการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้น ภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์



รูปที่ 54 กราฟแสดงผลของการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้น ภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 55 กราฟแสดงผลของการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้น ภายใต้ระบบรวมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยา (Ec) และปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (Es)

ผลเปรียบเทียบระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น ภายใต้ระบบรวมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยา

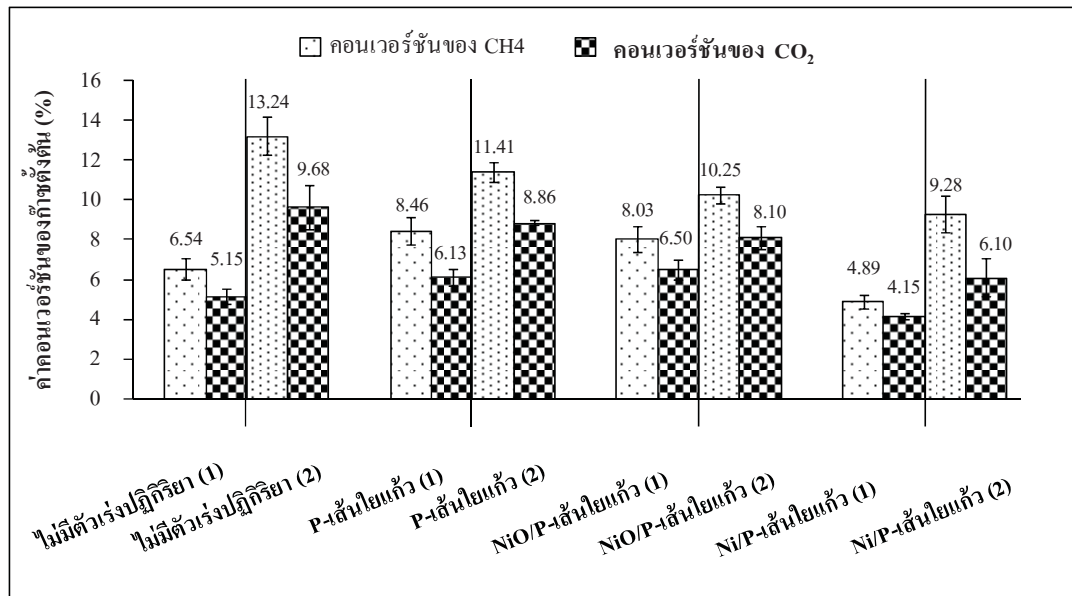
ผลเปรียบเทียบระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น ภายใต้ระบบรวมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ได้กำหนดให้มีการศึกษาเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดด้วยกันคือ P-เส้นใยแก้ว NiO/P-เส้นใยแก้ว และ Ni/P-เส้นใยแก้ว ร่วมกับการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบชั้นเดียวและเครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้นต่อเรียงกัน แสดงดังรูปที่ 56-60

จากรูปที่ 56 แสดงผลค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น ส่งผลให้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะระบบที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าคอนเวอร์ชันสูงขึ้นเกือบ 2 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น ทั้งนี้สาเหตุเกิดจากการเพิ่มจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์เป็นการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาหรือเรซิเดนไทม์ (residence time) ให้นานขึ้น ก๊าซตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์จากเครื่องปฏิกรณ์ตัวที่ 1 สามารถถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาอีกครั้งที่เครื่องปฏิกรณ์ตัวที่ 2 ดังนั้นการเพิ่มจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์จึงเป็นการเพิ่มโอกาสในการเพิ่มขึ้นของค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้น [67] ส่วนผลของค่าความสามารถในการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงดังรูปที่ 57 จากผลการทดลองพบว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้นส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์เมื่อทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้ว ส่วนการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/P-เส้นใยแก้วรวมถึงการไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบพบว่าค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์จะมีค่าที่ใกล้เคียงกัน แต่การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้วจะมีค่าที่ลดลงเมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น และจากรูปที่ 58 ซึ่งเป็นกราฟแสดงผลค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น ส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าที่สูงขึ้นเกือบ 2 เท่า ซึ่งสามารถอธิบายเหตุผลได้เช่นเดียวกันกับการเพิ่มขึ้นของค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้น

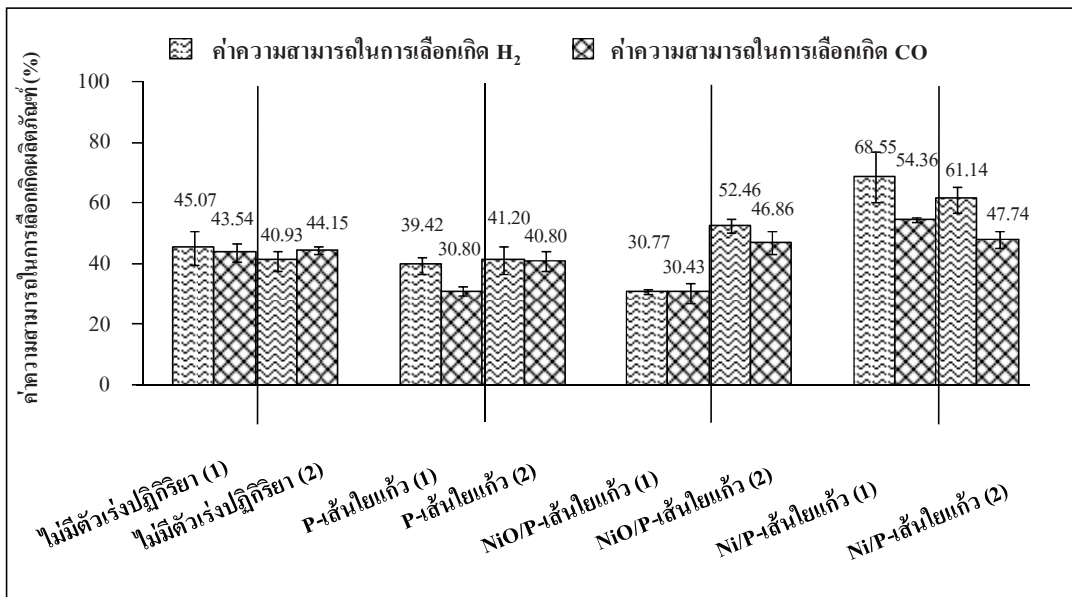
และเมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ดังรูปที่ 59 พบว่าระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้วมีค่าอัตราส่วนที่ลดลง ซึ่งตรงกันข้ามกับการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/P-เส้นใยแก้วและ Ni/P-เส้นใยแก้วที่อัตราส่วนมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น ทั้งนี้คาดว่าค่าที่ลดลงเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา P-เส้นใยแก้วและระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดมีค่าร้อยละผลได้ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น จึงส่งผลให้ค่าอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าที่น้อยกว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น ส่วนค่าที่เพิ่มขึ้นนั้นสาเหตุเกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์หรือนิกเกิลซึ่งมีสมบัติในการควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ภายในระบบจึงส่งผลให้อัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ส่วนผลเปรียบเทียบค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยาและปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 60 ซึ่งปรากฏว่าการเพิ่มจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลให้ผลดีต่อระบบ โดยทำให้การใช้ปริมาณพลังงานจำเพาะที่ใช้ในระบบลดลง เนื่องจากการ

เพิ่มจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลให้ค่า คอนเวอร์ชันของก๊าซตั้งต้นและร้อยละผลได้ของก๊าซสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น ภายใต้สภาวะกำลังไฟฟ้าป้อนที่เท่ากัน จึงส่งผลให้ปริมาณพลังงานจำเพาะที่ใช้ในระบบมีค่าที่ลดลง [18]

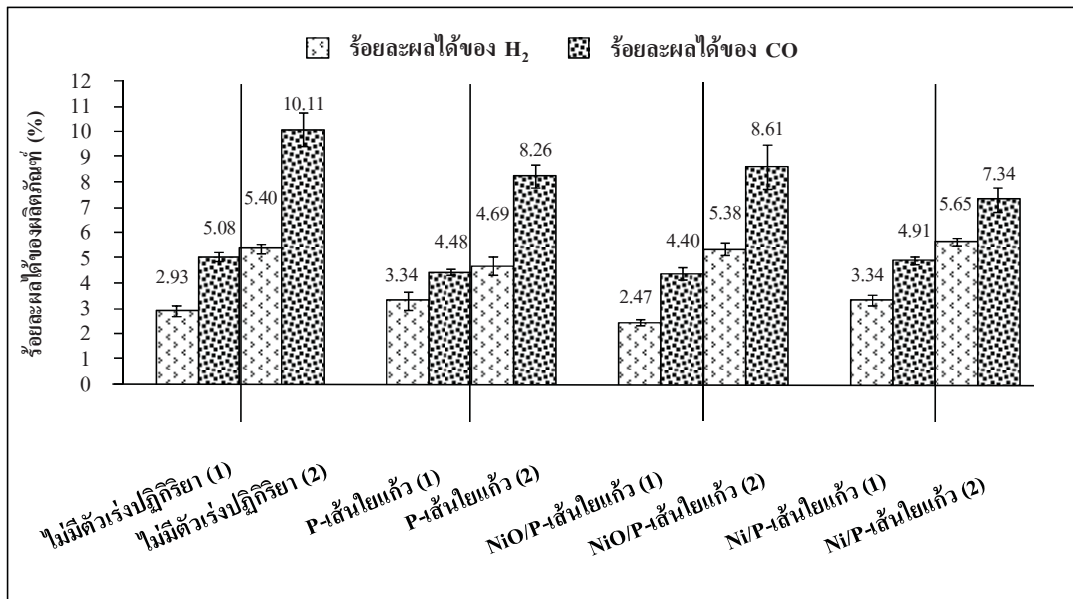
ผลที่ได้จากการเปรียบเทียบระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้นภายใต้ระบบพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ สามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลดีต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบที่ศึกษา แต่ผลดีที่เกิดขึ้นต่อระบบไม่มากเท่าที่ควร โดยสาเหตุหนึ่งที่มีความเป็นไปได้มากที่สุดก็คือสภาวะของอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์อาจไม่สูงพอที่จะกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลสามารถทำงานร่วมกับพลาสมาได้อย่างดี ด้วยเหตุดังกล่าวนี้จึงทำให้ไม่สามารถเห็นบทบาทที่ชัดเจนในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยร่วมกับการใช้พลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนานในระบบที่ศึกษาในงานวิจัยนี้



