

การผลิตไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงรองรับด้วยซิลิกา

นายยุทธพันธ์ พงศ์บุญชู

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิคภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

HYDROGEN PRODUCTION FROM METHANOL STEAM REFORMING OVER
SILICA-SUPPORTED COPPER CATALYST

Mr. YuththaphanPhongboonchoo

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงรองรับด้วยซิลิกา
โดย	นายยุทธพันธุ์ พงศ์บุญชู
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์พงศ์สถาปดี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุฒษาทอ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์พงศ์สถาปดี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เว็บบ้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์เมษะปะบุตร)

ยุทธพันธ์ พงศ์บุญชู: การผลิตไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงรองรับด้วยซิลิกา. (HYDROGEN PRODUCTION FROM METHANOL STEAM REFORMING OVER SILICA-SUPPORTED COPPER CATALYST) อ.ที่
 ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.ณัฐธยาน์พงศ์สถาปดี, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม:
 รศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย, 95 หน้า.

พลังงานจากแก๊สไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูงสะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ส่วนใหญ่ในปัจจุบันได้มาจากการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำแต่ปัญหาที่สำคัญของกระบวนการนี้คือ การขาดแคลนแหล่งของไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ในกระบวนการ ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลที่มีการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกัน ได้แก่ ซีเรีย เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย อีกทั้งศึกษาภาวะที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนการทดลอง อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเมทานอล จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาจะอยู่ในรูปของทองแดงออกไซด์และถูกรีดิวซ์กลายเป็น Cu^0 เมื่อทำการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนก่อนทำปฏิกิริยาซึ่งตรวจสอบผลได้ด้วยเทคนิค XRD การเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์จะทำให้ทองแดงมีการกระจายตัวดี มีขนาดเล็กกลม และรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าโปรโมเตอร์ชนิดอื่น จากผลการทดสอบความว่องไวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ใช้ซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยมีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.41 ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นจาก 0.1 เป็น 0.5 และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเมทานอลจาก 1.5 เป็น 2.0 ตามลำดับ จะช่วยลดอุณหภูมิในการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำอย่างสมบูรณ์ลงเหลือ 250 องศาเซลเซียส และลดร้อยละการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือร้อยละ 0.28 ได้

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา 2554.....	ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5372308923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : METHANOL STEAM REFORMING/ PROMOTER / METHANOL
CONVERSION/ Cu/SiO₂

YUTHTHAPHAN PHONGBOONCHOO: HYDROGEN PRODUCTION FROM
METHANOL STEAM REFORMING OVER SILICA-SUPPORTED CATALYST.
ADVISOR: ASSOC. PROF. NUTTAYA PONGSTABODEE, Ph.D., CO-ADVISOR
: ASSOC. PROF. APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 95 pp.

Hydrogen energy is a carrier energy with high performance, cleanliness and friendly to environment. Hydrogen mainly produced from hydrocarbon steam reforming but the major problems of this process is the lack of a hydrocarbon-source. This research will study hydrogen production from methanol steam reforming over silica supported copper catalysts with various promoters such as ceria, zirconia and ceria-zirconia. The effect of hydrogen pretreatment, W/F ratio and S/M ratio on catalytic activities were also studied. From the experimental results, it was found that copper oxide was a primary form of copper in catalyst and then could be reduced to Cu⁰ by hydrogen pretreatment, detected by XRD. Addition of ceria improved copper dispersion, reduced copper size and lower reduced temperature. From catalytic activities, silica-supported copper catalyst with ceria expressed complete methanol conversion at 300 °C with 0.41% CO selectivity. When increasing W/F ratio from 0.1 to 0.5 and S/M ratio from 1.5 to 2.0, The temperature for complete methanol conversion was shifted to lower temperature ~250 °C. CO selectivity was also shifted to 0.28%.

Department : Chemical Technology Student's Signature :

Field of Study : Chemical Technology Advisor's Signature :

Academic Year : 2011 Co-advisor's Signature :

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธยาน์พงศ์สถาปติ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและความคิดเห็นต่างๆ ที่ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงอย่างดียิ่ง

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญและ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์เมษะปะบุตร ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่ได้มอบทุนการศึกษา และสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆ ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่ให้การสนับสนุนและคำปรึกษาต่างๆ และที่ขาดไม่ได้เลยคือ ขอขอบคุณธีระทัศน์ ศักดิ์วีระวรรณที่ให้ความช่วยเหลือและชี้แนะการทำวิจัยเป็นอย่างดีเลิศ ในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 พลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.2 หน่วยแปรรูปพลังงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.3 การเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....	7
2.3.1 การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ.....	7
2.3.2 การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน.....	8
2.3.3 การเปลี่ยนรูปแบบออกโตเทอร์มอล.....	8
2.4 การเปลี่ยนรูปแอลกอฮอล์ด้วยไอน้ำ.....	9
2.4.1 ปฏิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.4.2 อุณหพลศาสตร์.....	12
2.4.3 จลนพลศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิริยา.....	14
2.5 ตัวเร่งปฏิริยา.....	15
2.5.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิริยา.....	15

บทที่	หน้า
2.5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	16
2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์.....	16
2.5.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์.....	18
2.5.2.1 สารรองรับ.....	18
2.5.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา.....	18
2.5.2.3 โปรโมเตอร์.....	19
2.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.5.3.1 การเตรียมสารตั้งต้นและสารรองรับ.....	19
2.5.3.1.1 วิธีตกตะกอนร่วม.....	19
2.5.3.1.2 วิธีเคลือบฝัง.....	20
2.5.3.1.3 วิธีโซล-เจล.....	22
2.5.3.1.4 วิธีพอกพูนกับการตกตะกอน.....	22
2.5.3.2 ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
2.5.3.2.1 การอบแห้ง.....	23
2.5.3.2.2 การเผา.....	23
2.5.3.2.3 การรีดิวซ์.....	23
2.6 เทคนิควิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.6.1 เทคนิคการวิเคราะห์วัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, SEM)	24
2.6.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	24
2.6.3 เทคนิคการวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้ N ₂ adsorption/desorption(BET).....	26
2.6.4 เทคนิคการรีดักชันด้วยโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction, TPR)	26
2.6.5 เทคนิคการวิเคราะห์ Fourier Transform Infrared spectroscopy.....	27
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27

บทที่	หน้า
3 การทดลอง.....	33
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	33
3.2 สารเคมี.....	34
3.2.1 แก๊ส.....	34
3.2.2 สารเคมี.....	34
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาโดยวิธีการโซล - เจล	34
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์โดยวิธีการโซล - เจล.....	35
3.5 การทดสอบความว่องไวตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.5.1 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกัน....	36
3.5.2 การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา.....	37
3.6 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
3.6.1 การหาการกระจายตัวของสารว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM.....	38
3.6.2 การหารูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	38
3.6.3 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET.....	38
3.6.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H ₂ -TPR.....	38
3.6.5 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR.....	39
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	40
4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
4.1.1 การหาการกระจายตัวของสารว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM.....	40
4.1.2 การหารูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	42
4.1.3 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET.....	50
4.1.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H ₂ -TPR.....	52
4.1.5 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR.....	56
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
4.2.1 ผลของการเติมโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา.....	59

บทที่	หน้า
4.2.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอล ด้วยไอน้ำ.....	64
4.2.2.1 การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนก่อนทำ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ.....	65
4.2.2.2 อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของ สารตั้งต้น.....	69
4.2.2.3 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอล.....	73
4.2.3 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	77
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	81
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	81
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	83
รายการอ้างอิง.....	84
ภาคผนวก.....	87
ภาคผนวก ก.....	88
ภาคผนวก ข.....	90
ภาคผนวก ค.....	93
ภาคผนวก ง.....	94
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	95

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ประโยชน์ของการพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและระบบเซลล์เชื้อเพลิง.....	5
2.2	เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....	9
2.3	ความหนาแน่นของพลังงาน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์บางชนิด.....	10
2.4	ค่า ΔH^0 ΔG^0 และค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (K) สำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ.....	13
2.5	ค่า ΔH^0 ΔG^0 และค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (K) สำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลแบบอโตเทอร์มอล.....	13
4.1	ขนาดอนุภาคทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาด้วยสมการเซอร์เรอร์.....	46
4.2	แสดงขนาดอนุภาคทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนก่อนทำการทดลอง ด้วยสมการเซอร์เรอร์.....	48
4.3	แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์.....	51

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	แสดงหน่วยแปรรูปพลังงานจากเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส สำหรับการผลิตไฮโดรเจนสู่การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	7
2.2	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง.....	14
2.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลด้วยไอน้ำ.....	15
2.4	แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของการใช้และการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.5	กราฟแสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยารวโรน.....	17
2.6	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยวิธีตกตะกอนร่วม.....	20
2.7	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก.....	21
2.8	แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	25
2.9	องค์ประกอบของเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดตัวอย่างเป็นผง.....	25
2.10	ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการเปลี่ยนของแก๊ส A ตามคุณสมบัติโปรแกรม.....	27
3.1	แผนภาพแสดงการเดินทางของแก๊ส.....	33
4.1	ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิค TEM	41
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยเทคนิค XRD.....	43
4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	45
4.4	เปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับ ซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลอง.....	49

ภาพที่		หน้า
4.5	แสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค H ₂ -TPR.....	53
4.6	แสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H ₂ -TPR.....	55
4.7	แสดงการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	57
4.8	แสดงการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 2.0 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลองเป็นเวลา 720 นาทีด้วยเทคนิค FT-IR.....	58
4.9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลองเป็นเวลา 6 ชั่วโมง..	62
4.10	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลองเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	63
4.11	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	64

ภาพที่	หน้า
4.12	67
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน.....	
4.13	68
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน.....	
4.14	69
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน	
4.15	71
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำการทดลองที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นต่างกัน	

ภาพที่	หน้า
<p>4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำการทดลองที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นต่างกัน.....</p>	72
<p>4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำการทดลองที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นต่างกัน.....</p>	73
<p>4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น 0.1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลต่างกัน.....</p>	75
<p>4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น 0.1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลต่างกัน.....</p>	76

ภาพที่

หน้า

- 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น 0.1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลต่างกัน..... 77
- 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรีย ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น 0.5 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 2.0 เป็นเวลา 720 นาที 79
- 4.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ทำปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอลกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรีย ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น 0.5 เป็นเวลา 720 นาที ซึ่งจะทำการป้อนเมทานอลปราศจากน้ำเป็นสารตั้งต้น..... 80

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ความต้องการใช้พลังงานในประเทศไทยมีแนวโน้มสูงขึ้นตามการขยายตัวของเศรษฐกิจ โดยมีการคาดการณ์ว่าจะมีความต้องการสูงขึ้นจาก 71,728 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบในปี พ.ศ. 2555 เป็น 99,838 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบในปี พ.ศ. 2564 โดยสัดส่วนการใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ของประเทศไทยส่วนใหญ่จะเป็นการใช้แก๊สธรรมชาติมากที่สุดคิดเป็นร้อยละ 44 และการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นอันดับรองลงมาคิดเป็นร้อยละ 36 โดยต้องพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นหลักและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพราะประเทศไทยไม่สามารถเพิ่มปริมาณการผลิตปิโตรเลียมในประเทศได้ทันกับความต้องการใช้พลังงาน การพัฒนาพลังงานทดแทนอย่างจริงจังจะช่วยลดการพึ่งพาและการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงและพลังงานชนิดอื่น และยังช่วยกระจายความเสี่ยงในการจัดหาเชื้อเพลิงได้ อีกทั้งความต้องการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่างๆ เช่น อุณหภูมิที่สูงขึ้นของชั้นบรรยากาศอย่างช้าๆ เนื่องจากปริมาณแก๊สเรือนกระจก ที่มากับการเผาไหม้เชื้อเพลิง หรือการผลิตไฟฟ้าเพื่อตอบสนองความต้องการ จึงได้มีการค้นคว้าหาพลังงานทดแทนที่มีความบริสุทธิ์ปราศจากการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก นั่นคือพลังงานจากแก๊สไฮโดรเจน

พลังงานจากแก๊สไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูงสะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ได้รับการคาดการณ์และยอมรับว่าจะเป็แหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต เนื่องจากเมื่อไฮโดรเจนเกิดการเผาไหม้กับออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีเพียงไอน้ำและความร้อนเท่านั้นแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่นที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกส่งผลกระทบต่อการทำงานให้โลกร้อนขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถนำแก๊สไฮโดรเจนไปผลิตกระแสไฟฟ้าโดยป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งนักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจเป็นอย่างมากในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เนื่องจากประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงกว่าอุปกรณ์ผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆมาก ดังนั้นพลังงานจากแก๊สไฮโดรเจนจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือก

แก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ส่วนใหญ่ในปัจจุบันได้มาจากการเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ และนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเคมีเพื่อเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตสารเคมีจำนวนมาก เช่น แอมโมเนีย และเมทานอล เป็นต้น ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนจาก

สารตั้งต้นหลายชนิด ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอนเหลว และไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแก๊สแต่ปัญหาที่สำคัญของกระบวนการนี้คือ การขาดแคลนแหล่งของไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ในกระบวนการจึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นพลังงานทางเลือกโดยใช้การเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเนื่องจากเมทานอลเป็นแหล่งไฮโดรเจนที่มีความหนาแน่นสูงสามารถขนส่งได้ง่าย มีอัตราส่วนโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงซึ่งทำให้กระแสผลิตภัณฑ์ที่ได้มีพลังงานสูง ลดการเกิดเขม่าเนื่องจากไม่มีพันธะคาร์บอน-คาร์บอนที่อาจนำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทานอลสามารถสังเคราะห์ได้จากชีวมวลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน สามารถจัดหาได้ง่าย อีกทั้งเมทานอลที่สังเคราะห์ได้จากชีวมวลนั้นไม่มีกำมะถันเจือปน เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ช่วยลดความซับซ้อนของระบบในการกำจัดกำมะถันออก

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนถือเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ โดยสามารถนำมาใช้คู่กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะมีสวนประกอบที่ไม่ซับซ้อน และยังสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ แต่ข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงคือจะต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ถ้ามีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนมากับแก๊สไฮโดรเจนแล้วจะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง จำเป็นที่จะต้องลดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปะปนมากับแก๊สไฮโดรเจน เพื่อให้ได้ไฮโดรเจนที่มีบริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้งาน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเพื่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน คือตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงรองรับด้วยซิลิกา เนื่องจากผลิตภัณฑ์แก๊สที่ผลิตได้นั้นมีองค์ประกอบหลักคือ แก๊สไฮโดรเจน ที่มีระดับความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงรองรับด้วยซิลิกาจะให้ค่าการเปลี่ยนเมทานอลเพียงร้อยละ 60 เท่านั้นจึงจำเป็นต้องทำการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวโดยการเติมโปรโมเตอร์ ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้ซีเรียและเซอร์โคเนีย เนื่องจากมีตำแหน่งว่างของออกซิเจนช่วยในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ใช้ซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ใช้ซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ด้วยวิธีโซล-เจล
2. ศึกษาผลเชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาต่อร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล
3. ศึกษาผลของการเติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ ที่มีต่อปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ
4. ศึกษาผลของตัวแปรเหล่านี้ต่อร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลได้แก่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเมทานอลและการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลอง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้แก่วิธีการผลิตที่มีแก๊สไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักและมีความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เกินร้อยละ 1 โดยปริมาตรจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง (Liu และคณะ, 2010)

พลังงานสะอาดและพลังงานทางเลือกได้เข้ามาเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาการใช้พลังงานอย่างยั่งยืน จึงมีการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนและพัฒนาหน่วยแปรรูปพลังงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง แนวทางของงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นไปในการจัดหาแหล่งพลังงานสะอาดมากขึ้นให้เพียงพอับความต้องการใช้พลังงานจากปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติที่เพิ่มขึ้นตามการขยายตัวของเศรษฐกิจและประชากร เพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานพลังงานเพื่อเป็นเชื้อเพลิงและการผลิตกระแสไฟฟ้า และแก้ปัญหาการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกจากผู้ใช้งานปลายทาง

แรงจูงใจสำหรับการพัฒนาการผลิตพลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิงแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 แก๊สไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายรูปแบบทั้งในอุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมอาหาร และระบบเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูงและไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้การใช้พลังงานไฮโดรเจนร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วโลก การผลิตไฮโดรเจนเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการพัฒนาการใช้พลังงานไฮโดรเจน พลังงานไฮโดรเจนมีความแตกต่างจากแหล่งพลังงานปฐมภูมิจากปิโตรเลียม ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ คือ ต้องอาศัยการเปลี่ยนรูปเชิงเคมีจากสารตั้งต้นชนิดอื่นก่อน การศึกษาและพัฒนาเทคโนโลยีสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจึงมีส่วนสำคัญที่ช่วยให้มีการใช้งานพลังงานไฮโดรเจนอย่างมีประสิทธิภาพและการใช้พลังงานสะอาดในอนาคต

การพัฒนากระบวนการผลิตพลังงานที่ใช้พลังงานจากไฮโดรเจนเป็นฐานจำเป็นต้องศึกษาในหลายแง่มุม ทั้งการจัดการแหล่งไฮโดรเจน กระบวนการผลิตไฮโดรเจน กระบวนการแยกไฮโดรเจน การจัดเก็บไฮโดรเจน การนำไฮโดรเจนไปใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิง เครื่องตรวจสอบไฮโดรเจน มาตรฐานความปลอดภัยในการใช้ไฮโดรเจน รวมถึงการจัดการสาธารณูปโภค และกำหนดมาตรฐานทางเทคนิคต่างๆ นอกจากนี้การพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิงยังมีบทบาทสำคัญในการลดการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง ทำให้ลดอัตราการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ต่อหน่วยของแหล่งพลังงานปฐมภูมิ หรือต่อกิโลวัตต์-ชั่วโมงของกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้

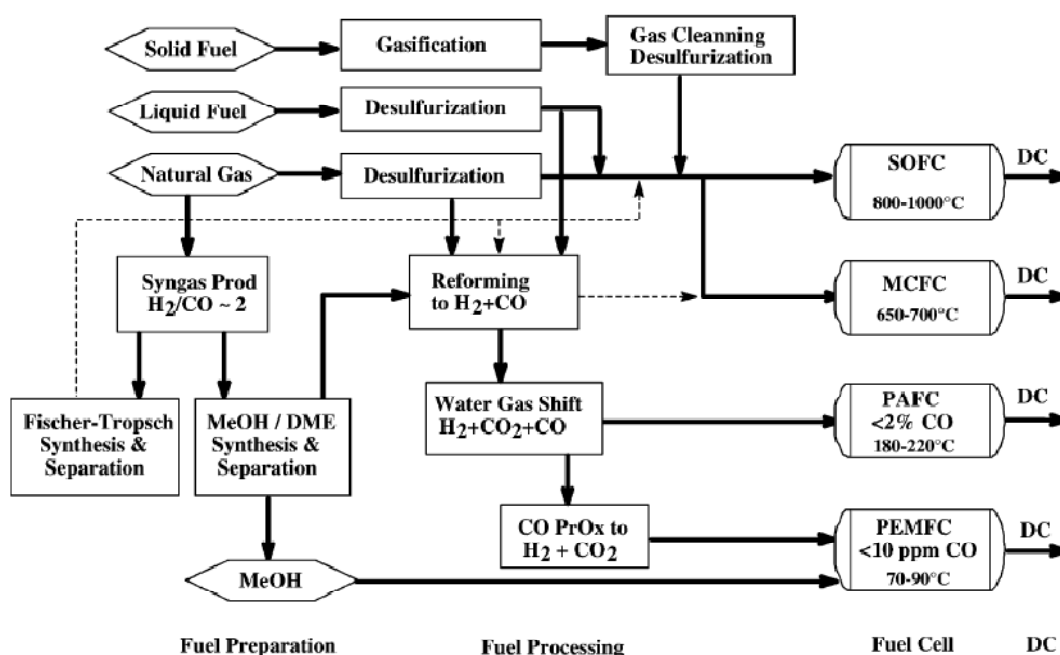
ตารางที่ 2.1 ประโยชน์ของการพัฒนาพลังงานไฮโดรเจนและระบบเซลล์เชื้อเพลิง (Liu และคณะ, 2010)

ประเภท	ประโยชน์	หมายเหตุ
ปฏิกิริยาขั้นพื้นฐาน	$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ $\Delta H = -241.8$ กิโลจูลต่อโมล (Low Heating Value, LHV) $\Delta H = -285.8$ กิโลจูลต่อโมล (High Heating Value, HHV)	LHV คือ การทำปฏิกิริยาแล้ว ได้ผลิตภัณฑ์น้ำในสถานะแก๊ส HHV คือ การทำปฏิกิริยาแล้ว ได้ผลิตภัณฑ์น้ำในสถานะของ เหลว
วิชาการ	มีประสิทธิภาพสูง – เพิ่มศักยภาพโดย เซลล์เชื้อเพลิง สิ่งแวดล้อม – ไม่มีการปลดปล่อย มลภาวะและคาร์บอนไดออกไซด์	ก้าวข้ามข้อจำกัดทางอุณหภูมิ ศาสตร์ของระบบเผาไหม้ คือ สามารถเปลี่ยนพลังงานให้อยู่ ในรูปพลังงานไฟฟ้าได้สมบูรณ์
ความยั่งยืน	สามารถจัดหาแหล่งไฮโดรเจนได้อย่าง ยั่งยืนทั้งจากแหล่งพลังงานสิ้นเปลือง (เชื้อเพลิงดีเซลดำบรรพ์) และแหล่งพลังงาน หมุนเวียน (ชีวมวล)	สามารถใช้อะตอมไฮโดรเจน จากโมเลกุลของน้ำเป็น วัตถุดิบได้
การเมือง	เพิ่มความปลอดภัยทางด้านพลังงาน ลด การพึ่งพาการนำเข้าน้ำมัน	สามารถใช้แหล่งทรัพยากรได้ หลากหลาย
เศรษฐกิจ	เพิ่มโอกาสทางธุรกิจ เพิ่มช่องทางการใช้งาน และพัฒนาตลาด นักลงทุนหน้าใหม่ให้ความสนใจในการ พัฒนา	ผู้ผลิตแก๊สและอุตสาหกรรม อื่นๆ
การใช้งานเฉพาะ ทาง	แหล่งพลังงานแบบพกพา แหล่งพลังงานเงียบ แหล่งพลังงานในพื้นที่ห่างไกล การสำรวจอวกาศ การใช้งานทางทหาร	เซลล์เชื้อเพลิงแบบ on-site หรือ on-board สำหรับระบบ แบบพกพา แบบเคลื่อนที่ และ สถานีเซลล์เชื้อเพลิง

2.2 หน่วยแปรรูปพลังงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง (Liu และคณะ, 2010)

หลักการของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับหน่วยแปรรูปพลังงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.1 โดยทั่วไปแล้วเซลล์เชื้อเพลิงจะทำงานโดยไม่มีการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง และมีชิ้นส่วนที่เคลื่อนไหวได้น้อย ทำให้ได้รับความสนใจจากงานวิจัยทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพการทำงานสูงกว่าเครื่องยนต์แบบเผาไหม้ภายในสำหรับการแปรรูปเชื้อเพลิงเป็นกระแสไฟฟ้าประมาณ 2 - 3 เท่า เมื่อแบ่งเซลล์เชื้อเพลิงตามชนิดของอิเล็กโทรด สามารถแบ่งเซลล์เชื้อเพลิงได้เป็น 5 ประเภทด้วยกัน ซึ่งมีความแตกต่างทั้งด้านองค์ประกอบของอิเล็กโทรดที่ใช้และอุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินการ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบ แอลคาไลน์ (Alkaline fuel cell, AFCs) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cell, PAFCs) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFCs) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFCs) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell, MCFCs) เซลล์เชื้อเพลิงทุกชนิดเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและแคโทดแตกต่างกัน โดยที่ประจุของโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอก อิเล็กโทรดที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดต้องมีรูพรุน เพราะแก๊สจะต้องสัมผัสกับอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ในเวลาเดียวกัน

ไฮโดรเจน แก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณไฮโดรเจนสูง และสารละลายเมทานอลเป็นเชื้อเพลิงตั้งต้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบัน แก๊สสังเคราะห์ที่มีปริมาณไฮโดรเจนสูงสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินการที่อุณหภูมิสูง ได้แก่ SOFCs และ MCFCs ซึ่งเหมาะสำหรับการใช้เชื้อเพลิงเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สที่ต้องเปลี่ยนรูปก่อน ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ ได้แก่ PEMFCs และ AFCs โดยได้ไฮโดรเจนจากหน่วยเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงที่ติดตั้งไว้ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFCs ต้องมีการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนให้เหลือน้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ในขณะที่ PAFCs สามารถใช้แก๊สธรรมชาติและเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ เป็นสารตั้งต้น มีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสไฮโดรเจนถึงร้อยละ 1 ถึงร้อยละ 2



