

รายงานฉบับสมบูรณ์การวิจัย

การผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจก
มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

H₂-rich stream production from methane
and carbon dioxide greenhouse gas

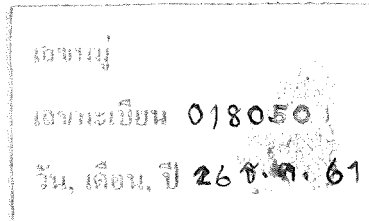
รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก
ทุนอุดหนุนโครงการวิจัย เงินอุดหนุนทั่วไปจากรัฐบาล
ประจำปี พ.ศ. 2557 (งบประมาณแผ่นดิน)

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนด้านเครื่องมือวิจัย ตลอดจนเจ้าหน้าที่และผู้มีส่วนเกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ที่อำนวยความสะดวกด้านการปฏิบัติการวิจัยและสถานที่ในการวิจัย

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติและจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เล็งเห็นถึงความสำคัญและให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้



คำนำ

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจกมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์โดยอาศัยระบบรวมปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ และปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมีระยะการดำเนินการ 2 ช่วง กล่าวคือ ช่วงแรกจะทำการศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นด้วยระบบรวมปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ช่วงที่สองจะศึกษาการทำแก๊สไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ พร้อมทั้งศึกษาการทำงานทั้งระบบสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจก

หัวข้อวิจัย การผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจกมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

ผู้วิจัย รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อผลิตไฮโดรเจนโดยใช้ระบบโดยรวมของปฏิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิริยารวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในส่วนของปฏิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ตัวเร่งปฏิริยารี 7%Ni/zeolite Y แสดงประสิทธิภาพการทำงานที่ดี ณ 800 องศาเซลเซียส เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1 และความเร็วแก๊สผ่านเบด เท่ากับ 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อชั่วโมงต่อกรัมตัวเร่งปฏิริยารี โดยให้ค่าการเปลี่ยนของมีเทน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจน ประมาณร้อยละ 99 โดยปราศจากการเกิดโค้ก ในส่วนของวอเตอร์แก๊สชิฟต์บนตัวเร่งปฏิริยารีโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็ก โดยใช้การออกแบบทางสถิติสองชุดเพื่อลดจำนวนการทดลองลงสำหรับหาภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดและแสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาระหว่างปัจจัย และหาภาวะที่เหมาะสมใช้การออกแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า (FCCCD) ซึ่งเลือกสองปัจจัยที่มีอิทธิพลจากห้าปัจจัยหลักที่เป็นอิสระ ได้แก่ ความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อน และอุณหภูมิปฏิริยารี ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด 0.87 โดยเติมออกซิเจนร้อยละ 0.10 และน้ำร้อยละ 30 ในสายป้อน ณ อุณหภูมิ 333 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาที ต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและอัตราส่วนโดยโมล Cu/(Cu+Zn+Fe) เท่ากับ 0.30 ในส่วนของออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า จากการออกแบบการทดลองแฟคทอเรียลแบบบล็อกอุณหภูมิทำให้ได้ภาวะที่เหมาะสมที่อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและน้ำหนักตัวเร่งปฏิริยารี เท่ากับ 2:1 โดยเกิดปฏิริยารีอย่างสมบูรณ์และค่าการเลือกเกิดร้อยละ 66.5 ณ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ทั้งสองเตาปฏิริกรณ์ การทดสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิริยารีสำหรับระบบโดยรวม CRM WGS และ PROX พบว่า ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยารีไม่ลดลงตลอดช่วงเวลาทดลอง

คำสำคัญ: (1) การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (2) รีฟอร์มมิ่งของคาร์บอนไดออกไซด์ (3) วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (4) ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

Abstract

The purpose of this study is to produce H₂ via CO₂ reforming of CH₄ (CRM), water-gas shift (WGS), and preferential CO oxidation (PROX). In a part of CRM study, the 7%Ni/zeolite Y catalyst synthesized via incipient wetness impregnation showed an excellent performance at 800 °C with a CH₄/CO₂ mole ratio of 1 and SV = 15,000 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹, which obtained the CH₄ conversion, CO₂ conversion, and H₂ selectivity of ~99% with no coking formation. In a part of WGS study, the catalytic performance of the Cu–Zn–Fe composite-oxide catalysts prepared by the urea–nitrate combustion (UNC) method was investigated. In order to reduce the total number of experiments to achieve the optimal condition of CO conversion in the reaction and to reveal the interactions among the factors, two sets of statistical designs of experiments were carried-out. In order to continue the optimization, the application of the face-centered central composite design (FCCCD) falling under response surface methods was done. Two influent independent factors were selected from the five main factors. Based on the important variabilities in the conversion, the O₂ concentration in the feedstream and the reaction temperature were then selected to achieve the optimal condition for CO conversion. The maximum CO conversion of 0.87 was obtained when adding 0.10% O₂ and 30% H₂O in the feedstream at 333 °C, W/F ratio of 0.24 g s cm⁻³, and Cu molar ratio of 0.30. Deactivation tests for CRM and WGS showed no observation of the drop in terms of the activities and selectivity for all time-on-stream. In a part of PROX study, a temperature blocking 2² factorial designs indicated that the optimum conditions of O₂ split ratio and weight of catalyst (WC) split ratio were at 2:1 with complete CO conversion and 66.5% CO selectivity at 150 °C for both stages. Deactivation tests for CRM, WGS, and PROX showed no observation of the drop in terms of the activities and selectivity for all time-on-stream.

Key Words: (1) H₂ production (2) CO₂ reforming (3) water-gas shift (4) preferential CO oxidation

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
คำนำ	ข
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 สมมติฐานการวิจัย	3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย	4
1.5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา	4
1.6 คำชี้แจงเบื้องต้น	5
1.7 ระยะเวลาดำเนินการวิจัย	6
1.8 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	6
1.9 นิยามศัพท์เฉพาะ	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
2.1 ทฤษฎี	8
2.1.1 ไฮโดรเจน (Hydrogen)	8
2.1.1.1 สมบัติทางเชื้อเพลิง (Fuel property)	8

เรื่อง	หน้า
2.1.1.2 ความจุพลังงาน (Energy Content)	9
2.1.1.3 อุปทานของไฮโดรเจน (Supply of Hydrogen)	10
2.1.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน	13
2.1.2.1 คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน (Carbon dioxide reforming of methane)	14
2.1.2.2 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift)	16
2.1.2.3 ออกซิเดชันแบบเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential Oxidation of CO)	19
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) หรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
2.2.1 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Fuel processor)	21
2.2.2 คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน (CO ₂ reforming of CH ₄)	22
2.2.3 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water- gas shift reaction; WGS)	23
2.2.4 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO; PROX)	25
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	27
3.1 วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ แก๊สและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	27
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	27
3.1.2 แก๊สที่ใช้ในการวิจัย	28
3.1.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	28
3.2 วิธีดำเนินการทดลอง	29
3.2.1 ปฏิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO, PROX)	29
3.2.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)	29
3.2.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity measurement)	30

เรื่อง	หน้า
3.2.1.3 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์ทางสถิติ (Design of experiments and statistical analysis)	31
3.2.2 ระบบโดยรวม (Integrated system)	32
3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา	33
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการวิจัย	34
4.1 ปฏิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO)	34
4.1.1 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)	34
4.1.2 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว (Single-stage of preferential oxidation of CO)	37
4.1.2.1 อัตราส่วนโดยโมลาร์ของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์	37
4.1.2.2 อัตราส่วนน้ำหนัของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน	39
4.1.2.3 การเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน ออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ และอัตราส่วน W / F ต่างๆ	41
4.1.3 การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกคุณหมุม สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว	42
4.1.4 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น (Double-stage of preferential oxidation of CO)	47
4.1.4.1 อัตราส่วนแบ่งแยกของน้ำหนัของตัวเร่งปฏิกิริยา	47
4.1.4.2 อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจน	49
4.1.5 การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกคุณหมุม สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น	51
4.2 การปรับภาวะของปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของ คาร์บอนมอนอกไซด์	56
4.2.1 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift reaction)	56
4.2.2 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO)	60

เรื่อง	หน้า
4.3 ระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Integrated system of water-gas shift and preferential oxidation of CO)	62
4.3.1 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์	62
4.3.2 การทดสอบเสถียรภาพหรือความคงทนในระยะยาวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์	64
4.4 การทดสอบเสถียรภาพของระบบโดยรวมของรีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Deactivation tests of Integrated system of CO ₂ reforming of CH ₄ , water-gas shift reaction and preferential oxidation of CO)	66
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	68
บรรณานุกรม	70
ภาคผนวก	75
ภาคผนวก ก	76
ภาคผนวก ข	80
ภาคผนวก ค	82

สารบัญญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	10
2.2	12
2.3	14
2.4	15
4.1	35
4.2	36
4.3	37
4.4	38
4.5	40
4.6	41

รูปที่	หน้า	
4.7	พล็อตความน่าจะเป็นปกติแบบครึ่งของผลกระทบสัมบูรณ์ของอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ อัตราส่วน W/F และอันตรกิริยาของปัจจัยทั้งสองสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์	44
4.8	พล็อตความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้างสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์	45
4.9	พล็อตหนึ่งปัจจัยของปัจจัยหลักสำหรับ (a) อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) อัตราส่วน W/F	46
4.10	ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น ที่อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนไว้ที่ 1:1 อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร	48
4.11	ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนต่างๆ (1:1 1:2 และ 2:1) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1:1 อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร	50
4.12	พล็อตความน่าจะเป็นปกติแบบครึ่งหนึ่งของผลกระทบสัมบูรณ์ของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจน อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอันตรกิริยาของปัจจัยทั้งสองสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์	53
4.13	พล็อตความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้างสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์	54

- 4.14 ผลลัพธ์จากการทดสอบปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นแรกบนตัวเร่งปฏิกริยาตัดแปรฐานทองแดง ภายใต้อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C ratio) เท่ากับ 1-7 อุณหภูมิปฏิกริยา 450 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของแก๊สผสมผ่านเบด (GHSV) เท่ากับ 32,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกริยา) โดยประมาณ และองค์ประกอบแก๊สประกอบด้วยไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 49 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 50 โดยปริมาตร มีเทนน้อยกว่าร้อยละ 0.4 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{CO, WGS}$) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ($S_{CO_2, WGS}$) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ($S_{H_2, WGS}$) เป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C (b) องค์ประกอบของแก๊สผสมขาออก (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) ที่ได้จากปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นแรกเป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C 57
- 4.15 ผลลัพธ์จากการทดสอบปฏิกริยาในขั้นที่สองบนตัวเร่งปฏิกริยาตัดแปรฐานทองแดง ภายใต้อุณหภูมิปฏิกริยา 350-450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 6 โดยประมาณ อัตราเร็วของแก๊สผสมผ่านเบด เท่ากับ 36,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกริยา) โดยประมาณ และองค์ประกอบแก๊สประกอบด้วยไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 68 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร มีเทนน้อยกว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 30 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{CO, WGS}$) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ($S_{CO_2, WGS}$) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ($S_{H_2, WGS}$) เป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C (b) องค์ประกอบของแก๊สผสมขาออก (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) ที่ได้จากปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นที่สองเป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C 59

รูปที่

หน้า

- 4.16 ผลลัพธ์จากการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ละชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ภายใต้อุณหภูมิปฏิกิริยา 175 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของแก๊สผสมผ่านเบด (GHSV) เท่ากับ 26,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยประมาณ สำหรับปฏิกิริยาชั้นแรกและ 28,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยประมาณ สำหรับปฏิกิริยาชั้นที่สอง และองค์ประกอบแก๊สขาเข้าประกอบด้วยไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 68 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร มีเทนน้อยกว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 30 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) สำหรับปฏิกิริยาชั้นแรกและไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 68 โดยปริมาตร ออกซิเจนน้อยกว่าร้อยละ 0.2 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 0.2 โดยปริมาตร มีเทนน้อยกว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 30.9 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) สำหรับปฏิกิริยาชั้นที่สอง
- (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{\text{CO,PROX}}$) และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($S_{\text{CO,PROX}}$) สำหรับปฏิกิริยาในแต่ละชั้น (b) องค์ประกอบของแก๊สผสมขาออก (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ละชั้น 61
- 4.17 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์บน (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ (สำหรับวอเตอร์แก๊สชิฟต์) และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ (สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์) และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดง (สำหรับวอเตอร์แก๊สชิฟต์) และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ (สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์) โดยที่
- หน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยน้ำร้อยละ 30 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3 โดยปริมาตร ไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม

- หน่วยออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอน : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 175 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยออกซิเจนร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1% โดยปริมาตร ไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 42 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม (ในสภาวะไม่มีน้ำ) 63
- 4.18 การทดสอบความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่สภาวะที่เหมาะสม(สัญลักษณ์ปิด แทน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และสัญลักษณ์เปิด แทน ค่าการเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์สัญลักษณ์) โดยที่
- หน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยน้ำร้อยละ 30 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3 โดยปริมาตร ไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม
 - หน่วยออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอน : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 175 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยออกซิเจนร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1% โดยปริมาตร ไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 42 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม (ในสภาวะไม่มีน้ำ) 65
- 4.19 ผลการทดสอบการเสื่อมสภาพของปฏิกิริยาฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เทียบกับเวลาที่แก๊สผ่านเบด 66
- 4.20 องค์ประกอบของแก๊สขาออกที่ได้จากปฏิกิริยาฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ 67

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบสมบัติของไฮโดรเจนกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น	9
2.2 ค่าคงที่สมดุลของเตออร์แกนิคส์	17
4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$	35
4.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปรากกำลังสองหรือ square root transform ($y' = \sqrt{y}$) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว	43
4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปรากกำลังสองหรือ square root transform ($y' = \sqrt{y}$) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น	52
4.4 สภาวะเหมาะสมที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์	55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในภาวะการณ์ปัจจุบันการดำเนินชีวิตของมนุษย์จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องพึ่งพาพลังงาน ทั้งในการผลิตสินค้าสำหรับอุปโภคและบริโภค การคมนาคมขนส่ง การประกอบธุรกิจ ฯลฯ ซึ่งพลังงานที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil Fuels) อันได้แก่ น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน เป็นต้น^[1] เชื้อเพลิงเหล่านี้นอกจากมีอยู่จำกัดแล้ว ยังก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก เมื่อเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงเหล่านี้ไปเป็นพลังงาน อันส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศ (Climate Change)^[2] ของโลก เนื่องด้วยความต้องการพลังงานเพื่อให้ประโยชน์ทางด้านเศรษฐกิจและการดำรงชีพเพิ่มมากขึ้น จึงต้องมีการแสวงหาเชื้อเพลิงใหม่เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลที่กำลังจะหมดไป ไฮโดรเจนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจมากในขณะนี้ เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางภูมิอากาศหรือภาวะเรือนกระจก อีกทั้งไฮโดรเจนยังสามารถใช้ในการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง^[3] ให้เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนในอุตสาหกรรมที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง และใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการไฮโดรทรีตติงและไฮโดรแครกกิงของปิโตรเลียมแอฟริกัน กระบวนการไฮโดรจีเนชั่นในการกลั่นแยกปิโตรเลียมและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี กระบวนการผลิตโลหะจากการรีดักชันโลหะออกไซด์ ตลอดจนอุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ เช่น แอมโมเนีย เมทานอล สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากกระบวนการฟิชเชอร์ทรอปซ์ เป็นต้น^[4,5]