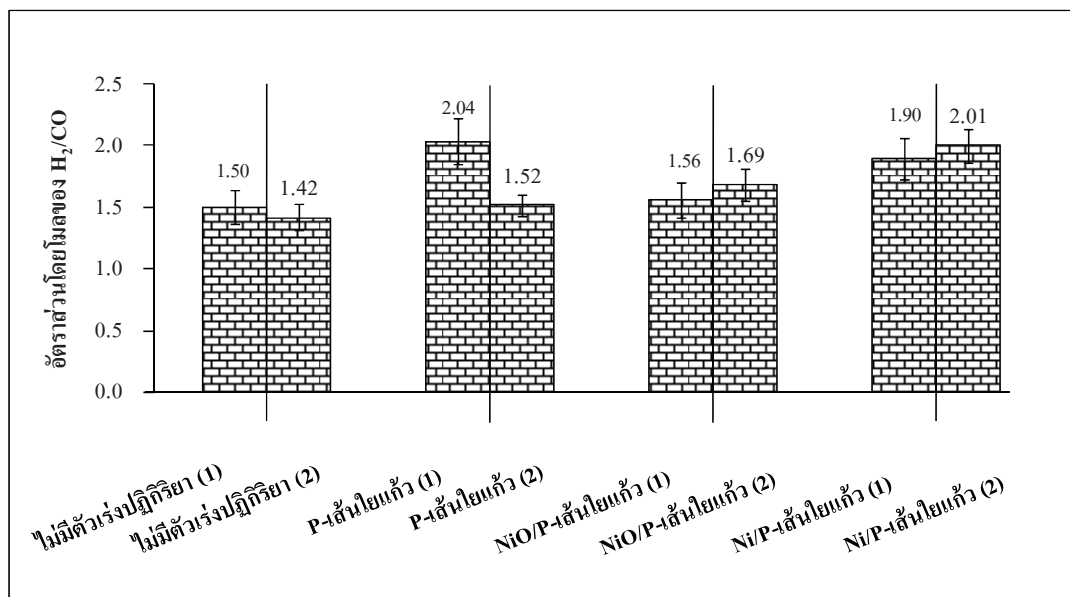
รูปที่ 56 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น



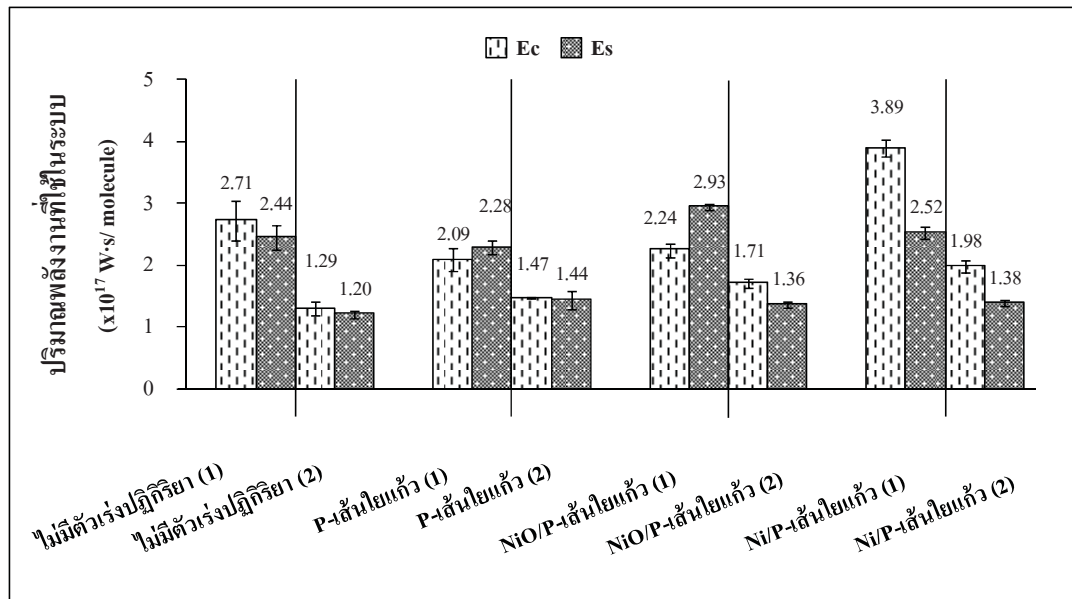
รูปที่ 57 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น



รูปที่ 58 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น



รูปที่ 59 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าอัตราส่วนโดยโมลของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น



รูปที่ 60 กราฟแสดงผลเปรียบเทียบค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซชีวภาพที่เกิดปฏิกิริยา (Ec) และปริมาณพลังงานที่ใช้ในระบบต่อโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (Es) ระหว่างการใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 ชั้น และเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 ชั้น

สรุปผลการทดลอง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ทดสอบปฏิกิริยาฟอร์หมิง

ผลการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วโดยวิธีการแช่จุ่มแบบเปียก เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ทดสอบปฏิกิริยาฟอร์หมิง สามารถสรุปได้ดังนี้

- การโหลดโลหะนิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับเส้นใยแก้ว ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรช่องว่างรวมมีแนวโน้มลดลง ขณะที่ขนาดช่องว่างเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเส้นใยแก้ว
- ผลึกของโลหะนิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิลมีปริมาณและขนาดที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณการโหลดนิกเกิลที่เพิ่มขึ้น
- ธาตุนิกเกิลบนผิวของเส้นใยแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการโหลดนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้วและ Ni/เส้นใยแก้ว

การทดสอบปฏิกิริยาฟอร์หมิงก๊าซชีวภาพภายใต้ระบบร่วมพลาสมา-ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดสอบปฏิกิริยาฟอร์หมิงของก๊าซชีวภาพสังเคราะห์ภายใต้สภาวะพลาสมาอุณหภูมิต่ำร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งศึกษาถึงอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน อิทธิพลของปริมาณการโหลดนิกเกิลบนตัวรองรับแผ่นเส้นใยแก้วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้วและ Ni/เส้นใยแก้ว และอิทธิพลของการเพิ่มจำนวนเครื่องปฏิกรณ์พลาสมา ที่มีผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบ รวมถึงลักษณะพฤติกรรมของไมโครดีสชาร์จที่เกิดขึ้น สามารถสรุปได้ดังนี้

- ก๊าซผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จากปฏิกิริยาฟอร์หมิงก๊าซชีวภาพคือ ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นส่วนผสมหลักของก๊าซสังเคราะห์
- การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมามีบทบาทสำคัญในการช่วยให้ผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์มีค่าอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO ที่สูง เมื่อเทียบกับระบบเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
- การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพียงบางส่วนส่งผลดีต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบ โดยเฉพาะ P-เส้นใยแก้วและ 20%wt. NiO/P-เส้นใยแก้วที่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นและลดปริมาณพลังงานที่ใช้ภายในระบบ รวมทั้งแสดงลักษณะพฤติกรรมของไมโครดีสชาร์จที่ดีทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพเมื่อเปรียบเทียบกับ การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มพื้นที่
- การเพิ่มปริมาณนิกเกิลที่โหลดบนแผ่นเส้นใยแก้วไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพโดยรวมของระบบสำหรับสภาวะที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/เส้นใยแก้ว แต่ส่งผลที่ดีขึ้นเล็กน้อยต่อระบบสำหรับสภาวะที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/เส้นใยแก้ว
- การเพิ่มจำนวนชั้นของเครื่องปฏิกรณ์เป็นสองชั้นส่งผลทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซชีวภาพป้อนและค่าร้อยละผลได้ของก๊าซสังเคราะห์มีค่าที่สูงขึ้นเกือบสองเท่า รวมทั้งช่วยลดค่าปริมาณพลังงานที่ใช้ภายในระบบอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับ การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบชั้นเดียว

เอกสารอ้างอิง

1. ประเสริฐ ฤกษ์เกรียงไกร, “พลังงานทดแทนและการอนุรักษ์พลังงาน”, สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงาน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2553.
2. D. Deublein and A. Steinhauser, “Biogas from waste and renewable resources: an introduction”, Wiley-VCH, Germany, 2011.
3. J. A. Moulijn, M. Makkee, and A. V. Diepen, “Chemical process technology”, John Wiley & Sons, USA, 2001.
4. S. Mater and L. F. Hatch, “Chemistry of petrochemical process”, Gulf Publishing Company, USA, 1994.
5. R. B. Gupta, “Hydrogen fuel: production, transport and storage”, CRC Press, USA, 2009.
6. B. Sorensen, “Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications”, Elsevier Academic Press, UK, 2005.
7. R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, and K. H. Schoenbach, “Low temperature plasma: fundamentals, technologies, and techniques”, Wiley-VCH, Germany, 2008.
8. K. Aasberg-Petersen, J. H. B. Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjaer, P. S. Christensen, C. S. Nielsen, S. E. L. W. Madsen, and J. R. R. Nielsen, Technologies for large-scale gas conversion, *Applied Catalysis A*. 2001; 221: 379-387.
9. กัญจนา บุญเกียรติ และ ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, “เทคโนโลยีแก๊สธรรมชาติ”, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2544.
10. A. Effendi, Z. G. Zhang, K. Hellgardt, K. Honda, and T. Yoshida, Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized- and fixed-bed reactors, *Catalysis Today*. 2002; 77: 181-189.
11. A. Effendi, K. Hellgardt, Z. G. Zhang, and T. Yoshida, Optimising H₂ production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions, *Fuel*. 2005; 84: 869-874
12. Y. Y. Tanashev, V. I. Fedoseev, Y. I. Aristov, V. V. Pushkarev, L. B. Avdeeva, V. I. Zaikovskii, and V. N. Parmon, Methane processing under microwave radiation: recent findings and problems, *Catalysis Today*. 1998; 42: 333-336.
13. H. Xu, K. Shi, Y. Shang, Y. Zhang, G. Xu, and Y. Wei, A study on the reforming of natural gas with steam, oxygen and carbon dioxide to produce syngas for methanol feedstock, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999; 147: 41-46.
14. B. Pietruszka and M. Heintze, Methane conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma, *Catalysis Today*. 2002; 90: 151-158.
15. N. Rueangjitt, T. Sreethawong, S. Chavadej, and H. Sekiguchi, Non-oxidative reforming of methane in a mini-gliding arc discharge reactor: effects of feed methane concentration, feed flow rate, electrode gap distance, residence time, and catalyst distance, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2011; 31: 517-534.
16. N. Rueangjitt, T. Sreethawong, and S. Chavadej, Plasma-catalytic reforming of methane in acrosized gliding arc discharge: effects of input power, reactor thickness, and catalyst existence, *Chemical Engineering Journal*. 2009; 155: 874-880.