ภาพที่ 2.1 แสดงหน่วยแปรรูปพลังงานจากเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊สสำหรับการผลิตไฮโดรเจนสู่การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ (Song, 2002)

2.3 การเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Holladay และคณะ, 2009)

หน่วยแปรรูปพลังงานใช้เทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปสารตั้งต้นที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น น้ำมันเบนซิน แอมโมเนีย หรือเมทานอลให้เป็นกระแสผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณไฮโดรเจนสูง ในปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปแก๊สธรรมชาติเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในเชิงอุตสาหกรรม เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนซึ่งมีโอกาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วของเซลล์เชื้อเพลิงเสื่อมสภาพได้ เทคโนโลยีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในเชิงอุตสาหกรรมที่ใช้ในปัจจุบันมี 3 วิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2 กล่าวคือ

2.3.1 การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ

การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming, SR) เป็นกระบวนการที่มีองค์ความรู้ในเชิงอุตสาหกรรมมากที่สุด คุณหมุมที่ใช้สำหรับกระบวนการนี้ มักอยู่ในช่วง 180 – 300 องศาเซลเซียส เมื่อใช้สารละลายเมทานอล โดเมทิลอีเทอร์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นที่ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นจะดำเนินการในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นได้ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไม่

จำเป็นต้องมีการป้อนแก๊สออกซิเจนเพิ่ม ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จะมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์สูง เมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์แก๊สที่ผลิตด้วยกระบวนการอื่นๆ แต่ปัญหาของกระบวนการนี้ คือ การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่สูง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะไม่มีตระกูล (non-precious metal) ได้แก่ นิกเกิล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูล (precious metal) ได้แก่ แพลเลเดียม และโรเดียม เป็นต้น จากข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลทำให้ประสิทธิภาพของการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำในอุตสาหกรรมต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีราคาถูกจึงได้รับความสนใจมากกว่า ภายหลังได้มีการก้าวข้ามข้อจำกัดการถ่ายโอนมวลด้วยการทำปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แบบ micro channel ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูลได้รับความนิยมเพิ่มขึ้น

2.3.2 การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน

การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation Reforming, POX) และการเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วนเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Partial Oxidation Reforming, CPOX) เป็นกระบวนการที่ได้รับการคาดหวังสำหรับการผลิตไฮโดรเจนสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานพาหนะ การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยความร้อน ณ ช่วงอุณหภูมิ 1300 – 1500 องศาเซลเซียสเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ โดยจะมีการป้อนออกซิเจนเข้าสู่ระบบเพื่อเปลี่ยนรูปสารไฮโดรคาร์บอน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้ไม่จำเป็นต้องอาศัยแหล่งความร้อนจากภายนอก อีกทั้งยังไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย แต่ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำในช่วง 1:1 ถึง 2:1 และมีโอกาสเกิดเขม่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยจะช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาลงได้ แต่ทำให้ควบคุมอุณหภูมิได้ยาก เนื่องจากเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดจุดความร้อนขึ้นในเตาปฏิกรณ์จากปฏิกิริยาคายความร้อน สำหรับการเปลี่ยนรูปแก๊สธรรมชาติโดยออกซิเดชันบางส่วนมักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล หรือโรเดียม อย่างไรก็ตามนิกเกิลมีความทนทานต่อการเกิดโค้กสูงกว่า และโรเดียมมีราคาสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง

2.3.3 การเปลี่ยนรูปแบบอโตเทอร์มอล

การเปลี่ยนรูปแบบอโตเทอร์มอล (Autothermal reforming, ATR) เป็นการประยุกต์กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและกระบวนการเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วนเข้าด้วยกัน กล่าวคือมีการป้อนไอน้ำร่วมกับออกซิเจนช่วยในการทำปฏิกิริยา ทำให้อุณหภูมิของระบบลดต่ำกว่ากระบวนการเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน แต่ก็มีข้อจำกัดในการนำไปใช้เพราะต้องมี

การบ่อนอากาศหรือออกซิเจนบริสุทธิ์เข้าสู่ระบบ ทำให้กระบวนการมีความซับซ้อน การทำงานของระบบจะแบ่งเป็น 2 ส่วนหลักๆ คือ ส่วนให้ความร้อน(POX) ทำหน้าที่ให้พลังงานแก่ระบบ เพื่อให้มีความร้อนมากพอที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงความว่องไวได้ และส่วนเกิดปฏิกิริยาทำหน้าที่เปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นไฮโดรเจน มีข้อดีคือทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้แหล่งความร้อนจากภายนอก และช่วยลดเวลาเริ่มต้นทำงานทำให้สามารถเริ่มต้นระบบได้เร็วกว่าการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเทคโนโลยีการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Holladay และคณะ, 2009)

เทคโนโลยี	ข้อดี	ข้อเสีย
การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ	มีองค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการในเชิงอุตสาหกรรมมากที่สุด ไม่จำเป็นต้องมีการบ่อนแก๊สออกซิเจน อุณหภูมิในการดำเนินการต่ำที่สุดใน 3 กระบวนการ มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดสำหรับการผลิตไฮโดรเจน	มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด
การเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน	ไม่จำเป็นต้องมีหน่วยแยกกำมะถัน ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ อุณหภูมิในการดำเนินการสูงมาก มีโอกาสเกิดเขม่า
การเปลี่ยนรูปแบบออโตเทอร์มอล	ลดอุณหภูมิในการดำเนินการได้ต่ำกว่าการเปลี่ยนรูปโดยออกซิเดชันบางส่วน	องค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการในเชิงอุตสาหกรรมน้อย จำเป็นต้องมีการบ่อนแก๊สออกซิเจน

2.4 การเปลี่ยนรูปแอลกอฮอล์ด้วยไอน้ำ (Liu และคณะ, 2010)

สารละลายเมทานอลและเอทานอลได้รับการคาดหมายว่าเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนในอนาคต โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเคลื่อนที่ เนื่องจากสารละลายทั้งสองชนิดสามารถจัดหาได้ง่าย ขนส่งได้สะดวก และปฏิกิริยาไม่ซับซ้อน

จากตารางที่ 2.3 แสดงความหนาแน่นของพลังงาน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์บางชนิด จะเห็นว่าแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิดมีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น คือ 4 และ 3 ตามลำดับ อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนอย่างชีวมวล ทำให้เกิดวัฏจักรคาร์บอนสมบูรณ์ได้ ข้อดีของการใช้แอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิงอีกประการหนึ่ง คือ ไม่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนไม่จำเป็นต้องมีหน่วยแยกกำมะถันในหน่วยแปรรูปพลังงาน อีกทั้งเมทานอลยังสามารถเปลี่ยนรูปได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทำให้หน่วยแปรรูปพลังงานมีความซับซ้อนน้อยลง นอกจากนี้การใช้เมทานอลและเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงยังมีข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แก๊สธรรมชาติ คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบหลัก คือ ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้การกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFCs ทำได้ง่าย เหมาะกับการใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFCs ซึ่งมีขั้วแอโนดที่ไม่ทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่การใช้แก๊สธรรมชาติเป็นสารตั้งต้นสำหรับการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์สูง

ตารางที่ 2.3 ความหนาแน่นของพลังงาน และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์บางชนิด (Liu และคณะ, 2010)

ชนิดของเชื้อเพลิง	องค์ประกอบหลัก	ความหนาแน่นพลังงาน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C ratio)
ไฮโดรเจน	H ₂	142.0	-
แก๊สธรรมชาติ	CH ₄	55.5	4
แก๊สชีวภาพ	CH ₄ , CO ₂	28-45	2-3.2
แก๊สหุงต้ม	C ₃ - C ₄	50	2.5-2.7
เมทานอล	CH ₃ OH	22.5	4
เอทานอล	C ₂ H ₅ OH	29.7	3
น้ำมันเบนซิน	C ₄ - C ₁₂	45.8	1.6-2.1
น้ำมันดีเซล	C ₉ - C ₂₄	45.3	1.8-2.3

สำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าที่ใช้ในปัจจุบันมักจะอยู่ในรูป CuO/ZnO/Al₂O₃ ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงกว่าร้อยละ 1

เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างทองแดงออกไซด์กับตัวรองรับอะลูมินา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สชิฟต์แบบย้อนกลับ (Reversed Water Gas Shift reaction, rWGS) ทำให้จำเป็นต้องมีการเพิ่มหน่วยกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น หน่วยการผลิตมีเทน (Methanation Unit) ซึ่งเพิ่มความซับซ้อนให้แก่ระบบ อีกทั้งยังลดอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

2.4.1 ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง

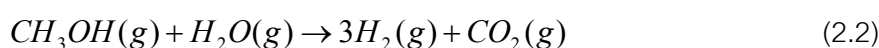
ไฮโดรเจนสามารถผลิตจากเมทานอลโดยอาศัยกระบวนการต่างๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล (Methanol decomposition) การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming) การออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และการเปลี่ยนรูปแบบออกโตเทอร์มอล (Autothermal reforming) ดังแสดงในสมการที่ 2.1 – 2.4 ตามลำดับ

1) ปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล



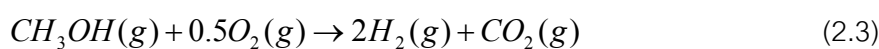
$$\Delta H_{298}^0 = +90.5 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

2) การเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ



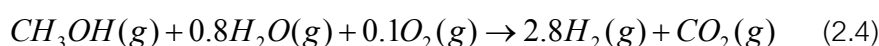
$$\Delta H_{298}^0 = +49.3 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

3) การออกซิเดชันเมทานอลบางส่วน



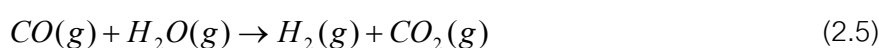
$$\Delta H_{298}^0 = -192.5 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

4) การเปลี่ยนรูปเมทานอลแบบออกโตเทอร์มอล



$$\Delta H_{298}^0 = +1.0 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

5) ออกเตอรแก๊สชิฟต์



$$\Delta H_{298}^0 = +41.0 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

การเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่มีการศึกษาและพัฒนามากที่สุดในช่วงเวลา 20 – 30 ปีที่ผ่านมา โดยทั่วไปจะทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าที่ใช้ในปัจจุบัน มักจะอยู่ในรูป $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล (Nobel – metal based) ในช่วงอุณหภูมิ 200 - 300 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ อัตราส่วนไอน้ำต่อเมทานอลในสารตั้งต้น (S/M ratio) ที่มักใช้กันจะอยู่ระหว่าง 1 ถึง 2 อัตราส่วนไอน้ำต่อเมทานอลในสารตั้งต้นที่มากจะช่วยให้ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water Gas Shift, WGS) เกิดขึ้นได้ดี ช่วยลดการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสผลิตภัณฑ์ และการเกิดโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนรูปเมทานอลมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากสามารถผลิตไฮโดรเจนได้จากสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด คือ เมทานอล และน้ำ ให้ผลได้ค่อนข้างสูง มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนในกระแสผลิตภัณฑ์ประมาณร้อยละ 70 – 75 อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน จำเป็นต้องอาศัยแหล่งความร้อนภายนอก ซึ่งสามารถหลีกเลี่ยงปัญหาได้โดยการป้อนออกซิเจนเข้าสู่กระบวนการ ออกซิเจนที่ป้อนจะไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับเมทานอลบางส่วน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งช่วยทำให้ระบบมีความสมดุลทางความร้อน ดังแสดงในสมการที่ 2.4 เรียกวิธีการนี้ว่า การเปลี่ยนรูปเมทานอลแบบออกโตเทอร์มอล ซึ่งมีข้อดีคือช่วยลดอุณหภูมิในการดำเนินการ และผลิตไฮโดรเจนได้สูง จึงได้รับความสนใจพัฒนามากขึ้น

2.4.2 อุณหพลศาสตร์

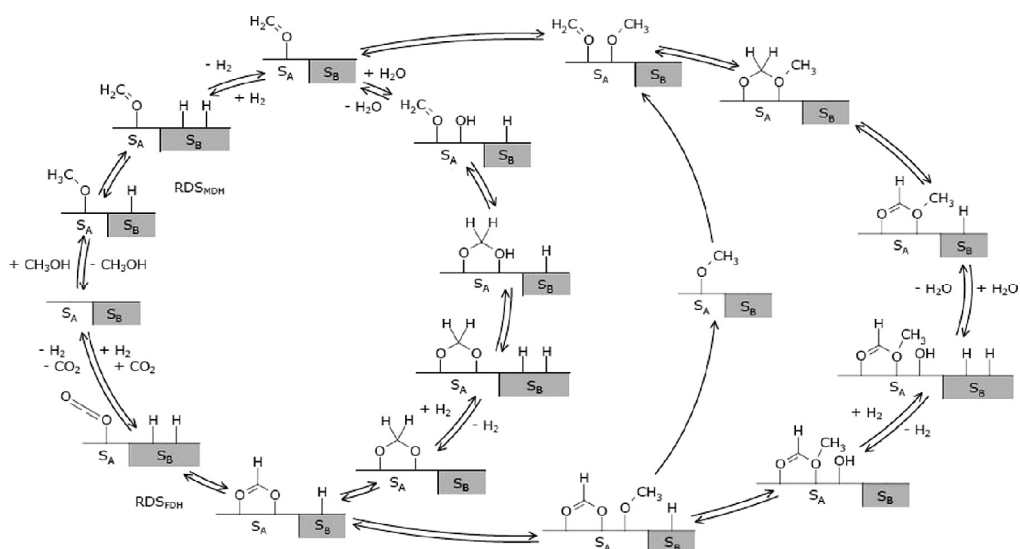
ตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ เอนทัลปี (Enthalpy, ΔH^0) พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy, ΔG^0) และค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (K) ของการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ และการเปลี่ยนรูปเมทานอลแบบออกโตเทอร์มอล แสดงไว้ในตารางที่ 2.4 และ 2.5 ตามลำดับ ค่า ΔG^0 ของปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าเป็นลบตลอดช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา แสดงว่าการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ และการเปลี่ยนรูปเมทานอลแบบออกโตเทอร์มอลสามารถเกิดขึ้นได้เอง แม้ที่อุณหภูมิห้องก็ตาม ขณะที่การเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ต้องการแหล่งพลังงานความร้อนภายนอก การเปลี่ยนรูปเมทานอลแบบออกโตเทอร์มอลสามารถปรับให้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน คายความร้อน หรือเป็นกลางทางความร้อนโดยการปรับอัตราส่วนของออกซิเจนต่อไอน้ำที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการ

ตารางที่ 2.4 ค่า ΔH^0 ΔG^0 และค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (K) สำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ $CH_3OH(g) + H_2O(g) \rightarrow 3H_2(g) + CO_2(g)$ (Liu และคณะ, 2010)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ΔH^0 (กิโลจูลต่อโมล)	ΔG^0 (กิโลจูลต่อโมล)	Log K
25	49.321	-3.484	0.61
50	50.471	-7.959	1.287
75	51.593	-12.522	1.879
100	52.568	-17.164	2.403
150	54.763	-26.658	3.291
200	56.707	-36.391	4.018
250	58.516	-46.323	4.626
300	60.191	-56.421	5.142
350	61.739	-66.661	5.588
400	63.166	-77.02	5.977

ตารางที่ 2.5 ค่า ΔH^0 ΔG^0 และค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (K) สำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลแบบออกซิเดชัน $CH_3OH(g) + 0.8H_2O(g) + 0.1O_2(g) \rightarrow 2.8H_2(g) + CO_2(g)$ (Liu และคณะ, 2010)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ΔH^0 (กิโลจูลต่อโมล)	ΔG^0 (กิโลจูลต่อโมล)	Log K
25	0.956	-49.2	8.62
50	2.056	-53.451	8.641
75	3.128	-57.786	8.671
100	4.17	-62.197	8.707
150	6.155	-71.128	8.792
200	8.006	-80.468	8.884
250	9.723	-89.906	8.978
300	11.309	-99.502	9.069
350	12.77	-109.232	9.157
400	14.111	-119.074	9.241



ภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลด้วยไฮโดรเจน (Frank และคณะ, 2007)

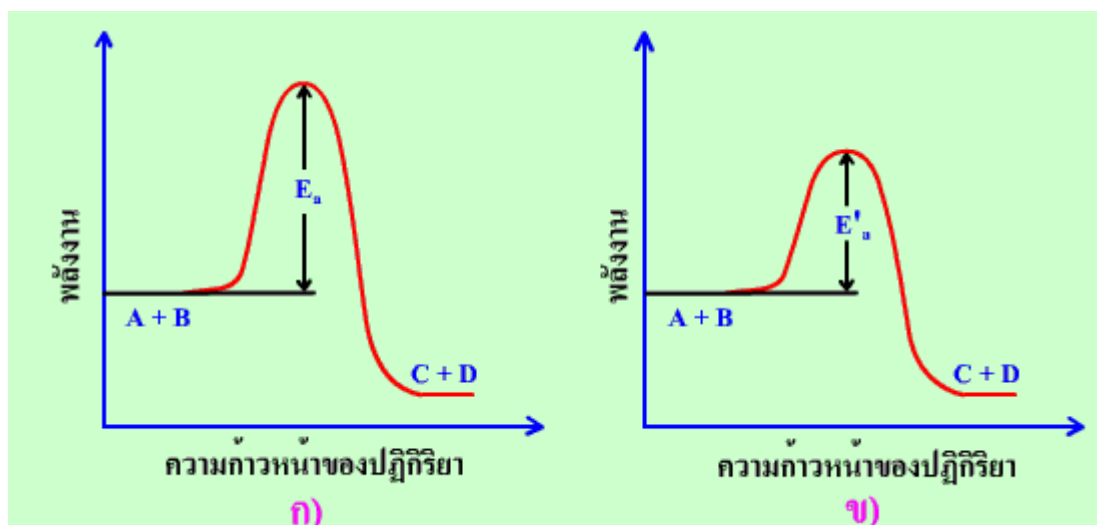
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Satterfield, 1991)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเคมีหรือโลหะที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง

เมื่อทำการเปรียบเทียบพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา แต่พลังงานสุทธิของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม ดังแสดงในภาพที่ 2.4 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง ไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงไป

2.5.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

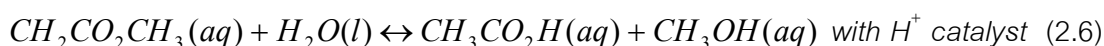
การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับสถานะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์สามารถแบ่งได้ 2 ประเภทหลัก คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์



ภาพที่ 2.4 แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของ (ก) การใช้และ (ข) การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ภิญโญ พานิชพันธ์, online)

2.5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysts)

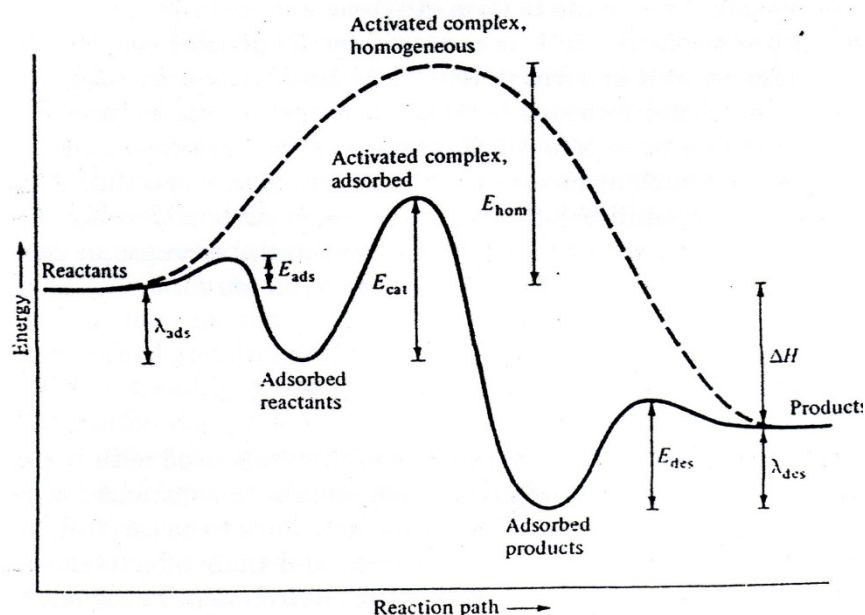
ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่ก็มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสถานะที่ใช้ความร้อน หรือความดันสูง ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ด้วยกรด ดังสมการที่ 2.6



2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (Heterogeneous Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา หมายความว่าปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเท่านั้น ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจะแสดงในภาพที่ 2.5 จะเริ่มจากการที่สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับลงบนพื้นผิว จะเกิดการสร้างพันธะระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งของพื้นที่ผิว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นการคายพลังงานออกมาส่วนหนึ่ง ต่อมาคือปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นจริงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวลดพลังงานก่อกัมมันต์ในขั้นตอนนี้ และโดยปกติการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย และเมื่อเกิดปฏิกิริยา

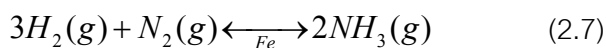
เสร็จแล้วผลิตภัณฑ์จะถูกคายซับออกมา ซึ่งเป็นการดูดพลังงานส่วนหนึ่ง เพื่อสลายพันธะของผลิตภัณฑ์กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วแพร่ออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.5 แสดงพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (Satterfield, 1991)

และเป็นที่ยอมรับกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์ การกระจายตัวของพื้นผิวที่จะเกิดปฏิกิริยาถือว่าเป็นสิ่งที่สำคัญ ความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่ามีค่าสำคัญเช่นเดียวกัน เนื่องจากจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่มาก แต่ถ้าวพรุนมีขนาดเล็กเกินไป ก็จะทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าสู่พรุนได้เช่นกัน

ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์ คือ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนียโดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.7



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์ เพราะเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงขอกล่าวองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์ต่อไป

2.5.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลักคือ สารว่องไว ตัวรองรับหรือตัวพา และโปรโมเตอร์

2.5.2.1 สารว่องไว (Active component)

สารว่องไวเป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

ก. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนลิซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดงและเงิน

ข. โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

ง. โลหะและกรด อาจเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

2.5.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา (Support)

มักเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยา สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับสารกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม โดยสมบัติทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

- ก. ต้องเจือยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- ข. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีดหรือการบีบอัด
- ค. มีเสถียรภาพหรือทนต่อสภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- ง. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง
- จ. มีราคาถูก ซึ่งจะช่วยให้อัตนทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

2.5.2.3 โพรโมเตอร์ (Promoter)

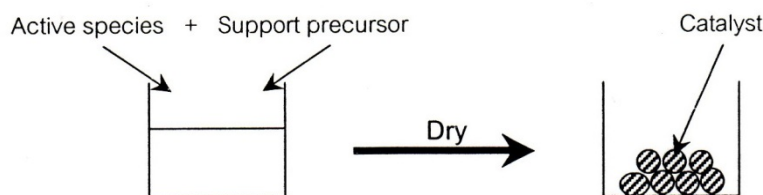
โพรโมเตอร์เป็นองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใส่ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ

2.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.3.1 การเตรียมสารตั้งต้นและสารว่องไว มีหลายวิธี ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม วิธีการเคลือบฝัง วิธีโซล-เจล และวิธีการพอกพูนกับการตกตะกอน

2.5.3.1.1 วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ในวิธีการนี้สารละลายของเกลือของโลหะในน้ำจะสัมผัสกับสารละลายของอัลคาไลน์ แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ หรือ แอมโมเนียคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งเราสามารถทำการเปลี่ยนเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้ ให้กลายเป็นออกไซด์ได้โดยการเผาให้ร้อน ก็จะได้เป็นผงของตัวเร่งปฏิกิริยาดังเช่นแสดงในภาพที่ 2.6 เกลือของโลหะที่นำมาใช้ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้น ควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี ที่ใช้กันมากคือเกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูก เกลือที่ใช้รองลงไปคือเกลือของกรดอินทรีย์ เช่นเกลือออกซาเลตและเกลือฟอร์มเมท



ภาพที่ 2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมขึ้นโดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกมา ซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์นั้นเมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา

จุดเด่นของวิธีการนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีการกระจายตัวของสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอในระดับโมเลกุล แต่จะมีสารว่องไวบางส่วนฝังอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นการสูญเสียเปล่า วิธีการนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือโลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารว่องไวตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป สิ่งที่พึงระวังในการเตรียมคือเกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ การควบคุมการตกตะกอนกระทำได้โดยการเลือกใช้เกลือที่เหมาะสม ปรับค่าความเป็นกรด-เบส และอุณหภูมิของสารละลาย