วิธีการที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน มีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาและการออกแบบกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิง ซึ่งความปรารถนาสูงสุดคือผลิตไฮโดรเจนให้ได้ปริมาณมาก ความบริสุทธิ์สูงหรือมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ให้น้อยกว่า 100

ส่วนในด้านส่วนโดยปริมาตร^[6] เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถดูดซับอย่างแข็งแกร่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ขั้วแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลงอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้อายุการใช้งาน ต้นทุนการผลิตและความเสถียรต่อการใช้งานในสภาวะการใช้งานที่ไม่ต่อเนื่องก็เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงถึงควบคู่ไปด้วย

ผลของการวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงในต่างประเทศที่ผ่านมา อาจกล่าวได้ว่าประสบความสำเร็จได้ดีในระดับหนึ่ง สำหรับประเทศไทยแล้วการวิจัยและค้นคว้ากระบวนการดังกล่าวยังไม่เป็นที่แพร่หลายนัก ซึ่งถ้าสามารถนำเทคโนโลยีนี้มาพัฒนาและประยุกต์ใช้ภายในประเทศโดยใช้เชื้อเพลิงธรรมชาติที่ผลิตใช้ได้เองภายในประเทศอย่างแก๊สธรรมชาติหรือเอ็นจีวีจะเป็นแรงผลักดันในการใช้เทคโนโลยีสะอาดซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและรองรับการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นในแต่ละวัน ในการศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติยังคงมีประเด็นสำคัญที่ต้องศึกษาคือ ในส่วนของรีฟอร์มมิ่งหรือการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิง แก๊สธรรมชาติจะแก๊สมีเทนที่เป็นองค์ประกอบหลักสูงถึงร้อยละ 90 องค์ประกอบอื่นได้แก่ อีเทน โพรเพนและบิวเทน^[7] ซึ่งยากต่อการเปลี่ยนรูปให้กลายเป็นไฮโดรเจนจะต้องให้ได้ร้อยละผลได้ให้มากที่สุด ส่วนของกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift) ต้องลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ลงให้เหลือน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยปริมาตร และส่วนของออกซิเดชันแบบเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ต้องลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วนของปริมาตรแก๊สผสมและเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีหรือสูญเสียไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาน้อยที่สุด นอกจากนี้การควบคุมการป้อนสายป้อนเช่น เชื้อเพลิงตั้งต้น น้ำ และแก๊สออกซิเจน รวมถึงการควบคุมอุณหภูมิ ความดัน ชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิง ต้นทุนในการผลิต และอายุการใช้งาน ตลอดจนมีศักยภาพทั้งเทียบกับนานาอารยประเทศ

เนื่องจากอัตราการบริโภคพลังงานของประชากรมีค่าสูงขึ้นทุกปีในขณะที่แหล่งพลังงานมีอยู่อย่างจำกัด จึงเกิดความพยายามในการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ๆ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงานในอนาคต นอกจากนี้พลังงานทดแทนนี้ควรมีแหล่งพลังงานที่มีอยู่ภายในประเทศเพื่อการพึ่งพาตนเองด้านพลังงานตลอดจนควรเป็นพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยในที่นี้มุ่งที่จะผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่ง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นโดยใช้กระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วนบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานทองแดง

1.2.2 ศึกษากระบวนการโดยรวมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อการผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจกมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

1.3 สมมติฐานการวิจัย

1.3.1 สำหรับปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ที่ความเข้มข้นของน้ำในแก๊สผสมที่ต่างกันส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ต่างกัน

1.3.2 การใช้สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับอัตราเร็วสายป้อนของแก๊สผสมที่เหมาะสม ทำให้แก๊สตั้งต้นมีเวลาในการสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พอเหมาะต่อการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ผลที่ดี

1.3.3 การผสมออกซิเจนปริมาณน้อยๆ ลงในแก๊สผสมช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

1.3.4 ปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันให้ผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกันสำหรับปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์

1.3.5 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อพฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์และจลนศาสตร์

1.3.6 อัตราส่วนโดยโมลาร์ของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่างกันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ศึกษาการสังเคราะห์หรือเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

1.4.2 ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น

1.4.3 ศึกษากระบวนการโดยรวมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

1.5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา

1.5.1 ตัวแปรสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวแปรต้น อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

ตัวแปรตาม ค่าการเปลี่ยนของมีเทน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน

ตัวแปรควบคุม อัตราส่วนโดยโมลาร์ของมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์และความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของแก๊ส

1.5.2 ตัวแปรสำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์

ตัวแปรต้น ปริมาณน้ำในแก๊สผสม อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน ปริมาณออกซิเจนในแก๊สผสม ปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

ตัวแปรตาม ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวแปรควบคุม อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสังกะสีและเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละโดยปริมาตรของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสม

1.5.3 ตัวแปรสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวแปรต้น อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน อัตราส่วนโดยโมลาร์ของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ อัตราส่วนแบ่งแยกของออกซิเจน และอัตราส่วนแบ่งแยกของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวแปรตาม ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวแปรควบคุม อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมและเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยา และร้อยละโดยปริมาตรของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสม

1.6 คำชี้แจงเบื้องต้น

1.6.1 คำชี้แจงสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซ์มีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

1.6.1.1 การทดลองใช้วิธีการเก็บข้อมูลปกติ กล่าวคือ ทำการควบคุมตัวแปรที่ต้องการควบคุมและเปลี่ยนค่าตัวแปรต้นที่ต้องการศึกษา

1.6.2 คำชี้แจงสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร่าแก๊สซิฟต์

1.6.2.1 ประยุกต์ใช้การออกแบบการทดลองหรือ Design of experiments (DOE) สำหรับปฏิกิริยาออกเตอร่าแก๊สซิฟต์ด้วยวิธีแฟคทอเรียล 5 ตัวแปรหรือ 2^5 factorial และวิธีพื้นผิวตอบสนองหรือ Response surface

1.6.2.2 การออกแบบการทดลองทั้งสองวิธีมีการเพิ่มค่ากลางหรือ Central point เพื่อใช้ในการตรวจสอบผลของความโค้งหรือ Curvature และใช้ในการพิจารณาความเหมาะสมของสมการถดถอยหรือ Regression model equation

1.6.2.3 ความสำคัญของแฟคเตอร์หรือผลกระทบของตัวแปรที่ใช้ศึกษานั้น พิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่นหรือ Confidence interval ร้อยละ 95

1.6.3 คำชี้แจงสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

1.6.3.1 ประยุกต์ใช้การออกแบบการทดลองหรือ Design of experiments (DOE) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยวิธีแฟคทอเรียล 2 ตัวแปรแบบบล็อกอุณหภูมิหรือ Temperature blocking 2^2 factorial

1.6.3.2 การออกแบบการทดลองทั้งสองวิธีมีการเพิ่มค่ากลางหรือ Central point เพื่อใช้ในการตรวจสอบผลของความโค้งหรือ Curvature และใช้ในการพิจารณาความเหมาะสมของสมการถดถอยหรือ Regression model equation

1.6.3.3 ความสำคัญของแฟคเตอร์หรือผลกระทบของตัวแปรที่ใช้ศึกษานั้น พิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่นหรือ Confidence interval ร้อยละ 95

1.7 ระยะเวลาดำเนินการวิจัย

ตั้งแต่เดือนมิถุนายน พ.ศ. 2555 จนถึง สิงหาคม 2557

1.8 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1.8.1 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับใช้ในกระบวนการผลิตไฮโดรเจน

1.8.2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีการเตรียมที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และผลิตขึ้นใช้เองได้ภายในประเทศ

1.8.3 นำแก๊สมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม มาใช้ให้เกิดประโยชน์

1.8.4 ได้องค์ความรู้ต่อยอดจากการศึกษาวิจัย ตลอดจนได้แนวทางในประยุกต์ใช้งานจริงกับแก๊สธรรมชาติที่ผลิตได้ภายในประเทศและแนวทางในการพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งตอบเจตน์กับการใช้งานด้านอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.8.5 ได้เผยแพร่ผลงาน โดยการนำเสนอผลงานและตีพิมพ์ผลงานลงในวารสารต่างประเทศ เพื่อเป็นการบริการความรู้ทั้งในวงวิชาการ ภาคอุตสาหกรรมและผู้สนใจ

1.9 นิยามศัพท์เฉพาะ

1.9.1 อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อนหรือ W/F ratio หมายถึง ปริมาณน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (หน่วยเป็น กรัม) หารด้วยอัตราเร็วโดยรวมของแก๊สผสมทุกชนิด (หน่วยเป็น ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที)

1.9.2 ปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Cu molar ratio หมายถึง อัตราส่วนโดยโมลาร์ของทองแดง ต่อผลรวมของโลหะทุกชนิดในตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ทองแดง สังกะสี และเหล็ก อาจเขียนในรูป $Cu/(Cu+Zn+Fe)$

1.9.3 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสังกะสีและเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึง ปริมาณน้ำหนักของสังกะสีเทียบกับปริมาณน้ำหนักของเหล็กที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ในหน่วยเทียบกรัมต่อกรัม

1.9.4 อัตราส่วนแบ่งแยกของออกซิเจนหรือ O_2 split ratio หมายถึง หมายถึง อัตราส่วนโดยโมลาร์ของออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์เครื่องที่หนึ่งต่อออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์เครื่องที่สอง

1.9.5 อัตราส่วนแบ่งแยกของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Catalyst weight split ratio หมายถึง หมายถึง อัตราส่วนโดยโมลาร์ของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเตาปฏิกรณ์เครื่องที่หนึ่งต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเตาปฏิกรณ์เครื่องที่สอง

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 ไฮโดรเจน (Hydrogen) ^[8]

2.1.1.1 สมบัติทางเชื้อเพลิง (Fuel property)

ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่ติดไฟได้ง่ายภายใต้ช่วงความเข้มข้นของอุณหภูมิและก๊าซที่หลากหลาย ซึ่งเป็นที่รู้จักกันว่า ไฮโดรเจนมีประสิทธิภาพในการเผาไหม้สูง แต่จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องคำนึงถึงความปลอดภัยในด้านการผลิต การจัดเก็บ และการขนส่งเป็นสำคัญ เมื่อไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในเครื่องยนต์สันดาปหรือเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอิลแล้ว จะได้พลังงานและน้ำออกมาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา และจากการสำรวจไฮโดรเจนบนพื้นโลกที่ผ่านพบว่า ไฮโดรเจนมักไม่อยู่ในรูปของแก๊ส แต่ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของสารประกอบของออกซิเจนและคาร์บอน เช่น ไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ ถ่านหินและชีวมวล ไฮโดรเจนมีสมบัติทางความร้อนที่สูงเมื่อเทียบกับแก๊สธรรมชาติ แก๊สปิโตรเลียมเหลว น้ำมันเบนซินและดีเซล อย่างไรก็ตาม ไฮโดรเจนจำเป็นต้องมีวิธีการแก้ปัญหาพื้นฐานด้านการผลิตพลังงานทดแทนเพื่อการแข่งขันทั้งทางเทคนิคและเศรษฐศาสตร์ โดยเฉพาะปัญหาเกี่ยวกับการจัดการไฮโดรเจนหลังการผลิต ซึ่งได้แก่ การขนส่ง การเก็บรักษา การแจกจ่ายหรือกระจายไปยังพื้นที่ต่างๆ และท้ายที่สุดคือ ด้านการใช้งานที่เหมาะสม ดังนั้นปัญหาเหล่านี้ต้องได้รับการแก้ไขก่อนที่ไฮโดรเจนนั้น จะได้รับเลือกให้เป็นสื่อกลางทางด้านพลังงานอย่างเป็นสากล ^[9-23].

2.1.1.2 ความจุพลังงาน (Energy Content)

ไฮโดรเจนมีความจุพลังงานสูงสุด (เทียบต่อน้ำหนัก) เมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น โดยมีความจุพลังงานมากกว่าน้ำมันเบนซินเกือบ 3 เท่า (140.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัมเมื่อเทียบกับ 48.6 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) เมื่อเทียบในหน่วยของปริมาตร ไฮโดรเจนเหลวและน้ำมันเบนซินจะมีความจุพลังงานสูงถึง 8,491 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร และ 31,150 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ ด้วยไฮโดรเจนมีความหนาแน่นเชิงปริมาตรต่ำจึงเป็นปัญหาการจัดเก็บ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ จำเป็นต้องใช้ภาชนะที่มีขนาดใหญ่เพียงพอในการจัดเก็บไฮโดรเจนสำหรับใช้ในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ และที่สำคัญสมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิงส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นพลังงานของไฮโดรเจน ไม่ว่าจะเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ถูกเก็บในรูปของเหลวหรือแก๊ส คุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพลังงานของไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงอื่นๆ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติของไฮโดรเจนกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น (ดัดแปลงจาก [8])