17. S. Araki, N. Hino, T. Mori, and S. Hikazudani, Durability of a Ni based monolithic catalyst in the autothermal reforming of biogas, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34: 4727-4734.
18. S. Araki, N. Hino, T. Mori, and S. Hikazudani, Start-up procedures in autothermal reforming of biogas over a Ni based catalytic monolith, *Catalysis Communications*. 2009; 10: 1300-1304.
19. S. Araki, N. Hino, T. Mori, and S. Hikazudani, Autothermal reforming of biogas over a monolithic catalyst, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2010; 19: 477-481.
20. M. Kraus, B. Eliasson, U. Kogelschatz, and A. Wokaun, CO₂ reforming of methane by the combination of dielectric-barrier discharges and catalysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001; 3: 294-300.
21. A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, and Ch. Papadopoulou, Ni-CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*. 2010; 377: 16-26.
22. F. Barrai, T. Jackson, N. Whitmore, and M. J. Castaldi, The role of carbon deposition on precious metal catalyst activity during dry reforming of biogas, *Catalysis Today*. 2007; 129: 391-396.
23. H. Nagazoe, M. Kobayashi, T. Yamaguchi, H. Kimuro, and K. Onoe, Characteristics of methane conversion under combined reactions of solid catalyst with microwave plasma, *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 2006; 39: 314-320.
24. H. Purwanto and T. Akiyama, Hydrogen production from biogas using hot slag, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006; 31: 491-495.
25. P. Djinović, I. G. O. Črnivec, J. Batista, J. Levec, and A. Pintar, Catalytic syngas production from greenhouse gases: performance comparison of Ru-Al₂O₃ and Rh-CeO₂ catalysts, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2011; 50: 1054-1062.
26. A. Fridman and L. A. Kennedy, "Plasma physics and engineering", CRC Press, USA, 2011.
27. Y. N. Chun, S. W. Kim, and H. O. Song, Steam plasma reforming of biogas by non-thermal pulsed discharge, *Korean Journal Chemical Engineering*. 2004; 21: 670-675.
28. T. Nozaki, T. Hiroyuki, and K. Okazaki, Hydrogen enrichment of low-calorific fuels using barrier discharge enhanced Ni/γ-Al₂O₃ bed reactor: thermal and nonthermal effect of nonequilibrium plasma, *Energy & Fuels*. 2006; 20: 339-345.
29. V. Goujard, J. M. Tatibouet, and C. Batiot-Dupeyrat, Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas, *Applied Catalysis A: General*. 2009; 353: 228-235.
30. Y. N. Chun, Y. C. Yang, and K. Yoshikawa, Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer, *Catalyst Today*. 2009; 148: 283-289.
31. M. H. Rafiq and J. E. Hustad, Experimental and thermodynamic studies of the catalytic partial oxidation of model biogas using a plasma-assisted gliding arc reactor, *Renewable Energy*. 2011; 36: 2878-2887.
32. B. Zhu, X. S. Li, C. Shi, J. L. Liu, T. L. Zhao, and A. M. Zhu, Pressurization effect on dry reforming of biogas in kilohertz spark-discharge plasma, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012; 37: 4945-4954.

33. T. Kroker, T. Kolb, A. Schenk, K. Krawczyk, M. Mlotek, and K. H. Gericke, Catalytic conversion of simulated biogas mixtures to synthesis gas in a fluidized bed reactor supported by a DBD, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2012; 32: 565-582.
34. N. Rueangjitt, C. Akarawitoo, and S. Chavadej, Production of hydrogen-rich syngas from biogas reforming with partial oxidation using a multi-stage ac gliding arc system, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2012; 32: 583-596.
35. สถานเทคโนโลยีก๊าซชีวภาพ, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, <http://teenet.chiangmai.ac.th/btc/introbiogas.php> (10 ธันวาคม 2556).
36. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและการอนุรักษ์พลังงาน, กระทรวงพลังงาน, http://www2.dede.go.th/km_ber/Attach/Biogas-present.pdf (10 ธันวาคม 2556).
37. ก๊าซชีวภาพ, วิกีพีเดีย สารานุกรมเสรี, <http://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%81%E0%B9%8A%E0%B8%B2%E0%B8%8B%E0%B8%8A%E0%B8%B5%E0%B8%A7%E0%B8%A0%E0%B8%B2%E0%B8%9E> (10 ธันวาคม 2556).
38. ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ, “การผลิตก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน”, รายงานวิจัย, สถาบันวิจัยและพัฒนา, คณะวิศวกรรมศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.
39. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, “Principles of plasma discharges and materials processing”, John Wiley & Sons, Canada, 2005.
40. B. Eliasson and U. Kogelschatz, Nonequilibrium volume plasma chemical processing, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1991; 19: 1063-1077.
41. A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol, Non-thermal atmospheric pressure discharge, *Journal of Physic D: Applied Physics*. 2005; 38: R1-R24.
42. I. Istadi and N. A. S. Amin, Co-generation of synthesis gas and C₂₊ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: a review, *Fuel*. 2006; 85: 577-592.
43. E. Nasser, “Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics”, John Wiley & Sons, USA, 1971.
44. สุกัญญา อัครวิชัยตระกูล, ณัฐภา รัตนสัมพันธ์ และอุกฤษฏ์ จิโนการ, “การปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบแผ่นขั้วไฟฟ้าคู่ขนาน เพื่อใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ระเหยง่าย”, ปรินุญานินพนธ์, วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
45. M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, *Catalysis Today*. 2003; 77: 299-314.
46. J. Hagen, “Industrial catalysis”, Wiley-VCH, Germany, 2006.
47. R. J. Wijngaarden, A. Kronberg, and K. R. Westerterp, “Industrial catalysis: optimizing catalysts and processes”, Wiley-VCH, Germany, 1998.
48. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ, “ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี”, สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), กรุงเทพฯ, 2547.
49. ศศิเกษม ทองยงค์, “แก้ว”, โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2521.
50. คิมเทค เทคโนโลยี, http://www.weloveshopping.com/shop/show_article.php?shopid=245450&qid=112725 (14 ธันวาคม 2556).

51. Fiberglass, www.muikwang.com/images/column_1337915534/fiberglass.pdf (22 ตุลาคม 2556).
52. ไฟเบอร์กลาสหรือใยแก้วคืออะไร ?, [http://web.en.rmutt.ac.th/te/index.php?option=com_content & task=view&id=123&Itemid=43](http://web.en.rmutt.ac.th/te/index.php?option=com_content&task=view&id=123&Itemid=43) (14 ธันวาคม 2556).
53. High strength glass fiber, www.agy.com/technical.../HighStrengthTechPaperEng.pdf (22 ตุลาคม 2556).
54. P. Reubroycharoen, N. Tangkamaporn, and C. Chaiya, Ni/SiO₂ fiber catalyst prepared by electrospinning technique for glycerol reforming to synthesis gas, 10th International Symposium of Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 2010, 689-693.
55. ปุณณวิทย์ หาญไพบูลย์ และ สาวิตรี สกุลมิตรภาพ, “การเพิ่มมูลค่าก๊าซชีวภาพและการผลิตก๊าซสังเคราะห์ด้วยเทคนิคพลาสมาแบบไดอิเล็กทริกดิสชาร์จ”, ปรินซ์นิพนธ์, วิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาเคมีอุตสาหกรรม, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
56. J. G. Speight, “Lange’s handbook of chemistry”, 16th ed. McGraw-Hill Professional Public, New York, 2005.
57. X. Tu and J. C. Whitehead, Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: understanding the synergistic effect at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012; 125: 439-448.
58. B. Pietruszka and M. Heintze, Methane conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma, *Catalysis Today*. 2004; 90: 151-158.
59. H. J. Gallon, X. Tu, M. V. Twigg, and J. C. Whitehead, Plasma-assisted methane reduction of a NiO catalyst-low temperature activation of methane and formation of carbon nanofibres, *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011; 106: 616-620.
60. C.-J. Lui, R. Mallinson, and L. Lobban, Nonoxidative methane conversion to acetylene over zeolite in a low temperature plasma, *Journal of Catalysis*. 1998; 179: 326-334.
61. N. Rueangjitt, C. Akarawitoo, T. Sreethawong, and S. Chavadej, Reforming of CO₂-containing natural gas using an ac gliding arc system: effect of gas components in natural gas, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2007; 27: 559-576.
62. D.-G. Cheng, C.-J. Liu, and Y.-P. Zhang, Carbon dioxide reforming of methane over glow discharge plasma treated Ni/Al₂O₃, *Catalysis Today*. 2006; 115: 205-210.
63. L. Yao, J. Zhu, X. Peng, D. Tong, and C. Hu, Comparative study on the promotion effect of Mn and Zr on the stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013; 38: 7268-7279.
64. S. He, X. Zheng, L. Mo, W. Yu, H. Wang, and Y. Luo, Characterization and catalytic properties of Ni/SiO₂ catalysts prepared with nickel citrate as precursor, *Materials Research Bulletin*. 2014; 49: 108-113.
65. Y.-X. Pan, C.-J. Liu, and P. Shi, Preparation and characterization of coke resistant Ni/SiO₂ catalyst for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Power Sources*. 2008; 176: 46-53.
66. Z. Wang, X. Shao, A. Larcher, K. Xie, D. Dong, and C.-Z. Li, A study on carbon formation over fibrous NiO/CeO₂ nanocatalysts during dry reforming of methane, *Catalysis Today*. 2013; 216: 44-49.

67. N. Rueangjitt, W. Jittiang, K. Pornmai, J. Chamnanmanoontham, T. Sreethawong, and S. Chavadej, Combined reforming and partial oxidation of CO₂-containing natural gas using an ac multistage gliding arc discharge system: effect of stage number of plasma reactors, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2009; 29: 433-453.

Output ที่ได้จากโครงการ

- ผลงานตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการนานาชาติ จำนวน 1 เรื่อง

C. Harnsinudom, S. Chavadej, and **N. Rueangjitt**, "Syngas Production from Simulated Biogas Reforming by DBD Plasma-Catalytic Hybrid System", *Proceedings of the 3rd International TiChE Conference 2013*, 17-18 October 2013, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Thailand.

หมายเหตุ: - บทความวิจัยนี้ได้รับรางวัล "Outstanding Paper Award"

- สำนวนบทความฉบับเต็มและต้นฉบับของบทความวิจัยฉบับเต็ม อยู่ในส่วนของภาคผนวก

ภาคผนวก



The 3rd International Thai Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference

*"Step into a New Era of Alternative Energy
Management and Sustainable Environment"*

By
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering, Khon Kaen University
and
Thai Institute of Chemical Engineering
and Applied Chemistry, TIChE



October 17-18, 2013

Pullman Khon Kaen Raja Orchid Hotel, KHON KAEN, Thailand





**The 3rd TICHE International Conference
(TICHE 2013)**

**"Step into a New Era of Alternative Energy
Management and Sustainable Environmental"**

PROCEEDINGS

By

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Khon Kaen University
The Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry

17-18 October 2013

Pullman Khon Kaen Raja Orchid Hotel, KHON KAEN,
THAILAND

สำหรับความฉบับเต็ม
(Reprint Full Paper)



Syngas Production from Simulated Biogas Reforming by DBD Plasma-Catalytic Hybrid System

Chanutorn Harnsinudom¹ Sumaeth Chavadej² Nongnuch Rueangjitt^{1*}

¹Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200

E-mail: pare_miss@hotmail.com, nongnuch.r@cmu.ac.th*

²The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University,
Bangkok 10330

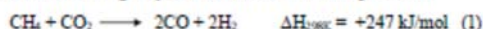
E-mail: sumaeth.c@chula.ac.th

Abstract—The reforming of simulated biogas (70% CH₄ and 30% CO₂) for syngas production was investigated under low-temperature DBD plasma condition in the presence of nickel catalyst supported on glass wool. In DBD plasma-catalytic hybrid system, the influence of two different catalyst packings—fully packed and partially packed into the plasma zone—was comparatively evaluated the overall reaction performance and microdischarge behavior in terms of quantitative and qualitative analysis. The result showed hydrogen, H₂, and carbon monoxide, CO as main gas products. The plasma system with partial packing of either NiO-loaded glass wool or unloaded glass wool gave a beneficial effect in improving CH₄ and CO₂ conversions and reducing the specific energy requirement of system, as compared to the one with full catalyst packing. This synergistic effect of partial catalyst packing is strongly due to the catalyst activation of reactive species from sole plasma and unreacted CH₄ and CO₂ in plasma zone for accelerated reforming reaction, resulting in higher conversions. Interestingly, in case of partially packing, the combination of Ni-loaded glass wool with DBD plasma brought about the noticeable enhancement of H₂ and CO selectivities, even though CH₄ and CO₂ conversions exhibited relatively low.