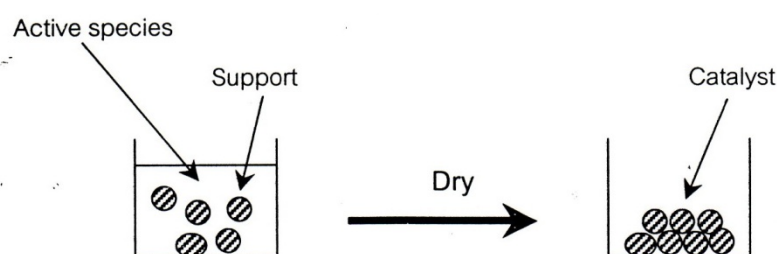
2.5.3.1.2 วิธีเคลือบฝัง (Impregnation)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในวิธีการนี้จะนำเอาตัวรองรับซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารว่องไวละลายอยู่ วิธีการนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธีคือชนิดเปียก (Wet impregnation) และชนิดแห้ง (Dry impregnation หรือ Incipient wetness)

ในวิธีการเตรียมแบบชนิดเปียกนั้น ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่เหมาะสมที่มีสารละลายว่องไวละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆ ทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารว่องไวตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยน้ำอาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรด-เบส สารละลายไปพร้อมกัน จากนั้นเมื่อนำไปผ่านการเผาให้ร้อนก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพที่ 2.7 ข้อดีของวิธีการนี้คือ ตัวรองรับแต่ละตัวจะได้รับสารว่องไวอย่างสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันที่เกลือของโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกลือที่ตกตะกอนบนตัวรองรับ

มักจะแตกต่างกันไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้อาจเกิดการละลายของตัวรองรับขึ้นได้

การควบคุมที่ดีกว่าทำได้โดยการใช้วิธีการเคลือบฝังแบบแห้ง ซึ่งในที่นี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารว่องไวในปริมาณที่เหมาะสมลงไปบนตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย สิ่งที่เราควรระวังในที่นี้คือความสม่ำเสมอที่จะได้ ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดีเพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลายจากนั้นก็ปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในตัวรองรับ ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอ ก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง



ภาพที่ 2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

ตัวรองรับที่เป็นสารประกอบออกไซด์บางชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์หลายชนิดที่มีชั้นของออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว สามารถเปียกน้ำได้ ทำให้เกิดแรงแคปิลลารีที่จะดึงน้ำเข้าไปในรูพรุน แม้ว่ารูพรุนนั้นจะเป็นรูปลายตัน แต่ปริมาณสารละลายที่เข้าไปได้ก็สามารถที่จะเข้าไปได้เกือบเต็มรูพรุน การละลายของแก๊สในสารละลายก็มีส่วนช่วยในการซึมเข้าไปของสารละลายด้วย ในกรณีของตัวรองรับที่ไม่เปียกน้ำหรือไม่มีออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิว เช่น คาร์บอนที่มีความเป็นแกรไฟต์สูงอาจต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แทนการใช้น้ำและ/หรือใช้การทำสุญญากาศช่วย

ด้วยวิธีเคลือบฝังนี้ เราสามารถควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวบนตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมากจนสารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าไปถึงตอนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในที่นี้เราไม่จำเป็นต้องมีสารว่องไวอยู่ในบริเวณตอนกลางของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการเลือกช่วงเวลาที่เหมาะสมเราก็สามารถควบคุมให้สารว่องไวตกค้างอยู่เพียงแค่ปากทางเข้ารูพรุนได้

2.5.3.1.3 วิธีโซลเจล (Sol-gel) (Brinker และ Scherer, 1990)

โซล คือ การกระจายอนุภาคของแข็ง (ขนาดประมาณ 0.1 - 1 ไมโครเมตร) ในของเหลว โดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นแบบบราวน์เนียนเท่านั้น

เจล คือ ลักษณะที่ของเหลวและของแข็งกระจายตัวเข้าหากัน แสดงให้เห็นว่าของเหลวแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของของแข็ง

โดยกระบวนการทั่วไปของโซลเจล ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่

- ก. การทำให้อนุภาคของคอลลอยด์กระจายตัวในของเหลว คือ การเกิดโซล
- ข. การตกตะกอนของโซลเพื่อการเคลือบลงบนตัวรองรับโดยการสเปรย์ การแช่ หรือการกวาด
- ค. อนุภาคในโซลถูกทำให้เกิดปฏิกิริยาจากการเตรียมพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการกำจัดองค์ประกอบบางตัว เพื่อให้เกิดความเสถียรและการเกิดของเจลในลักษณะที่เป็นโครงร่างตาข่าย
- ง. ขั้นตอนสุดท้ายใช้ความร้อนในการบำบัดโดยการไฟโรไลส์ ยังคงเหลือส่วนที่เป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ และเกิดเป็นรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือผลึกที่ผ่านการเคลือบแล้ว

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโซล-เจลมีข้อดี คือ ช่วยให้ส่วนของสารว่องไวและตัวรองรับเกาะกันได้ดีซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาและป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัวของส่วนโลหะซึ่งเป็นสารว่องไว ได้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังช่วยในการกระจายตัวของส่วนที่เป็นสารว่องไวบนตัวรองรับอีกด้วย

2.5.3.1.4 วิธีพอกพูนกับการตกตะกอน (Deposition-precipitation)

วิธีนี้เป็นวิธีใหม่ที่ได้รับค่านิยมในปัจจุบัน เนื่องจากผลดีคือสารว่องไวจะอยู่ที่ผิวของตัวรองรับเท่านั้นทำให้ใช้ปริมาณสารว่องไวน้อย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ จะทำการตกตะกอนของสารว่องไวด้วยวิธีตกตะกอนร่วมให้อยู่บนผิวของตัวรองรับ แต่มีข้อเสียในเรื่องของความซับซ้อนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มีการตกตะกอนร่วมของตัวรองรับและสารว่องไวถึงสองครั้ง

2.5.3.2 ขั้นตอนหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การอบแห้ง การเผาให้เป็นเถ้า และการรีดิวซ์

2.5.3.2.1 การอบแห้ง (Drying)

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้ควบคุมการกระจายตัวของสารว่องไวได้ ถ้าหากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆ เกล็ดของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากกรูพูน แต่ถ้าต้องการใช้สารว่องไวมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมาก เพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น

2.5.3.2.2 การเผา (Calcinations)

การเผาเป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารว่องไวให้อยู่ในรูปของออกไซด์ นอกจากนี้เป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานในรูปแบบของโลหะมักจะเตรียมขึ้นในสภาพนี้ก่อน เพราะสภาพออกไซด์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่ำ ในขณะที่สภาพที่เป็นโลหะจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศสูง ดังนั้นการเผาให้เป็นเถ้าจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความปลอดภัยในการขนย้ายและบรรจุ

ในระหว่างการเผาให้เป็นเถ้านี้จะมีแก๊สหลายชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวของรีเอเจนต์ที่ใช้ในการเตรียม เช่นอาจเกิดกรดไฮโดรคลอริกจากเกลือคลอไรด์ หรือไนโตรเจนออกไซด์จากเกลือไนเตรท ซึ่งแก๊สเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน การระบายอากาศและออกแบบระบบปล่อยแก๊สจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย

สิ่งที่ต้องระวังในระหว่างการสลายตัวของรีเอเจนต์กลายเป็นออกไซด์ คือการสลายตัวอาจคายความร้อนสูง เช่น ในกรณีของการสลายตัวของเกลือของสารอินทรีย์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องประสบกับอุณหภูมิที่สูงเกินไป ในขณะที่เตรียมการเผาให้เป็นเถ้ามักทำให้ช่วงอุณหภูมิประมาณ 500–600 องศาเซลเซียส

2.5.3.2.3 การรีดิวซ์ (Reduction)

การรีดิวซ์เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารว่องไวจากออกไซด์ให้เป็นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้จะทำเฉพาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดิวซ์มักจะทำกันในสถานที่ใช้งาน แก๊สที่นิยมใช้ในการรีดิวซ์คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิด

และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติแล้วเราต้องการให้อุณหภูมิการรีดิวซ์ต่ำสุดเท่าที่จะทำได้ เพื่อลดการเกิดการหลอมรวมตัว (Sintering) และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวของโลหะมากที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนั้นจะทำการขึ้นรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เรียบร้อยแล้วจึงค่อยทำการรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะก่อนการใช้งาน เหตุผลที่ต้องทำเช่นนี้เพราะความปลอดภัยในการขนส่งและจัดเก็บ ทั้งนี้เพราะโลหะเกือบทุกชนิดสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศได้

การรีดิวซ์ตัวรองรับที่เป็นโลหะออกไซด์อาจทำได้ยากกว่าการรีดิวซ์ออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาให้เป็นแก้ว ไอออนของโลหะที่เติมเข้าไปอาจไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ที่รีดิวซ์ได้ยากขึ้น

2.6 เทคนิควิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

2.6.1 เทคนิคการวิเคราะห์วัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านดังภาพที่ 2.8 ที่อยู่ในท่อสุญญากาศลักษณะการทำงานของ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lenses ภาพที่ได้ออกมาจะทำให้เกิดเป็นภาพฉาย (Projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron optics) ซึ่งจะทำให้กำลังขยายสูงมากจนสามารถเห็นลักษณะทางกายภาพได้ในระดับนาโนเมตร

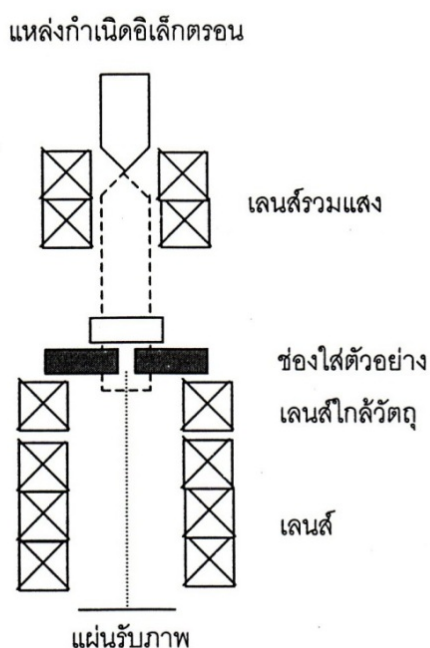
2.6.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็งในระดับอะตอม แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-Ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-Crystal X-Ray Diffraction)

ก) ตัวอย่างที่เป็นผง ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดการกระจายตัวของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิวัฒนาการของผลึกของวัสดุได้ว่าเป็นผลึก หรือเป็นอสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะ

ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งวัฏภาคของวัสดุได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.9

ข) ตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างของเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก แต่ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น ตัวเร่งจะไม่เป็นผลึกเดี่ยว จึงไม่สามารถใช้เทคนิคนี้ได้



ภาพที่ 2.8 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)



ภาพที่ 2.9 องค์ประกอบของเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดตัวอย่างเป็นผง (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

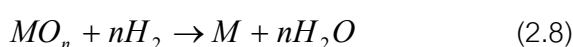
2.6.3 เทคนิคการวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนโดยใช้ N_2 adsorption/desorption (BET)

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้วางองค์ประกอบว่องไวที่จะใช้ในการเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาคาดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที (Brunauer–Emmett–Teller Method, BET) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลวซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบเดี่ยวซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้

2.6.4 เทคนิคการรีดักชันด้วยโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction, TPR)

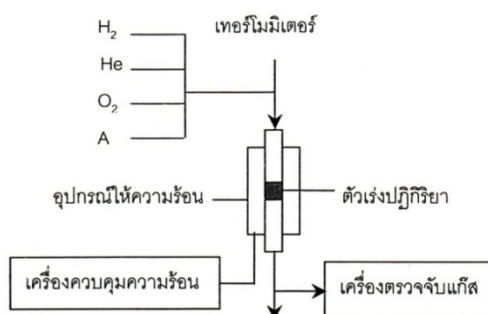
ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่ง หลักการของเทคนิคที่เกี่ยวข้องการโปรแกรมอุณหภูมิ คือ การวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีแก๊สที่ต้องการศึกษา เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน หรือแก๊สใดๆ ที่ต้องการใช้ในการศึกษา โดยแก๊สเหล่านี้จะเจือจางด้วยแก๊สเฉื่อยเช่นฮีเลียม อาร์กอน หรือ ไนโตรเจน ตัวตรวจวัดแก๊สอาจเป็นเครื่องวัดการนำความร้อน (Thermal conductivity detector หรือ TCD) หรืออาจเป็นเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ หรือเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งจะวัดปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนหรือออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาหรือน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน หรือแก๊สที่ถูกดูดซับและคายออกมาหลังจากให้ความร้อน ผลที่ได้คือกราฟของปริมาณแก๊สกับอุณหภูมิหรือเวลา และภาพที่ 2.10 แสดงส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิค TPR

ปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะถ้าทำไม่ถูกต้อง อาจเกิดการหลอมรวมตัวกัน หรืออาจจะไม่เกิดสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ MO_n เกิดได้โดยทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นโลหะและน้ำ ดังสมการที่ 2.8



กลไกการเกิดรีดักชันนั้น ขั้นแรกจะเป็นการดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) ของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าบนโลหะออกไซด์เทียบกับโลหะแล้ว

อะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าจะเป็นตัวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้นอัตราเร็วของการรีดักชันจะขึ้นกับความเร็วของการดูดซับของไฮโดรเจน และความสามารถของอะตอมไฮโดรเจนในการแพร่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งจะขึ้นกับอัตราเร็วของการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวหน้า และความเร็วของการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้น



ภาพที่ 2.10 ส่วนประกอบทั่วไปของเครื่องมือสำหรับเทคนิคการเปลี่ยนของแก๊ส A ตามโปรแกรมอุณหภูมิตาม (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

2.6.5 เทคนิคการวิเคราะห์ Fourier Transform Infrared spectroscopy

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด เทคนิค FTIR เป็นเทคนิคที่ควบคู่ไปกับ raman spectroscopy ทั้งนี้เนื่องจากการสั่นที่ไม่สามารถวัดได้ด้วยเทคนิค raman spectroscopy จะสามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค infrared spectroscopy ปัญหาใหญ่ของเทคนิคนี้คือการรบกวนเนื่องจากการสั่นของตัวรองรับ และจากน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในอากาศ แต่เทคนิคนี้จุดเด่นคือสามารถบ่งบอกถึงชนิด ปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของสารว่องไวได้

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทองแดง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะหมู่ 8 เช่น นิกเกิล โรเดียม แพลทินัม และแพลเลเดียม เป็นต้น Takezawa และ Iwasa (1997) ศึกษาความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ประเภทพบว่าปัจจัยสำคัญมาจากการทำปฏิกิริยาของฟอร์มอลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยา โดยฟอร์มอลดีไฮด์ที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงจะทำปฏิกิริยากับ

โมเลกุลของน้ำอย่างรวดเร็วเกิดเป็นกรดฟอร์มิกก่อนแตกตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน แต่ฟอร์มอลดีไฮด์ที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหมู่ 8 จะแตกตัวเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน อีกทั้งยังได้ศึกษาผลของเมทานอลต่อการแตกตัวของฟอร์มอลดีไฮด์พบว่าเมื่อมีเมทานอลอยู่บนผิวของโลหะจะทำให้การแตกตัวของฟอร์มอลดีไฮด์เกิดได้ลดลง จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทองแดงจะมีความว่องไวสูงกว่าสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 345 ไมโครโมลต่อนาทีต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะหมู่ 8 สามารถผลิตไฮโดรเจนได้เพียง 22-122 ไมโครโมลต่อนาทีต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเมทานอลที่เกาะบนผิวของโลหะหมู่ 8 ไปกีดขวางการแตกตัวของฟอร์มอลดีไฮด์

เนื่องจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ จึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลและปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์มาใช้ Agrell และคณะ (2002) ศึกษาการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 175 - 350 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 220 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาจะถูกจำกัดด้วยการถ่ายโอนมวลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์แบบย้อนกลับได้คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม โดยสามารถลดการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ด้วย การเพิ่มออกซิเจนช่วยในการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนอกไซด์ หรือลดระยะเวลาที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาให้น้อยลง จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำต่อเมทานอลในสารตั้งต้นจาก 1.0 เป็น 1.3 สามารถลดการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียสจากร้อยละ 11 เหลือเพียงร้อยละ 3 ได้ โดยน้ำจะไปช่วยให้ปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ไปข้างหน้าได้ดีขึ้น

Frank และคณะ (2006) ศึกษาผลของตัวรองรับต่อการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำในเชิงจลนศาสตร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงรองรับด้วยวัสดุต่างชนิดกัน ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา และซีเรียพบว่า จลนศาสตร์ของการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/ZrO}_2/\text{CeO}_2$ และ Cu/SiO_2 มีความคล้ายคลึงกัน โดยมีพลังงานก่อกัมมันต์ใกล้เคียงกัน คือ 76.9 84.9 และ 85.7 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ แสดงว่าความว่องไวของการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำไม่ขึ้นกับชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นตัวรองรับ แต่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ป้อนสู่ระบบ เพราะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีการดึงไฮโดรเจนของหมู่เมทอกซีบนพื้นผิวของทองแดงเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา

Velu และคณะ (2000) ศึกษาผลของตัวรองรับอะลูมินาสำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเชิงออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CuZnAl(Zr) โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อลดปริมาณตัวรองรับอะลูมินาลงจากร้อยละ 20 เป็นร้อยละ 10 ร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลสูงขึ้นจากร้อยละ 40 เป็นร้อยละ 80 และอัตราการเกิดไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 60 มิลลิโมลต่อกิโกลรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อวินาทีเป็น 170 มิลลิโมลต่อกิโกลรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อวินาที เนื่องจากเมื่อลดปริมาณตัวรองรับอะลูมินาจะทำให้อนุภาคของแดงรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้นจากที่เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 244 องศาเซลเซียส ลดลงเป็น 233 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวของแดงสูงขึ้นจาก 56 เป็น 108 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาและมีร้อยละการกระจายตัวของแดงดีขึ้นจากร้อยละ 38.6 เป็นร้อยละ 43.1 นอกจากนี้เมื่อแทนที่ตัวรองรับอะลูมินาด้วยเซอร์โคเนียยังช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล และอัตราการเกิดไฮโดรเจนได้อีกด้วย โดยเซอร์โคเนียจะไปช่วยในเปลี่ยนเมทานอลให้อยู่ในรูปเมทอกไซด์ก่อนแตกตัวเป็นฟอร์มอลดีไฮด์ และทำให้ทองแดงมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นเป็นร้อยละ 52.9 ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นว่าปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความสามารถในการรีดิวซ์ พื้นที่ผิว และการกระจายตัวของอนุภาคของแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยา

Matsumura และ Ishibe (2009a) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมขึ้นโดยวิธีโซล-เจลสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 40 เป็นร้อยละ 60 เมื่อเพิ่มปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณจากร้อยละ 20 เป็นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก อีกทั้งให้ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า Cu/ZnO/Al₂O₃ อย่างมีนัยสำคัญ จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าอนุภาคของทองแดงมีการกระจายตัวสูงเมื่อมีปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก อนุภาคของทองแดงจะอยู่ในรูปทองแดงออกไซด์ (Cu₂O) และมีขนาดเล็กกว่า 4 นาโนเมตร ส่งผลให้มีความสามารถในการจับไฮโดรเจนต่ำ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณทองแดงร้อยละ 30 ถึง 50 โดยน้ำหนัก จะพบอนุภาคละเอียดของทองแดงออกไซด์อยู่ร่วมกับอนุภาคของโลหะทองแดงขนาดใหญ่ซึ่งมีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 30 ถึง 40 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคโลหะทองแดงขนาดใหญ่นี้ช่วยเพิ่มความสามารถในการจับไฮโดรเจน ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

Matsumura และ Ishibe (2009b) ได้ศึกษาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีปริมาณทองแดงร้อยละ 30 โดยน้ำหนักที่เตรียมขึ้นโดยวิธีโซล-เจล พบว่าการเติมสังกะสีบนตัวเร่ง

ปฏิกิริยาช่วยลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าสังกะสีที่เติมลงไปมีการกระจายตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี แม้จะมีปริมาณสังกะสีสูงถึงร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 250 ถึง 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะพบอนุภาคของโลหะทองแดงขนาดใหญ่อยู่ร่วมกับอนุภาคทองแดงขนาดเล็กซึ่งสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นทองแดงออกไซด์ (Cu_2O) ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ส่วนสังกะสีออกไซด์จะทำอันตรกิริยากับอนุภาคทองแดง ทำให้ประจุของทองแดงมีความเสถียรระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยลง

Esposito และคณะ (2010) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-เซอร์โคเนียกระจายตัวระดับนาโนเมตรที่เตรียมขึ้นโดย วิธีโซล-เจล พบว่าไอออนทองแดงที่มีประจุ +2 (Cu^{2+}) แทรกอยู่ในโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียและส่งผลต่อการจัดรูปแบบโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-เซอร์โคเนียที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 450 ถึง 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะมีโครงสร้างของเซอร์โคเนียแบบเตตระกอนอลพอลิมอร์ฟ (tetragonal polymorph) และมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 140 ถึง 180 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถตรวจพบอนุภาคของทองแดงออกไซด์ที่มีความสามารถในการรีดิวซ์แตกต่างกันจากเทคนิค TPR นอกจากนี้ยังพบว่า การเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้อนุภาคโลหะทองแดงมีการกระจายตัวสูงเพิ่มมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์แสดงความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเชิงออกซิเดชัน ซึ่งการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนจะช่วยเพิ่มอัตราการผลิตไฮโดรเจน เมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนจาก 1.2 เป็น 1.7 โมลของไฮโดรเจนต่อโมลของเมทานอลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

Udani และคณะ (2009) ศึกษาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของเมทานอล และการเปลี่ยนรูปเชิงออกซิเดชันด้วยไอน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-ซีเรียที่เตรียมขึ้นโดยวิธีตกตะกอนร่วมซึ่งมีปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันในช่วงร้อยละ 30 ถึง 80 โดยน้ำหนัก โดยทำการศึกษาผลของปริมาณทองแดง อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และความเข้มข้นของออกซิเจนต่อความไวในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าความไวในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความไวสูงสุดเมื่อมีปริมาณทองแดงร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ณ ช่วงอุณหภูมิ 160 ถึง 300 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD พบว่าอนุภาคทองแดงของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลองจะอยู่ใน

รูปของโลหะทองแดงเป็นหลัก และมีทองแดงออกไซด์ (Cu_2O และ CuO) ปะปนเล็กน้อย ซึ่งเป็นการบ่งชี้ว่าโลหะทองแดงเป็นส่วนแสดงความว่องไวต่อการเปิดปฏิกิริยา

Srisiwat และคณะ (2009) ศึกษาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำเชิงออกซิเดชันของเอทานอลที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อเอทานอลต่ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาทั้งที่ไม่ได้มีการเติมโปรโมเตอร์ และมีการเติมโปรโมเตอร์ซีเรีย โปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ และมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ การเติมโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย สามารถเพิ่มอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสผลิตภัณฑ์จาก 3.22 เป็น 4.15 ได้ จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เติมโปรโมเตอร์ปริมาณแตกต่างกันด้วยเทคนิค XRD จะเห็นว่าการเติมโปรโมเตอร์จะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคนิกเกิล และลดขนาดของนิกเกิลลง การเติมโปรโมเตอร์ช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโดยเพิ่มผลได้แก๊สไฮโดรเจน อัตราส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่เดียวกันก็ลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วย ผลของการเติมซีเรียในเซอร์โคเนียจะช่วยส่งเสริมความจุออกซิเจนและช่องว่างของออกซิเจนบนซีเรีย การเติมออกซิเจนบนผิวเพิ่มมากขึ้นจะช่วยฟื้นฟูผิวของซีเรียโดยการออกซิไดซ์ผิวคาร์บอน และผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน

Chang และคณะ (2010) ศึกษาผลของตัวรองรับอะลูมินา ซีเรีย และเซอร์โคเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-สังกะสีสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเชิงออกซิเดชัน โดยทำการศึกษาดังกล่าวที่มีปริมาณทองแดงร้อยละ 30 จากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าการใช้อะลูมินาเป็นตัวรองรับทำให้ทองแดงมีการกระจายตัวดี ช่วยป้องกันการหลอมตัวของทองแดง และเพิ่มความแข็งแรงเชิงกล แต่เมื่อพิจารณาจากผล H_2 -TPR จะพบว่าการเพิ่มปริมาณอะลูมินาจากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 30 จะไปยับยั้งการรีดิวซ์ของทองแดง คุณสมบัติในการรีดิวซ์สูงขึ้นจาก 216 เป็น 226 องศาเซลเซียส ทำให้อุณหภูมิทองแดงจับกับไฮโดรเจนได้น้อยลง อีกทั้งยังลดพื้นที่ผิวของทองแดง (Cu^0) จาก 54.0 เป็น 42.1 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ร้อยละการเกิดเปลี่ยนเมทานอลลดลงจากร้อยละ 80 เหลือร้อยละ 70 ในขณะที่การใช้ซีเรียเป็นตัวรองรับร่วมกับอะลูมินาจะช่วยลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ เพิ่มการกระจายตัวของทองแดงและสังกะสีออกไซด์ โดยเมื่อพิจารณาจากแผนภาพ XRD จะเห็นยอดของ CuO และ ZnO ลดลง อีกทั้งยังช่วยให้ทองแดงเกิดการรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ลดต่ำลงจาก 216 เหลือ 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ อุณหภูมิของทองแดงที่อยู่ใกล้กับซีเรียจะเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำที่ 182 องศาเซลเซียส แต่

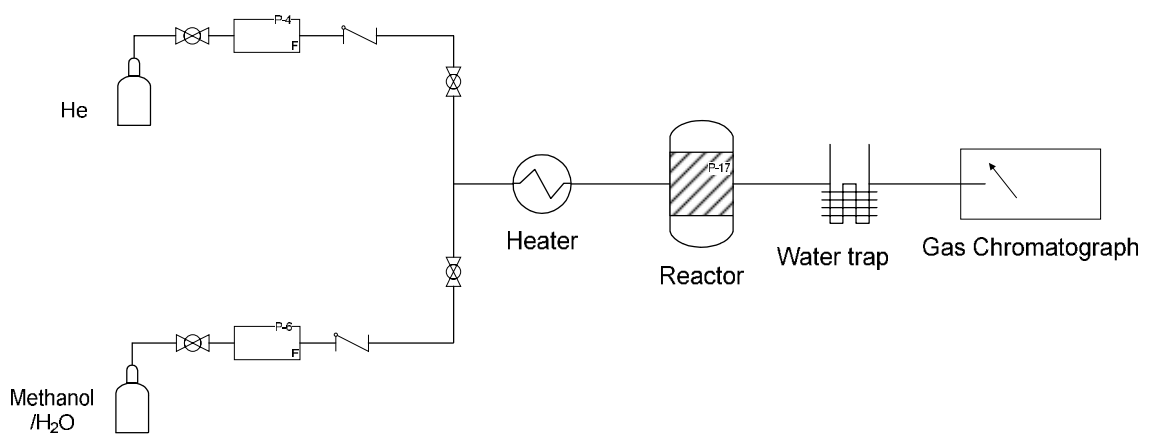
การยับยั้งการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเชิงออกซิเดชัน จะทำให้ออกซิเจนที่ป้อนไปทำปฏิกิริยากับเมทานอล ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลลดลง สำหรับการใส่เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับร่วมกับอะลูมินาไม่เกินร้อยละ 20 จะช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลได้ แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของเซอร์โคเนียมากขึ้นจะทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยไม่ส่งผลต่อร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ การใส่เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับร่วมกับอะลูมินาช่วยเพิ่มความสามารถในการรีดิวซ์ของทองแดงดีขึ้นโดยลดอุณหภูมิในการรีดิวซ์ลงจาก 216 เหลือ 195 องศาเซลเซียส ทำให้ทองแดงกระจายตัวได้ดี และเพิ่มพื้นที่ผิวของทองแดงสูงขึ้นเป็น 67.2 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ ประกอบด้วย

1. เครื่องควบคุมการไหล ALLBORG รุ่น GFC 17 และ AFC 26
2. เครื่องสูบของไหลแบบหลอดฉีดยา KD Scientific รุ่น 781100
3. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ PID temperature
4. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Thermo Finnigan รุ่น Trace GC
5. เครื่องปฏิกรณ์หลอดควอทซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร
6. ตู้อบ
7. เตาเผา
8. ปีกเกอร์
9. เครื่องกวนสาร
10. ท่อและวาล์วประกอบเป็นชุดทดสอบให้แก๊สไหลผ่าน ดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเดินทางของแก๊ส (ชุดทดสอบ)

3.2 สารเคมี

3.2.1 แก๊ส

1. แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยปริมาตร จากบริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
2. แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ร้อยละ 99.999 โดยปริมาตร จากบริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
3. แก๊สผสมคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 30 มีเทนร้อยละ 20 และ ไฮโดรเจนร้อยละ 20 โดยปริมาตรในฮีเลียม จากบริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
4. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยปริมาตร จากบริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)

3.2.2 สารเคมี

1. ทองแดง (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; MW. = 241.60) จากบริษัท Qrec
2. ซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MW. = 434.23) จากบริษัท Merck
3. เซอร์โคเนียมไนเตรทไฮเดรต ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; MW. = 249.25) จากบริษัท Aldrich
4. สารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS; MW. = 208.33) จากบริษัท Fluka
5. สารละลายเมทานอล (CH_3OH ; MW. = 32.04) จากบริษัท Merck
6. สารละลายเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; MW. = 46.07) จากบริษัท Merck

3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาโดยวิธีการโซล – เจล

1. ใส่ทองแดง (II) ไนเตรทไตรไฮเดรตตามอัตราส่วนที่ต้องการ จากนั้นเติมสารละลายเอทานอล แล้วนำไปตั้งที่เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที แล้วทำการกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จะได้สารละลายสีน้ำเงิน

2. เติมสารละลายเตตระเอทิลออลโทซิลิเกตและน้ำกลั่นลงในสารละลายชั้นตอนที่ 1 โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทิลออลโทซิลิเกตต่อน้ำกลั่นต่อเอทานอล เป็น 1 ต่อ 8 ต่อ 6 ตามลำดับ สารละลายเริ่มมีสีฟ้าหม่น มีลักษณะเป็นเจลมากขึ้น ไม่มีตะกอนเกิดขึ้น
3. กวนสารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์
4. ตั้งสารละลายทิ้งไว้ 1 วัน ที่อุณหภูมิห้อง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นเจลสีน้ำตาล
5. นำเจลที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. นำเจลที่แห้งแล้วไปทำเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกา

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์โดยวิธีการโซล – เจล

1. ใส่ทองแดง (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต ซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต และเซอร์โคเนียไนเตรทไฮเดรตในบีกเกอร์ตามอัตราส่วนที่ต้องการ จากนั้นเติมสารละลายเอทานอล แล้วนำไปตั้งที่เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วทำการกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จะได้สารละลายสีน้ำตาล
2. เติมสารละลายเตตระเอทิลออลโทซิลิเกตและน้ำกลั่นลงในสารละลายชั้นตอนที่ 1 โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทิลออลโทซิลิเกตต่อน้ำกลั่นต่อเอทานอล เป็น 1 ต่อ 8 ต่อ 6 ตามลำดับ สารละลายเริ่มมีสีฟ้าหม่น มีลักษณะเป็นเจลมากขึ้น ไม่มีตะกอนเกิดขึ้น
3. กวนสารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์
4. ตั้งสารละลายทิ้งไว้ 1 วัน ที่อุณหภูมิห้อง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นเจลสีน้ำตาล
5. นำเจลที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. นำเจลที่แห้งแล้วไปทำเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมซีเรียมเป็น

โปรโมเตอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาของแฉงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาของแฉงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสม

3.5 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกัน และการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา

3.5.1 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกัน

1. ผสมสารละลายเมทานอลและน้ำในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 1.5 ลงในหลอดฉีดยา แล้วติดตั้งที่เครื่องสูบของไหลแบบหลอดฉีดยา
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษา (ตัวเร่งปฏิกิริยาของแฉงบนตัวรองรับซิลิกา ตัวเร่งปฏิกิริยาของแฉงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาของแฉงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาของแฉงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสม) จำนวน 0.1 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์หลอดควอทซ์ แล้วต่อเข้ากับชุดทดสอบให้แก๊สผ่าน โดยมีควอทซ์ (Quartz wool) กั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดไปกับแก๊สป้อน
3. เปิดแก๊สฮีเลียมเข้าสู่ชุดทดสอบ โดยควบคุมอัตราการไหลแก๊สเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที
4. ปรับอุณหภูมิเตาให้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อนตามช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา 200 – 300 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
5. ให้ความร้อนสารละลายเมทานอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
6. ทำการวัดองค์ประกอบของแก๊สขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3.5.2 การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา

1. ผสมสารละลายเมทานอลและน้ำในอัตราส่วนที่ต้องการ ลงในหลอดฉีดยาแล้วติดตั้งที่เครื่องสูบของไหลแบบหลอดฉีดยา
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดจากข้อ 3.5.1 ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์หลอดควอทซ์ ตามปริมาณที่ต้องการแล้วต่อเข้ากับชุดทดสอบให้แก๊สผ่าน โดยมีควอทซ์วูล (Quartz wool) กันตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดไปกับแก๊สป้อน
3. เปิดแก๊สฮีเลียมเข้าสู่ชุดทดสอบ โดยควบคุมอัตราการไหลแก๊สเท่ากับ 35 มิลลิลิตรต่อนาที
4. ปรับอุณหภูมิเตาให้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อนตามช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา 200 – 300 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
5. ให้ความร้อนสารละลายเมทานอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ
 - 1) ชนิดของโปรโมเตอร์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรีย เป็นโปรโมเตอร์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนีย เป็นโปรโมเตอร์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรีย และเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสมชนิดละร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก
 - 2) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง คือ 0.1 และ 0.5 กรัม
 - 3) อัตราส่วนของน้ำต่อเมทานอลในสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่ชุดทดสอบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเมทานอล 1.5 ต่อ 1 และ 2 ต่อ 1
 - 4) อัตราการไหลของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่ชุดทดสอบที่ 1.0 และ 5.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
 - 5) การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน และการไม่เผาตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลอง
 - 6) อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา คือ ช่วงอุณหภูมิ 200 – 300 องศาเซลเซียส

6. ทำการวัดองค์ประกอบของแก๊สขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

หมายเหตุ สำหรับกรณีที่มีการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน จะทำการป้อนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 โดยปริมาตรที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทำการป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่ชุดทดสอบ

3.6 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.6.1 การหากระจายตัวของสารว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM

ศึกษาการกระจายตัวของสารว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง JEM 2010TEM ที่ 200 กิโลโวลต์ แบบพื้นหลังสว่าง และพื้นหลังมืด

3.6.2 การหารูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

ศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Rigaku XRD ที่ติดตั้งเครื่องวัดมุมแบบกว้าง RINT 2000 โดยใช้การแผ่รังสีของ $\text{CuK}\alpha$ ที่มีกำลังของรังสี 40 กิโลวัตต์ต่อมิลลิแอมแปร์ และทำการคำนวณหาขนาดอนุภาคทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจากสมการของเชอเรอร์ที่พิจารณาการเลี้ยวเบน (1 1 1) และ (2 0 0) สำหรับทองแดงออกไซด์ และ Cu^0

3.6.3 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET

ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวัดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียสด้วยเครื่อง Autosorb 1 MP Quantachrome

3.6.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H_2 -TPR

ศึกษาการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR โดยทำการเผาด้วยแก๊สอาร์กอนในหลอดควอทซ์รูปตัวยูที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิไปยังอุณหภูมิห้องก่อนเผาด้วยแก๊สไฮโดรเจนในอาร์กอนร้อยละ 10 โดยปริมาตรที่อัตราการไหล 40 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสโดยมี

อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำการวัดปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ด้วยเครื่องตรวจจับแบบ TCD

3.6.5 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR

ทำการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Perkin-Elmer 2000 spectrometer ที่ใช้เครื่องตรวจจับแบบ MCT ในการบันทึกเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชัน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

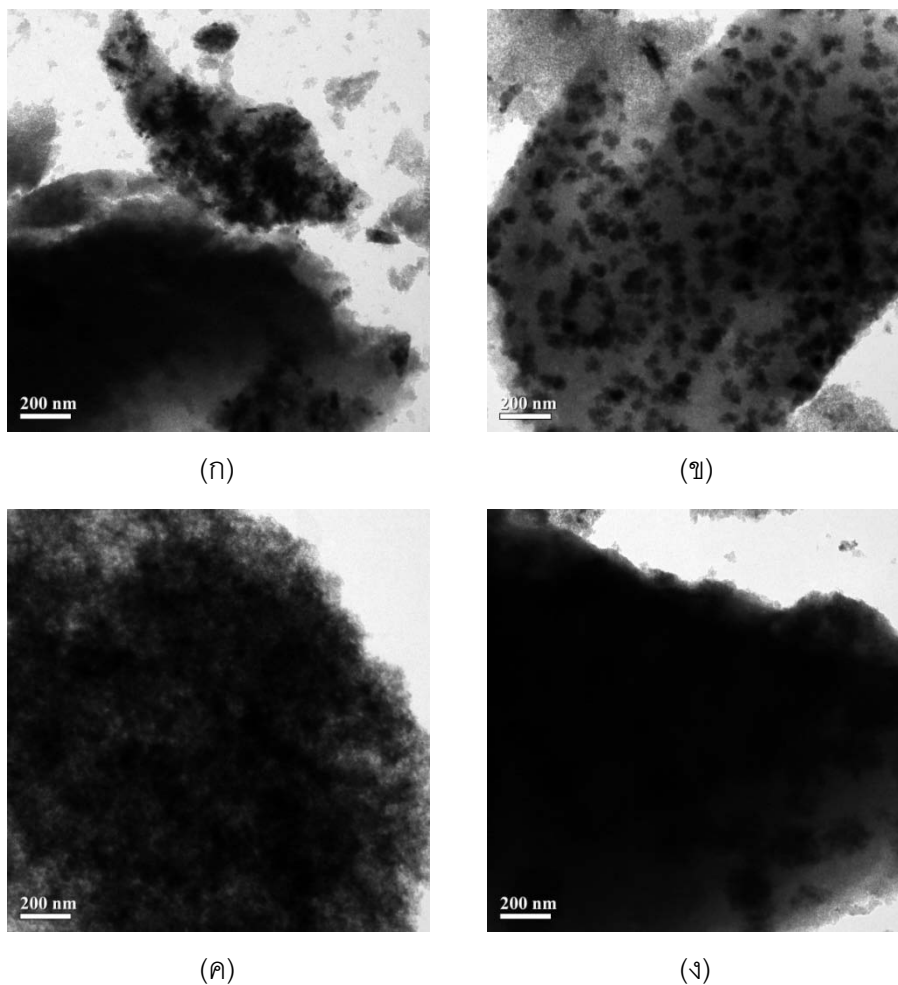
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงร้อยละ 40 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ($\text{Cu}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงร้อยละ 40 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนียร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ($\text{Cu}-\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงร้อยละ 40 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียชนิดละร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ($\text{Cu}-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) เทคนิคต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้แก่

4.1.1 การหาการกระจายตัวของสารว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกันด้วยเทคนิค TEM พบว่า การเติมโปรโมเตอร์มีผลทำให้การกระจายตัวของทองแดงบนตัวรองรับซิลิกามีความแตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.1

อนุภาคทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ไม่มีการเติมตัวโปรโมเตอร์จะมีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ดังแสดงในภาพที่ 4.1ก เมื่อเติมโปรโมเตอร์ซีเรียลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาจะพบว่า อนุภาคทองแดงมีการกระจายตัวมากขึ้น และมีการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) การที่ยังคงเห็นเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากอนุภาคของทองแดงไปเกาะรวมกันบนซีเรีย (Chang และคณะ, 2010) ดังแสดงในภาพที่ 4.1ข เมื่อทำการเติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนียลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาจะพบว่า อนุภาคทองแดงไม่จับตัวเป็นก้อน และมีการกระจายตัวสูงแบบลักษณะคล้ายโครงร่างตาข่าย เพราะเซอร์โคเนียสามารถสร้างพันธะร่วมกับซิลิกา อนุภาคทองแดงจึง

กระจายตัวตามโครงร่างตาข่ายเซอร์โคเนีย (Srisiriwat และคณะ, 2009) ดังแสดงในภาพที่ 4.1ค เมื่อทำการเติมโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียลงในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา พบว่า อนุภาคของแดงบางส่วนจับตัวเป็นกลุ่มก้อน แต่มีการกระจายตัวมากกว่าเมื่อเทียบกับการกระจายตัวของอนุภาคของแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา



ภาพที่ 4.1 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิค TEM

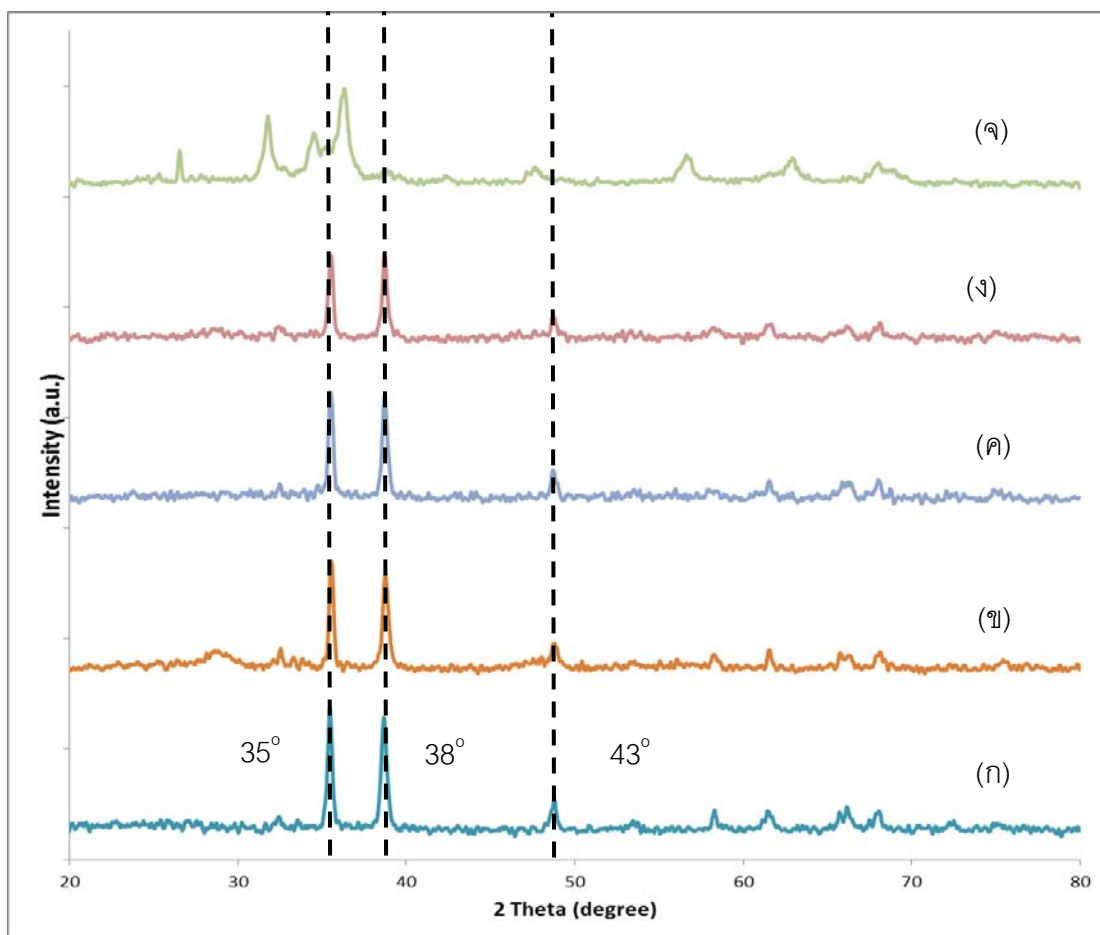
- (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2)
- (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ ($\text{Cu-CeO}_2/\text{SiO}_2$)
- (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียโปรโมเตอร์ ($\text{Cu-ZrO}_2/\text{SiO}_2$)
- (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสม ($\text{Cu-CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$)

จากการหาการกระจายตัวของสารว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TEM กล่าวได้ว่าการเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซีลิกาจะช่วยให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคของแดงได้มากกว่า และจะได้ขนาดอนุภาคขนาดเล็กกว่า เมื่อเทียบกับการเติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย

4.1.2 การหารูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

ภาพที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซีลิกาที่สังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจลด้วยเทคนิค XRD จากภาพที่ 4.2ก แสดงการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซีลิกา (Cu/SiO_2) จะพบพีคของของทองแดงในรูปของทองแดงออกไซด์ (CuO) ที่ตำแหน่ง $2\theta = 35.46^\circ$ 38.66° และ 48.80° โดยไม่พบพีคของซีลิกาซึ่งเป็นตัวรองรับ เนื่องจากซีลิกาที่สังเคราะห์มีโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน การเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซีลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียแสดงในภาพที่ 4.2ข จะพบพีคกว้างที่ตำแหน่ง $2\theta = 28.06^\circ$ แสดงถึงรูปแบบผลึกของซีเรียและพบพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 35.54^\circ$ 38.74° และ 48.76° ซึ่งแสดงถึงรูปแบบผลึกของทองแดงออกไซด์โดยพบว่าพีคมีขนาดลดลงและเกิดการเล็กลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซีลิกาที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างทองแดงและซีเรีย (Chang และคณะ, 2010) ภาพที่ 4.2ค แสดงการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซีลิกาที่เติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนียจะพบว่าพีคของทองแดงออกไซด์มีขนาดลดลงและเกิดการเล็กลงเล็กน้อยเช่นเดียวกับการเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ โดยแสดงพีคของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง $2\theta = 35.50^\circ$ 38.68° และ 48.70° แต่ไม่พบพีคของเซอร์โคเนีย เนื่องจากเซอร์โคเนียสามารถสร้างพันธะร่วมกับตัวรองรับซีลิกา ทำให้เซอร์โคเนียมีการกระจายตัวสูงจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD ได้ ภาพที่ 4.2ง แสดงการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซีลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียจะพบพีคของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง $2\theta = 35.52^\circ$ 38.70° และ 48.78° แต่ไม่พบพีคกว้างของซีเรียที่ตำแหน่ง $2\theta = 28.06^\circ$ เนื่องจากเซอร์โคเนียไปช่วยให้ซีเรียมีการกระจายตัวมากขึ้น ทำให้พีคของซีเรียลดลงเช่นกัน (Srisirawat และคณะ, 2009) และรูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า

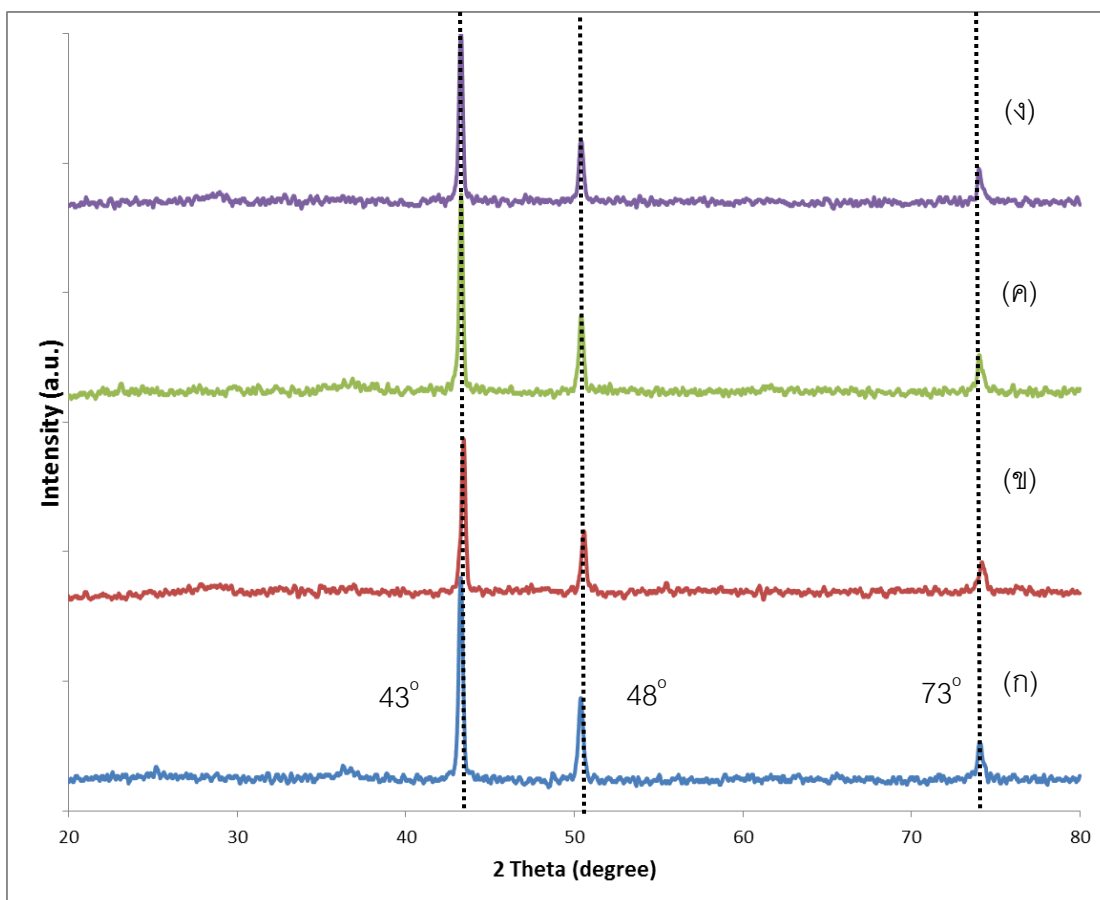
Cu/ZnO/Al₂O₃ แสดงในภาพที่ 4.2จ จะพบพีคของสังกะสีออกไซด์ที่ตำแหน่ง 31.66° 34.26° และ 36.12° และพีคของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ = 34.48° และ 38.77° แต่ไม่พบพีคที่ตำแหน่ง 2θ = 43° โดยพีคที่พบมีขนาดเล็ก ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากสังกะสีออกไซด์ไปช่วยให้ทองแดงออกไซด์มีการกระจายตัวดีขึ้น



ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

- (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂)
 (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂)
 (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียโปรโมเตอร์ (Cu-ZrO₂/SiO₂)
 (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสม (Cu-CeO₂-ZrO₂/SiO₂)
 (จ) ตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า Cu/ZnO/Al₂O₃

ภาพที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า การเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบผลึกของอนุภาคทองแดง จากภาพที่ 4.3ก แสดงการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา(Cu/SiO_2) จะพบพีคของทองแดงในรูปของโลหะทองแดง (Cu^0) ที่ตำแหน่ง $2\theta = 43.22^\circ$ 50.38° และ 74.02° แต่กลับไม่พบพีคของทองแดงออกไซด์ แสดงว่าการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนทำให้ทองแดงออกไซด์ถูกรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของโลหะทองแดง การเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียแสดงในภาพที่ 4.3ข จะพบพีคของโลหะทองแดงที่ตำแหน่ง $2\theta = 43.44^\circ$ 50.57° และ 74.16° และพบพีคกว้างที่ตำแหน่ง $2\theta = 28.06^\circ$ ซึ่งแสดงถึงรูปแบบผลึกของซีเรียมีขนาดลดลง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสทำให้ทองแดงเกิดการหลอมรวมตัวกันบดบังโครงสร้างของซีเรีย ภาพที่ 4.2ค แสดงการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนียจะพบพีคของโลหะทองแดงที่ตำแหน่ง $2\theta = 43.28^\circ$ 50.38° และ 74.02° และภาพที่ 4.3ง แสดงการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียจะพบพีคของโลหะทองแดงที่ตำแหน่ง $2\theta = 43.28^\circ$ 50.38° และ 74.02° ตามลำดับ จึงกล่าวได้ว่าเมื่อทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะพบแต่พีคของโลหะทองแดงเท่านั้น



ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ ($\text{Cu-CeO}_2/\text{SiO}_2$)

(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียโปรโมเตอร์ ($\text{Cu-ZrO}_2/\text{SiO}_2$)

(ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสม ($\text{Cu-CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$)

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคของแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาด้วยสมการเซอร์เรอร์ที่ $\lambda = 154$ นาโนเมตร และ $k = 0.9$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง		ขนาดอนุภาคของแดง (นาโนเมตร)	
	เผา	ไม่เผา	ตำแหน่งที่ 1 *	ตำแหน่งที่ 2 **
Cu/SiO ₂	/		31.6	26.6
Cu-CeO ₂ /SiO ₂	/		32.9	29.3
Cu-ZrO ₂ /SiO ₂	/		32.8	26.6
Cu-CeO ₂ -ZrO ₂ /SiO ₂	/		30.5	29.2
Cu-SiO ₂		/	16.0	22.7
Cu-CeO ₂ /SiO ₂		/	26.0	19.6
Cu-ZrO ₂ /SiO ₂		/	23.2	22.1
Cu-CeO ₂ -ZrO ₂ /SiO ₂		/	23.2	24.7
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (Commercial)		/	10.4	11.9

(*) ตำแหน่งที่ 1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน คือ $2\theta = 43^\circ$ (1 1 1)

ตำแหน่งที่ 1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน คือ $2\theta = 35^\circ$ (1 1 1)

(**) ตำแหน่งที่ 2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน คือ $2\theta = 50^\circ$ (2 0 0)

ตำแหน่งที่ 2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน คือ $2\theta = 38^\circ$ (2 0 0)

ขนาดของอนุภาคทองแดงซึ่งคำนวณด้วยสมการเซอร์เวอร์ แสดงในตารางที่ 4.1 โดยเลือกตำแหน่ง $2\theta = 35^\circ$ และ 38° สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน และตำแหน่ง $2\theta = 43^\circ$ และ 50° สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นตำแหน่งที่มีขนาดของพีคสูง โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) มีขนาดอนุภาคทองแดง 16.0 และ 22.7 นาโนเมตร การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสทำให้อนุภาคทองแดงมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 31.6 และ 26.6 นาโนเมตร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ใส่ซีเรียเป็นโปรโมเตอร์จะมีขนาดของอนุภาคทองแดง 26.0 และ 19.6 นาโนเมตร เมื่อทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคทองแดงมีขนาดเพิ่มเป็น 32.9 และ 29.3 นาโนเมตร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์จะมีขนาดของอนุภาคทองแดง 23.2 และ 22.1 นาโนเมตร และเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคทองแดงมีขนาดเพิ่มเป็น 32.8 และ 26.6 นาโนเมตร การเติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสมจะทำให้อนุภาคทองแดงมีขนาด 23.2 และ 24.7 นาโนเมตร เมื่อทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียพบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 30.5 และ 29.2 นาโนเมตร

จะพบว่าขนาดของอนุภาคทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมงมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดของอนุภาคทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคทองแดง (Cu-sintering) ขณะทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน (Faungnawakij และคณะ, 2008) การรวมตัวของอนุภาคทองแดงเป็นก้อนขนาดใหญ่ขึ้น น่าจะส่งผลต่อขนาดของพื้นที่จำเพาะในการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

ภาพที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรีย

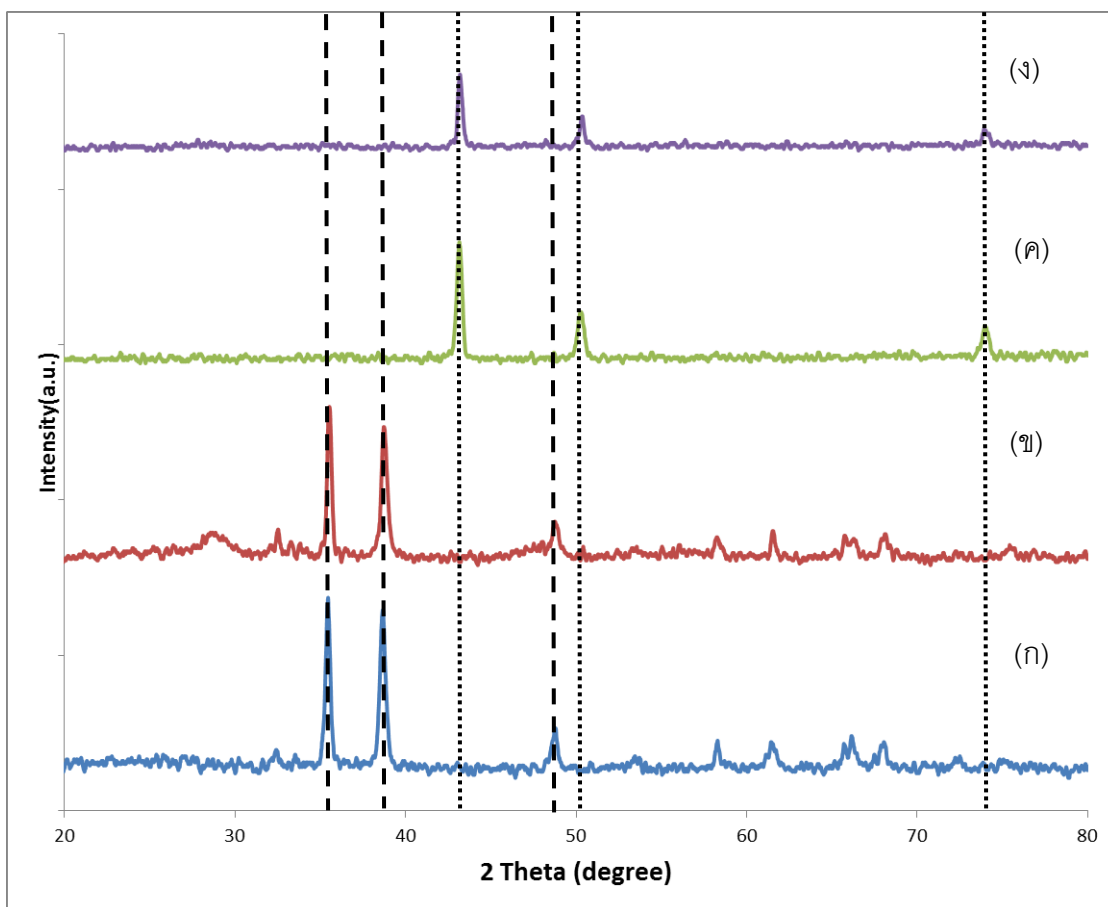
เป็นโปรโมเตอร์ (Cu/CeO₂/SiO₂) ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากภาพที่ 4.4 แสดงการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา ก่อนทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำจะพบพีคของของทองแดงในรูปของทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง $2\theta = 35.46^\circ$ 38.66° และ 48.80° แต่เมื่อทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำแล้วจะพบพีคของโลหะทองแดงแทนที่ทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง $2\theta = 43.16^\circ$ 50.24° และ 73.96° เนื่องจากทองแดงออกไซด์เกิดการรีดิวซ์เป็น Cu⁰ ก่อนโดยใช้ไฮโดรเจนที่เกิดจากการแตกตัวของเมทานอล แล้วจึงเกิดการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ แสดงว่า Cu⁰ เป็นสารว่องไวสำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ จะพีคของ Cu⁰ แทนที่ทองแดงออกไซด์ที่ตำแหน่ง $2\theta = 43.20^\circ$ 50.36° และ 74.00° แต่ไม่พบพีคของซีเรียที่ตำแหน่ง $2\theta = 28.06^\circ$ เช่นเดียวกันกับการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนการทดลอง นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของอนุภาคทองแดงหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดอนุภาคทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลอง ด้วยสมการเชอร์เรอร์ที่ $\lambda = 154$ นาโนเมตร และ $k = 0.9$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดของทองแดง (นาโนเมตร)	
	ตำแหน่งที่ 1 *	ตำแหน่งที่ 2 **
Cu/SiO ₂	23.1	19.5
Cu-CeO ₂ /SiO ₂	26.7	29.2

(*) ตำแหน่งที่ 1 คือ $2\theta = 43^\circ$ (1 1 1)

(**) ตำแหน่งที่ 2 คือ $2\theta = 50^\circ$ (2 0 0)



ภาพที่ 4.4 เปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนแสงของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาและตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลอง แสดงพีคของ CuO (เส้นประ) และ Cu^0 (เส้นไขปลา) โดยที่

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกา (Cu/SiO_2)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ ($\text{Cu-CeO}_2/\text{SiO}_2$)

(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

(ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์หลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

4.1.3 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET

จากการใช้เทคนิค BET เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์พบว่าเมื่อทำการเติมโปรโมเตอร์ซีเรีย โปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียลงในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก 347.6 ตารางเมตรต่อกรัมเหลือ 256.0 ตารางเมตรต่อกรัม 247.5 ตารางเมตรต่อกรัม และ 243.4 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากโปรโมเตอร์ซีเรีย โปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย โปรโมเตอร์เหล่านี้จะเข้าไปฝังบนตัวรองรับซิลิกาจึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

เป็นที่น่าสังเกตว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์หลังนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงมีค่าลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ 319.1 ตารางเมตรต่อกรัม จาก 347.6 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเหลือ คือ 234.8 ตารางเมตรต่อกรัม และ 210.6 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่การเติมโปรโมเตอร์ซีเรียมีพื้นที่ผิวใกล้เคียงเดิม คือ 257.1 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องมาจากการหลอมรวมตัวของอนุภาคของแดงดังปรากฏในผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า Cu/ZnO/Al₂O₃ นั้นพบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์คือมีค่า 62.7 ตารางเมตรต่อกรัม

ตารางที่ 4.3 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง		พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
	เผา	ไม่เผา	
Cu/SiO ₂	/		319.1
Cu-CeO ₂ /SiO ₂	/		257.1
Cu-ZrO ₂ /SiO ₂	/		234.8
Cu-CeO ₂ -ZrO ₂ /SiO ₂	/		210.6
Cu-SiO ₂		/	347.6
Cu-CeO ₂ /SiO ₂		/	256.0
Cu-ZrO ₂ /SiO ₂		/	247.5
Cu-CeO ₂ -ZrO ₂ /SiO ₂		/	243.4
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (Commercial)		/	62.7

4.1.4 การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H_2 -TPR

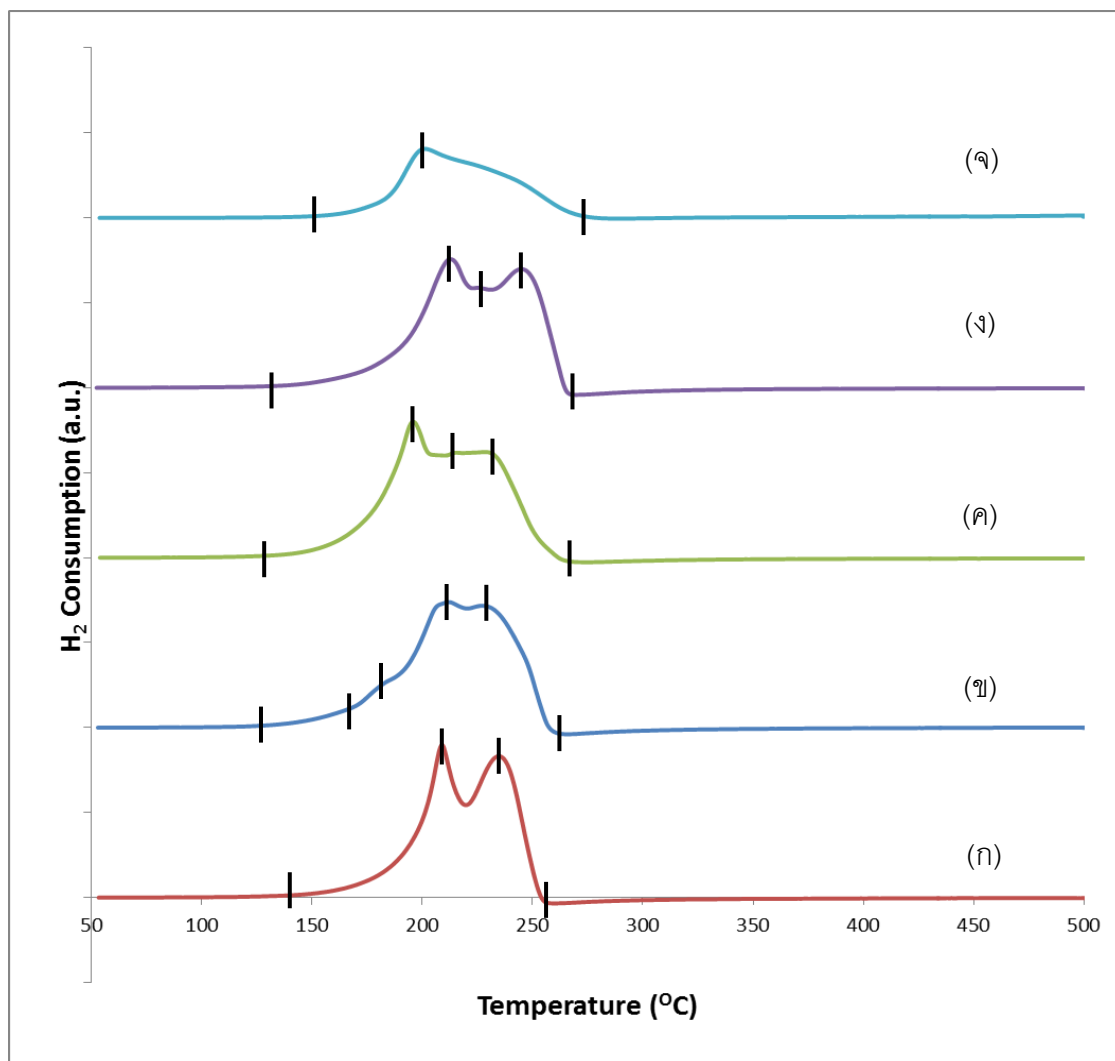
เมื่อทำการวิเคราะห์การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่าการเติมโปรโมเตอร์มีผลให้อนุภาคของแดงเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างกัน และพบอนุภาคของแดงที่แยกตัวอิสระบนตัวรองรับซิลิกา

จากภาพที่ 4.5ก แสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) พบว่าอนุภาคของแดงมีช่วงอุณหภูมิการรีดิวซ์ตั้งแต่ 138.6 องศาเซลเซียสถึง 260.3 องศาเซลเซียส โดยจะปรากฏพีค 2 พีคหลักที่มียอดพีคที่อุณหภูมิ 209.0 องศาเซลเซียสและ 234.6 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงการรีดิวซ์ของอนุภาคของแดงที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็ก (Cluster) เรียกว่า บีตา ($Beta, \beta$) และอนุภาคของแดงที่รวมตัวเป็นก้อนขนาดใหญ่ (Bulk) เรียกว่า แกมมา ($Gamma, \gamma$) ตามลำดับ

การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียจะมีลักษณะดังภาพที่ 4.5ข พบว่าอนุภาคของแดงมีช่วงอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ตั้งแต่ 125.1 องศาเซลเซียสถึง 265.6 องศาเซลเซียส และมียอดพีค 4 พีคที่อุณหภูมิ 165.6 องศาเซลเซียส 185.1 องศาเซลเซียส 211.7 องศาเซลเซียส และ 227.3 องศาเซลเซียสตามลำดับ โดยพีคที่อุณหภูมิ 165.6 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคของแดงที่แยกตัวอิสระและเกาะบนตัวรองรับซิลิกา เรียกว่า แอลฟา 1 ($Alfa1, \alpha_1$) พีคที่อุณหภูมิ 185.1 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคของแดงที่แยกตัวอิสระเกิดการรวมกลุ่มอย่างน้อย 2-3 อนุภาคและเกาะบนตัวรองรับซิลิกาเรียกว่า แอลฟา 2 ($Alfa2, \alpha_2$) พีคที่ 211.7 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคของแดงที่เกาะกลุ่มแบบบีตา และพีคที่ 227.3 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคของแดงที่รวมตัวเป็นก้อนแบบแกมมา

ภาพที่ 4.5ค แสดงการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย พบว่าจะมีช่วงอุณหภูมิที่อนุภาคของแดงเกิดการรีดิวซ์ตั้งแต่ 126.4 องศาเซลเซียสถึง 274.9 องศาเซลเซียสและมียอดพีค 3 พีคที่อุณหภูมิ 196.0 องศาเซลเซียส 215.5 องศาเซลเซียส และ 228.2 องศาเซลเซียสตามลำดับ โดยพีคที่อุณหภูมิ 196.0 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคของแดงที่แยกตัวอิสระแบบแอลฟา 2 พีคที่ 215.5 องศาเซลเซียสแสดง

ถึงอนุภาคทองแดงที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนแบบบีตา และพีคที่ 228.2 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคทองแดงที่รวมตัวเป็นก้อนแบบแกมมา



ภาพที่ 4.5 แสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค H_2 -TPR

- (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2)
- (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ ($Cu-CeO_2/SiO_2$)
- (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียโปรโมเตอร์ ($Cu-ZrO_2/SiO_2$)
- (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสม ($Cu-CeO_2-ZrO_2/SiO_2$)
- (จ) ตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า $Cu/ZnO/Al_2O_3$

ภาพที่ 4.5ง แสดงการวัดลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนีย พบว่าจะมีช่วงอุณหภูมิที่อนุภาคทองแดงเกิดการรีดิวซ์ตั้งแต่ 132.0 องศาเซลเซียสถึง 269.8 องศาเซลเซียส และมียอดพีค 3 พีคที่อุณหภูมิ 212.8 องศาเซลเซียส 225.2 องศาเซลเซียส และ 245.1 องศาเซลเซียสตามลำดับ โดยพีคที่อุณหภูมิ 212.8 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคทองแดงที่แยกตัวแบบแอลฟา 2 พีคที่ 225.2 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคทองแดงที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนแบบบีตา และพีคที่ 245.1 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคทองแดงที่รวมตัวเป็นก้อนแบบแกมมา

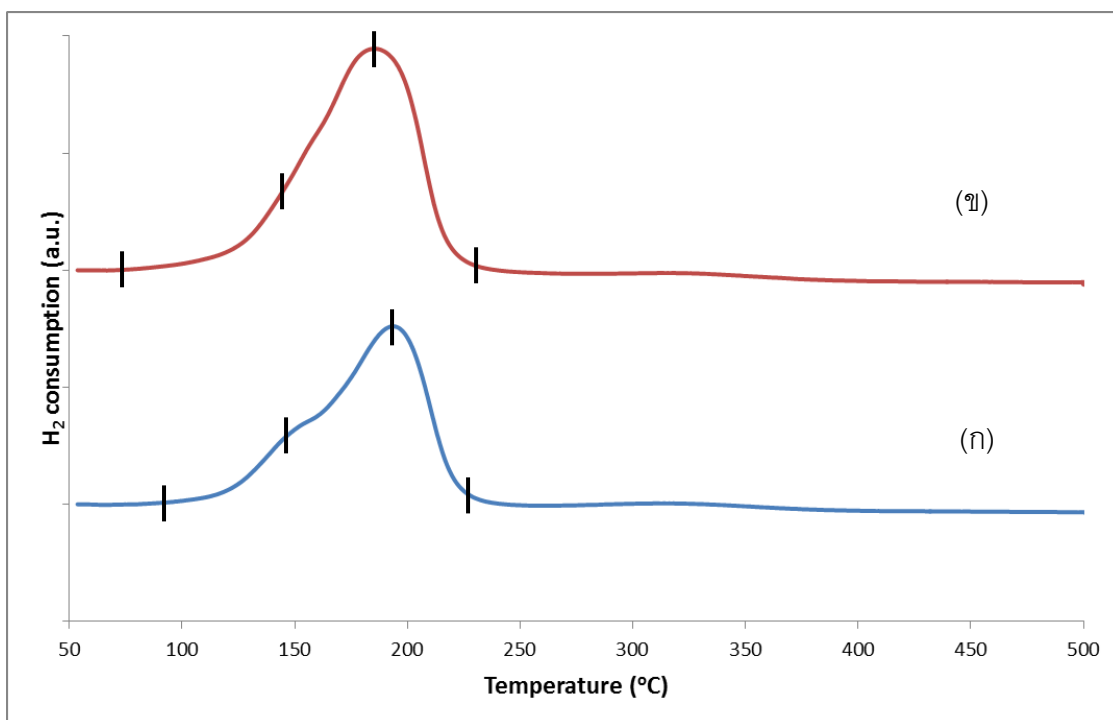
การวัดลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ แสดงในภาพที่ 4.5จ พบว่าจะมีช่วงอุณหภูมิที่อนุภาคทองแดงเกิดการรีดิวซ์ตั้งแต่ 150.6 องศาเซลเซียสถึง 273.3 องศาเซลเซียส และมียอดพีคเพียง 1 ยอดที่อุณหภูมิ 201.2 องศาเซลเซียส แสดงถึงอนุภาคทองแดงที่แยกตัวอิสระแบบแอลฟา 2 และมีพื้นที่ใต้กราฟน้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

อนุภาคทองแดงที่อยู่ในรูปแอลฟา 1 และแอลฟา 2 จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำสูงกว่าอนุภาคทองแดงที่อยู่ในรูปบีตา และแกมมา เพราะฉะนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียจึงน่าจะว่องไวเมื่อเปรียบเทียบกับ

เมื่อทำการวิเคราะห์การเกิดรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.6 พบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมงมีผลให้อนุภาคทองแดงเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างกัน