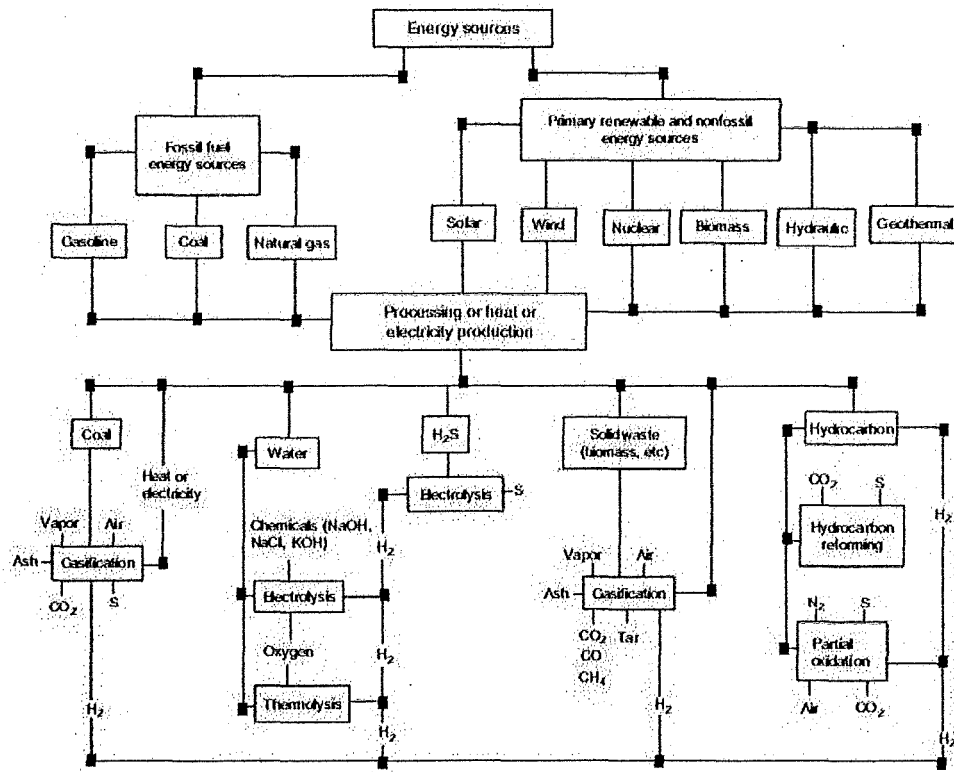
เชื้อเพลิง	ค่าความ ร้อนต่ำ (เมกะจูล ต่อ กิโลกรัม)	ค่าความ ร้อนสูง (เมกะจูล ต่อ กิโลกรัม)	อัตราส่วน ปริมาณ สัมพันธ์ของ อากาศต่อ เชื้อเพลิง (กิโลกรัม)	ช่วงการ เผาไหม้ (ร้อยละ)	อุณหภูมิ เปลวไฟ (องศา เซลเซียส)	พลังงาน จุดติดไฟ ต่ำสุด (เมกะจูล)	อุณหภูมิ จุดติดไฟได้ เอง (องศา เซลเซียส)
มีเทน	50.0	55.5	17.2	5–15	1914	0.30	540–630
โพรเพน	45.6	50.3	15.6	2.1–9.5	1925	0.30	450
ออกเทน	47.9	15.1	0.31	0.95–6.0	1980	0.26	415
เมทานอล	18.0	22.7	6.5	6.7–36.0	1870	0.14	460
ไฮโดรเจน	119.9	141.6	34.3	4.0–75.0	2207	0.017	585
แก๊สโซลีน	44.5	47.3	14.6	1.3–7.1	2307	0.29	260–460
ดีเซล	42.5	44.8	14.5	0.6–5.5	2327		180–320

คุณสมบัติหนึ่งที่สำคัญและน่าสนใจของไฮโดรเจน คือ สมบัติทางเคมีไฟฟ้าซึ่งสามารถนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนมีประสิทธิภาพในการทำงานร้อยละ 50-60 ด้วยอายุการใช้งานได้ถึง 3,000 ชั่วโมง ช่วง

กระแสไฟฟ้าขาออก 440-1,720 แอมป์ต่อตารางเมตรของพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถให้พลังงานขาออกตั้งแต่ 50-2,500 วัตต์

2.1.1.3 อุปทานของไฮโดรเจน (Supply of Hydrogen)

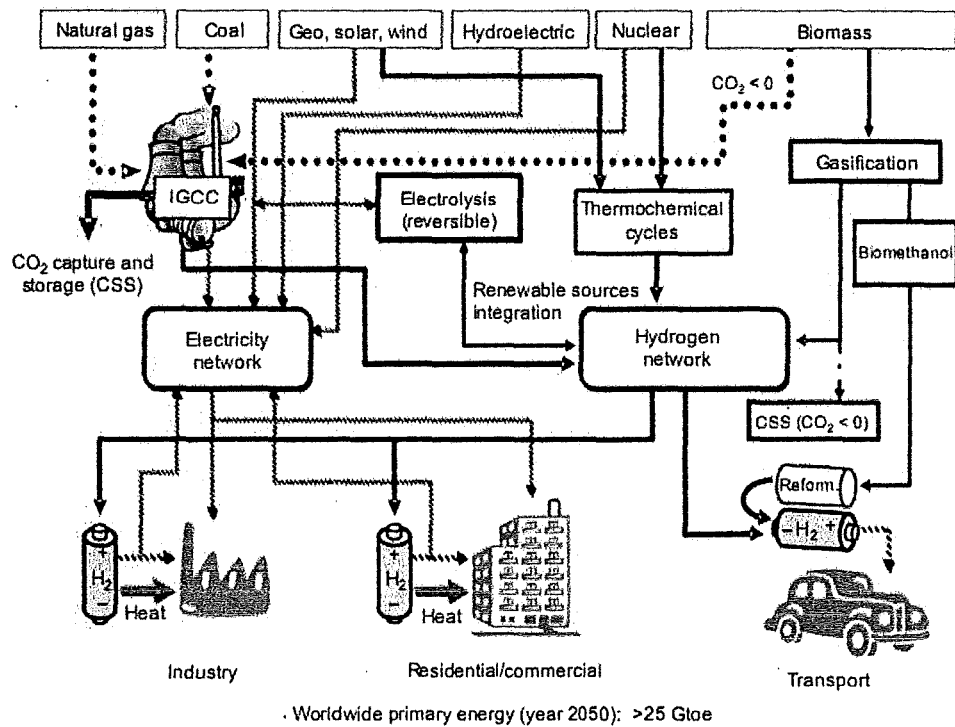
ความสำคัญด้านเศรษฐศาสตร์ของไฮโดรเจน คือ การผลิตไฮโดรเจนพลังงานทั้งหมดที่ถูกใช้ และปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปลดปล่อยในกระบวนการ การผลิตไฮโดรเจนในโลกปัจจุบันอยู่ที่ประมาณ 50 ล้านตันต่อปี ซึ่งเทียบเท่าเพียงร้อยละ 2 ของความต้องการพลังงานทั่วโลก ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากความหลากหลายของทรัพยากรทางพลังงานที่ใช้ความหลากหลายของเทคโนโลยีกระบวนการ โดยสรุปที่ให้อไว้ในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 เทคนิคที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจน [8]

การใช้พลังงานจากทั่วโลกสามารถแบ่งออกเป็นร้อยละ 38.1 ในส่วนของไฟฟ้า ร้อยละ 44.3% ในส่วนของความร้อนและอุตสาหกรรม ร้อยละ 17.6 ในการขนส่ง ไม่รวมยานพาหนะที่ใช้ไฟฟ้า ประมาณร้อยละ 10 ของกระแสไฟฟ้าที่ผลิตขึ้นจะสูญเสียไปในระหว่างการกระจาย ซึ่งหมายถึง การสูญเสียร้อยละ 4.2 ไปกับพลังงานในขั้นแรกทั้งหมด [24] พลังงานในขั้น

แรกทั่วโลก ในช่วงปี ค.ศ. 2004 เป็น 11.7 กิกะตัน เทียบเท่ากิกะตันของสมมูลน้ำมันดิบ (Gigatons of Oil Equivalent, Gtoe) หรือ 125,000 เทระวัตต์ ชั่วโมง (Terawatt-hour, TWh) ซึ่งเทียบเท่ากับ 496 ควอด ซึ่งการบริโภคที่คาดการณ์จะเพิ่มขึ้นมากกว่า กิกะตันของสมมูลน้ำมันดิบต่อปี ภายในปี 2050 พิจารณาการประมาณค่านอกช่วงเชิงเส้นของอัตราการเติบโตของการบริโภค น้ำมันและอัตราการเพิ่มขึ้นของ น้ำมันสำรองที่รู้จักกัน ก็สามารถอนุมานได้ว่าในตอนท้ายของการจัดหาปิโตรเลียม อาจเกิดขึ้นในรอบปี 2050 ^[24] การจัดหาพลังงานไฮโดรเจนสามารถพิจารณาเพื่อตอบสนองความต้องการพิเศษ Marban และ Valdes-Solis ^[24] ได้เสนอแผนในการจัดการของอุปทานหรือความต้องการพลังงานและการเปลี่ยนแปลงจะแสดงในรูปที่ 2.2 เครื่องข่ายไฟฟ้าแบบดั้งเดิมจะถูกป้อนบางส่วนที่มีก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน แม้ว่าส่วนร่วมร้อยละจะลดลง เชื้อเพลิงนี้จะถูกเปลี่ยนในโรงงานผลิตไฟฟ้าความร้อนสูงผสมในการผลิตไฮโดรเจนและไฟฟ้าที่มีการกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวอย่างเช่น โรงงานที่ใช้กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันโดยรวมในวงจรรวม (Integrated gasification in combined cycle, IGCC) รวมกับระบบแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ตัวดูดซับ เยื่อแผ่น ฯลฯ) แนวคิดของโรงไฟฟ้าที่มีความสูงชัน ขึ้นอยู่กับถ่านหินที่เก็บรักษาไว้ตั้งแต่เชื้อเพลิงนี้ยังไม่ได้เหมาะสมสำหรับการผลิตพลังงาน (ไฟฟ้าหรือไฮโดรเจน) ที่ระดับขนาดเล็ก โรงไฟฟ้าเหล่านี้ยังมีความเหมาะสมสำหรับกระบวนการที่ใช้ชีวมวลเพียงอย่างเดียวหรือใช้ร่วมกับถ่านหิน ชีวมวลนี้ส่วนหลักได้มาจากพืชหมุนเวียนระยะสั้นและของเสียอินทรีย์ที่ไม่ได้ใช้ในกระบวนการเปลี่ยนรูปหรือ โรงกลั่นชีวภาพ สำหรับการผลิตไฮโดรเจนและเชื้อเพลิงชีวภาพ (แสดงในรูป 2.2) ในการจัดหาไฮโดรเจนไปยังพื้นที่ห่างไกลจากเครือข่ายทั่วไป มักจะมีความจำเป็นที่จะสร้างสถานีเติมแก๊ส อุปทานที่มากที่สุดจะมีการจัดโดยเครือข่ายของสถานีเติมเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ใน การที่จะจัดทำโดยระบบท่อที่เชื่อมต่อกับโรงงานผลิตขนาดใหญ่ โรงงานผลิตไฮโดรเจนเหล่านี้ จะใช้การผสมผสานของแหล่งพลังงานหลักที่เหมาะสมที่สุดในแต่ละภูมิภาค ^[24,25]



รูปที่ 2.2 พลังงานขั้นต้นของโลกที่คาดการณ์ไว้ในปี 2050 (มากกว่า 25 กิกะตัน เทียบเท่ากิกะตันของสมมูลน้ำมันดิบ) ^[8]

การนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ยังมีข้อจำกัดหรือข้อเสียเช่นกัน โดยข้อจำกัดหลักคือ ^[5]

1) แก๊สไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้มีราคาสูง

เนื่องมาจากขั้นตอนที่ใช้ในการผลิตและการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ยังมีขั้นตอนที่ซับซ้อน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง จึงจำเป็นต้องมีระบบหล่อเย็นซึ่งการเพิ่มระบบนี้เมื่อนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์จะเป็นขั้นตอนที่เสียค่าใช้จ่ายมาก และสิ่งเจือปนในแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ยังมีมาก ทำให้ต้องเพิ่มปฏิกิริยาที่ทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้นตามไปด้วย

2) การกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนและบรรจุภัณฑ์มีต้นทุนสูง

แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่มีความหนาแน่นต่ำมาก เมื่อต้องการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนลักษณะเช่นเดียวกันกับแก๊สหุงต้มและแก๊สธรรมชาติที่อยู่ในสถานะของเหลวในบรรจุภัณฑ์ ภาชนะนั้นต้องมีความแข็งแรง ทนต่อแรงดันสูง เพื่อให้บรรจุภัณฑ์สามารถบรรจุแก๊สได้ที่ความดันสูงๆ ทำให้แก๊สไฮโดรเจนอยู่ในสถานะของเหลวและสามารถบรรจุแก๊สได้

ปริมาณมากขึ้น แต่ผลข้างเคียงของการบรรจุแก๊สไฮโดรเจนลักษณะนี้คือ เสี่ยงต่อการระเบิดและเกิดการลุกไหม้ได้ง่าย การแก้ไขปัญหारेื่องบรรจุภัณฑ์สามารถทำได้โดยการบรรจุแก๊สไฮโดรเจนในบรรจุภัณฑ์ที่เป็นวัสดุชนิดโลหะไฮโดรด์ ที่สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่อุณหภูมิและความดันปกติ แต่อย่างไรก็ตามค่าใช้จ่ายก็เพิ่มสูงตามไปด้วย จากข้อจำกัดข้างต้น ทำให้มีนักวิจัยพยายามค้นคิดการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นแล้วไปใช้ทันทีโดยไม่ต้องมีระบบกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่า Hydrogen on-board production ตัวอย่างเช่น การใช้ระบบนี้ในรถยนต์และวัตุดิบในการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนอาจจะเป็น น้ำหรือเอทานอลในรถยนต์จะมีถังกักเก็บน้ำหรือเอทานอลเท่านั้น แล้วสารตั้งต้นนี้จะเข้าสู่ขั้นตอนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จะนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตไฟฟ้าทันที ซึ่งวิธีการนี้จะไม่มีการเก็บแก๊สไฮโดรเจน แต่กระบวนการดังกล่าวยังอยู่ในขั้นการทดลองและวิจัยเพื่อพัฒนาเพื่อนำไปใช้จริง

3) การใช้แหล่งวัตถุดิบเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

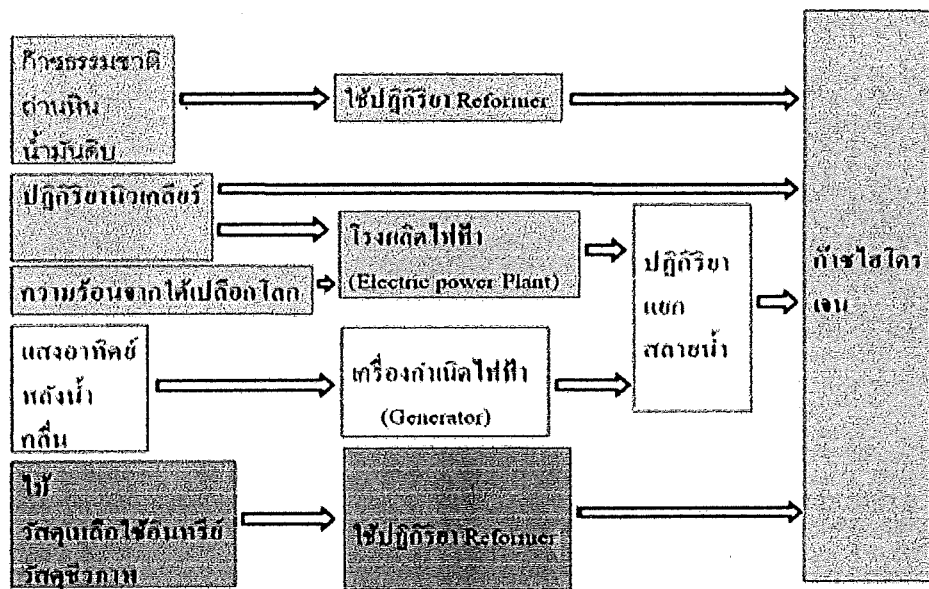
การเลือกแหล่งให้แก๊สไฮโดรเจนเบื้องต้นเป็นสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนนี้จะไม่สามารถลดการผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อมได้ เพราะสารตั้งต้นดังกล่าวจะให้สารผลิตภัณฑ์หลักสุดท้ายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้แม้มีการนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้มาเป็นแหล่งให้พลังงานภาวะโลกร้อนก็ยังไม่สามารถแก้ไขได้ และการลดแก๊สนี้สามารถทำได้เพียงอาศัยการสังเคราะห์แสงของพืชเป็นหลัก ซึ่งพืชและต้นไม้ก็มีปริมาณจำกัด ยังต้องอาศัยเวลา การปลูกและการดูแลเพิ่มอย่างจริงจัง แต่การใช้แหล่งตั้งต้นนี้สามารถลดปัญหาการขาดแคลนปิโตรเลียมและน้ำมันได้