Keywords: biogas, syngas, reforming, plasma-catalytic system

I. INTRODUCTION

Biogas production from wastes and renewable resources is growing interest in the present. Main components of biogas generally compose of 55-70% methane (CH₄), 27-44% carbon dioxide (CO₂), 1% or less hydrogen (H₂), 3% or less hydrogen sulfide (H₂S), and others [1]. Utilization of biogas is widely used as a fuel source for heating and electricity generation. However, an additional unit to separate CO₂ before use is necessarily required since high CO₂ content lowers the heating value of fuel. CO₂ emission from separation unit also caused the increasing greenhouse effect problem. The conversion of biogas into syngas product via CO₂ reforming process (Eq.1) is an interesting way to solve these undesired problems.



The CO₂ reforming or dry reforming is a process which can chemically convert biogas into syngas by heating or using catalyst. Syngas (H₂+CO) can be used as raw material for producing chemicals such as methanol, ammonia and etc. It is also used as an intermediate in producing synthetic liquid fuels via Fischer-Tropsch process. But, up to now, this

conventional process still has operational limitations of high temperature and pressure, and coking problem on catalyst surface [2].

Low-temperature plasma technology should be possibly an upcoming alternative that may overcome drawbacks of the reforming process because it can activate the reforming reaction to occur at ambient temperature and atmospheric pressure without external heating. Under applying a high voltage plasma system, gas phase is broken down to form highly reactive species (electrons, highly excited atoms and molecules, ions, radicals, photons and neutral particles) [3]. The collisions between these highly energetic species enable reactions to proceed within plasma. Dielectric barrier discharge (DBD), one type of low-temperature plasma, is widely employed for constructing plasma-catalyst reaction system. The DBD itself is extensively used in industrial applications, especially for initiation of plasma chemical process. In addition, recent studies on CO₂ reforming of methane revealed that the combination of low-temperature plasma and solid catalyst has potential to maximize the process performance. In dry reforming reaction, it is normally active with transition VIII-B group metals (Rh, Pt, Ru, Ir and Ni). Among these catalysts, nickel catalyst is most favorably used in reforming process due to inexpensive price, easy availability, and high reactivity [4,5]. The effect of different catalyst packings within DBD plasma reactor—fully packing [2,6-9] and partially packing [2,8-10]—is an interesting factor to investigate on the process performance of dry reforming reaction. But, until now, this comprehensive study is not widespread and still has few researches. Hence, our research has focused on an investigation of biogas reforming under DBD plasma-catalytic hybrid system, and nickel catalyst supported on glass wool sheet is selected for this study. The influence of two different catalyst packing methods (full and partial packings) into plasma zone of DBD reactor was preliminarily determined, in order to understand how the major role of chosen catalyst works in the studied plasma system.

II. EXPERIMENTAL

A. Catalyst Preparation

Figure 1 illustrated catalyst samples i.e. glass wool, NiO/glass wool and Ni/glass wool, being used for reaction

testing in the DBD plasma-catalytic hybrid system. Fully and partially packing sizes of glass wool sheet were prepared for unloaded glass wool and NiO-loaded glass wool catalysts. NiO/glass wool was prepared by wet impregnation method using an aqueous solution of 0.5M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (QR&C Chemical Co., Ltd.) as metal precursor and glass wool (Ajax Finechem Pty Ltd.) as catalyst support. Firstly, glass wool sheet was immersed in $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution for 3 hr. After that, the impregnated catalyst was dried at 110°C for 2 hr, and calcined in air at 500°C for 3 hr. For Ni/glass wool, the calcined catalyst was further reduced under diluted H_2 atmosphere.



Figure 1. Photograph of glass wool (a,b), NiO/glass wool (c,d) and Ni/glass wool (e) in form of fully and partially packing sheet sizes.

B. Catalyst Characterization Techniques

Catalyst samples were characterized by X-Ray Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM), in order to correlate chemical and physical characteristics with catalytic properties. Structural characterization of catalysts was performed by XRD technique on model D8 Advance: Bruker AXS, equipped with using Cu radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), under 30 mA current and 40 kV voltage. A continuous scan angle 2θ was selected from 10° to 80° with step of 0.02° and measurement time per step of 0.5 s. And surface characteristic of catalysts was tested by SEM (JSM-5910LV, operated at 15 kV), equipped with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS) for analyzing the elemental distribution on a sample surface.

C. Reaction Testing

Experimental setup of DBD plasma-catalytic hybrid system was shown in Fig. 2. Simulated biogas (70% CH_4 and 30% CO_2), supplied by Thai Industrial Gas (Public) Co., Ltd., was introduced into DBD reactor as feed gas. Catalyst was packed between two electrode plates of DBD reactor, with two different packing methods—fully packing (catalyst was packed into the entire area of plasma zone) and partially packing (catalyst was packed into one third of outlet plasma area and placed along the end part of bottom electrode plate). The flow rate of feed gas was controlled by digital mass flow controller (New-Flow, TLFC). The soap bubble flow meter used to measure the flow rates of feed and product gas. After the composition of feed gas was invariant with time, the power unit was turned on. The AC power supply unit was used to generate the dielectric barrier discharge in the reactor from the domestic AC of 220 V and 50 Hz. The output voltage and frequency were controlled by a function generator

(GW Instek, GFG-8020H). A power analyzer (Lutron, DW6090) was used to measure power, current and output voltage at the low voltage side of power supply unit. The high-side voltage was calculated by multiplying by a factor of 130. The operating condition of this system was fixed at 35 cm^3/min of feed flow rate, 300 Hz of input frequency, 16.25 kV of applied voltage and 4.95 mm of electrode gap distance. The gaseous composition of feed and product was analyzed by Gas Chromatograph (HP 6890), equipped with a HP-PLOT Molecular Sieve 5A capillary column and thermal conductivity detector (TCD). During the reaction, the product gas was taken at least three times for each experiment. For any given experimental condition, reaction testing was run repeatedly three times, in order to confirm the reliability of experimental data.

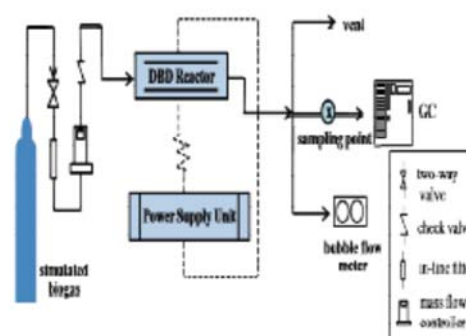


Figure 2. Schematic diagram of DBD plasma-catalytic hybrid system

D. Reaction Performance Assessment

The reactant conversion is defined as

$$\% \text{ Reaction conversion} = \frac{(\text{moles of reactant in} - \text{moles of reactant out}) (100)}{(\text{moles of reactant in})} \quad (2)$$

The selectivities for H_2 and CO are calculated based on moles of H-containing reactant (CH_4) converted and moles of C-containing reactant (CH_4 and CO_2) converted, respectively.

$$\% \text{ Selectivity for } \text{H}_2 = \frac{(\text{moles of } \text{H}_2 \text{ produced}) (100)}{(2 \times \text{moles of } \text{CH}_4 \text{ converted})} \quad (3)$$

$$\% \text{ Selectivity for } \text{CO} = \frac{(\text{moles of } \text{CO} \text{ produced}) (100)}{(\text{moles of } \text{CH}_4 \text{ converted} + \text{moles of } \text{CO}_2 \text{ converted})} \quad (4)$$

The specific energy consumption is calculated in a unit of W-s per biogas molecule converted or per syngas molecule produced, as stated in Eq. 5.

$$\text{Specific energy consumption} = (P) (60) / (N) (M) \quad (5)$$

where P = power (W), N = Avogadro's number (6.02×10^{23} molecules $\cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), M = rate of biogas converted or of syngas produced molecules ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Catalyst Characterization Results

The XRD spectra of unloaded glass wool, NiO-loaded glass wool and Ni-loaded glass wool were compared in Fig. 3. It presented that XRD pattern of unloaded glass wool (a) did not found the diffraction peak of NiO and Ni phases. For NiO-loaded glass wool (b) after the calcination step, it was carried out to appear NiO phase at the diffraction peaks of 38.2° , 43.3° , 62.4° and 75.4° . For Ni-loaded glass wool (c), the metallic Ni phase can be clearly seen the diffraction peaks at $2\theta = 45.0^\circ$, 52.2° and 77.0° , after the reduction step. Figure 4 showed the SEM micrographs of catalyst samples both before and after reaction, presenting the surface characteristic of glass wool, NiO/glass wool and Ni/glass wool. It was noticed that the surface feature of all fresh catalyst samples (a-c) were changed after being used in the reaction under plasma condition. Also, from the visual observation, the spent catalysts (d-f) had some amount of coke deposited on their catalyst surface.