จากภาพที่ 4.6ก แสดงการเกิดรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) พบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน มีผลทำให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำลง และอนุภาคทองแดงมีการแยกตัวสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน โดยอนุภาคทองแดงมีช่วงอุณหภูมิการรีดิวซ์ตั้งแต่ 95.7 องศาเซลเซียสถึง 221.0 องศาเซลเซียส โดยจะปรากฏพีค 2 พีคหลักที่มียอดพีคที่อุณหภูมิ 145.7 องศาเซลเซียสและ 193.8 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงการรีดิวซ์ของอนุภาคทองแดงที่แยกตัวอิสระแบบแอลฟา และอนุภาคทองแดงที่รวมตัวกัน

เป็นกลุ่มก่อนแบบบีตา จะเห็นว่าอนุภาคทองแดงมีการกระจายตัวดีขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ปรากฏอนุภาคทองแดงแบบบีตาและแกมมา



ภาพที่ 4.6 แสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H_2 -TPR

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกา (Cu/SiO_2)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ ($Cu-CeO_2/SiO_2$)

การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซีลีกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียจะมีลักษณะดังภาพที่ 4.6 พบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน นอกจากมีผลทำให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำลงแล้ว ยังส่งผลให้การแยกตัวของอนุภาคทองแดงน้อยลง โดยอนุภาคทองแดงมีช่วงอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ตั้งแต่ 85.1 องศาเซลเซียสถึง 233.8 องศาเซลเซียส และมียอดพีค 2 พีคที่อุณหภูมิ 143.8 องศาเซลเซียส และ

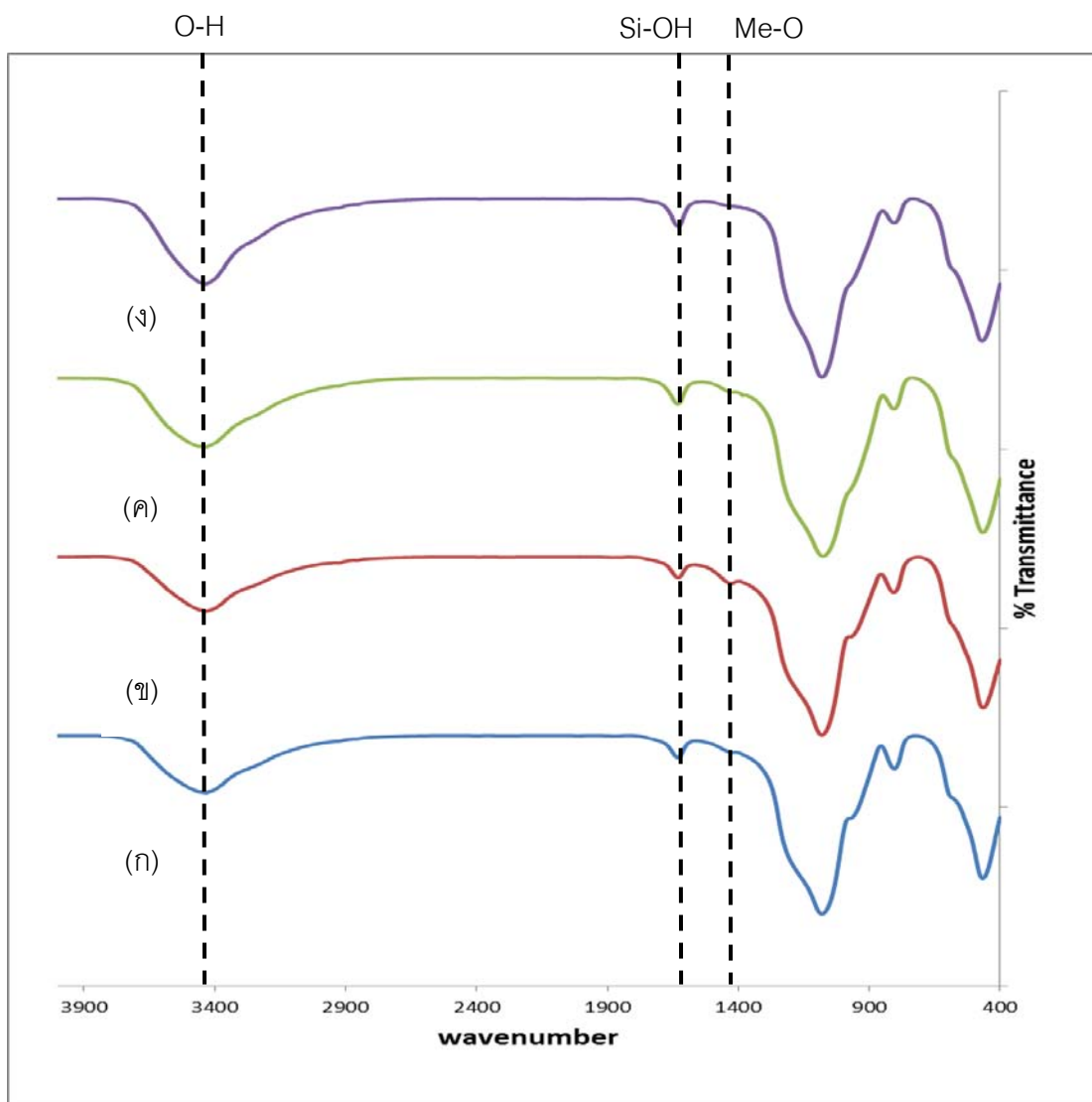
185.5 องศาเซลเซียสตามลำดับ โดยพีคที่อุณหภูมิ 143.8 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคทองแดงที่แยกตัวอิสระแบบแอลฟา และพีคที่ 185.5 องศาเซลเซียสแสดงถึงอนุภาคทองแดงที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนแบบบีตา จะเห็นว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนมีผลทำให้อนุภาคทองแดงเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนซึ่งจะพบอนุภาคทองแดงแบบแอลฟา 1 ด้วย ซึ่งน่าจะส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

4.1.5 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FT-IR

ภาพที่ 4.7 แสดงการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ต่างชนิดกันด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่ทำการทดสอบแสดงพีคการสั่นสะเทือนของหมู่ OH ที่เลขคลื่น 3435 cm^{-1} และพีคการสั่นสะเทือนของพันธะ Si-O ที่เลขคลื่น 1630 cm^{-1} แสดงถึงตำแหน่งของซิลานอล (Si-OH) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเกิดจากการละลาย TEOS ในเอทานอลในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และพบพีคของโลหะออกไซด์แตกต่างกันตามชนิดของโปรโมเตอร์ การใช้ซีเรียเป็นโปรโมเตอร์จะพบพีคของโลหะออกไซด์ที่เลขคลื่น 1427 cm^{-1} การใช้เซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์จะพบพีคของโลหะออกไซด์ที่เลขคลื่น 1384 cm^{-1} การและการใช้โปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียจะพบพีคของโลหะออกไซด์ที่เลขคลื่น 1555 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบพีคการสั่นสะเทือนของพันธะ C-O ของหมู่แอลกอฮอล์ที่เลขคลื่น 1080 cm^{-1} เนื่องจากการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล มีโอกาสทำให้ตัวทำละลายแทรกอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้มีคาร์บอนหลงเหลือบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อทำการเปรียบเทียบความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลาเป็นเวลา 720 นาที ดังแสดงในภาพที่ 4.8 พบว่าหลังการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำพีคของโลหะออกไซด์มีการเลื่อนเล็กน้อยไปที่จากเลขคลื่น 1427 cm^{-1} ไปยังเลขคลื่น 1425 cm^{-1} และพื้นที่ใต้กราฟลดลง อีกทั้งยังพบการสั่นของพันธะ C=O ที่เลขคลื่น 1697 cm^{-1} แสดงว่า

เมทานอลเกิดการแตกตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์บางส่วนบดบังหมู่การทำงานบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ (Frank และคณะ, 2007)



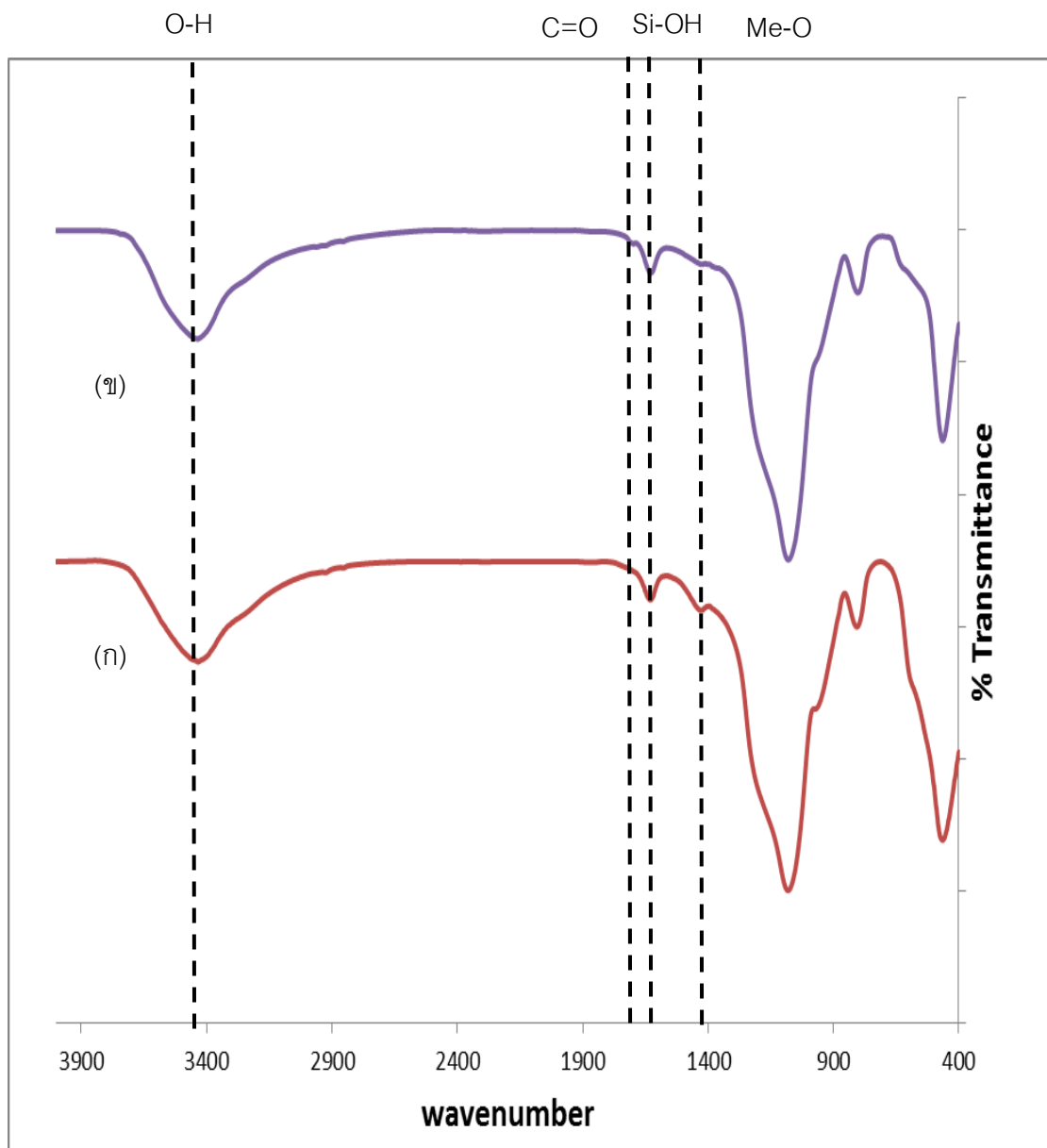
ภาพที่ 4.7 แสดงการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ ($\text{Cu}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$)

(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียโปรโมเตอร์ ($\text{Cu}-\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$)

(ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียและเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสม ($\text{Cu}-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$)



ภาพที่ 4.8 แสดงการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 2.0 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลองเป็นเวลา 720 นาทีด้วยเทคนิค FT-IR

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ผลของการเติมตัวโปรโมเตอร์ในตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในชุดทดสอบ โดยทำการป้อนสารตั้งต้นซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 ที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาที่อัตราการไหล 35 มิลลิลิตรต่อนาที การทดลองในขั้นตอนนี้ไม่มีการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะไฮโดรเจนก่อนการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 200 – 300 องศาเซลเซียส ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรายงานผลในเทอมของร้อยละการเปลี่ยนเมทานอล (%MeOH conversion) ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO selectivity) และร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน (%H₂ selectivity)

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล และร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ กับอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ชนิดต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.9 และภาพที่ 4.10 ตามลำดับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดสอบมีความว่องไวต่อการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂) แสดงความว่องไวใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า (CuO/ZnO/Al₂O₃) แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับแทนอะลูมินาได้โดยไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา (Frank และคณะ, 2006) โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลสูงสุดร้อยละ 80 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แต่ยังมีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงกว่าร้อยละ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวโปรโมเตอร์จะมีร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมตัวโปรโมเตอร์ และลดร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง

การเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์สามารถเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลจากร้อยละ 80 จนเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำอย่างสมบูรณ์ได้ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมโปรโมเตอร์ เนื่องจากซีเรียสามารถปลดปล่อยออกซิเจนมาช่วยในการออกซิไดซ์ อีกทั้งยัง

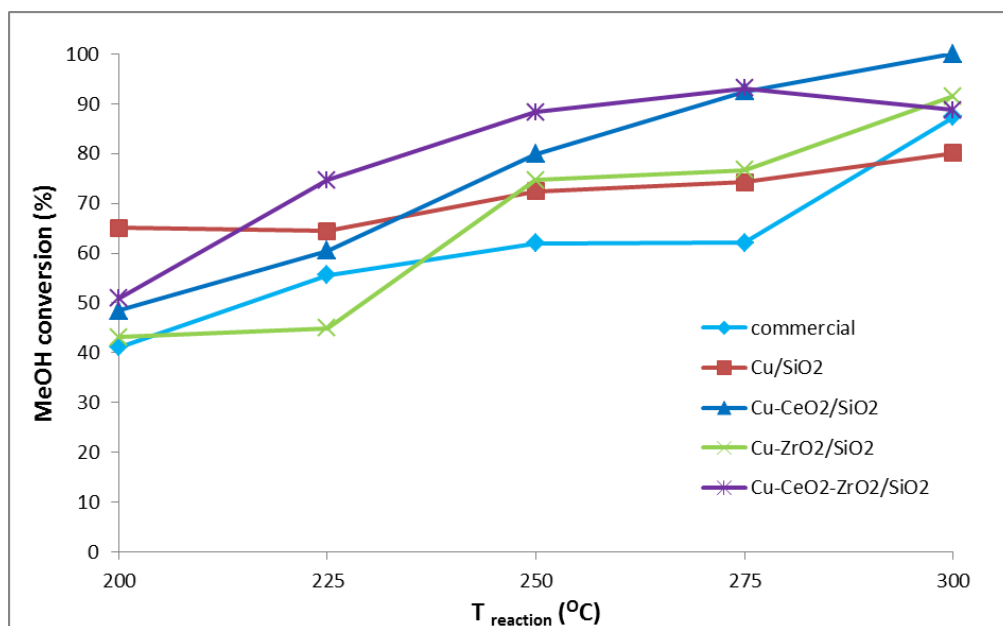
ช่วยลดการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ (Srisiriwat และคณะ, 2009 Udani และคณะ, 2009 Chang และคณะ, 2010) จากผลการทดลอง พบว่าการเติมโปรโมเตอร์ที่เรียบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำอย่างสมบูรณ์ได้ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยที่แสดงค่าการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงร้อยละ 0.41 เท่านั้น และเมื่อพิจารณาจากร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สไฮโดรเจน พบว่ามีค่าค่อนข้างคงที่ประมาณร้อยละ 80 ตลอดช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา ดังแสดงในภาพที่ 4.11 เป็นที่น่าสังเกตว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 225 องศาเซลเซียส การเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ให้ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงถึงร้อยละ 11 ในขณะที่ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิมากกว่า 250 องศาเซลเซียส แสดงการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1 เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำกว่าหรือเท่ากับ 225 องศาเซลเซียสเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ใหม่่องไวต่อปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์ จึงทำให้มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตั้งแต่ 250 องศาเซลเซียสขึ้นไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์มีความ่องไวต่อปฏิกิริยารีดอกซ์แก๊สซิฟต์ จึงสามารถลดการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลงได้

การเติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์สามารถเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลได้เช่นกัน โดยสามารถเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลจากร้อยละ 80 เป็นร้อยละ 91 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมโปรโมเตอร์ เนื่องจากเซอร์โคเนียจะช่วยให้ทองแดงออกไซด์รีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น (Chang และคณะ, 2010) ดังแสดงในภาพที่ 4.5 ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ H_2 -TPR (4.1.4) ที่พบว่าช่วงอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ของอนุภาคทองแดงลดต่ำลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) คือ เกิดการรีดิวซ์ในช่วงอุณหภูมิ 126.4 องศาเซลเซียสถึง 274.9 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังพบอนุภาคทองแดงบางส่วนอยู่ในรูปของแอลฟา 2 ที่อุณหภูมิ 196.0 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความ่องไวในการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำสูงกว่าอนุภาคทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมโปรโมเตอร์ที่อยู่ในรูปบีตาและแกมมา นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์แสดงร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงร้อยละ 0.56 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาจากร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน พบว่ามีค่าลดลงเล็กน้อย

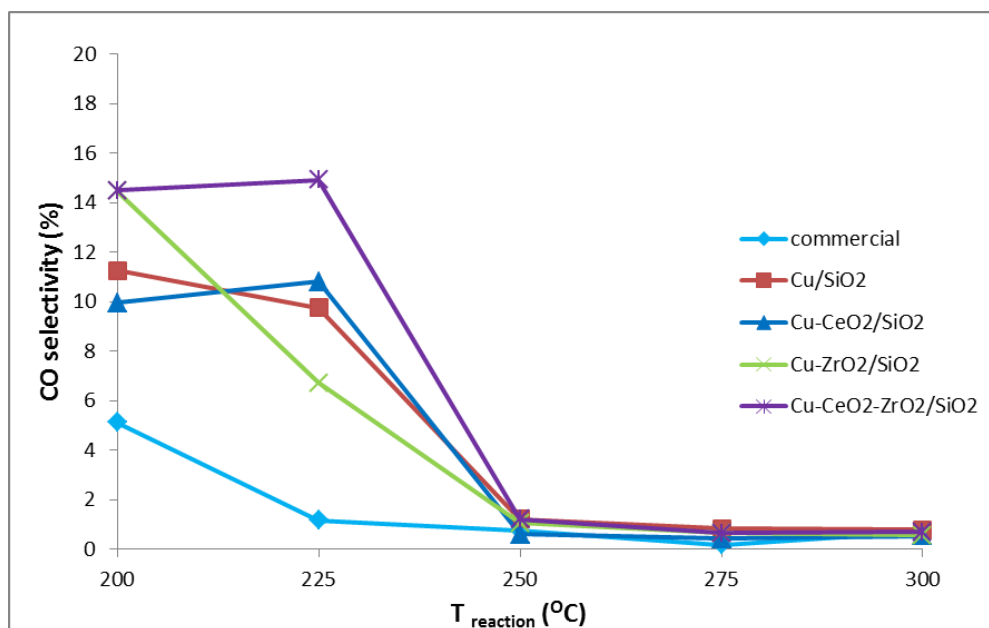
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงถึง 300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.11 โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 225 องศาเซลเซียส การเติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์แสดงร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียเหลือเพียงร้อยละ 7 แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอลน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรีย ทำให้มีความว่องไวในการเปลี่ยนรูปเมทานอลต่ำกว่า

ในขณะที่การใช้ซีเรีย-เซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสมให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลสูงถึงร้อยละ 93 ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส โดยที่การเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.65 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 225 องศาเซลเซียส การใช้โปรโมเตอร์ผสมให้ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงถึงร้อยละ 14 โดยเมื่อพิจารณาจากร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สไฮโดรเจนในภาพที่ 4.11 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 225 องศาเซลเซียสมีการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอลมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เนื่องจากการใช้เซอร์โคเนียร่วมกับซีเรียจะช่วยส่งเสริมความสามารถในการออกซิไดซ์ของซีเรียได้ (Srisirawat และคณะ, 2009) แต่เมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ H_2 -TPR จะเห็นว่า การเติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์ผสมร่วมกับซีเรีย จะทำให้เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ชนิดอื่น อีกทั้งไม่พบอนุภาคของแดงแบบแอลฟา 1 ที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์จึงทำให้มีความว่องไวต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์

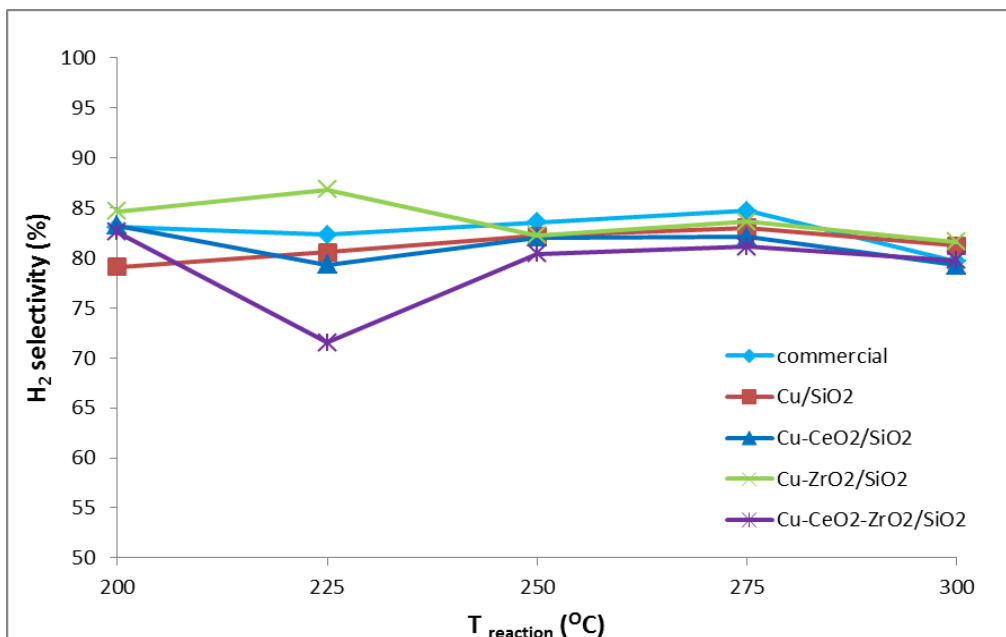
จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมซีเรียร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเป็นตัวโปรโมเตอร์มีความเหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ดังนั้นจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรีย ($Cu-CeO_2/SiO_2$) เพื่อศึกษาเปรียบเทียบสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำภายใต้ผลของตัวแปรต่างๆ



ภาพที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลองเป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำการทดลองเป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการผลิตของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

4.2.2 การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำจะทำการทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมซีเรียร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂) เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂) โดยทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ผลของการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยา การเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการผลิตของสารตั้งต้น (W/F ratio) และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอล (S/M

ratio) ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละ การเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน

4.2.2.1 การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนก่อนทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ

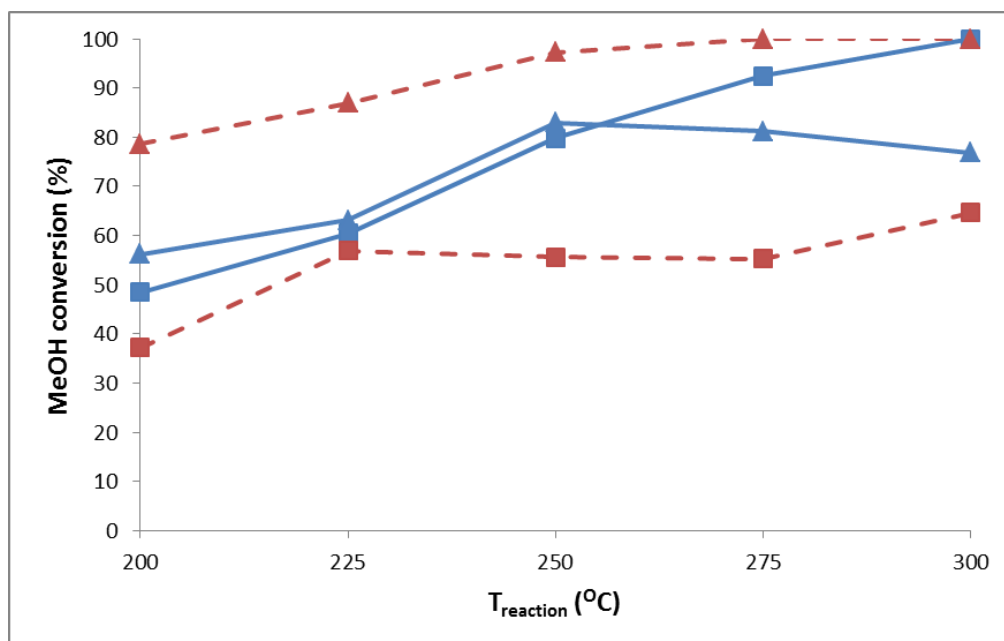
การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในชุดทดสอบ โดยทำการป้อนสารตั้งต้นซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 ที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาที่อัตราการไหล 35 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 200 – 300 องศาเซลเซียส ทำการทดลองเปรียบเทียบผลของการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ และการไม่เผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน

จากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสแสดงในภาพที่ 4.12 พบว่าความว่องไวต่อการเปลี่ยนของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีค่าสูงขึ้นตลอดทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา เมื่อทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ เนื่องจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนจะช่วยรีดิวซ์ทองแดงออกไซด์ให้อยู่ในรูป Cu^0 ซึ่งเป็นสารว่องไวสำหรับการทำปฏิกิริยา (Matsumura และ Ishibe, 2009) โดยสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H_2 -TPR (4.1.4, ภาพที่ 4.6ก) ซึ่งพบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะทำให้อุณหภูมิของแดงกระจายตัวแบบแอลฟามากขึ้นเมื่อเทียบกับการไม่เผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน จึงมีความว่องไวต่อการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำมากขึ้น

แต่ในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ นั้น หากทำการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1

ชั่วโมง จะแสดงความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำในรูปร้อยละ การเปลี่ยนของเมทานอลลดลงเหลือเพียงร้อยละ 50-60 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำให้ทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 19-26 นาโนเมตรเป็น 29-32 นาโนเมตร และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H_2 -TPR (4.1.4, ภาพที่ 4.6ข) จะพบว่าอนุภาคทองแดงจะเปลี่ยนจากแอลฟาไปอยู่ในรูปบีตาเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปเมทานอลได้น้อยลง

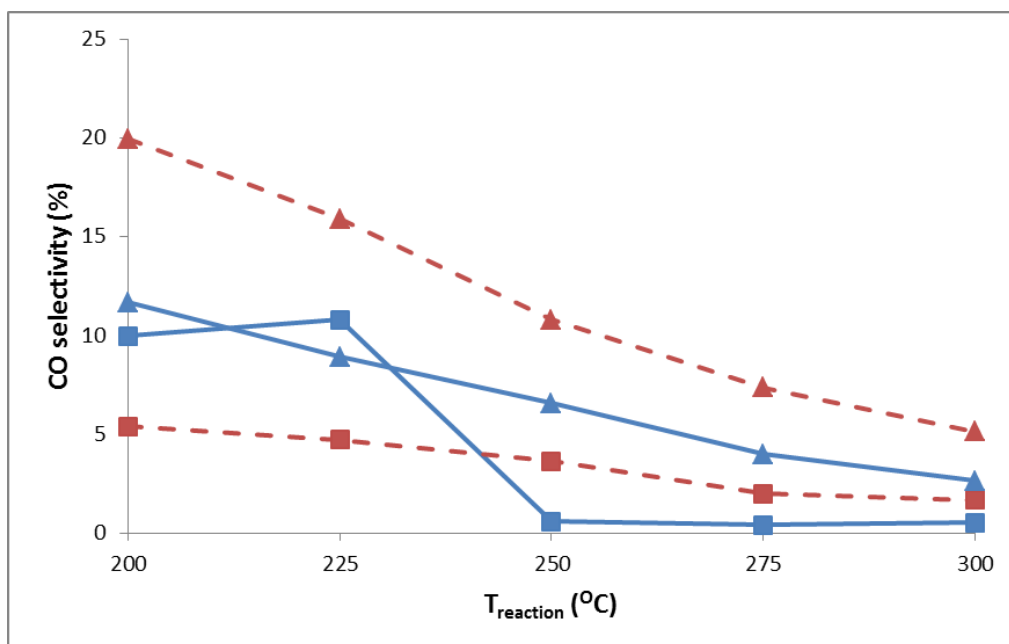
เมื่อพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสในภาพที่ 4.13 พบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนส่งผลให้ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด เนื่องจากการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนทำให้ทองแดงออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์เป็น Cu^0 มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเทอร์แก๊สซีฟต์ลดลง ทำให้มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสผลิตภัณฑ์สูง และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสในภาพที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนจะมีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียมีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนสูงขึ้นเมื่อทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน



ภาพที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง(เส้นประ) และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน (เส้นทึบ)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

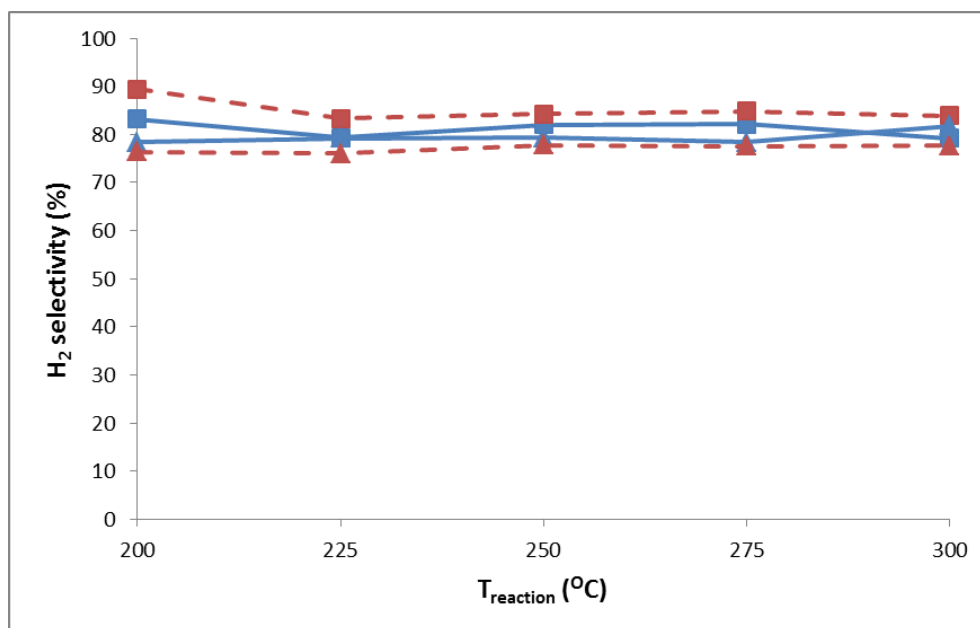
(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)



ภาพที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง(เส้นประ) และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน (เส้นทึบ)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)



ภาพที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่า 0.1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง(เส้นประ) และไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน (เส้นทึบ)
 (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)
 (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)

4.2.2.2 อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น (W/F ratio)

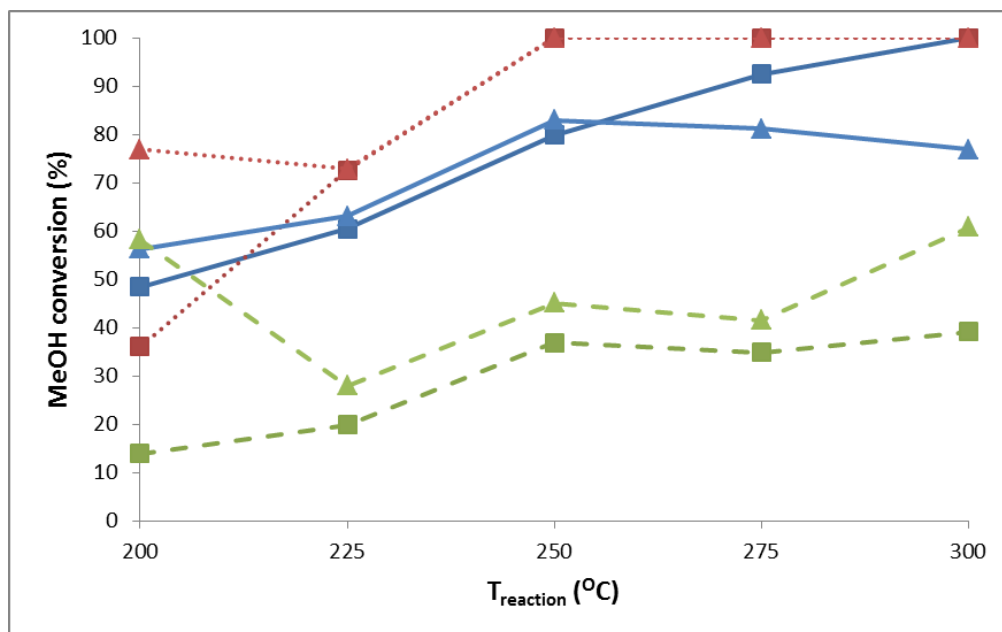
การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 และ 0.5 กรัมบรรจุในชุดทดสอบ โดยทำการป้อนสารตั้งต้นซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 ที่อัตราการไหล 1.0 และ 5.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาที่อัตราการไหล 35 มิลลิลิตรต่อนาที การทดลองในขั้นตอนนี้ไม่มีการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

ภายใต้ภาวะไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 200-300 องศาเซลเซียส

จากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอล ด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสแสดงในภาพที่ 4.15 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น จาก 0.02 เป็น 0.1 และ 0.5 ตามลำดับ ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลมากขึ้นตลอดช่วง อุณหภูมิสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด โดยสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วย ไอน้ำอย่างสมบูรณ์ได้ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสซึ่งลดลงจากเดิม 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของ สารตั้งต้นจาก 0.1 เป็น 0.5 ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ในขณะที่การลด อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น จาก 0.1 เป็น 0.02 ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลลดลงเหลือร้อยละ 30-40 เนื่องจากอัตราการไหลที่เร็วเกินไป ทำให้สารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำน้อยลง ส่งผลให้มี เมทานอลบางส่วนไม่ทำปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละ การเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสในภาพที่ 4.16 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น ส่งผล ให้ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยลงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด เนื่องจากสารว่องไว คือ Cu^0 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ กำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสผลิตภัณฑ์ได้ดี โดยการเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ในตัวเร่ง ปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาให้ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำสุดร้อยละ 0.23 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และเพิ่มขึ้นเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงขึ้น แสดงว่าอุณหภูมิที่ เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ คือ 250 องศาเซลเซียส ในขณะที่ การลดอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น จะทำให้ ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้น เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจาก

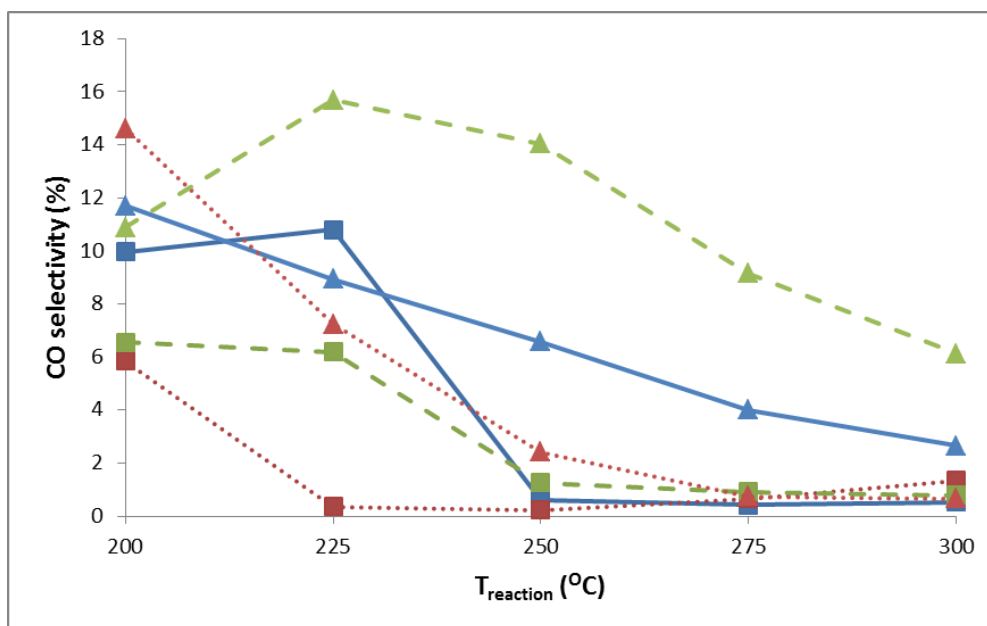
การแตกตัวของเมทานอลมีเวลาในการทำปฏิกิริยากับน้ำน้อย ทำให้มีคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสผลิตภัณฑ์มาก



ภาพที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำการทดลองที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของสารตั้งต้นต่างกัน คือ 0.02 (เส้นประ) 0.1 (เส้นทึบ) และ 0.5 (เส้นไขปลา)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)

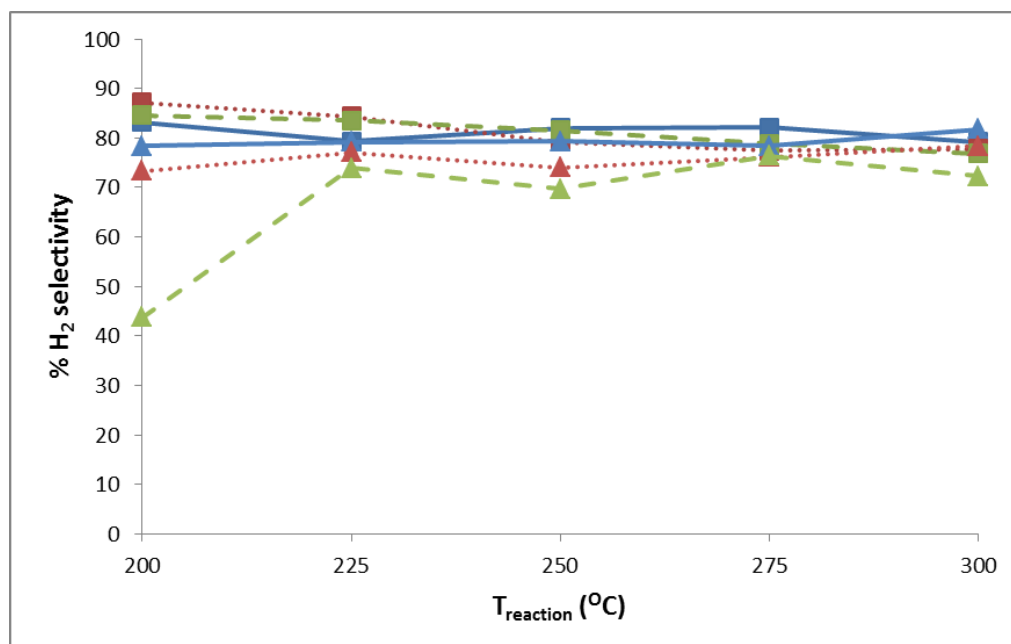


ภาพที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำการทดลองที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นต่างกัน คือ 0.02 (เส้นประ) 0.1 (เส้นทึบ) และ 0.5 (เส้นไขปลา)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสในภาพที่ 4.17 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนัของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นจาก 0.1 เป็น 0.5 มีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนใกล้เคียงกัน ในขณะที่การลดอัตราส่วนระหว่างน้ำหนัของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นลงเหลือ 0.02 มีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนน้อยลง เนื่องจากอัตราการไหลที่เร็วเกินไปทำให้สารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำน้อยลง ส่งผลให้มีเมทานอลบางส่วนไม่ทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 1.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำการทดลองที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นต่างกัน คือ 0.02 (เส้นประ) 0.1 (เส้นทึบ) และ 0.5 (เส้นไขปลา)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)

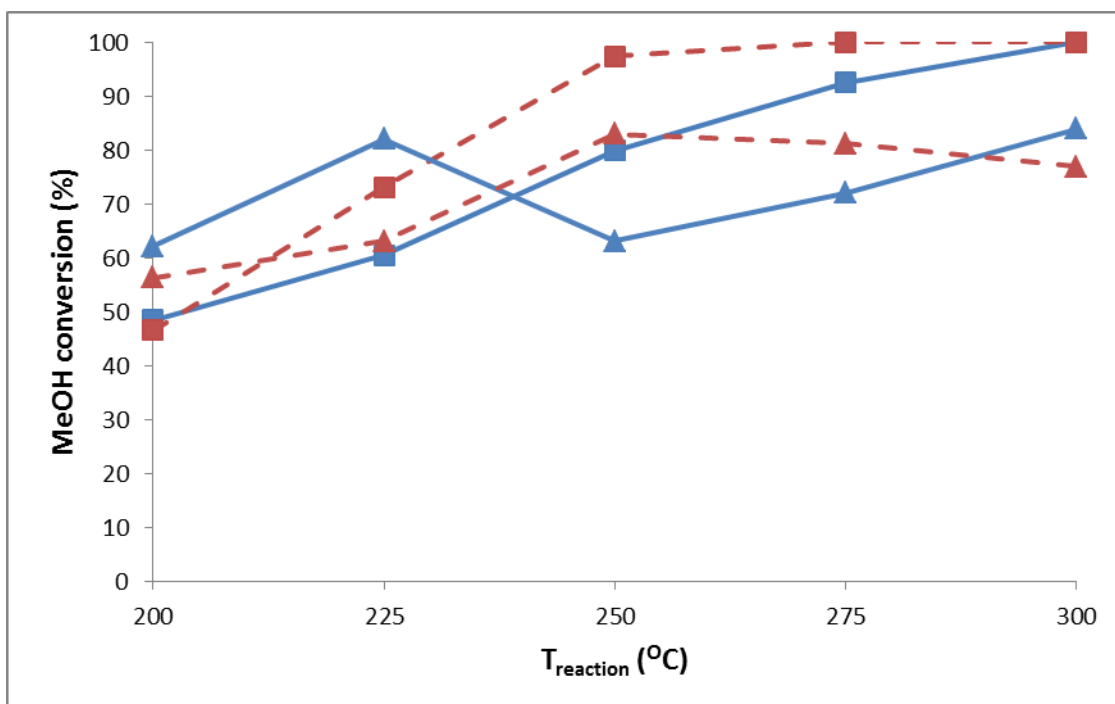
4.2.2.3 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอล (S/M ratio)

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในชุดทดสอบ โดยทำการป้อนสารตั้งต้นที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาที่อัตราการไหล 35 มิลลิลิตรต่อนาที การทดลองในขั้นตอนนี้ไม่มีการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 200 – 300

องศาเซลเซียส ทำการเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลระหว่าง 1.5 และ 2

จากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสแสดงในภาพที่ 4.18 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลจาก 1.5 เป็น 2 ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลสูงขึ้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง เนื่องจากปริมาณน้ำที่มากเกินไปทำให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ได้ดีขึ้น จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของเมทานอลมากขึ้น การเติมโปรโมเตอร์ซีเรียสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาจะได้อัตราการเปลี่ยนเมทานอลสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังช่วยลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ลงเหลือร้อยละ 0.32 ดังแสดงในภาพที่ 4.19 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียสในภาพที่ 4.20 พบว่ามีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนใกล้เคียงกัน

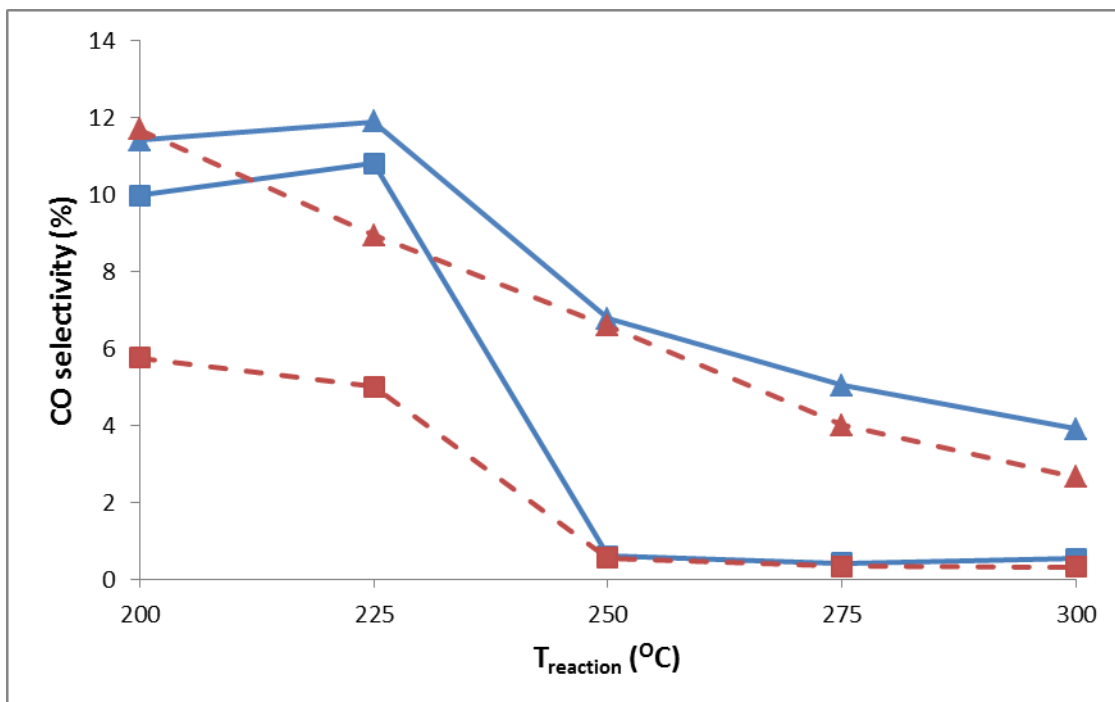
จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าสภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมซีเรียร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเป็นโปรโมเตอร์สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ คือ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น 0.5 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลมีค่าเท่ากับ 2.0 จึงจะทำการศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะดังกล่าวต่อไป



ภาพที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น 0.1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลต่างกัน คือ 2.0 (เส้นประ) และ 1.5 (เส้นทึบ)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

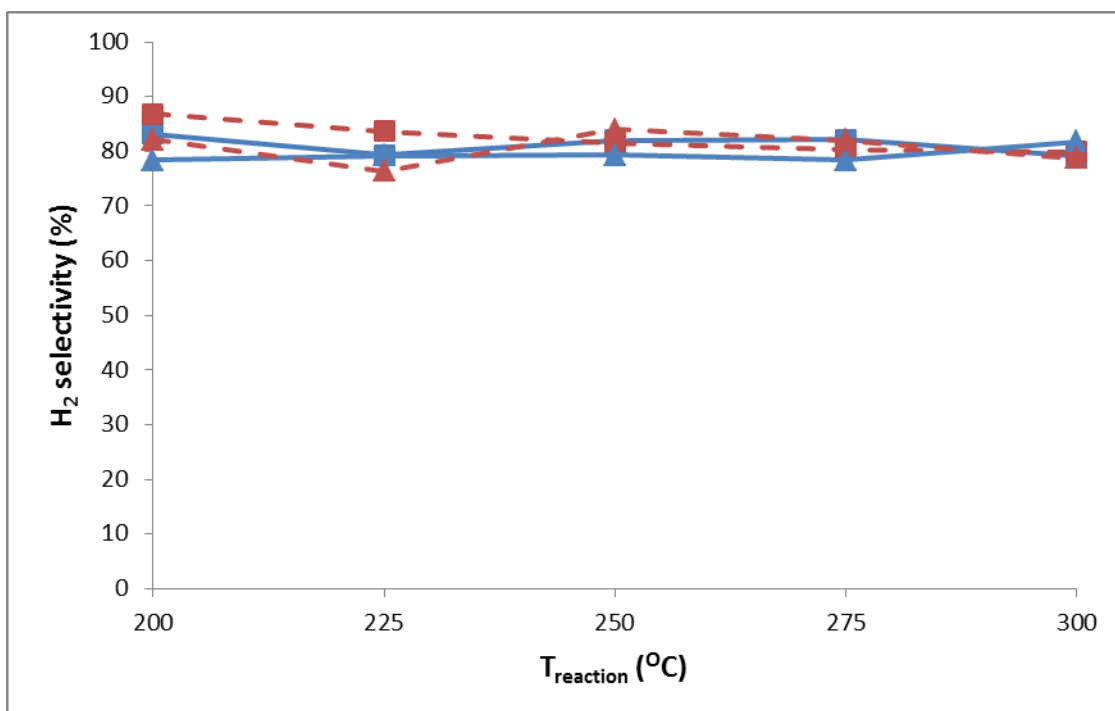
(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)



ภาพที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของสารตั้งต้นเป็น 0.1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลต่างกัน คือ 2.0 (เส้นประ) และ 1.5 (เส้นทึบ)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)