2.1.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน^[5]

สิ่งแรกที่ต้องนึกถึงเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง คือ กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนนี้ใช้สารตั้งต้นที่มาจากแหล่งที่เกิดใหม่มาทดแทนได้เร็วหรือไม่ โดยทั่วไปแก๊สไฮโดรเจนไม่พบอิสระในธรรมชาติ ปัจจุบันนี้มีการนำแก๊สธรรมชาติมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากส่วนประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติคือ แก๊สมีเทน (CH_4) ซึ่งสามารถให้แก๊สไฮโดรเจนได้สูง นอกจากนั้นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในธรรมชาติ เช่น ถ่านหิน วัสดุเหลือใช้จากการเกษตร แอลกอฮอล์ที่ได้จากการหมักเศษวัสดุทางชีวภาพ ล้วนแล้วแต่มีไฮโดรเจนอะตอมเป็นองค์ประกอบชีวมวลและแหล่งให้พลังงานอื่นๆ ที่มาจากธรรมชาติ เช่น แรงแลม แรงแดดน้ำ พลังงานนิวเคลียร์ เป็นต้น ก็สามารถใช้เป็นแหล่งที่ให้พลังงานเพื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนได้

เช่นกัน จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่าวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนนั้นหลากหลาย ถ้ามีการเลือกใช้วัตถุดิบเป็นน้ำมันปิโตรเลียม ปัญหาการขาดแคลนปิโตรเลียมก็คงจะไม่สามารถแก้ไขได้

รูปของพลังงานที่มีใช้โดยทั่วไปคือ พลังงานไฟฟ้า น้ำมัน เบนซิน น้ำมันดีเซลและแก๊สธรรมชาติ พลังงานดังกล่าวล้วนได้มาจากแหล่งพลังงานเบื้องต้นชนิดอื่น เช่น ถ่านหิน ปิโตรเลียม แก๊สมีเทนใต้พิภพ หรือพลังงานนิวเคลียร์ อย่างไรก็ตามก็คิดคงไม่อาจปฏิเสธได้ว่าพลังงานในรูปไฟฟ้านั้นเป็นพลังงานที่มีการประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆ อย่างแพร่หลาย เนื่องจากง่ายต่อการขนส่งและแปรรูป เช่น ในโรงงานอุตสาหกรรม ในธุรกิจแทบทุกประเภท กิจกรรมในครัวเรือนและการขนส่ง เป็นต้น ดังนั้นถ้ามีการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนเป็นวัตถุดิบ ย่อมเป็นการผลิตกระแสไฟฟ้าที่ยั่งยืนด้วย

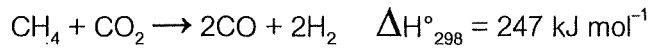


รูปที่ 2.3 กระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนโดยใช้สารตั้งต้นและแหล่งให้พลังงานจากธรรมชาติ (ดัดแปลงจาก http://sgth2.com/hydrogen_faq)

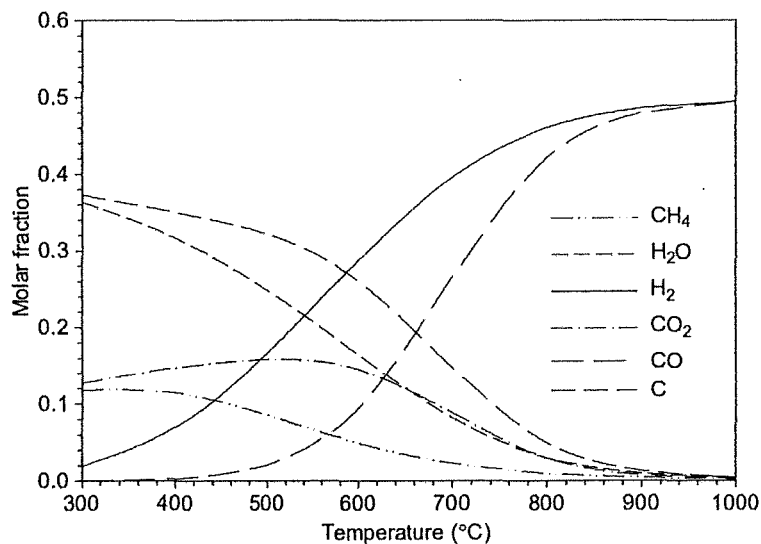
2.1.2.1 คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทน (Carbon dioxide reforming of methane)^[8]

คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทนเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจไม่แพ้ สตีมีรีฟอร์มมิ่งของมีเทน (SMR) และออกซิเดชันบางส่วน (POX) ซึ่ง CO₂ มีบทบาทเป็นสารออกซิแดนซ์ ซึ่งบางครั้งเรียกว่ากระบวนการนี้ว่า รีฟอร์มมิ่งแบบแห้ง หรือ dry reforming โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคล้ายกับ SMR คือ เป็นกระบวนการที่ดูดความร้อนที่สูงจึง

ต้องการอุณหภูมิสูงในการทำงานที่ 800–1000 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนของ CO/H₂ เท่ากับ 1:1 ตามสมการดังต่อไปนี้



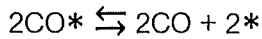
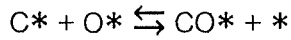
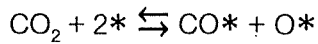
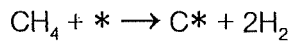
รูปที่ 2.4 แสดงถึงข้อมูลที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนที่ความดันบรรยากาศ เป็นที่น่าสังเกตว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ธาตุคาร์บอนเป็นหนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญของแก๊สผสมที่สมดุล และที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 800 °C จะเห็นได้ว่าเศษส่วนโมลของคาร์บอนในแก๊สผสมลดลงอย่างมาก และเศษส่วนโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นมาอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 2.4 อุณหภูมิที่มีผลต่อองค์ประกอบที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอัตราส่วนโมลสารของ CH₄:CO₂ เท่ากับ 1:1 ที่ความดันบรรยากาศ

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน

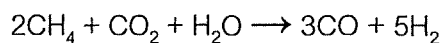
กลไกอย่างง่ายสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนที่ได้รับการแนะนำโดย Lercher et al แสดงไว้ดังนี้^[26]



ซึ่ง * คือ ตำแหน่งว่างไว หรือ active site

ลำดับขั้นตอนนี้ได้มาจากชุดของการทดลองการดูดซับแบบพัลส์ ซึ่ง CH_4 ถูกแตกตัวตาม stoichiometric ไปเป็นคาร์บอนและ H_2 ในขณะที่ CO_2 แสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับคาร์บอนบนพื้นผิวตาม stoichiometric ได้ผลิตภัณฑ์เป็น CO

การเติมน้ำให้กับวัตถุดิบ CH_4/CO_2 เพื่อหลีกเลี่ยงการสะสมคาร์บอนที่มากเกินไปเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในระบบการปฏิบัติ^[27] ผลของกระบวนการแกซีฟิเคชัน CO_2 และไอน้ำของแก๊สมีเทนสามารถอธิบายโดยสมการทางเคมีต่อไปนี้



อัตราส่วน $\text{H}_2:\text{CO}$ ในแก๊สสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นอยู่ที่ประมาณ 1.7 แต่เนื่องจากปริมาณของ CO ที่ค่อนข้างสูงในแก๊สสังเคราะห์ ทำให้การสะสมคาร์บอนยังคงอาจมีปัญหาดังกล่าว โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับสตีมีฟอร์มมิ่ง

2.1.2.2 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift)^[28]

วอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้พัฒนาขึ้นมาในกระบวนการการผลิตแอมโมเนีย ถูกพัฒนาเพื่อที่จะเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการการสังเคราะห์แอมโมเนีย และกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ซึ่งสมการแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้



วอเตอร์แก๊สชิฟต์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยในกระบวนการนี้จะใช้ปริมาณไอน้ำมากเกินไปเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยที่ระบบนั้นจะมีค่าการเปลี่ยนสูงสุด (Maximum conversion) ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกรบกวน

จากการเปลี่ยนแปลงค่าความดันในขณะดำเนินการผลิต ตามหลักของเลอ ชาเตอริแยร์ (Le Chatelier's Principal) และกระบวนการนี้ได้ใช้ เหล็กออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant) นั้นจะเปลี่ยนตามอุณหภูมิสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าคงที่สมดุลวอเตอร์แก๊สชิฟต์

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	K_p	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	K_p
93.3	4523	426.7	9.030
148.9	783.6	482.2	5.610
204.4	206.8	537.8	3.749
260.0	72.75	593.3	2.653
315.6	31.44	648.9	1.966
371.1	15.89	704.4	1.512

ดัดแปลงจาก Süd-Chemie. Physical and Thermodynamic Properties of Elements and Compounds. Technical Bulletin, Süd-Chemie Inc.

ในปฏิกิริยา Water Gas Shift นั้นในทางอุตสาหกรรมจะมีแบ่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

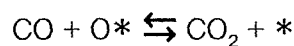
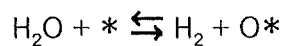
1) ปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (High Temperature Water Gas Shift, HTS) จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงโดยสภาวะที่ทำการดำเนินการคือ ที่อุณหภูมิ 350-475 องศาเซลเซียส และมีเปอร์เซ็นต์การแปรสภาพแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ประมาณ 90-95% ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Fe_3O_4 และมีการเติมโครเมียมเล็กน้อยเพื่อเป็นตัวโปรโมเตอร์ โดยองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย Fe 55% และ Cr 6% และอาจมีการเติมกำมะถัน(Sulfur) เล็กน้อยเพื่อป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเตรียมด้วยการฝังตัว (Impregnation) ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะมีการเติมไอน้ำด้วยปริมาณมากเกินไปที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก และยังป้องกันการเกิดโค้ก (Coking)

2) ปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (Low Temperature Water Gas Shift, LTS) ในขั้นตอนนี้จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาคือทองแดงและซิงค์ออกไซด์ (Copper and Zinc Oxide) โดยที่ตัวที่ทองแดงจะเป็นองค์ประกอบหลักในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนสังกะสีที่เติมไปเพื่อที่จะป้องกันการ

เกิดความเป็นพิษของโลหะทองแดงจากการดูดซับกัมมะถัน ที่มากับแก๊สสังเคราะห์ และซิงค์ออกไซด์ยังทำหน้าที่เป็นตัวรองรับให้กับโลหะทองแดงอีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะสามารถเกิดการหลอมตัวกันได้ง่ายกว่าเหล็กเนื่องจากทองแดงมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่โดยปกติไม่เกิน 250 องศาเซลเซียส ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขายทั่วไปจะมีองค์ประกอบคือ CuO 30% ZnO 45% และ Al₂O₃ 13% โดยเมื่อผ่านปฏิกิริยานี้จะมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่ประมาณ 0.2-0.4 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเกิดซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างดี

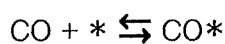
กลไกการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์

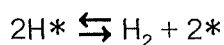
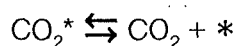
ยึดตามผลของจลนศาสตร์สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้เป็น 2 แบบ ^[29] กลไกออกซิเดชัน-รีดักชันหรือการเกิดใหม่ของ Rideal-Eley ซึ่งน้ำจะออกซิไดซ์พื้นผิวและ CO จะรีดิวซ์พื้นผิวที่ถูกออกซิไดซ์ ^[30, 31] ส่วนคำอธิบายอื่นๆ คือ กระบวนการแบบสองฟังก์ชันที่ CO ที่ถูกดูดซับบนโลหะมีค่าหรือโลหะออกไซด์ผสมถูกออกซิไดซ์โดยตัวรองรับและจากนั้นน้ำจะเป็นตัวที่ตำแหน่งที่ว่างออกซิเจนของตัวรองรับ ^[30,32,33]



ซึ่ง * เป็นตำแหน่งว่างไวของโลหะ ชนิด Langmuir Hinshelwood หลายขั้นตอนหรือกลไก "associative" ที่น้ำที่ถูกดูดซับหรือเกิดการแตกตัวฟอร์มตัวเป็นกลุ่มไฮดรอกซิลปฏิกิริยาที่รวมกับ CO เพื่อเกิดเป็นฟอร์มเมตที่จะสลายตัวให้ CO₂ และ H₂ ส่วนคำอธิบายอื่นๆ ถึงธรรมชาติของ bifunctional ที่ CO ถูกดูดซับบนโลหะที่ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไปเป็นอินเตอร์มีเดียตฟอร์มเมต ^[30, 34]

การวิเคราะห์ FTIR ได้รับการนิยมในการใช้ยืนยันการมีอยู่ของอินเตอร์มีเดียตฟอร์มเมต

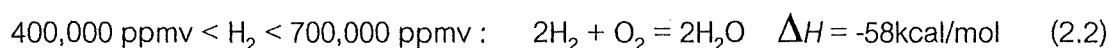




ขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาถูก คือ ขั้นตอนการสลายตัวของฟอร์เมต การเพิ่มขึ้นของแรงดันน้ำบางส่วนสามารถเพิ่มอัตราการสลายตัวของฟอร์เมตและพลังงานกระตุ้นลดลง^[35]

2.1.2.3 ออกซิเดชันแบบเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential Oxidation of CO)^[6]

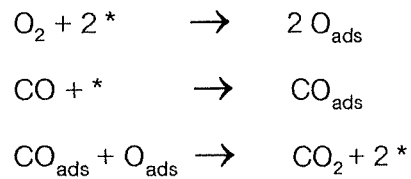
หลังจากที่ผ่านกระบวนการเคลื่อนย้ายหรือ WGS แล้ว แก๊สผสมจะประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 40 ถึง 75 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 15 ถึง 25 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้อากาศเป็นแหล่งให้แก๊สออกซิเจน ซึ่งให้ผลดีในการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเนื่องจากใช้อัตราส่วนในช่วงเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 100:1 ไปจนถึง 50,000:1 เกิดปฏิกิริยาขึ้นอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในสมการ (2.1) โดยมีสมการ (2.2) เข้ามาขัดขวาง