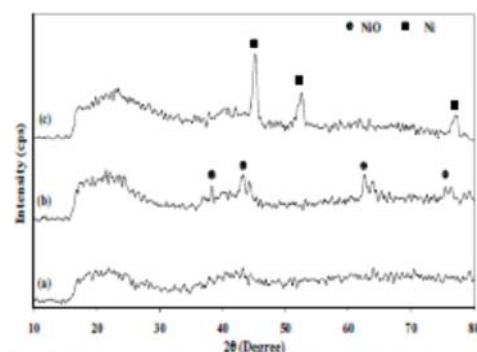


Figure 3. XRD patterns of unloaded glass wool (a), NiO-loaded glass wool (b), and Ni-loaded glass wool (c)

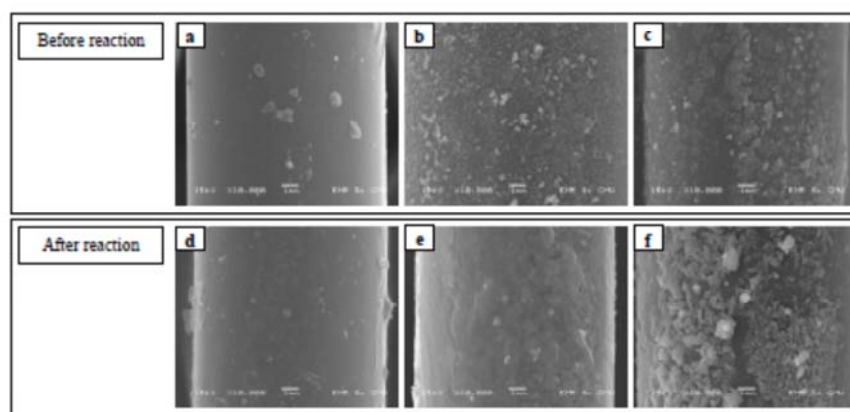


Figure 4. SEM micrographs of fresh catalysts before reaction: glass wool (a), NiO/glass wool (b) and Ni/glass wool (c); spent catalysts after reaction: glass wool (d), NiO/glass wool (e) and Ni/glass wool (f)

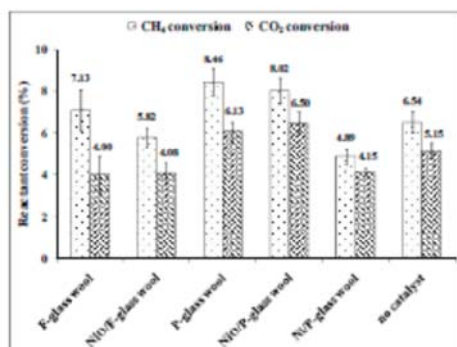
B. Plasma-Catalytic Biogas Reforming

In order to determine the influence of different catalyst packings, a series of experiments were performed under DBD plasma-catalytic hybrid system using five types of catalyst samples including F-glass wool, NiO/F-glass wool, P-glass wool, NiO/P-glass wool and Ni/P-glass wool. Noting here that, based on using two packing sizes of glass wool sheet, fully packing and partially packing are defined as F-glass wool and P-glass wool, respectively.

Effect of Different Catalyst Packings on CH_4 and CO_2 Conversions

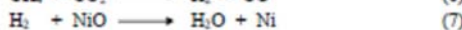
Figure 5 showed that fully packing with both unloaded and NiO-loaded catalysts had lower CH_4 and CO_2 conversions than partially packing (except for Ni/P-glass wool). Also, the conversions of fully packing seemed to be less than no catalyst

packing. It is certainly due to the fact that, fully packing into the plasma zone causes a significant reduction of microdischarge intensity and interrupts the generation of homogeneous plasma in discharge volume. However, for partially packing with P-glass wool and NiO/P-glass wool catalysts, their results of CH_4 and CO_2 conversions slightly increased as compared to no catalyst packing, although some part of discharge volume was replaced with catalyst. It therefore confirmed that, partial packing at the post-sole discharge zone provided a synergistic effect on reaction performance in the studied hybrid system, which similar results was also reported by Tu *et al.* and Pietruszka *et al.* [2,8]. For partial packing of catalyst, an increase of CH_4 and CO_2 conversions can explain that, either reactive species generated by plasma or unreacted CH_4 and CO_2 molecules from sole plasma zone may be activated by catalysts to further react into others.

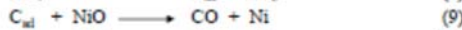
Figure 5. Effect of different catalyst packings on CH₄ and CO₂ conversions

For a comparison between NiO/P-glass wool and Ni/P-glass wool, it found that NiO-loaded catalyst (or unreduced catalyst) presented much greater conversions of both CH₄ and CO₂ than Ni-loaded catalyst (or reduced catalyst). This result is believed that, for NiO-loaded catalyst, two proposed chemical pathways might possibly occur with NiO phase being loaded on P-glass wool sheet, as shown here in Eqs. 6-10.

Pathway 1



Pathway 2



The first pathway was proposed that, H₂ and CO (or syngas) were generated via dry reforming reaction (Eq. 6). The formed H₂ subsequently reduced NiO phase to Ni metal and produced water (Eq. 7). The second proposed pathway, as shown in Eqs. 8-10, suggested that the reduction of NiO phase by CH₄ progressed through the dissociation of adsorbed CH₄ on active sites of NiO surface to form active adsorbed carbon (C_{ad}) and H₂ gas. The generation of active adsorbed carbon in Eq. 8 can reduce NiO to be metallic nickel and CO (Eq. 9).

Afterward, CO can further reduce NiO to form CO₂ and Ni (Eq. 10) [10]. Therefore, loaded NiO might lead to an additional probability of CH₄ and CO₂ being converted via both proposed pathways, and result in the higher CH₄ and CO₂ conversions when compared to the case of Ni-loaded catalyst.

So far, these two proposed pathways were verified by XRD analysis of fresh and spent NiO/P-glass wool catalysts, as illustrated in Fig. 6. XRD pattern of spent catalyst exhibited either NiO or Ni phases while the one of fresh catalyst has one phase of NiO only. The characteristic diffraction peaks are identified for NiO phase at 37.4°, 43.4°, 62.9°, 75.6° and 79.6°, and Ni phase at 44.2° and 76.0°. For spent catalyst, XRD result still found the remained oxide form of NiO and the added phase of Ni metal, as compared to fresh catalyst. It implies that some part of NiO was altered to be metallic Ni after using fresh NiO/P-glass wool in CH₄-CO₂ plasma-catalytic reforming. This obtained XRD result of spent NiO/P-glass wool corresponded to the proposed pathways, but the reduction of NiO was not complete.

Figure 7 showed the result of area mapping micrographs from X-Ray elemental analysis, in order to compare the distribution of Ni, C and O elements between NiO/P-glass wool and Ni/P-glass wool after use. From the result, it was noticed that the quantity and dispersion of C element over the surface area of NiO/P-glass wool has greater than the ones of Ni/P-glass wool, which corresponded to the proposed pathways as well. It is explainable that, for NiO/P-glass wool, a part of formed C or coke might be produced from the proposed pathway 2.

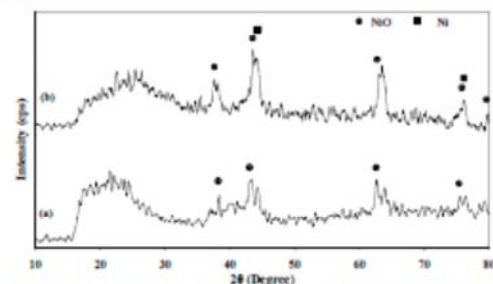


Figure 6. XRD pattern of fresh (a) and spent (b) NiO-loaded glass wool catalysts

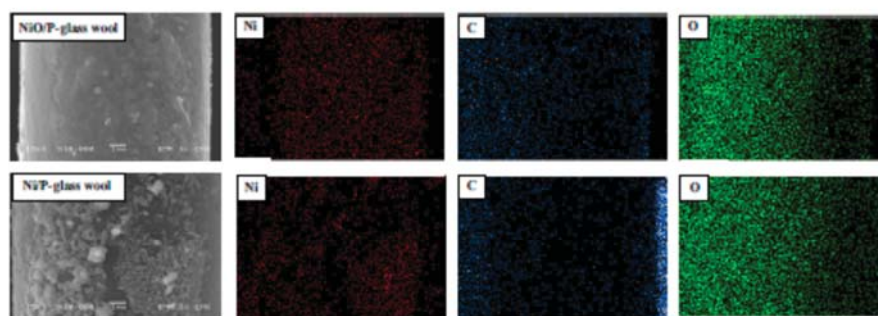
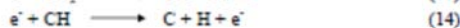
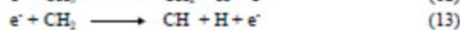
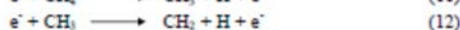
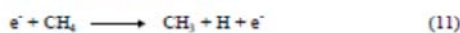


Figure 7. X-Ray elemental area mapping micrographs of NiO/P-glass wool and Ni/P-glass wool catalysts after using for reaction testing

Effect of Different Catalyst Packings on H_2 and CO Selectivities

The comparative result of H_2 and CO selectivities was demonstrated in Fig. 8. It can be seen that, fully packing with both unloaded and NiO-loaded catalyst performed higher selectivity for syngas than partially packing but lower than no catalyst packing. Outstandingly, partially packing of Ni-loaded catalyst contributes a remarkable enhancement for H_2 and CO production, suggesting that the selective property of Ni/P-glass wool is appropriate for syngas production. But, for partially packing of NiO-loaded catalyst, it gave relatively low selectivities for both H_2 and CO, while its CH_4 and CO_2 conversions were quite high (see Fig. 5). It is thus expected that, for NiO/P-glass wool, the formation of higher hydrocarbons (e.g. C_2) is probably more favored to occur via the radical coupling reactions—as described in Eqs. 11-20 [11]. It should be noted here that, for this experimental investigation, gas products of C_2 + hydrocarbons are not assessed in qualitative and quantitative analysis.

Electron-methane collision:



C_2 hydrocarbon formation:

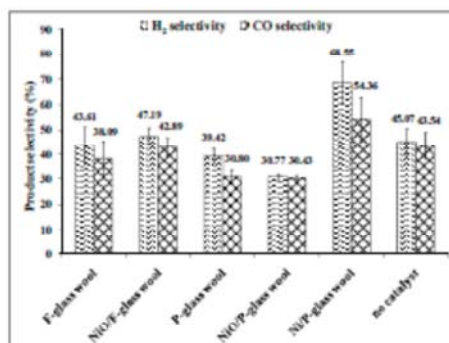
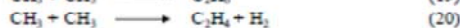
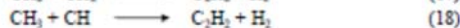
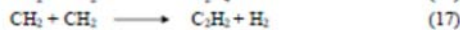
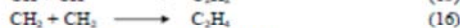
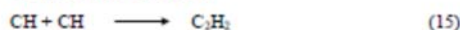


Figure 8. Effect of different catalyst packings on H_2 and CO selectivities

Effect of Different Catalyst Packings on Energy Consumption

Energy consumption result in Fig. 9 showed that it corresponded to the reactant conversion (Fig. 5). Partially packing with unloaded and loaded-NiO catalysts presented

the lower energy consumption, as compared to the cases of fully catalyst packing and no catalyst (or sole plasma system). Regarding a comparative result of NiO/P-glass wool and Ni/P-glass wool, the higher consumed energy per molecule of converted biogas and per molecule of produced syngas was clearly noticed for Ni/P-glass wool catalyst. This result can suggest that Ni/P-glass wool catalyst needs more energy to activate the chemical reaction than NiO/P-glass wool.