ภาพที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นเป็น 0.1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรียและไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ที่ไม่ผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลต่างกัน คือ 2.0 (เส้นประ) และ 1.5 (เส้นทึบ)

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกา (Cu/SiO₂, ▲)

(ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ (Cu-CeO₂/SiO₂, ■)

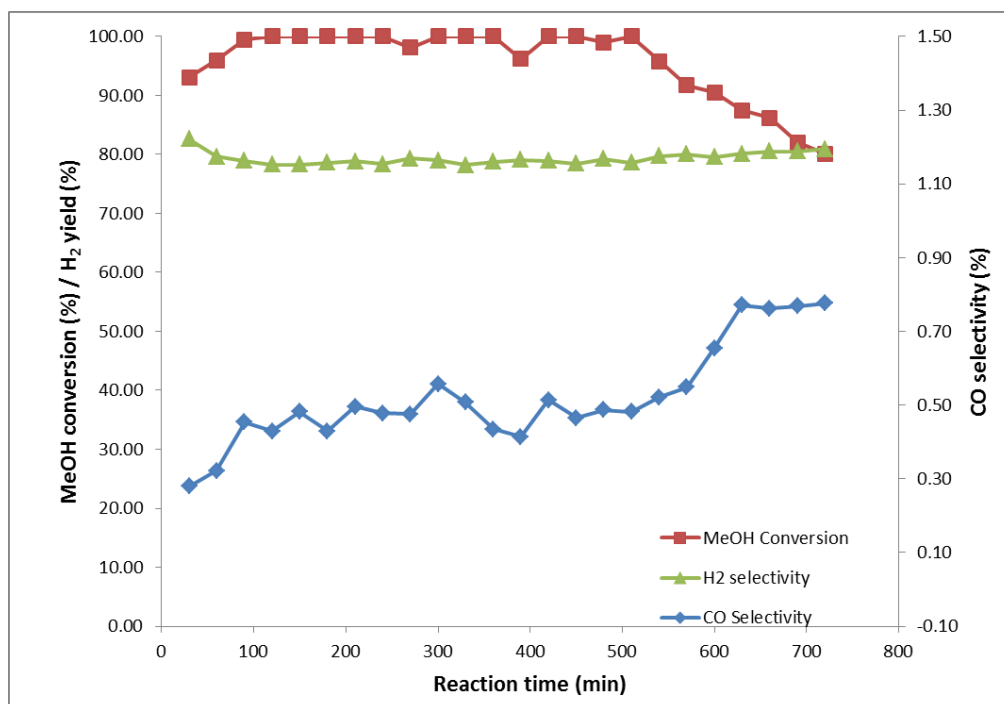
4.2.3 การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่มีการเติมซีเรียร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเป็นโปรโมเตอร์ และใช้สภาวะที่เหมาะสมจาก 4.2.2 คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัมบรรจุในชุดทดสอบ ทำการป้อนสารตั้งต้นที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาที่อัตราการไหล 35 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 2.0 การทดลองในขั้นตอนนี้ไม่

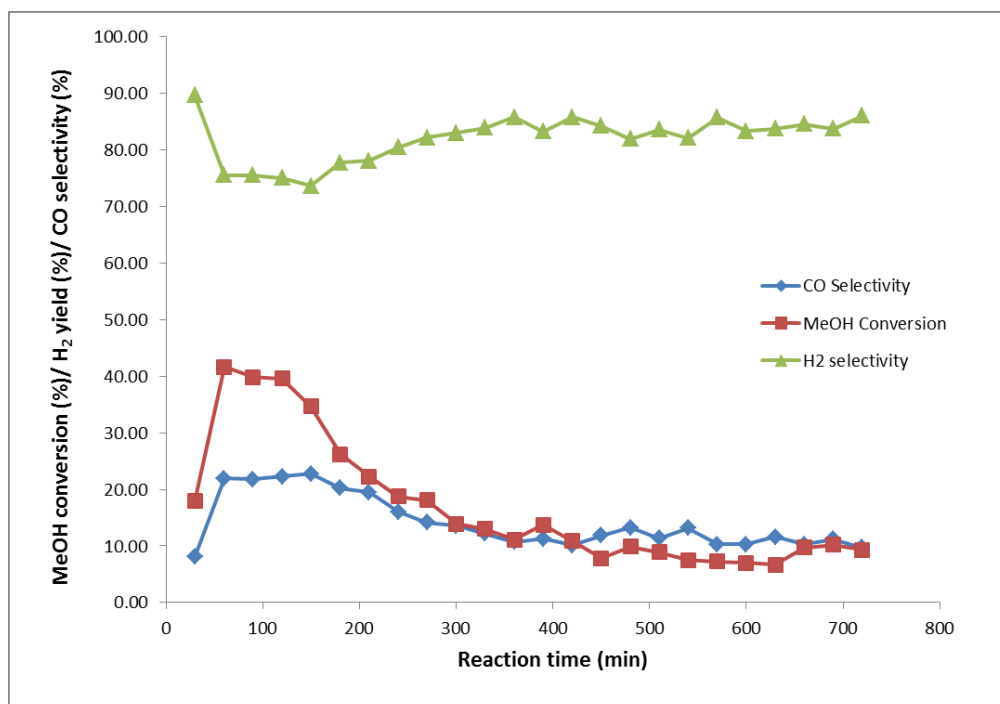
มีการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะไฮโดรเจนก่อนการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 720 นาที ดังแสดงในภาพที่ 4.21 และทำการศึกษาผลของน้ำต่อการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำโดยการป้อนเมทานอลปราศจากน้ำเป็นสารตั้งต้น ดังแสดงในภาพที่ 4.22

จากภาพที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรีย พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยานาน 540 นาที และลดลงอย่างต่อเนื่องจนเหลือร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลร้อยละ 80 ที่เวลา 720 นาที และมีร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.28 เป็นร้อยละ 0.73 โดยมีร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนค่อนข้างคงที่ที่ร้อยละ 80 ตลอดช่วงที่ทำการทดลอง จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าเมทานอลเกิดการแตกตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วดับ บังหมู่การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ

หลังจากนั้นทำการศึกษาผลของน้ำต่อการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำโดยการป้อนเมทานอลปราศจากน้ำเป็นสารตั้งต้น ดังแสดงในภาพที่ 4.22 พบว่ามีการเปลี่ยนรูปเมทานอลลดลงเหลือเพียงร้อยละ 60 ณ เวลาเริ่มต้น และลดลงอย่างต่อเนื่องเหลือร้อยละ 19 ที่เวลา 720 นาที มีร้อยละการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงขึ้น ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนค่อนข้างคงที่ที่ร้อยละ 83 แสดงว่าเมทานอลยังสามารถแตกตัวได้อยู่แม้ไม่มีน้ำในปฏิกิริยา แต่จะเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเนื่องจากมีคาร์บอนมอนอกไซด์เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำจะมีส่วนช่วยกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปกคลุมผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาออกเทอร์แกสซิฟต์ ทำให้ทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยายังคงความว่องไวได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลในหัวข้อ 4.2.2.3 ที่พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลจะทำให้ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ลดต่ำลง



ภาพที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำกับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรีย ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น 0.5 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อเมทานอลเป็น 2.0 เป็นเวลา 720 นาที



ภาพที่ 4.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ทำปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล กับร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์ซีเรีย ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของสารตั้งต้น 0.5 เป็นเวลา 720 นาที ซึ่งจะทำให้การป้อนเมทานอลปราศจากน้ำเป็นสารตั้งต้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลโดยการเติมโปรโมเตอร์ซีเรียร้อยละ 10 โดยน้ำหนักโปรโมเตอร์เซอร์โคเนียร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียชนิดละร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมโปรโมเตอร์ส่งผลต่อคุณลักษณะเฉพาะและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยมวลของน้ำต่อเมทานอล อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้นและการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยาส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล การเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนโดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษายู่ที่ 200 – 300 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพจากภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ทราบว่า การใช้ซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ทำให้ทองแดงมีการกระจายตัวดีขึ้น แต่ทองแดงยังมีลักษณะเกาะเป็นก้อนบนซีเรีย ในขณะที่การใช้เซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์จะทำให้ทองแดงมีการกระจายตัวสูง คล้ายโครงร่างตาข่ายเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างเซอร์โคเนียและซิลิกา ลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ส่งผลให้ทองแดงออกไซด์ซึ่งเป็นสารว่องไวมีขนาดต่างกัน โดยเมื่อคำนวณด้วยสมการเซอร์เรอร์พบว่า การเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์จะทำให้ขนาดอนุภาคทองแดงมีขนาด 19-26 นาโนเมตรใหญ่กว่าการเติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียประมาณ 2-3 นาโนเมตร แต่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 256 ตารางเมตรต่อกรัมสูงกว่าการเติมโปรโมเตอร์เซอร์โคเนีย และโปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียประมาณ 9 และ 13 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ โดยพบว่าทองแดงที่เกาะบนซีเรียสามารถเกิดรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งส่งผลต่อไปยังความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือ การใช้ซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ทำให้ทองแดงมีพื้นที่ผิวมาก และอุณหภูมิที่เกิดรีดักชันต่ำที่สุด จึงทำให้มีความสามารถในการเปลี่ยนเมทานอลได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และมีร้อยละการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุดที่ร้อยละ 0.41 ส่วนการเติมเซอร์โคเนียเป็นโปรโมเตอร์สามารถเปลี่ยนเมทานอลได้ร้อยละ 88 โดยที่มีการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.56 ในขณะที่การใช้

โปรโมเตอร์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียสามารถเปลี่ยนเมทานอลได้ร้อยละ 93 โดยที่มีการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.65

จากการศึกษาผลของการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนการทดลองพบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนก่อนการทดลองมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน คือ การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลดีขึ้น เนื่องจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนจะช่วยรีดิวซ์ของแดงออกไซด์ให้อยู่ในรูป Cu^0 แต่ในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียเป็นโปรโมเตอร์ การเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอลลดลงเนื่องจากการเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนทำให้ของแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซีเรียมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 19-26 นาโนเมตรเป็น 29-32 นาโนเมตรและไปบดบังโครงสร้างของซีเรียทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปเมทานอลได้น้อยลง

การเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลมากขึ้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาศึกษาโดยสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเมทานอลสมบูรณ์ได้ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จากเดิม 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะของสารว่องไวในระบบสูงขึ้น ในขณะที่การลดอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลลดลงเนื่องจากอัตราการไหลที่เร็วเกินไป ทำให้สารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย ส่งผลให้มีเมทานอลบางส่วนไม่ทำปฏิกิริยา

การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเมทานอลในสารตั้งต้นส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนเมทานอลสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณน้ำที่มากเกินไปทำให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ได้ดีขึ้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของเมทานอลมากขึ้น การใช้โปรโมเตอร์ซีเรียจะได้อัตราการเปลี่ยนเมทานอลสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังช่วยลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ลงเหลือร้อยละ 0.32

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาเวลา 540 นาที และลดลงอย่างต่อเนื่องจนเหลือร้อยละ 80 ที่เวลา 720 นาที และมีร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.28 เป็นร้อยละ 0.73 เนื่องจากเมทานอลเกิดการแตกตัวกลายเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา บดบังหมู่การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา

น้อยลงน้ำจะมีส่วนช่วยกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปกคลุมผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ ทำให้ทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยายังคงความว่องไวได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาและงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า การเติมโปรโมเตอร์มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กและพื้นที่ผิวมากเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นว่า การเติมตัวโปรโมเตอร์ที่เหมาะสม จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณภาพ อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ ไม่สามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมนั้น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เพราะยังมีอีกหลายปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของโปรโมเตอร์ต่อสารว่องไว เป็นต้น อีกทั้งเมื่อพิจารณาถึงเสถียรภาพแล้ว ยังถือว่าไม่ดีนัก ดังนั้นการศึกษาต่อไปควรมีการศึกษาให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพที่สูงขึ้นด้วย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. โรงพิมพ์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.

ธรรต มงคลศรี. เอกสารคำสอนวิชาหลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, (ม.ป.ป.).

พลังงาน, กระทรวง. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. แผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก 25% ใน 10 ปี. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน,(ม.ป.ป.).

พลังงาน, กระทรวง. ศูนย์พยากรณ์และสารสนเทศพลังงาน สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน.สถานการณ์พลังงานปี 2554 และแนวโน้มปี 2555. ศูนย์พยากรณ์และสารสนเทศพลังงาน สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน, (ม.ป.ป.).

ภิญโญ พานิชพันธ์. เคมีสำหรับโครงการล่วงหน้า 2: จลพลศาสตร์[Online]. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้อ มหาวิทยาลัยมหิดล (ผู้จัดทำ).(ม.ป.ป.).
แหล่งที่มา:http://www.pkc.ac.th/kobori/Assets/ChemistryMahidol2/www.il.mahidol.ac.th/course/ap_chemistry2/kinetics/catalyst.htm[27 มกราคม 2555]

วิชญ์ มีอยู่ และ สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช. การผลิตไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสำหรับป้อนเซลล์เชื้อเพลิง[online]. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร(ผู้จัดทำ). (ม.ป.ป.). แหล่งที่มา: http://www.research.mut.ac.th/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=51&Itemid=88[27 มกราคม 2555]

ภาษาอังกฤษ

Agrell, J., Birgersson, H., and Boutonnet, M. Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: A kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. Journal of Power Sources 106 (2002): 249-257.

Brinker,C.J., and Scherer, G. W. Sol-gel science. London: Academic press limited, 1990.

- Chang, C. C., Chang, C. T., Chiang, S. J., Liaw, B. J., and Chen, Y. Z. Oxidative steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. International Journal of hydrogen energy 35 (2010): 7675-7683.
- Esposito, S., Turco, M., Bagnasco, G., Cammarano, C., Pernice, P., and Aronne, A. Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂ materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. Applied Catalysis A: General 372 (2010): 48-57.
- Faungnawakij, K., Fukunaga, T., Kikuchi, R., and Eguchi, K. Deactivation and regeneration behaviors of copper spinel-alumina composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. Journal of Catalysis 256 (2008): 37-44.
- Frank, B., Jentoft, F. C., Soerijanto, H., Krohnert, J., Schlogl, R., and Schomacker, R. Steam reforming of methanol over copper-containing catalysts: Influence of support material on microkinetics. Journal of Catalysis 246 (2007): 177-192.
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., and Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. Catalysis Today 139 (2009): 244-260.
- Liu, K., Song, C., and Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010.
- Matsumura, Y., and Ishibe, H. Selective steam reforming of methanol over silica-supported copper catalyst prepared by sol-gel method. Applied Catalysis B: Environmental 86 (2009a): 114-120.
- Matsumura, Y., and Ishibe, H. Suppression of CO by-production in steam reforming of methanol by addition of zinc oxide to silica-supported copper catalyst. Journal of Catalysis 268 (2009b): 282-289.
- Pe´rez-Herna´ndez, R., Gutie´rrez-Marti´nez, A., Palacios, J., Vega-Herna´ndez, M. and Rodrı´guez -Lugo, V. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. International Journal of hydrogen energy 36 (2011): 6601-6608.
- Satterfield, C.N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. 2nd ed. United States of America: McGraw-Hill, 1991.

- Song, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. Catalysis Today 77 (2002): 17–49.
- Srisiriwat, N., Therdthianwong, S., and Therdthianwong, A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂. International Journal of hydrogen energy 34 (2009): 2224-2234.
- Takezawa, N., and Iwasa, N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper group VIII metals. Catalysis Today 36 (1997): 45-56.
- Udani, P. C. C., Gunawaradana, P. V. D. S., Lee, H. C., and Kim, D. H. Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts. International Journal of hydrogen energy 34 (2009): 7468-7655.
- Velu, S., Suzuki, K., Okazaki, M., Kapoor, M. P., Osaki, T., and Ohashi, F. Oxidative steam reforming over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts for the selective production of hydrogen for fuel cells: Catalyst characterization and performance evaluation. Journal of Catalysis 194 (2000): 373-384.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงร้อยละ 40 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซิลิกา

Basis ใช้สารละลายเตตระเอทิลออลโทซิลิเกต 0.1 โมล (TEOS; MW. = 208.33)

ข้อมูล ความเข้มข้นของสารละลายเตตระเอทิลออลโทซิลิเกต 4.50 โมลต่อลิตร
 ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล 17.13 โมลต่อลิตร

คำนวณ TEOS 0.1 โมล มีปริมาตร = $1000(0.1)/4.5$ 22.2 มิลลิลิตร

TEOS 0.1 โมล สามารถสังเคราะห์ซิลิกาได้ 0.1 โมล

ซิลิกา 0.1 โมล มีน้ำหนัก = $0.1(60.08) =$ 6.08 กรัม

ต้องการโลหะทองแดงบนร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก = $40(6.08)/60 =$ 4.05 กรัม

ทองแดง 4.05 กรัม คิดเป็น = $4.05/63.55 =$ 0.063 โมล

ต้องใช้ทองแดง (II) ไนเตรทไตรไฮเดรต $0.063(241.60) =$ 15.228 กรัม

อัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทิลออลโทซิลิเกตต่อน้ำกลั่นต่อเอทานอล เป็น 1 : 8 : 6

เพราะฉะนั้นใช้สารละลายเอทานอล $1000(0.6)/17.13 =$ 35.03 มิลลิลิตร

ใช้น้ำกลั่น = $0.8(18) =$ 14.4 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายเมทานอล

Basis อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำเป็น 1 ต่อ 1.5 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

ข้อมูล ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล 24.63 โมลต่อลิตร

คำนวณ ใช้สารละลายเมทานอล x โมล = $1000x/24.63 = 40.60x$ มิลลิลิตร

และน้ำกลั่น y โมล = $18y$ มิลลิลิตร

จะได้ว่า $x = y/1.5$ --1

$40.60x + 18y = 50$ --2

แทนสมการ 1 ใน 2 จะได้ $y = 1.109$ โมล

$x = 0.740$ โมล

เพราะฉะนั้น ใช้สารละลายเมทานอล = $1000(0.740)/24.63 = \underline{30.04}$ มิลลิลิตร

ใช้น้ำกลั่น = $18(1.109) = \underline{19.96}$ มิลลิลิตร

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

ร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล

$$M e O H \ c o n v e (\%) = \frac{[C O]_{o u t} + [C O_2]_{o u t}}{[M e O H]_i} \times 100$$

MeOH conversion (%)	คือ	ร้อยละการเปลี่ยนของเมทานอล
[MeOH] _{in}	คือ	ความเข้มข้นขาเข้าของสารละลายเมทานอล
[CO ₂] _{out}	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
[CO] _{out}	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Pe´rez-Herna´ndez และคณะ, 2011)

$$C O \ s e l e c t (\%) = \frac{[C O]_{o u t}}{[H_2]_{o u t} + [C O]_{o u t} + [C O_2]_{o u t}} \times 100$$

CO selectivity (%)	คือ	ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
[H ₂] _{out}	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สไฮโดรเจน
[CO ₂] _{out}	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
[CO] _{out}	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน (Pe'rez-Herna'ndez และคณะ, 2011)

$$H_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{[H_2]_{out}}{[H_2]_{out} + [CO_2]_{out} + [CO]_{out}} \times 100$$

H_2 selectivity (%)	คือ	ร้อยละการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจน
$[H_2]_{out}$	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สไฮโดรเจน
$[CO_2]_{out}$	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
$[CO]_{out}$	คือ	ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูล ตัวเร่งปฏิกิริยาของแดงบนตัวรองรับซิลิกา 0.1 กรัม

อัตราส่วนของน้ำต่อเมทานอลที่ป้อนเข้าสู่ชุดทดสอบ 1.5 ต่อ 1

อัตราการไหลของสารละลายเมทานอล 1.0 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

ไม่มีการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนก่อนทำการทดสอบ

อุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส

อัตราการไหลแก๊สฮีเลียมเท่ากับ 35.0 มิลลิลิตรต่อนาที

อัตราการไหลแก๊สขาออกเท่ากับ 61.2 มิลลิลิตรต่อนาที

Basis ความดันแก๊สผลิตภัณฑ์ขาออก 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

คำนวณ

ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอลขาเข้า

$$= \frac{1 \text{ มิลลิลิตร} \times \frac{1 \text{ ชั่วโมง}}{60 \text{ นาที}} \times 30.0 \text{ มิลลิลิตรเมทานอล}}{50 \text{ มิลลิลิตร}} \times \frac{24.63 \text{ เมทานอล}}{100 \text{ มิลลิลิตรเมทานอล}} = 2.466 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อนาที}$$

ความเข้มข้นขาออกของแก๊สไฮโดรเจน

$$= \frac{Peak \ Arga \ H}{Peak \ Arg \ standard} \times \frac{\%purity}{100}$$

$$= \frac{138,57620}{133,160100} \times \frac{0.208}{100} = 0.208$$

ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$= \frac{\text{Peak Area CO}}{\text{Peak Area CO standard}} \times \frac{\% \text{purity}}{100}$$

$$= \frac{2,783,8729.8}{63,419,39000} \times \frac{0.044}{100} = 0.044$$

ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$= \frac{\text{Peak Area CO}}{\text{Peak Area CO standard}} \times \frac{\% \text{purity}}{100}$$

$$= \frac{88,984}{133,390,69000} \times \frac{30}{100} = 0.002$$

$$H_2 \text{ selecti}(\%) = \frac{0.208}{0.208 + 0.044 + 0.002} \times 100 = 81.96 \%$$

$$CO_2 \text{ selecti}(\%) = \frac{0.044}{0.208 + 0.044 + 0.002} \times 100 = 17.25 \%$$

$$CO \text{ select}(\%) = \frac{0.002}{0.208 + 0.044 + 0.002} \times 100 = 0.79 \%$$

ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$= (61.2-35.0)(0.1725) = 4.519 \text{ มิลลิลิตรต่อนาที}$$

$$= \frac{4.519 \text{ มิลลิลิตร}}{\text{นาที}} \frac{(\text{โมล})(\text{เคลวิน})}{82.057 \text{ (ลิตร)} (\text{บรรยากาศ})} \frac{1 \text{ บรรยากาศ}}{298 \text{ เคลวิน}} = 1.848 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อนาที}$$

ความเข้มข้นขาออกของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$= (61.2-35.0)(0.0079) = 0.207 \text{ มิลลิลิตรต่อนาที}$$

$$= \frac{0.207 \text{ มิลลิลิตร}}{\text{นาที}} \frac{(\text{โมล})(\text{เคลวิน})}{82.057 \text{ (ลิตร)} (\text{บรรยากาศ})} \frac{1 \text{ บรรยากาศ}}{298 \text{ เคลวิน}} = 8.464 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อนาที}$$

$$MeOH \text{ conv}(\%) = \frac{(1.848 + 0.008) \times 100}{2.466 \times 10} = 75.26 \%$$

ภาคผนวก ค

การคำนวณขนาดของทองแดงจากสมการเซอร์เรอร์

จากสมการเซอร์เรอร์

$$B(2\theta) = \frac{K \lambda}{L \cos \theta}$$

$$L = \frac{K \lambda}{B(2\theta) \cos \theta}$$

L	คือ	ขนาดของอนุภาคทองแดง
B(2θ)	คือ	ความกว้างของพีคที่ความสูงครึ่งหนึ่ง
θ	คือ	มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
K	คือ	ค่าคงที่ของการเลี้ยวเบน = 0.9
λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ = 154 นาโนเมตร

ตัวอย่างการคำนวณ

จากพีคการเลี้ยวเบน (1 1 1) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงรองรับซิลิกาที่เติมโปรโมเตอร์
ซีเรียร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในภาพที่ 4.2ข

$$2\theta = 38.74^\circ$$

$$\cos \theta = \cos(38.74/2 * (22/7)/180) = 0.9434$$

$$B(2\theta) = (39.98 - 38.55) * (22/7)/180 = 0.0075$$

$$L = \frac{0.9(154)}{0.0075(0.9434)} = 19.576 \text{ nm}$$

ภาคผนวก ง

ตารางที่ 1 แสดงพื้นที่ใต้กราฟการเกิดรีดักชันด้วยเทคนิค H₂-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง		พื้นที่ใต้กราฟ
	เผา	ไม่เผา	
Cu/SiO ₂	/		2.1043
Cu-CeO ₂ /SiO ₂	/		2.5888
Cu-SiO ₂		/	2.0628
Cu-CeO ₂ /SiO ₂		/	2.1136
Cu-ZrO ₂ /SiO ₂		/	2.0959
Cu-CeO ₂ -ZrO ₂ /SiO ₂		/	2.1435
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (Commercial)		/	1.0246

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายยุทธพันธุ์ พงศ์บุญชู เกิดวันที่ 21 มีนาคม 2530 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จ การศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนกรุงเทพคริสเตียนวิทยาลัย จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2553