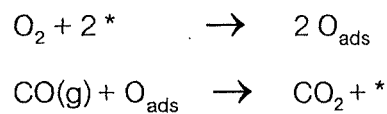
การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยที่สุด (น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วนของแก๊สเชื้อเพลิงตั้งต้น) เป็นสิ่งที่สำคัญมากต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงพีเอเอ็มดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์ ซึ่งมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และยังมีผลต่ออายุการใช้งานของเซลล์อีกด้วย

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ^[36]

ออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามหลักการของ Langmuir-Hinshelwood



ในบางครั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเป็นไปตามหลักการของ Eley-Rideal ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงกับออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้



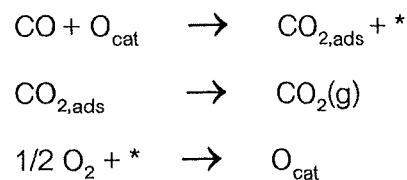
โดย * คือ ตำแหน่งว่างที่ว่างอยู่บนพื้นผิวสัมผัสของโลหะ

O_{ads} คือ ออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่างในบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

CO_{ads} คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่างในบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์^[36]

ออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ของโลหะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามหลักการของ Langmuir-Hinshelwood จากการเสนอของ Mars และ van Krevelen (1954)^[37]



โดย * คือ ตำแหน่งว่างที่ขาดออกซิเจน และ

O_{cat} คือ ออกซิเจนบริเวณแลตทิซพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface lattice oxygen)

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) หรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โครงการวิจัยนี้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องหลายงานวิจัย โดยจะกล่าวถึงกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน และหน่วยย่อยภายในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ซึ่งได้แก่กระบวนการรีฟอร์มมิ่ง วอเตอร์แก๊สชิฟต์ และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

2.2.1 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Fuel processor)

Sopeña และคณะ (2007)^[38] ศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน จากดีเซลสำหรับใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลขนาด 5 กิโลวัตต์ กระบวนการดังกล่าวประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ 3 ตัวต่อกันแบบอนุกรม ได้แก่ ออกซิเดชันฟอสฟอริฟอร์มมิ่ง วอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบขั้นเดียว และออกซิเดชันแบบเลือกเกิด การออกแบบระบบได้ถูกออกแบบโดยวิธีการแบบหนึ่งมิติ ศึกษาการดำเนินการเฉพาะห้องผสมอากาศกับเชื้อเพลิงด้วยโปรแกรม Fluent[®] โดยคำนึงถึงการระเหยของน้ำมันเชื้อเพลิงและกระบวนการเปลวไฟเย็น ผลการทดลองครั้งแรกพบว่าระบบของรีฟอร์มเมอร์ถูกใช้ลดลงและเชื้อเพลิงดีเซลแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ของการออกแบบในการผลิตไฮโดรเจนให้เหมาะสมกับการป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ล

Tan และคณะ (2008)^[39] ศึกษาการออกแบบระบบการเปลี่ยนรูปไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลแบบมีเทนเป็นโปรตอนเชิงเร่งปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วยออกซิเดชันบางส่วนแบบทางอ้อม (IPOX) วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (WGS) และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (PROX) ทำการศึกษาโดยใช้การจำลองและเทคนิคการสร้างแบบจำลอง โดยศึกษาการจำลองแบบสเตตัสเตต การออกแบบและการปรับขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ที่พิจารณาถึงชนิดของท่อแบบแพ็คเบดสำหรับสลิปสององค์ประกอบที่แตกต่างกันและการกำหนดค่ากำลังไฟฟ้าขาออกของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ล คือ $(\text{CH}_4/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4) = (2.24, 1.17), (1.89, 1.56)$ และ $(10, 50, 100, 500, 1000, 1500)$ วัตต์ และได้ทำการการคำนวณสมมูลของมวลเพื่อให้ได้อัตราการไหลของแต่ละชนิดที่แต่ละกระแส สำหรับการตั้งค่าทุกครั้ง จากการทดลองพบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมจะเพิ่มขึ้นเกือบเป็นเส้นตรงกับค่ากำลังไฟฟ้าขาออกของเซลล์เชื้อเพลิงที่องค์ประกอบของสายป้อนทั้งคู่ ปริมาตรระบบโดยรวมที่ไม่รวมท่อ บีม อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและหน่วยต่อฟ่วงอื่น ๆ ที่ค่า 6.3, 40.3, 83.4, 488, 985 และ 1527 ลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับ 10, 50, 100, 500, 1000 และ 1500 วัตต์ของการดำเนินงานตามลำดับ

Wichert และคณะ (2011)^[40] ได้มีการพัฒนาหน่วยผลิตไฮโดรเจนขนาดเล็กสำหรับแอลพีจีและนำไปใช้กับระบบการป้อนไฮโดรเจนขนาดกะทัดรัดสำหรับการใช้งานพลังงานต่ำ หน่วยผลิตไฮโดรเจนประกอบด้วยรีฟอร์มเมอร์ที่มีโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครรวมเข้ากับเตาขนาดไมโครปอร์นแลกเปลี่ยนความร้อนและหน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ขนาดไมโคร ในงานวิจัยนี้จะเก็บข้อมูลในรูปของอัตราส่วนประสิทธิภาพการทำงานรีฟอร์มเมอร์ต่อเตา ซึ่งทำงานได้เสถียรมากกว่า 1060 ชั่วโมงด้วยกับวงจรเริ่มต้นและปิดลงแบบทำซ้ำ ระบบการผลิตไฮโดรเจนเหล่านี้มีความสามารถในการแปลงแอลพีจีด้วยอัตราการผลิตไฮโดรเจนที่ 0.263 นิวตัน ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง โดยแสดงให้เห็นว่าอุปกรณ์ที่มีโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครไม่เพียงกะทัดรัด แต่ยังแสดงความน่าเชื่อถือและความทนทานสูง

2.2.2 การรีฟอร์มไฮโดรคาร์บอนด้วยรีฟอร์มมิงของมีเทน (CO₂ reforming of CH₄)

Kaengsilalai และคณะ (2007)^[41] ได้ศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบเป็นชุดบนตัวรองรับ KH ซีโอไลต์สังเคราะห์สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน ตัวรองรับ KH ซีโอไลต์สังเคราะห์อันดับแรกถูกสังเคราะห์ผ่านทางโซลาเทรนและสารตั้งต้นอะลูมาเทรนโดยใช้กระบวนการโซลเจล และไฮโดรเทอร์มอลที่รีเทนดแบบไมโครเวฟ Ni ร้อยละแปดถูกตกตะกอนลงบน KH ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ซึ่งมีลักษณะพื้นฐานที่ต่างกัน ได้แก่ กระจุกสุนัข ดอกไม้ และรูปร่างไร้ระเบียบ ทำการทดสอบซีโอไลต์ Ni/KH ที่เตรียมได้สำหรับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ 700 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศและที่อัตราส่วน CH₄/CO₂ เท่ากับ 1 ผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ KH ซีโอไลต์แบบกระจุกสุนัขและดอกไม้รูป ให้ความว่องไวที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ KH ซีโอไลต์แบบรูปร่างไร้ระเบียบ เนื่องจากค่าการเปลี่ยนของ CH₄ และ CO₂ ที่สูงขึ้น การผลิตไฮโดรเจนที่สูงขึ้นและการสะสมได้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน KH ซีโอไลต์มีความคงทนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินาและโคลนอพทิโอไลต์หลังจาก 65 ชั่วโมงในกระแส

Luengnaruemitchai และคณะ (2008)^[42] ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีโอไลต์ประเภทต่างๆ ได้แก่ ซีโอไลต์เอ ซีโอไลต์เอ็กซ์ ซีโอไลต์วาย และซีเอสเอ็ม-5 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบอินซิพีเอนเวทเนสสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่ 700 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศและที่อัตราส่วน CH₄/CO₂ เท่ากับ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีโอไลต์วายมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท

อื่น ๆ ของซีโอไลท์การศึกษา นอกจากนี้ความมั่นคงของ Ni / ซีโอไลท์ Y เป็นอย่างมากที่เหนือกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับซีโอไลท์ ชนิดอื่น จากการทดลองพบว่า ปริมาณของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในแต่ละตัวรองรับซีโอไลท์ แต่การ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ของนิกเกิลกลับให้ปริมาณของโค้กที่สูงกว่าปริมาณของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Zhang และคณะ (2010) ^[43] ศึกษาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนในแก๊สเตาอบโค้ก บนตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านหินถ่านที่ดำเนินการในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิระหว่าง 800 และ 1200 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันปกติ โดยศึกษาผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านหินถ่านและอัตราส่วนของ CO_2/CH_4 ผลการทดลองพบว่า ถ่านถ่านหินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการผลิตของแก๊สสังเคราะห์ และการเพิ่มปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ได้ช่วยเพิ่มการรีฟอร์มมิงของมีเทนไปเป็นไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของสายป้อนของ CO_2/CH_4 มีอิทธิพลอย่างมากต่ออัตราส่วนของแก๊สผลิตภัณฑ์ของ H_2/CO ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านหินที่ผ่านการปรับปรุงมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านถ่านหินโดยขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเปลี่ยนของแก๊สมีเทนสามารถแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน ในระยะแรกค่าการเปลี่ยนของแก๊สมีเทนจะค่อยๆลดลง ในระยะที่สองค่าการเปลี่ยนของแก๊สมีเทนจะค่อนข้างคงที่ การแปลงขอค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเล็กน้อยในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน

2.2.3 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water- gas shift reaction; WGS)

Yahiro และคณะ (2007) ^[44] ศึกษาอิทธิพลตัวรองรับ Al_2O_3 MgO SiO_2 - Al_2O_3 SiO_2 -MgO β -zeolite และ CeO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO สำหรับวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO เตรียมด้วยวิธีการฝังตัวแบบธรรมดาตามด้วยการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO สำหรับวอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้รับอิทธิพลส่วนใหญ่จากชนิดของตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-ZnO บนตัวรองรับ Al_2O_3 MgO และ CeO_2 มีความว่องไวที่สูง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ SiO_2 - Al_2O_3 SiO_2 -MgO และ β -zeolite พบว่ามีความว่องไวที่น้อยกว่าในช่วงที่อุณหภูมิ 423 K ถึง 523 K การวิเคราะห์ด้วย XRD แสดงให้เห็นว่าสปีซีของทองแดงกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับโดยเฉพาะ MgO ผลของ TPR ของชุดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการสนับสนุน CuO-ZnO แสดงให้เห็นว่าค่า reducibility ของ Cu เป็นหนึ่งใน

ปัจจัยสำคัญในการควบคุมความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร็อกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการสนับสนุน

Zhang และคณะ (2008)^[45] แสดงให้เห็นถึงการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Al-Cu ที่ปราศจาก Cr โดย Cu เป็นโปรโมเตอร์โครงสร้างและมีส่วนสำคัญต่อการเพิ่มความว่องไว ผลของการสนับสนุนของ Cu ขึ้นอยู่กับ Cu ที่แทรกเข้าไปในโครงสร้างของเหล็กออกไซด์ ในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่า Cu กระจายสม่ำเสมอในโครงสร้างเหล็กออกไซด์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจน และพบส่วนผสมของผลึกเหล็กออกไซด์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนของ Fe-Al-Cu การเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเจนช่วยเพิ่มตำแหน่งว่างของออกซิเจนจำนวนมากในโครงสร้างซึ่งส่งเสริมวงจรการรีดออกซิในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร็อกไซด์

Nishida และคณะ (2008)^[46] ศึกษาปริมาณของโลหะมีตระกูลที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ โดยประยุกต์ใช้ผลของความจำของไฮโดรทาลไซต์ โลหะมีตระกูลจะเติมลงไปโดยการจุ่มสารตั้งต้นที่เผาที่ 300 องศาเซลเซียสในสารละลายของไนเตรตของโลหะมีตระกูล โดยไฮโดรทาลไซต์จะถูกจัดเรียงตัวใหม่โดยผลของความจำ และโลหะมีตระกูลจะถูกรวมเข้าเป็นหนึ่งเดียวกัน ในบรรดาโลหะมีตระกูล Pt มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดสำหรับการรักษาเสถียรภาพของความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา แม้จะเสื่อมสภาพไปบ้างจากรวมตัวกันของ Cu เออร์ซาลไซต์เป็นตัวที่ขาดไม่ได้สำหรับการผลิตไฮโดรเจนของ Cu/ZnO ในขณะที่ปริมาณเล็กน้อยของไฮโดรทาลไซต์ มีประสิทธิภาพสำหรับการปรับปรุงความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการปรับปรุงพื้นผิว

Zhang และคณะ (2009)^[47] ได้รายงานก่อนหน้าถึงตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Al-Cu ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเจน ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพที่เหนือกว่าของปฏิกิริยาการออกเตอร็อกไซด์เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาขององค์ประกอบที่คล้ายกันที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอน/การฝังตัว ความแตกต่างในประสิทธิภาพถูกอธิบายว่า การก่อตัวของโครงสร้าง α -Fe₂O₃ และการรวมตัวกันได้ดียิ่งขึ้นและการกระจายของ Cu ในเมทริกซ์ของเหล็กออกไซด์ ในการศึกษาในปัจจุบันผลกระทบของปริมาณ Cu ที่ถูกตรวจสอบสำหรับอิทธิพลที่มีต่อสมบัติพื้นผิวและโครงสร้าง และในการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หรือเอ็กซ์อาร์ดีถูกใช้ในการตรวจสอบความเป็นผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Cu ที่แตกต่างกันในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

Gunawardana และคณะ (2009) ^[48] ศึกษาชุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนซีเรีย กับปริมาณของทองแดงในช่วง 20 ถึง 90 % โดยอะตอมของ Cu ($=100 \times \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$) ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม และทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิขนาดกลาง (150 องศาเซลเซียส ถึง 360 องศาเซลเซียส) หลังจากทดสอบครั้งแรก ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรในส่วนของความว่างไวมะและพื้นที่ผิวสัมผัส ความว่างไว้มากของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณทองแดง ผลการศึกษาพบ 80 % โดยอะตอมของทองแดง-ซีเรียมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพที่ 360 องศาเซลเซียส

2.2.4 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO; PROX)