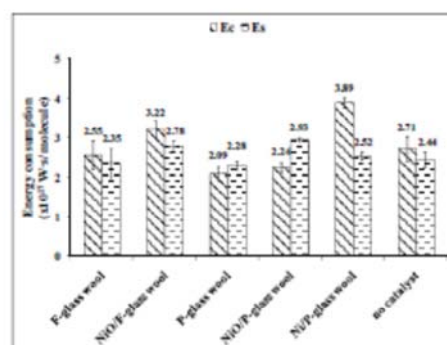


Figure 9. Effect of different catalyst packings on energy consumption per molecule of biogas converted (E_c) and per molecule of syngas produced (E_s)

IV. CONCLUSIONS

The conversion of simulated biogas into syngas was experimentally investigated in DBD plasma-catalytic hybrid system. The result showed H_2 and CO as main gas products. Two different catalyst packings—fully packed and partially packed into the plasma zone—performed a crucial impact on the overall performance of biogas reforming. Partially packing with unloaded and NiO-loaded glass wool catalysts can enhance CH_4 and CO_2 conversions with less energy requirement, as compared to the system with fully catalyst packing. Meanwhile, partially packing with Ni-loaded glass wool catalyst exhibited the improvement of H_2 and CO selectivities due to the selective property of metallic Ni.

ACKNOWLEDGMENTS

The Thailand Research Fund; The Commission on Higher Education and Chiang Mai University for supporting TRF-CHE Research Grant No. MRG5580156, and The Graduate School, Chiang Mai University are acknowledged.

REFERENCES

- [1] Y. N. Chua, Y. C. Yang, and K. Yoshikawa, "Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer", *Catalyst Today*, vol. 148, 2009, pp. 283-289.
- [2] X. Tu and J. C. Whithead, "Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: understanding the synergistic effect at low temperature", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, 2012, pp. 439-448.
- [3] I. Istedi and N. A. S. Amin, "Co-generation of synthesis gas and C_2 hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: a review", *Fuel*, vol. 85, 2006, pp. 577-592.
- [4] A. F. Lucedio, J. M. Asaf, and E. M. Asaf, "Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: influence of support", *Applied Catalysis A: General*, vol. 400, 2011, pp. 156-165.

- [5] R. B. Gupta, "Hydrogen fuel: production, transport and storage", CRC Press, USA, 2009.
- [6] M. Kraus, B. Eliasson, U. Kogelschatz, and A. Wokaun, "CO₂ reforming of methane by the combination of dielectric-barrier discharges and catalysis", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, 2001, pp. 294-300.
- [7] V. Goujard, J.-M. Tatibouet, and C. B. Dupeyrat, "Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas", *Applied Catalysis A: General*, vol. 353, 2009, pp. 228-235.
- [8] B. Pietruszka and M. Heinze, "Methane conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma", *Catalysis Today*, vol. 90, 2004, pp. 151-158.
- [9] A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee, and H. K. Song, "Methane conversion using dielectric barrier discharge: comparison with thermal process and catalyst effects", *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 15, 2006, pp. 87-92.
- [10] H. J. Gallon, X. Tu, M. V. Twigg, and J. C. Whitbread, "Plasma-assisted methane reduction of a NiO catalyst-low temperature activation of methane and formation of carbon nanofibres", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 106, 2011, pp. 616-620.
- [11] N. Kueangjit, C. Akarawittoo, T. Sreethawong, and S. Chavadej, "Reforming of CO₂-containing natural gas using an ac gliding arc system: effect of gas components in natural gas", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 27, 2007, pp. 559-576.

สำเนาใบประกาศนียบัตรรางวัล “Outstanding Paper Award”



ต้นฉบับบทความฉบับเต็ม
(Original Full Paper)



Syngas Production from Simulated Biogas Reforming by DBD Plasma-Catalytic Hybrid System

Chanutporn Harnsinudom¹ Sumaeth Chavadej² Nongnuch Rueangjitt^{1*}
¹Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University,
 Chiang Mai 50200

E-mail: pare_miss@hotmail.com, nongnuch.r@cmu.ac.th*

²The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University,
 Bangkok 10330

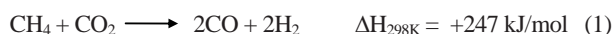
E-mail: sumaeth.c@chula.ac.th

Abstract—The reforming of simulated biogas (70% CH₄ and 30% CO₂) for syngas production was investigated under low-temperature DBD plasma condition in the presence of nickel catalyst supported on glass wool. In DBD plasma-catalytic hybrid system, the influence of two different catalyst packings—fully packed and partially packed into the plasma zone—was comparatively evaluated the overall reaction performance and microdischarge behavior in terms of quantitative and qualitative analysis. The result showed hydrogen, H₂ and carbon monoxide, CO (or syngas) as main gas products. The plasma system with partially packing of either NiO loaded glass wool or unloaded glass wool gave a beneficial effect in improving CH₄ and CO₂ conversions and reducing the specific energy requirement of system, as compared to the one with fully catalyst packing. This synergistic effect of partial catalyst packing is strongly due to the catalyst activation of reactive species from sole plasma and unreacted CH₄ and CO₂ in plasma zone for accelerated reforming reaction, resulting in higher conversions. Interestingly, in case of partially packing, the combination of Ni loaded glass wool with DBD plasma brought about the noticeable enhancement of H₂ and CO selectivities, even though CH₄ and CO₂ conversions exhibited relatively low.

Keywords: biogas, syngas, reforming, plasma-catalytic system

I. INTRODUCTION

Biogas production from wastes and renewable resources is growing interest in the present. Main components of biogas generally compose of 55-70% methane (CH₄), 27-44% carbon dioxide (CO₂), 1% or less hydrogen (H₂), 3% or less hydrogen sulfide (H₂S), and others [1]. Utilization of biogas is widely used as a fuel source for heating and electricity generation. However, an additional unit to separate CO₂ before use is necessarily required since high CO₂ content lowers the heating value of fuel. CO₂ emission from separation unit also caused the increasing greenhouse effect problem. The conversion of biogas into syngas product via CO₂ reforming process (Eq.1) is an interesting way to solve these undesired problems.



The CO₂ reforming or dry reforming is a process which can chemically convert biogas into syngas by heating or using catalyst. Syngas (H₂+CO) can be used as raw material for producing chemicals such as methanol, ammonia and etc. It is also used as an intermediate in producing synthetic liquid

fuels via Fischer-Tropsch process. But, up to now, this conventional process still has operational limitations of high temperature and pressure, and coking problem on catalyst surface [2].

Low-temperature plasma technology should be possibly an upcoming alternative that may overcome drawbacks of the reforming process because it can activate the reforming reaction to occur at ambient temperature and atmospheric pressure without external heating. Under applying a high voltage plasma system, gas phase is broken down to form highly reactive species (electrons, highly excited atoms and molecules, ions, radicals, photons and neutral particles) [3]. The collisions between these highly energetic species enable reactions to proceed within plasma. One interesting type of low-temperature plasma is a dielectric barrier discharge or DBD. The DBD itself is widely used in industrial application, especially for initiation of plasma chemical process. Additionally, recent studies on CO₂ reforming of methane revealed that the combination of low-temperature plasma and solid catalyst has the potential to maximize the process performance. In dry reforming reaction, it normally activates with transition metal and VIII-B group (Rh, Pt, Ru, Ir and Ni). Among these catalysts, nickel catalyst is most favorably used in reforming process due to cheap price, easy availability, and high reactivity [4,5]. Furthermore, the effect of different catalyst packings within the DBD plasma reactor—fully packing [2,6-9] and partially packing [2,8-10]—is an attractive factor to study on the process performance. But, until now, this study is not widespread and still has few researches. Hence, our research has focused on an investigation of biogas reforming under DBD plasma-catalytic hybrid system, and nickel catalyst supported on glass wool sheet is selected for this study. The influence of two different catalyst packing methods (fully and partially packings) into plasma zone of DBD reactor was preliminarily determined, in order to understand how the major role of chosen catalyst works in the studied plasma system.

II. EXPERIMENTAL

A. Catalyst Preparation

Figure 1 illustrated catalyst samples i.e. glass wool, NiO/glass wool and Ni/glass wool, being used for reaction testing in the DBD plasma-catalytic hybrid system. Fully and

partially packing sizes of glass wool sheet were prepared for unloaded glass wool and NiO loaded glass wool catalysts. NiO/glass wool was prepared by wet impregnation method using an aqueous solution of 0.5 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (QR&C Chemical Co., Ltd.) as metal precursor and glass wool (Ajax Finechem Pty Ltd.) as catalyst support. Firstly, glass wool sheet was immersed in $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution for 3 hr. After that, the impregnated catalyst was dried at 110°C for 2 hr, and calcined in air at 500°C for 3 hr. For Ni/glass wool, the calcined catalyst was further reduced under diluted H_2 atmosphere.

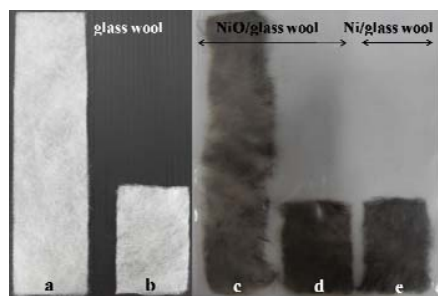


Figure 1. Photograph of glass wool (a,b), NiO/glass wool (c,d) and Ni/glass wool (e) in form of fully and partially packing sheet sizes

B. Catalyst Characterization Techniques

Catalyst samples were characterized by X-Ray Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM), in order to correlate chemical and physical characteristics with catalytic properties. Structural characterization of catalysts were performed by XRD technique on model D8 advance: Bruker AXS, equipped with using Cu radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), under 30 mA current and 40 kV voltage. A continuous scan angle 2θ was selected from 10° to 80° with step of 0.02° and measurement time per step of 0.5 s. And surface characteristic of catalysts were tested by SEM (JSM-5910LV, operated at 15kV), equipped with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS) for analyzing the elemental distribution on a sample surface.

C. Reaction Testing

Experimental setup of DBD plasma-catalytic hybrid system was shown in Fig. 2. Simulated biogas (70% CH_4 and 30% CO_2), supplied by Thai Industrial Gas (Public) Co., Ltd., was introduced into DBD reactor as feed gas. Catalyst was packed between two electrode plates of DBD reactor, with two different packing methods—fully packing (catalyst was packed into the entire area of plasma zone) and partially packing (catalyst was packed into one third of outlet plasma area and placed along the end part of bottom electrode plate). The flow rate of feed gas was controlled by digital mass flow controller (New-Flow, TLFC). The soap bubble flow meter used to measure the flow rates of feed and product gas. After the composition of feed gas was invariant with time, the power unit was turned on. The AC power supply unit was used to generate the dielectric barrier discharge in the reactor from the domestic AC of 220 V and 50 Hz. The output voltage and frequency were controlled by a function generator (GW Instek, GFG-802OH). A power analyzer (Lutron, DW6090) was used to measure power, current and output

voltage at the low voltage side of the power supply unit. The high-side voltage was calculated by multiplying by a factor of 130. The operating condition of this system was fixed at 35 cm^3/min of feed flow rate, 300 Hz of input frequency, 16.25 kV of applied voltage and 4.25 mm of electrode gap distance. The gaseous composition of feed and product was analyzed by Gas Chromatograph (HP 6890), equipped with a HP-PLOT Molecular Sieve 5A capillary column and thermal conductivity detector (TCD). During the reaction, the product gas was taken at least three times for each experiment. For any given experimental condition, reaction testing was run repeatedly three times, in order to confirm the reliability of experimental data.

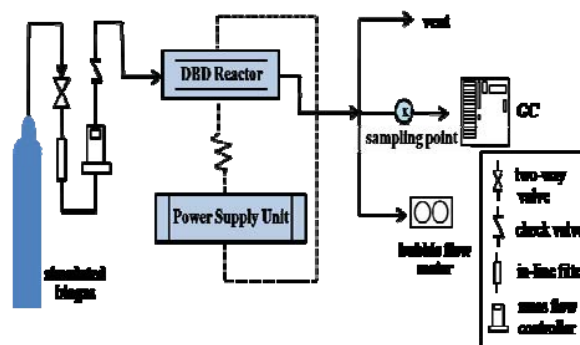


Figure 2. Schematic diagram of DBD plasma-catalytic hybrid system

D. Reaction Performance Assessment

The reactant conversion is defined as

$$\% \text{ Reaction conversion} = \frac{(\text{moles of reactant in} - \text{moles of reactant out}) (100)}{(\text{moles of reactant in})} \quad (2)$$

The selectivities for H_2 and CO are calculated based on moles of H-containing reactant (CH_4) converted and moles of C-containing reactant (CH_4 and CO_2) converted, respectively.

$$\% \text{ Selectivity for } \text{H}_2 = \frac{(\text{moles of } \text{H}_2 \text{ produced}) (100)}{(2 \times \text{moles of } \text{CH}_4 \text{ converted})} \quad (3)$$

$$\% \text{ Selectivity for CO} = \frac{(\text{moles of CO produced}) (100)}{(\text{moles of } \text{CH}_4 \text{ converted} + \text{moles of } \text{CO}_2 \text{ converted})} \quad (4)$$

The specific energy consumption is calculated in a unit of W·s per biogas molecule converted or per syngas molecule produced, as stated in Eq. 5.

$$\text{Specific energy consumption} = (P) (60) / (N) (M) \quad (5)$$

where P = power (W), N = Avogadro's number (6.02×10^{23} molecules·g·mol⁻¹), M = rate of biogas converted or of syngas produced molecules (g·mol·min⁻¹)

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Catalyst Characterization Results

The XRD spectra of unloaded glass wool, NiO-loaded glass wool and Ni-loaded glass wool were compared in

Fig. 3. It presented that XRD pattern of unloaded glass wool did not found the diffraction peak of NiO and Ni phase (Fig. 3a). For NiO-loaded glass wool after the calcination step (Fig. 3b), it was carried out to appear NiO phase at the diffraction peaks of 38.2°, 43.3°, 62.4° and 75.4°. For Ni-loaded glass wool after the reduction step (Fig. 3c), the metallic Ni phase can be clearly seen the diffraction peaks at $2\theta = 45.0^\circ$, 52.2° and 77.0° . Figure 4 showed the SEM micrographs of catalyst samples both before and after reaction. It presented the surface characteristic of unloaded glass wool, NiO and Ni loaded on glass wool. For the catalysts before the reaction, loaded glass wool [4b,4c] found the unwell-dispersion of NiO and Ni phase on glass wool supporter. And the catalysts after the reaction [4d,4e,4f] showed coke deposition over spent catalyst surface.

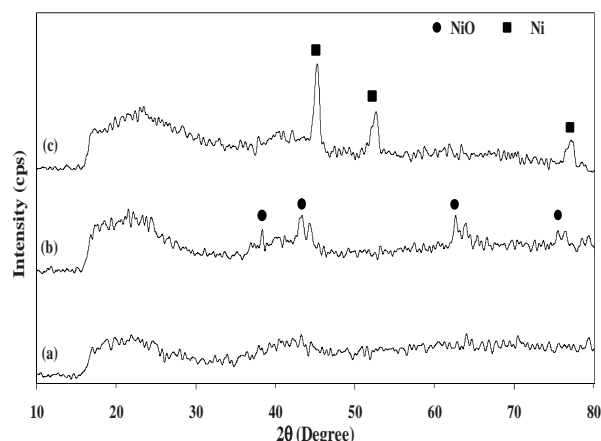


Figure 3. XRD patterns of unloaded glass wool (a), NiO-loaded glass wool (b), and Ni-loaded glass wool (c)

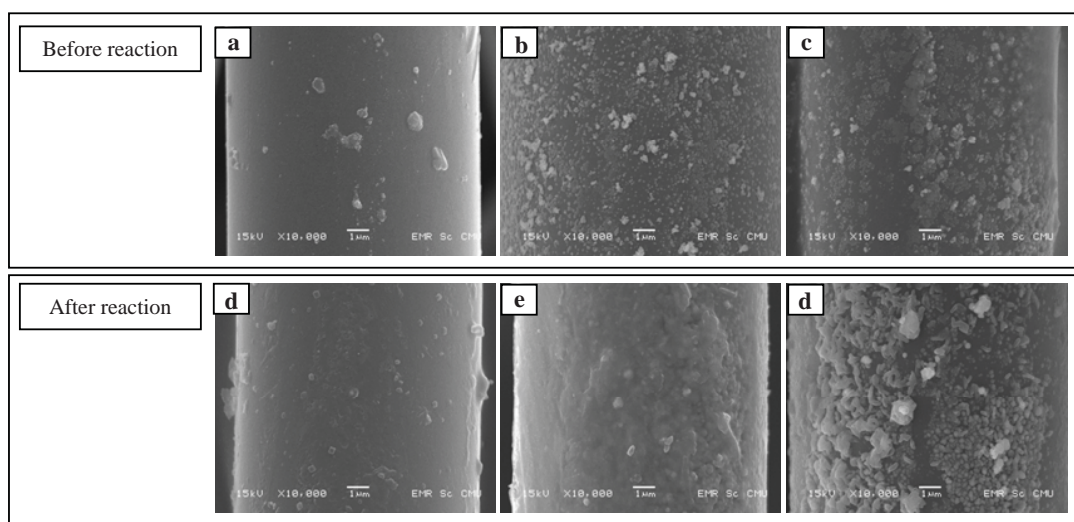


Figure 4. SEM micrographs of fresh catalysts before reaction : glass wool (a), NiO/glass wool (b) and Ni/glass wool (c), and spent catalysts after reaction : glass wool (d), NiO/glass wool (e), and Ni/glass wool (f)

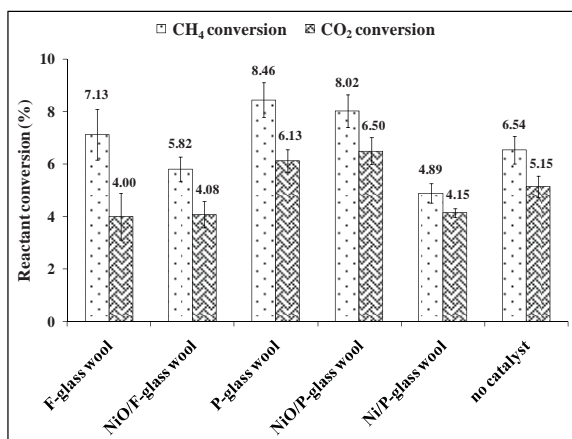
B. Plasma-Catalytic Biogas Reforming

In order to determine the influence of different catalyst packings, a series of experiments were performed under DBD plasma-catalytic hybrid system using five types of catalyst samples including F-glass wool, NiO/F-glass wool, P-glass wool, NiO/P-glass wool and Ni/P-glass wool. Noting here that, based on using two packing sizes of glass wool sheet, fully packing and partially packing are defined as F-glass wool and P-glass wool, respectively.

Effect of Catalyst Packings on CH_4 and CO_2 Conversions

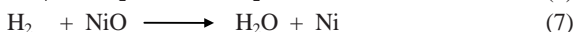
Figure 5 showed that fully packing with both unloaded and NiO-loaded catalyst had lower CH_4 and CO_2 conversions than partially packing (except for Ni/P-glass wool). Also, the conversions of fully packing seemed to be less than no catalyst packing. It is certainly due to the fact that, fully packing into the plasma zone causes a significant reduction of microdischarge intensity in discharge volume. As well as, it interrupts the homogeneous plasma formation under less

empty space of discharge volume. However, for partially catalyst packing with P-glass wool and NiO/P-glass wool, their results of CH_4 and CO_2 conversions significantly increased as compared to no catalyst packing, although some part of discharge volume was replaced with catalyst. It therefore confirmed that partial packing at the post-sole discharge zone provided a synergistic effect on reaction performance in the studied hybrid system, which similar result was also observed by Tu et al. and Pietruszka et al. [2,8] and different result was proposed by Wang et al. [9]. Synergistic effect seemed to enhance more probability of the molecule collision. Active catalyst may affect the reaction energy to be lower, resulting in easier CH_4 and CO_2 molecules converted. Accordingly, it is possible that either reactive species generated from sole plasma zone or unreacted CH_4 and CO_2 molecules may be activated by catalysts to further react into others and convert them to be gaseous products. For a comparison between NiO/P-glass wool and P-glass wool, it presented that NiO-loaded glass wool slightly improved CO_2 conversion, resulting from the activity of added NiO phase on glass wool supporter.

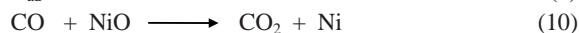
Figure 5. Effect of catalyst packings on CH₄ and CO₂ conversions

In the other way, the comparative case of NiO/P-glass wool and Ni/P-glass wool, it found that NiO loaded catalyst (or unreduced catalyst) presented much greater conversions of both CH₄ and CO₂ than Ni loaded catalyst (or reduced catalyst). This result indicated that two proposed chemical pathways, as shown in Eqs. 6-10, might possibly occur with NiO phase being loaded on P-glass wool sheet. The first pathway proposed that H₂ and CO (or syngas) were generated through dry reforming reaction (Eq. 6). The resulting H₂ subsequently reduced NiO phase to Ni metal and water (Eq. 7). The parallel supposed pathway (or pathway 2), as shown in Eqs. 8-10, suggested that the reduction of NiO phase by CH₄ progressed through the dissociation of adsorbed CH₄ on active sites of NiO surface to form active absorbed carbon (C_{ad}) and H₂ gas. The generation of active absorbed carbon in Eq. 8 can reduce NiO to be metallic nickel and CO (Eq. 9). Afterward, CO can further reduce NiO to form CO₂ and Ni (Eq. 10) [11].

Pathway 1



Pathway 2



The verification of both proposed pathways were tested by the XRD pattern of spent NiO/P-glass wool in Fig. 6. It corresponded to the proposed pathways, although the reduction of NiO phase by two proposed chemical pathways was not complete. Due to the fact that XRD pattern still found the remaining oxide form and the added phase of Ni metal in the XRD pattern, as compared to Fig. 6a. It was confirmed by the characteristic diffraction peaks of NiO phase at 37.4°, 43.4°, 62.9°, 75.6° and 79.6° and Ni phase at 44.2° and 76.0°. In addition, X-Ray area mapping micrographs (Fig. 7) can confirmed the larger amount of coke dispersion over the surface of NiO/glass wool, as compared to Ni/glass wool. More coke formation (by product) relatively produced from the proposed pathways (referred to pathway 1 and 2), resulting in the higher conversion of reactant which corresponded to reactant conversion result of NiO/P-glass wool in Fig. 5.