Mariño และคณะ (2005) ^[49] ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ได้รับการสนับสนุนสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาประกอบด้วยโลหะ Co Cr Cu Ni Zn และมีตัวรองรับเป็น MgO, La₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, CeO₂, Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ โดยเปรียบเทียบความว่างไว้มากของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียและซีเรีย-เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับกับตัวอย่างโลหะมีตระกูลที่ใช้ทั่วไป นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-CeO₂ พบว่ามีการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่สูงและคงที่ต่อการเกิดออกซิเดชันในช่วงอุณหภูมิของ 50 ถึง 150 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดพบที่ปริมาณทองแดงร้อยละ 1 ถึง 3 โดยน้ำหนัก การมีอยู่ของอนุภาคขนาดเล็กของทองแดงที่เกิดอันตรกิริยาอย่างใกล้ชิดกับส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความว่างไว้มาก ยกเว้นสำหรับไฮโดรเจนออกซิเดชันที่ไม่มีปฏิกิริยาคู่ขนาน (CO หรือ มีเทนเนชัน, รีเวอร์สวอเตอร์แก๊สซิฟต์, การเกิดไคก) สามารถตรวจพบในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ สุดท้ายการมีอยู่ของ CO₂ ในสายป้อนส่งผลกระทบบนเชิงลบของความว่างไว้มากในการเร่งปฏิกิริยาจากการดูดซับบนตำแหน่งของทองแดง

Liu และคณะ (2007) ^[50] ศึกษาอิทธิพลของวิธีการเตรียม เช่น การตกตะกอนร่วม คีเลตติ้ง กรดซิตริกและขั้นตอนที่สำคัญ สำหรับการเกิดออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของ CO ในไฮโดรเจนที่มากเกินพอบนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO₂ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยคีเลตติ้งที่มีความว่างไว้มากที่สุด นอกจากนี้ผลของเอ็กซ์อาร์ดี ยูวี รามันและทีพีอาร์ แสดงว่าวิธีการคีเลตติ้งช่วยเพิ่มการก่อตัวของส่วนบกพร่องของซีเรีย และเพิ่มผลซินเนอร์จิกระหว่างวงจรของ Cu¹⁺/Cu²⁺ และ Ce³⁺/Ce⁴⁺ ซึ่งจะเป็ประโยชน์ต่อการปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO₂

Moretti และคณะ (2009)^[51] ศึกษาโดยเปรียบเทียบชุดของระบบ ออกไซด์ของ Al-Ce-Cu แบบมีไซพอร์ สังเคราะห์โดยวิธีชั้นตอนเดียวโดยใช้อลูมิเนียมเซคบิวทอคไซด์ ซึ่งเป็นสารตั้งต้น Al และ Cu และ Ce สเตียเรต และ/หรือไนเตรตที่เป็นแหล่งโลหะเพื่อประเมินอิทธิพลของบางอย่างของพารามิเตอร์การเตรียมที่มีต่อพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบในช่วงใน 40 ถึง 190 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงค่าการเปลี่ยนและการเลือกเกิดที่ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าพิจารณาทองแดงร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และซีเรียมร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก แต่ตัวอย่าง AlCe_2Cu_5 ที่เตรียมโดยใช้ในปริมาณที่เหมาะสมของซีเรียมและทองแดงทั้งสองที่เป็นสเตียเรต พบว่า ได้ความว่องไวที่สูงที่สุด สำหรับการออกซิเดชันและมีความต้านทานสูงมากในกระแส (มากกว่า 6 วัน)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ แก๊สและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- 1) คอปเปอร์ทูไนเตรตไตรไฮเดรต หรือ Copper (II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 241.60 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท เมอร์ค (Merck)
- 2) ซีเรียมทรีไนเตรตเฮกซะไฮเดรต หรือ Cerium (III) nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 434.23 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท เมอร์ค (Merck)
- 3) ไอร์ออนทรีไนเตรตโนนะไฮเดรต หรือ Iron (III) nitrate nanohydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 404.00 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท เมอร์ค (Merck)
- 4) ซิงค์ทูไนเตรตเตตระไฮเดรต หรือ Zinc (II) nitrate tetrahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 261.44 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท เมอร์ค (Merck)
- 5) ยูเรีย หรือ Urea (NH_2CONH_2) น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 60.06 g กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท เอเชียแปซิฟิก สเปเชียลตี้ เคมีคอลส์ จำกัด (Asia Pacific Specialty Chemicals Ltd.)
- 6) นิกเกิลทูไนเตรตเฮกซะไฮเดรต หรือ Nickel (II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 290.81 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท เอแจ็กซ์ ไลน์เคม จำกัด มหาชน (Ajax Finechem Pty. Ltd.)
- 7) ซีโอไลต์วาย (โซเดียมฟอร์ม) หรือ Zeolite Y (Na-form) พื้นที่ผิวป้อนที่ (BET surface area) เท่ากับ 606.15 ตารางเมตรต่อกรัม และ อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) เท่ากับ 2.833 ได้รับความอนุเคราะห์จาก Institut Français du Pétrole (IFP) ประเทศฝรั่งเศส

3.1.2 แก๊สที่ใช้ในการวิจัย

- 1) คาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์สูง (High purity carbon dioxide, CO₂) ร้อยละความบริสุทธิ์ 99.99 ผลิตโดยบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (TIG Co., Ltd.)
- 2) มีเทนอัด (Compressed methane) ผลิตโดยกลุ่มบริษัท บรินส์ออกซิเจนคอมปะนี (The BOC Group, Inc.)
- 3) ไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูง (High purity hydrogen, H₂) ร้อยละความบริสุทธิ์ 99.99 ผลิตโดยบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (TIG Co., Ltd.)
- 4) ไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูงพิเศษ (Ultra-high purity helium, He) ร้อยละความบริสุทธิ์ 99.999 ผลิตโดยบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (TIG Co., Ltd.)
- 5) คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร ในฮีเลียม (10% carbon monoxide (CO) in helium (He)) ผลิตโดยบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (TIG Co., Ltd.)
- 6) คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร ในฮีเลียม (20% carbon dioxide (CO₂) in helium (He)) ผลิตโดยบริษัท แพร์ริกซ์แอร์ ประเทศไทย จำกัด (Praxair Thailand Co., Ltd.)
- 7) ออกซิเจนร้อยละ 5 โดยปริมาตร ในฮีเลียม (Oxygen (O₂) in helium (He)) ผลิตโดยบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (TIG Co., Ltd.)

3.1.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

- 1) อุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller) ยี่ห้ออัลบร็อก (AALBROG) รุ่น GFC 1715
- 2) อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ ต่อเข้ากับตัววัดอุณหภูมิและเตาไฟฟ้าชนิดขดลวด (Temperature controller equipped with thermocouple and solenoid electric furnace)
- 3) ปั๊มชนิดหลอดฉีด (Syringe pump)
- 4) ท่อ ข้อต่อ และวาล์วเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316 (Stainless steel 316 tube, fitting, and valve) ยี่ห้อสเวกัลล็อก (Swagelok)
- 5) ท่อแก้วควอตซ์ (Quartz tubes) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/4 นิ้ว และ 6 มิลลิเมตร
- 6) เทปใยแก้วความร้อน (Heating tab)
- 7) เกจความดัน (Pressure gauge)

- 8) อุปกรณ์ดักจับน้ำ (Glass water trap)
- 9) เตาไฟฟ้า (Electric oven)
- 10) เตาเผาอากาศนิ่ง (Static air muffle furnace)
- 11) อุปกรณ์ปรับความดันแก๊ส (Regulator)
- 12) แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC) รุ่น Thermo Finnigan 2000 และ Agilent Technologies 6890N

3.2 วิธีดำเนินการทดลอง

3.2.1 ปฏิกริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO, PROX)

สำหรับขั้นตอนของการทดลองในหน่วยนี้ เริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา วิเคราะห์เอกลักษณ์หรือลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกริยา และการวัดความว่องไวในการเกิดปฏิกริยา โดยทำการออกแบบการทดลองเชิงสถิติเพื่อประเมินความสำคัญของตัวแปรที่ศึกษา ที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ selectivity)

3.2.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา (Catalyst preparation)

ตัวเร่งปฏิกริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็กเตรียมด้วยวิธีการ เผาไหม้ยูเรียและไนเตรต (Urea-nitrate combustion, UNC) โดยเริ่มจากนำคอปเปอร์ทูไนเตรตไตรไฮเดรต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) ซีเรียมทรีไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Ce(NO₃)₃·6H₂O) ไอร์ออนทรีไนเตรตโนนนะไฮเดรต (Fe(NO₃)₃·9H₂O) และยูเรีย (NH₂CONH₂) มาผสมในน้ำกลั่น ปริมาณน้อยที่สุด ที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของทองแดง (Cu/(Cu+Ce+Fe) molar ratio) เท่ากับ 0.15 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีเรียมต่อเหล็ก (Ce:Fe weight ratio) เท่ากับ 1:0.5 และอัตราส่วนโดยโมลของยูเรียต่อไนเตรต (Urea/nitrate (U/N) ratio) เท่ากับ 2.375 จากนั้นนำสารละลายไปกรองใส่ไปอบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงในเตาอบ จะได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเจลหนืด นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และเผาต่อที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงในบรรยากาศที่เป็นอากาศนิ่ง เมื่อครบกำหนดจะได้วัสดุของแข็งออกมา โดยนำไปบดในโกรงแก้วและเก็บในตู้ดูดความชื้น

3.2.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity measurement)

การทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการภายใต้ความดันบรรยากาศ และดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบสองชั้นตอน ซึ่งระบบเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วย หลอดแก้วควอทซ์รูปตัวยูสองหลอดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร ต่อกันแบบอนุกรมและแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ได้ติดตั้งอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิที่แยกจากกัน โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างชั้นใยแก้วควอทซ์ภายในหลอดควอทซ์ ก่อนที่จะทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะทำการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผ่านออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และจากนั้นลดอุณหภูมิลงถึง 50 องศาเซลเซียส โดยผ่านฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์สูง แก๊สผสมตั้งต้นประกอบด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 1 โดยปริมาตร ออกซิเจนร้อยละ 1-2 โดยปริมาตร ไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร สมดุลในฮีเลียม และอัตราการไหลรวมของแก๊สผสมเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิอยู่ในช่วง 50-225 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเดี่ยวจะใช้เครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องแรกเท่านั้น แก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์เครื่องแรกจะผ่านคอนเดนเซอร์น้ำแข็งเย็นเพื่อดักจับไอน้ำ ก่อนจะเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยศึกษาผลของอัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (O_2/CO ratio) และอัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลรวมของแก๊สผสม (W/F ratio) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการศึกษาในปฏิกิริยาแบบชั้นเดียว อัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราส่วน W/F อยู่ในช่วง 1.0-2.0 และ 0.12-0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ เพื่อศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแบบสอง ชั้น แก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์เครื่องแรกจะถูกส่งผ่านโดยตรงไปยังเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่สอง ซึ่งก็คือเครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้น อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองจะควบคุมไว้ที่อุณหภูมิเดียวกัน อัตราส่วนของออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เครื่องแรกต่อเครื่องที่สอง เรียกว่า อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจน (O_2 split ratio) และอัตราส่วนของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ใน เครื่องปฏิกรณ์เครื่องแรกต่อเครื่องที่สอง เรียกว่า อัตราส่วนแบ่งแยกของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (Weight of catalyst (WC) split ratio) ที่ 1:2 1:1 และ 2:1 ในขณะที่อัตราส่วน O_2/CO และอัตราส่วน W/F คงที่ไว้ ณ สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากปฏิกิริยาแบบชั้นเดียว แก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่สองจะผ่านคอนเดนเซอร์น้ำแข็งเย็นเพื่อดักจับไอน้ำ ก่อนจะเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี แก๊สทั้งขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊ส

โครมาโตกราฟี หรือ GC (ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น 6890N Network GC system) พร้อมกับตัวตรวจจับการนำความร้อนของแก๊ส (Thermal conductivity detector, TCD) และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ข้อมูลที่ใช้ในการทดลองจะถูกบันทึกและรายงานในรูปของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ selectivity) แสดงดังต่อไปนี้

$$\text{CO conversion} = ([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}) / [\text{CO}]_{\text{in}} \quad (3.1)$$

$$\text{CO selectivity} = [\text{O}_2]_{\text{CO}} / ([\text{O}_2]_{\text{CO}} - [\text{O}_2]_{\text{H}_2}) \quad (3.2)$$

โดยที่ $[\text{CO}]_{\text{in}}$ คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ขาเข้า (โมลต่อนาที)

$[\text{CO}]_{\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ขาออก (โมลต่อนาที)

$[\text{O}_2]_{\text{CO}}$ คือ ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (โมลต่อนาที)

และ $[\text{O}_2]_{\text{H}_2}$ คือ ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน (โมลต่อนาที)

3.2.1.3 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์ทางสถิติ (Design of experiments and statistical analysis)

การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลเต็มรูปแบบสองระดับหรือ Full two-level factorial design (สองปัจจัยและสองระดับ) ได้ถูกนำมาใช้เพื่อให้สอดคล้องกับโมเดลที่ใช้ศึกษาโดยกำหนดให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ selectivity) เป็นผลตอบสนอง (Responses) ในการทดลอง ส่วนของปฏิกิริยาแบบขั้นเดียว ทำการศึกษาผลของอัตราส่วน O₂/CO และอัตราส่วน W/F ที่มีต่อผลตอบสนองโดยใช้การออกแบบแฟคทอเรียลสองระดับแบบบล็อกคุณนุมี เมื่อคงที่คุณนุมีปฏิกิริยาไว้ที่ 50 75 100 125 150 175 200 และ 225 องศาเซลเซียส ซึ่งในแต่ละปัจจัยจะนำเสนอที่สองระดับในขนาดพิคัดต่ำและสูงแสดงเป็น “+1” และ “-1” ตามลำดับ ในการทดลองส่วนของปฏิกิริยาแบบสองขั้น ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลตอบสนองโดยใช้การออกแบบแฟคทอเรียลสองระดับแบบบล็อกคุณนุมี เมื่อคงที่คุณนุมีปฏิกิริยาไว้ที่ 50 75 100 125 150 175 200 และ 225 องศาเซลเซียส ระดับของจุดกลางในการทดลองของปฏิกิริยาแบบขั้นสองจะยังดำเนินการในการ

ออกแบบแพ็คเกจเรียล ซึ่งแทนด้วยรหัส "0" สำหรับการประมาณข้อผิดพลาดของการทดลอง และลำดับการทดลองเป็นแบบสุ่มโดยสมบูรณ์ ผลกระทบของแต่ละปัจจัยที่ทดสอบโดยใช้การทดสอบแบบสตูเดนต์ (Student test) ที่สอดคล้องกับค่า P-value ปัจจัยที่มีค่า P-value น้อยกว่า 0.05 ได้รับการพิจารณาให้เป็น "นัยสำคัญทางสถิติ"

3.2.2 ระบบโดยรวม (Integrated system)

สำหรับระบบโดยรวมของปฏิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิริยา 7%Ni/Zeolite-Y ถูกนำมาใช้ในการผลิตไฮโดรเจนผ่านปฏิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งแก๊สขาออกที่ได้จะผ่านกระบวนการเพื่อลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไป เงื่อนไขในการทดลองมีดังต่อไปนี้

เริ่มต้นด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิริยานิกเกิล ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่ไฮโดรเจนิกซ์เดียวมวาย (7 wt.% Ni/NaY-zeolite) เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกพอดิรูพุน (Incipient wetness impregnation, IMP) จำนวน 0.2 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วควอทซ์และรีดิวซ์กับไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยอัตราเร็ว 15 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นผ่านฮีเลียมในตัวอย่างตัวเร่งปฏิริยาที่อุณหภูมิปฏิริยาเป็นเวลา 30 นาที แก๊สตั้งต้นของปฏิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ประกอบด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมลและมีเทนร้อยละ 50 โดยโมล (อัตราส่วนโดยโมล $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) มีอัตราการไหลโดยรวม 50 มิลลิลิตรต่อนาที ควบคุมด้วยอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส อุณหภูมิปฏิริยาอยู่ระหว่าง 700 ถึง 850 องศาเซลเซียส ในการตรวจสอบความว่างของตัวเร่งปฏิริยา

สำหรับส่วนของปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ บรรจุตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็ก (Cu-Zn-Fe composite-oxide catalysts) จำนวน 0.2 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองชั้น ทำการผ่านฮีเลียมที่มีอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าสู่เครื่องระเหยและส่งไปยังเครื่องปฏิกรณ์ชั้นแรก โดยอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนหรือ Steam-to-carbon (S/C) ratio อยู่ระหว่าง 1 ถึง 7 ความว่างของตัวเร่งปฏิริยาจะทำการวัดที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ตัวแรก ในขณะที่เครื่องปฏิกรณ์ตัวที่สองวัดที่อุณหภูมิ 350 ถึง 450 องศาเซลเซียส และไม่มีไอน้ำเพิ่มเข้าไปในสายป้อนก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ตัวที่สอง

สำหรับส่วนของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็กเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ยูเรียและไนเตรต จำนวน 0.6 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบสองชั้น โดยอัตราส่วนแบ่งแยกของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (WC split ratio) เท่ากับ 1:1 ความเข้มข้นของออกซิเจนที่เพิ่มเข้าไปในสายป้อน ร้อยละ 0.5 ในแต่ละชั้น หรืออัตราส่วนแบ่งแยกของออกซิเจน (O_2 split ratio) เท่ากับ 1:1 WGS แก๊สขาออกจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์จะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เครื่องแรก โดยควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 175 องศาเซลเซียส สำหรับทั้งสองชั้น แก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่สองจะผ่านคอนเดนเซอร์น้ำแข็งเย็นเพื่อดักจับไอน้ำ ก่อนจะเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี แก๊สทั้งขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี หรือ GC (ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น 6890N Network GC system) พร้อมกับตัวตรวจจับการนำความร้อนของแก๊ส และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา

3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็กที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) พร้อมคำนวณหาขนาดโดยใช้ Scherrer's equation นอกจากนี้ยังวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนด้วยเทคนิค The Brunauer-Emmet-Teller (BET) ลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิคที่เอเอ็มและเทคนิคเอสอีเอ็ม หมายเหตุ การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ได้ถูกวิเคราะห์และแสดงผลไว้แล้วในรายงานช่วงที่ 1

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดไซเดียมวาย ที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และวิเคราะห์รูปแบบการรัดกั้นด้วยเทคนิค TPR

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็กที่ใช้ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พร้อมคำนวณหาขนาดโดยใช้ Scherrer's equation ส่วนปริมาณทองแดงและสัดส่วนโลหะในตัวรองรับจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ นอกจากนี้ยังวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนด้วยเทคนิค BET

บทที่ 4

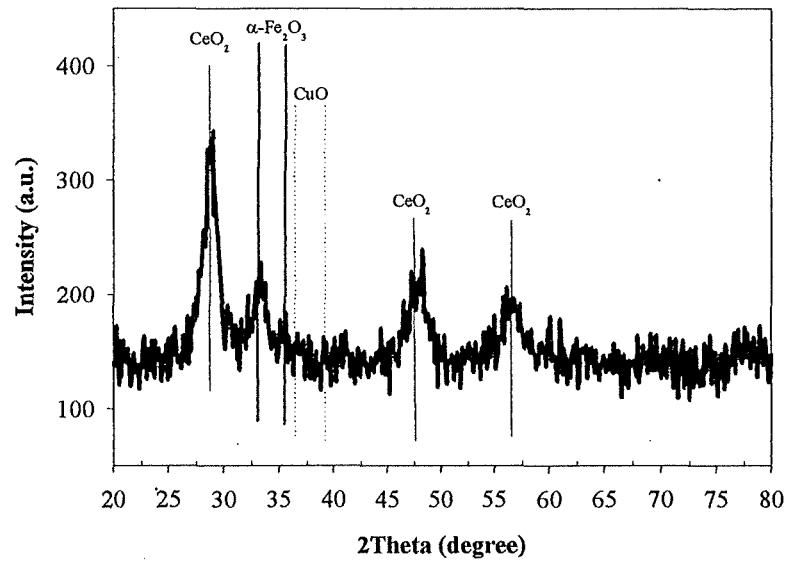
ผลและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 ปฏิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO)

4.1.1 ลักษณะของตัวเร่งปฏิริยา (Catalyst characterization)

ตัวเร่งปฏิริยาที่สังเคราะห์จะถูวิเคราะห์คุณลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงผลรูปที่ 4.1 และพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนด้วยเทคนิค The Brunauer-Emmet-Teller (BET) และคำนวณหาขนาดของผลึกจาก Scherrer's equation ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พร้อมทั้งวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิคที่อีมและเทคนิคเอสอีมดังแสดงผลรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

รูปที่ 4.1 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่ปรับปรุงเบื้องต้นด้วยออกซิเจน พบว่า ไม่ปรากฏยอดพีคของทองแดงออกไซด์ แสดงว่าทองแดงออกไซด์มีขนาดเล็กเกินไปที่ตรวจพบด้วยเทคนิคเอ็กซ์อาร์ดีและกระจายตัวได้ดีในตัวเร่งปฏิริยา ปรากฏยอดพีคที่กว้างของเหล็กออกไซด์ในตัวเร่งปฏิริยา แสดงว่าเฟสของเหล็กออกไซด์มีขนาดผลึกที่เล็ก ซึ่งขนาดผลึกของส่วนประกอบตัวเร่งปฏิริยา ได้แก่ เหล็กออกไซด์และซีเรีย คำนวณโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ และพื้นที่ผิวสัมผัส ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ แสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$

ตารางที่ 4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$

อัตราส่วน		อัตราส่วน		S_{BET}	V_p	D_p (นาโนเมตร)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	
Cu/(Cu+Ce+Fe)		Ce:Fe		(ตาราง เมตรต่อ กรัม)	(ลูกบาศก์ เซนติเมตรต่อ กรัม)		CeO_2^a	Fe_2O_3^b
ค่าที่ กำหนด	ค่าจริง	ค่าที่ กำหนด	ค่าจริง					
0.15	0.148	1:0.5	1:0.55	34.33	0.1004	51.25	18.25	23.62

- รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2Theta เท่ากับ ^a 29 องศา (สำหรับ CeO_2) และ ^b 33 องศา (สำหรับ Fe_2O_3)

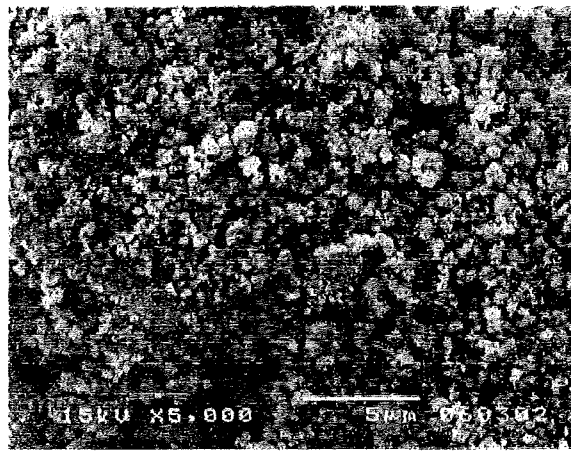
ในการตรวจสอบความถูกต้องของอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ Cu/(Cu+Ce+Fe) และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Ce:Fe ดำเนินการโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์อาร์เอฟ ซึ่งทำการเปรียบเทียบกับอัตราส่วนที่กำหนดค่าที่ได้จากการคำนวณ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวพบว่า ค่าจริงที่ได้กับค่าที่กำหนดมีค่าใกล้เคียงกัน

รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถ่ายด้วยเทคนิคที่อีเอ็ม ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อนุภาคของทองแดงออกไซด์ ซีเรียและเหล็กไม่สามารถระบุได้ซึ่งชี้ให้เห็นว่า เฟสขององค์ประกอบทั้งสามกระจายตัวได้ดีในตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้พื้นผิวสัมผัสของอนุภาคองค์ประกอบเหล่านี้มีขนาดเล็กมากและอนุภาคผลึกนาโนอยู่ติดกับอนุภาคอื่น ๆ



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายด้วยเทคนิคที่อีเอ็มสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$

รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายด้วยเทคนิคเอชอีเอ็มสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ พบว่าอนุภาคขององค์ประกอบเหล่านี้ของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมปกติขนาดเล็ก ซึ่งรวมตัวกันเป็นผลึกแบบโพลีคริสตัลไลต์ (Polycrystallite) และกระจายตัวได้ดีในตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายด้วยเทคนิคเอชอีเอ็มสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$

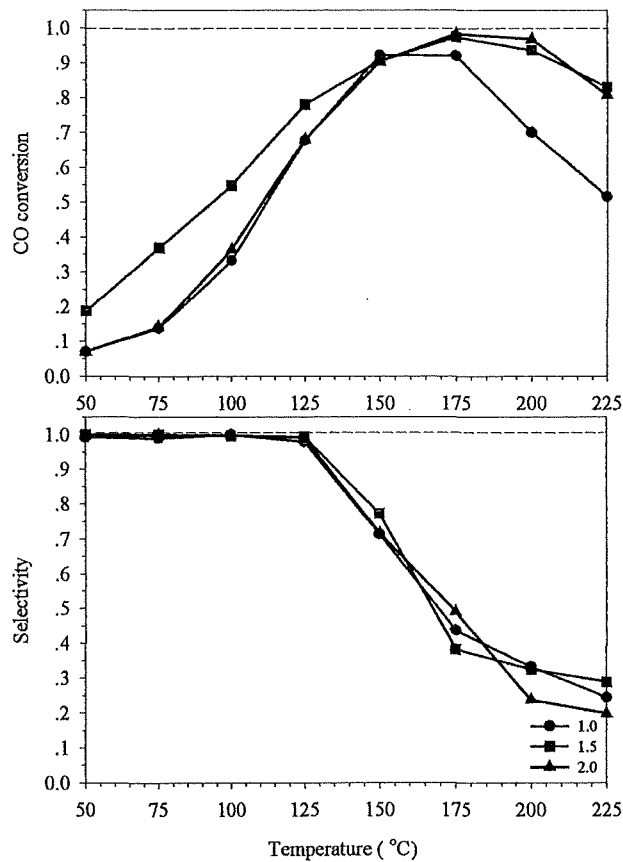
4.1.2 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว (Single-stage of preferential oxidation of CO)

การศึกษาความว่องไวสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ จะศึกษาภายใต้อิทธิพลของ 2 ปัจจัยหลัก คือ อัตราส่วนโดยโมลาร์ของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และอัตราส่วนน้ำหนัของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสลายป้อน นอกจากนี้ยังทำการเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ และอัตราส่วนน้ำหนัของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสลายป้อนต่างๆ ดังนี้

4.1.2.1 อัตราส่วนโดยโมลาร์ของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์

ความว่องไวสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (O_2/CO)

molar ratio) ที่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ และคงที่อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน (W/F ratio) ไว้ที่ 0.12 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แสดงผลดังรูปที่ 4.4



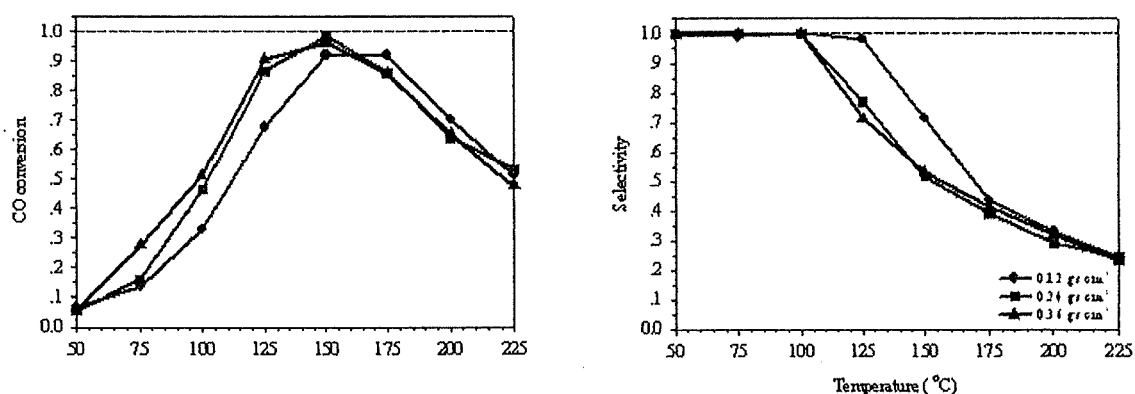
รูปที่ 4.4 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ สำหรับออกซิเดชันแบบขั้นเดียวโดยคงที่อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน ไว้ที่ 0.12 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

แม้ว่าอัตราส่วนสัมพัทธ์ (Stoichiometric ratio) ของออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ที่ 0.5 อย่างไรก็ตามมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีเติมออกซิเจนที่มากเกินไปเพื่อให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงขึ้นภายใต้สภาวะที่มีไฮโดรเจนอยู่ในปริมาณมาก โดยค่าอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ในการศึกษา คือ 1.0 1.5 และ 2.0 ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของทุกอัตราส่วนมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่ง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปมีผลทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มลดลง ซึ่งค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดพบที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.5 ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าพบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 และ 2.0 มีค่าที่ไม่แตกต่างกัน ซึ่งตรงกับความเข้าใจของ Ahluwalia และคณะ^[52] อย่างไรก็ตามค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากอัตราส่วนเหล่านี้ (1.5 และ 2.0) มีค่าสูงกว่าที่ได้จากอัตราส่วน เท่ากับ 1.0 การที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงในช่วงอุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 150 องศาเซลเซียส) เมื่อเพิ่มอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 1.5 เนื่องจากเกิดจากการขัดขวางการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์โดยออกซิเจน บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มที่คล้ายกันสำหรับทุกอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

4.1.2.2 อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน

ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน W/F ต่างๆ (0.12 0.24 และ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ โดยคงที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ไว้ เท่ากับ 1.0 แสดงดังรูปที่ 4.5