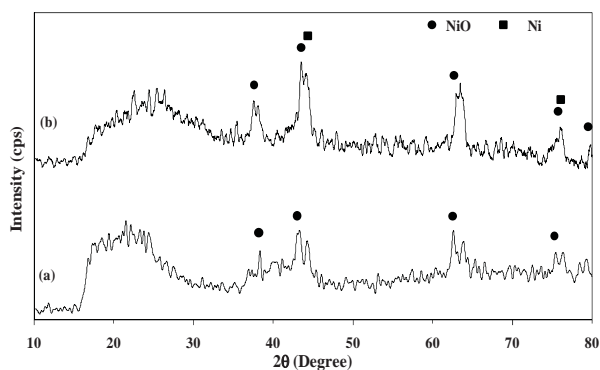


Figure 6. XRD patterns of fresh (a) and spent (b) NiO-loaded glass wool catalysts

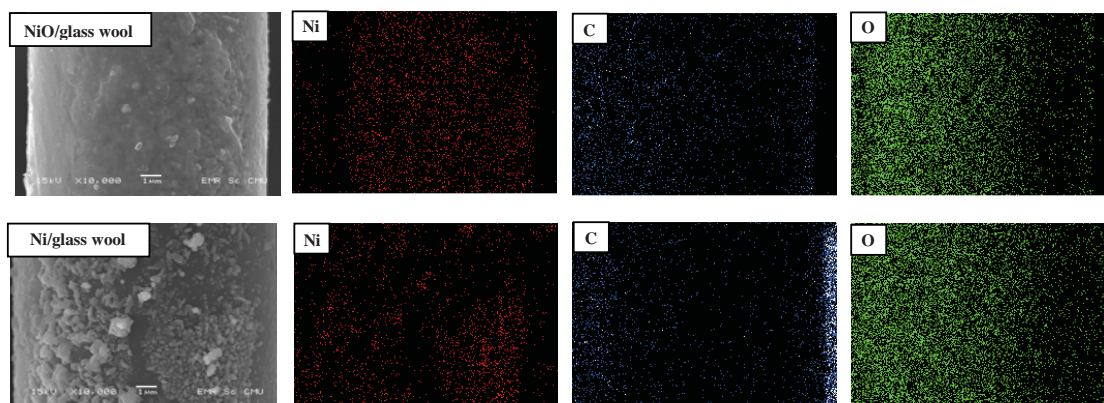


Figure 7. X-Ray area mapping micrographs of NiO/glass wool and Ni/glass wool catalysts after testing reaction

On the other hand, the view point of Ni being loaded on glass wool, it had the decreasing conversions of CH₄ and CO₂. The main problem related with the normality of low temperature plasma system. Gas temperature of this plasma

type is relatively low and catalyst generally became active at high temperature (approximately, 400-700°C). Therefore it was not complete to activate Ni catalyst for high reactant conversion.



Effect of Catalyst Packings on H₂ and CO Selectivities

The comparative result of H₂ and CO selectivities was demonstrated in Fig. 8. It can be seen that fully packing with both unloaded and NiO-loaded catalyst performed higher selectivity for syngas than partially packing but lower than no catalyst packing. Outstandingly, partially packing of Ni-loaded catalyst contributes a remarkable enhancement for H₂ and CO productions, suggesting that the selective property of Ni/P-glass wool is appropriate for syngas production. It can be improved the plasma activation together with the catalyst in discharge zone and also controlled the product distribution. In contrast to NiO/P-glass wool is more favored to activate the radical coupling reaction for higher hydrocarbon productions—as described the examples of proposing reaction from electron-impact dissociation of methane to generate CH₃, CH₂ and CH including with subsequent radical recombination reactions to form higher hydrocarbon in Eqs. 11-20 [12] and H₂O production in Eq. 7 from the pathway 1.

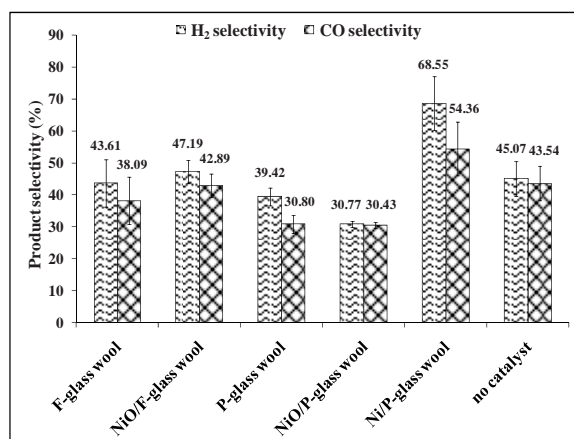
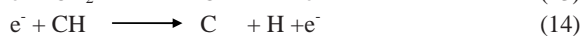
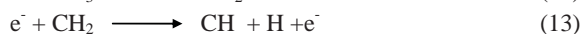
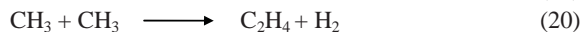
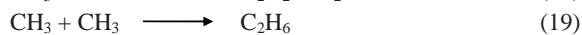
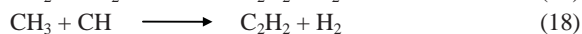
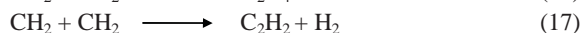
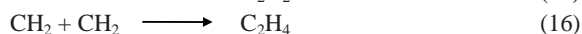
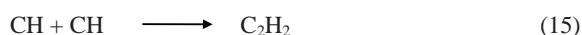


Figure 8. Effect of catalyst packings on H₂ and CO selectivities

Electron-methane collision



Hydrocarbon formation



Effect of Catalyst Packings on Energy Consumption

Energy consumption result in Fig. 9 showed that it corresponded to the reactant conversion (Fig. 5). The partially catalyst packing with unloaded and loaded NiO on glass wool presented the lower energy consumption as comparing between both fully catalyst packing and sole plasma. For the

comparison of NiO and Ni being loaded on glass wool sheet, it found the increasing specific energy consumption per molecule of syngas produced with Ni/P-glass wool. Since Ni catalyst needed more energy as the high temperature function to activate catalyst. The noticeable point for supporting this explanation was the increasing input power at Ni/P-glass wool condition; most input power was converted to heat transfer to catalytic material. It also slightly increased than those observed in the presence and absence catalyst at fixed condition as mentioned above. And NiO/P-glass wool condition required a lower energy than Ni because it can progress the reaction pathways at low temperature system as explained before.

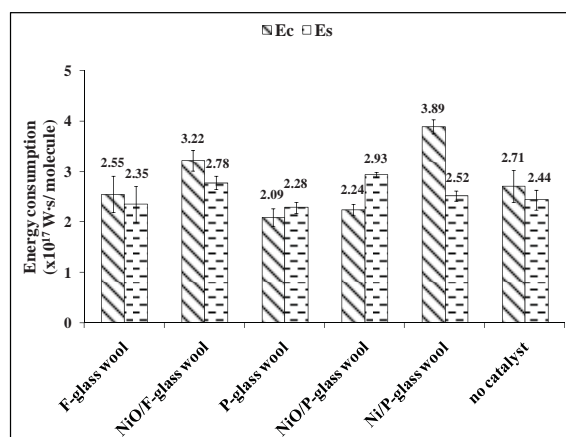


Figure 9. Effect of catalyst packings on energy consumption per molecule of biogas converted (Ec) and per molecule of syngas produced (Es)

IV. CONCLUSIONS

The conversion of simulated biogas into syngas was experimentally investigated in DBD plasma-catalytic hybrid system. The result showed H₂ and CO as main gas products. Two different catalyst packings—fully packed and partially packed into the plasma zone showed the significant influence on overall reaction performances. Interestingly, in case of partially catalyst packing system with NiO and unloaded glass wool outstandingly led to enhance the increment in reactant conversions and the decrement in specific energy requirement of system, as compared to the one with fully catalyst packing. In addition, Ni/P-glass wool has been performed to increase H₂ and CO selectivities due to the selective property of metallic Ni, even though CH₄ and CO₂ conversions exhibited relatively low.

ACKNOWLEDGMENT

The Thailand Research Fund; The Commission on Higher Education and Chiang Mai University for supporting TRF-CHE Research Grant No. MRG5580156, and The Graduate School, Chiang Mai University are acknowledged.

REFERENCES

- [1] Y. N. Chun, Y. C. Yang, and K. Yoshikawa, "Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer", *Catalyst Today*, vol. 148, 2009, pp. 283-289.
- [2] X. Tu and J. C. Whitehead, "Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: understanding the

- synergistic effect at low temperature", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, 2012, pp. 439-448.
- [3] Istadi and N. A. S. Amin, "Co-generation of synthesis gas and C₂₊ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: a review", *Fuel*, vol. 85, 2006, pp. 577-592.
 - [4] A. F. Lucedio, J. M. Assaf, and E. M. Assaf, "Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: influence of support", *Applied Catalysis A: General*, vol. 400, 2011, pp. 156-165.
 - [5] R. B. Gupta, "Hydrogen fuel: production, transport and storage", CRC Press, USA, 2009.
 - [6] M. Kraus, B. Eliasson, U. Kogelschatz, and A. Wokaun, "CO₂ reforming of methane by the combination of dielectric-barrier discharges and catalysis", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, 2001, pp. 294-300.
 - [7] V. Goujard, J-M. Tatibouet, and C. B.-Dupeyrat, "Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas", *Applied Catalysis A: General*, vol. 353, 2009, pp. 228-235.
 - [8] B. Pietruszka and M. Heintze, "Methane conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma", *Catalysis Today*, vol. 90, 2004, pp.151-158.
 - [9] Q. Wang, B-H. Yan, Y. Jin, and Y. Cheng, "Dry reforming of methane in a dielectric barrier discharge reactor with Ni/Al₂O₃ catalyst: interaction of catalyst and plasma", *Energy & Fuels*, vol. 23, 2009, pp. 4196-4201.
 - [10] A. Indarto, J-W. Choi, H. Lee, and H. K. Song, "Methane conversion using dielectric barrier discharge: comparison with thermal process and catalyst effects", *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 15, 2006, pp. 87-92.
 - [11] H. J. Gallon, X. Tu, M. V. Twigg, and J. C. Whitehead, "Plasma-assisted methane reduction of a NiO catalyst-low temperature activation of methane and formation of carbon nanofibres", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.106, 2011, pp. 616-620.
 - [12] N. Rueangjitt, C. Akarawitoo, T. Sreethawong, and S. Chavadej, "Reforming of CO₂-containing natural gas using an ac gliding arc system: effect of gas components in natural gas", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 27, 2007, pp. 559-576.