จากรูปที่ 4.5 พบว่า แนวโน้มเส้นกราฟมีลักษณะเป็นระฆังคว่ำสำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในทุกอัตราส่วน W/F เมื่อพิจารณาแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน W/F ที่อุณหภูมิน้อยกว่าหรือเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส และค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเลื่อนไปยังอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ซึ่งค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดมีค่า เท่ากับ 0.92 (ที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส) 0.98 (ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส) และ 0.96 (ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส) ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอัตราส่วน W/F จาก 0.12 เป็น 0.24 และ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดพบที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตรสำหรับทุกช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการเพิ่มอัตราส่วน W/F เปรียบเสมือนการเพิ่มเวลาที่แก๊สตั้งต้นสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เป็นการนำไปสู่การเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

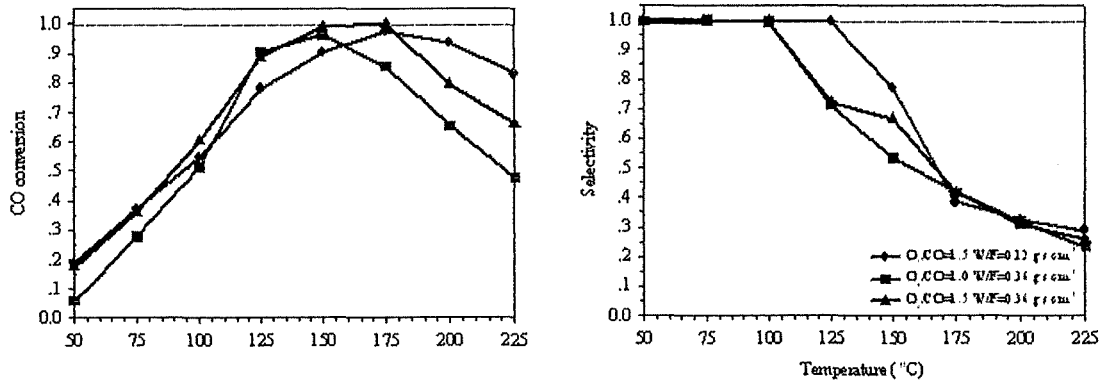


รูปที่ 4.5 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน W/F ต่างๆ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว โดยคงที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ไว้ เท่ากับ 1.0

4.1.2.3 การเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ และอัตราส่วน W/F ต่างๆ

การเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ (1.0 ถึง 1.5) และอัตราส่วน W/F (0.12 ถึง 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) แสดงดังรูปที่ 4.6

จากรูปที่ 4.6 พบว่า ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สมบูรณ์ที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 175 องศาเซลเซียส ด้วยค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 0.417 และที่สภาวะเดียวกันนี้ ไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันอยู่ที่ร้อยละ 58.4



รูปที่ 4.6 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราส่วน W/F ต่างๆ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว

4.1.3 การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกอุณหภูมิสำหรับ ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว

การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกอุณหภูมิ (Temperature blocking 2^2 factorial design) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว ได้นำมาใช้เพื่ออธิบายถึงความสำคัญอย่างมีนัยของอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราส่วน W/F ที่ส่งผลกระทบต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว โดยค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลตอบสนอง (Response) ของปัจจัย และคงที่อุณหภูมิไว้ที่ 50 75 100 125 150 175 200 และ 225 องศาเซลเซียส การเลือกระดับจะดำเนินการโดยยึดตามผลที่กล่าวข้างต้น แสดงในรูปที่ 4.4 4.5 และ 4.6 ซึ่งระดับต่ำและระดับสูงสำหรับแต่ละปัจจัยที่เลือก คือ ที่ 1.0 และ 1.5 สำหรับอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และ 0.12 และ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตรสำหรับอัตราส่วน W/F

ตารางที่ 4.2 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบสมบูรณ์ (Complete analysis of variance) หรือ ANOVA สำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว เพื่อพิจารณาถึงความสำคัญของอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ อัตราส่วน W/F และอันตรกิริยา (Interaction) ของแต่ละปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อผลตอบสนอง โดยพื้นฐานที่ระดับความเชื่อมั่น (Confidence interval) ร้อยละ 95 ซึ่งปัจจัยที่มีค่า P -values น้อยกว่า 0.0500 จะแสดงถึงปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างมีนัยค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ จากตารางที่ 4.2 สามารถสรุปได้ว่า มีเพียงอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งกำหนดให้เป็นปัจจัย A ที่มีความสำคัญอย่างมีนัยทางสถิติต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่อัตราส่วน W/F ซึ่งกำหนดให้เป็นปัจจัย B มีความสำคัญอย่างมีนัยทางสถิติต่อค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ และอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนทั้งสอง ซึ่งกำหนดให้เป็นอันตรกิริยา AB ไม่มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตาราง 4.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปรากกำลังสองหรือ square root transform ($y' = \sqrt{y}$) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว

แหล่ง	ผลบวกของคะแนน เบี่ยงเบนยกกำลังสอง	องศาของ ความอิสระ	ค่าเฉลี่ยของ ผลบวกกำลังสอง	F-value ^c	P-value
บล็อก	1.42	7	0.20		
A ^a	0.076	1	0.076	24.68	< 0.0001
B ^a	2.696E-003	1	2.696E-003	0.87	0.3611
AB ^b	4.495E-003	1	4.495E-003	1.45	0.2414
ส่วนตกค้าง	0.065	21	3.094E-003		
ผลรวม	1.57	31			

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปลอการิทึมฐานสิบหรือ base 10 log transform ($y' = \log_{10} y$) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว

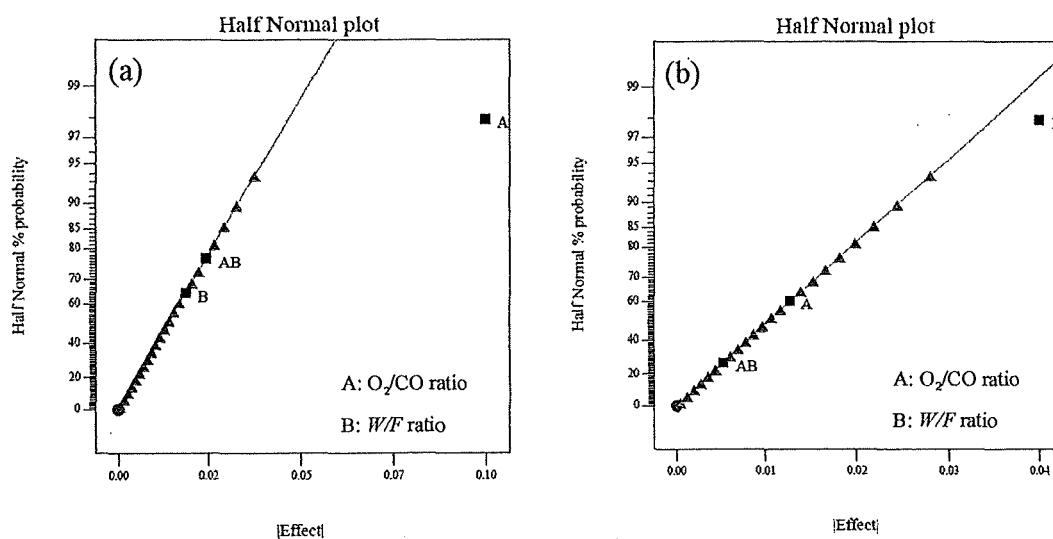
แหล่ง	ผลบวกของคะแนน เบี่ยงเบนยกกำลังสอง	องศาของ ความอิสระ	ค่าเฉลี่ยของ ผลบวกกำลังสอง	F-value ^c	P-value
บล็อก	1.63	7	0.23		
A ^a	1.004E-003	1	1.004E-003	0.71	0.4075
B ^a	9.953E-003	1	9.953E-003	7.08	0.0146
AB ^b	1.743E-004	1	1.743E-004	0.12	0.7282
ส่วนตกค้าง	0.030	21	1.406E-003		
ผลรวม	1.67	31			

^a ปัจจัย A และ B คือ ผลกระทบหลัก (Main effects) ของอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราส่วน WF

^b ปัจจัย AB คือ อันตรกิริยาของปัจจัย (Interactions)

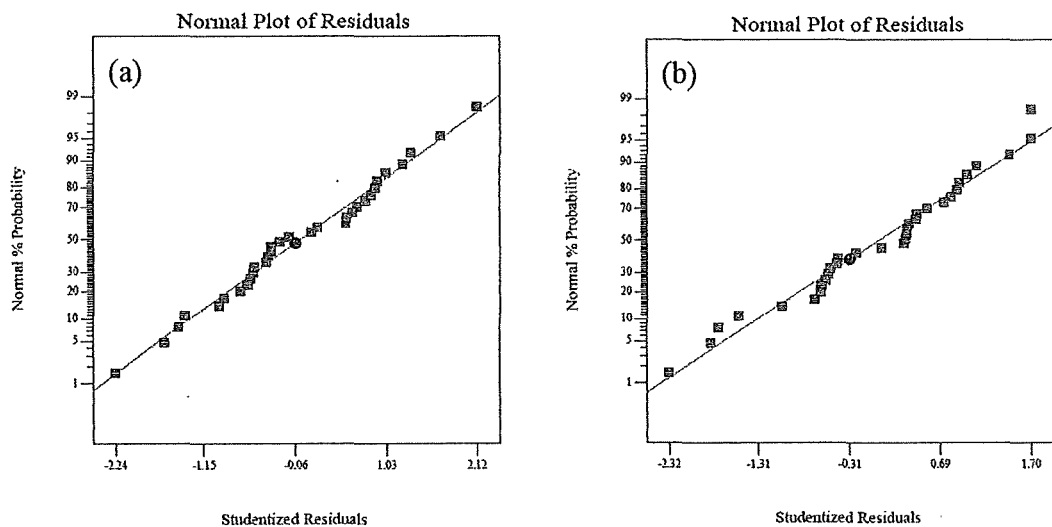
^c F-value ยึดที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

รูปที่ 4.7a และ 4.7b แสดงพล็อตความน่าจะเป็นปกติแบบครึ่ง (Half normal probability) ของผลกระทบสัมบูรณ์ที่ส่งผลกระทบต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่ามีเพียงปัจจัย A ที่เบี่ยงเบนจากเส้นตรงสำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.7a และมีเพียงปัจจัย B ที่เบี่ยงเบนจากเส้นตรงสำหรับค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.7b ซึ่งบ่งบอกว่าอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (แสดงเป็นปัจจัย A) มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ขณะที่อัตราส่วน W/F (แสดงเป็นปัจจัย B) มีอิทธิพลต่อค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงกล่าวได้ว่าผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นสามารถยืนยันผลโดยใช้ผลทางสถิติ



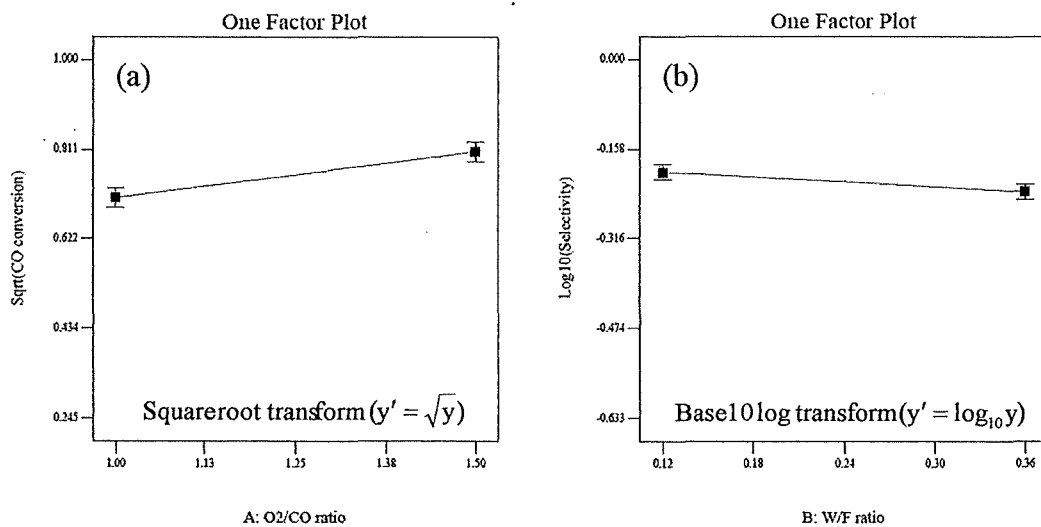
รูปที่ 4.7 พล็อตความน่าจะเป็นปกติแบบครึ่งของผลกระทบสัมบูรณ์ของอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ อัตราส่วน W/F และอันตรกิริยาของปัจจัยทั้งสองสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 4.8a และ 4.8b แสดงพล็อตความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้างมาตรฐาน (Studentized residuals) สำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตามลำดับ เพื่อพิสูจน์ความเหมาะสมของโมเดลที่สันนิษฐานไว้ ซึ่งถ้าสมมติฐานในส่วนผิดพลาด (Errors) เป็นที่พอใจจะพบว่า พล็อตข้อมูลของการกระจายแบบปกติควรมีลักษณะอยู่กึ่งกลางที่ศูนย์ กล่าวคือ ถ้าพล็อตนี้มีลักษณะเช่นเดียวกับเส้นตรงสีแดงหมายความว่า การกระจายของส่วนผิดพลาดเป็นปกติ และการเปลี่ยนแปลงข้อมูล (Transformations) กระทำเพื่อลดความไม่เท่าเทียมกันของความแปรปรวนที่ส่งผลกระทบต่อรูปแบบการกระจายของส่วนผิดพลาด โดยในกรณีส่วนใหญ่สำหรับการวิเคราะห์ความแปรปรวนของข้อมูลการทดลอง การเปลี่ยนแปลงข้อมูลทำให้เกิดการกระจายของส่วนผิดพลาดอื่น ๆ ที่อยู่ติดกันเป็นปกติ อย่างไรก็ตามพล็อตความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้างสำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถกล่าวได้ว่ามีการกระจายเป็นที่น่าพอใจ



รูปที่ 4.8 พล็อตความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้างสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 4.9a และ 4.9b แสดงพล็อตหนึ่งปัจจัย (One factor plot) ของปัจจัยหลักของอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราส่วน W/F พบว่า อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์มีผลกระทบในเชิงบวกต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่อัตราส่วน W/F มีผลกระทบในเชิงลบต่อค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งหมายความว่าค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์จาก 1.0 เป็น 1.5 ในช่วงอุณหภูมิปฏิกิริยาที่ศึกษา ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วน W/F จาก 0.12 และ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และท้ายที่สุดสามารถกล่าวได้ว่า ผลการทดลองของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียวสามารถยืนยันโดยใช้การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกอุณหภูมิ

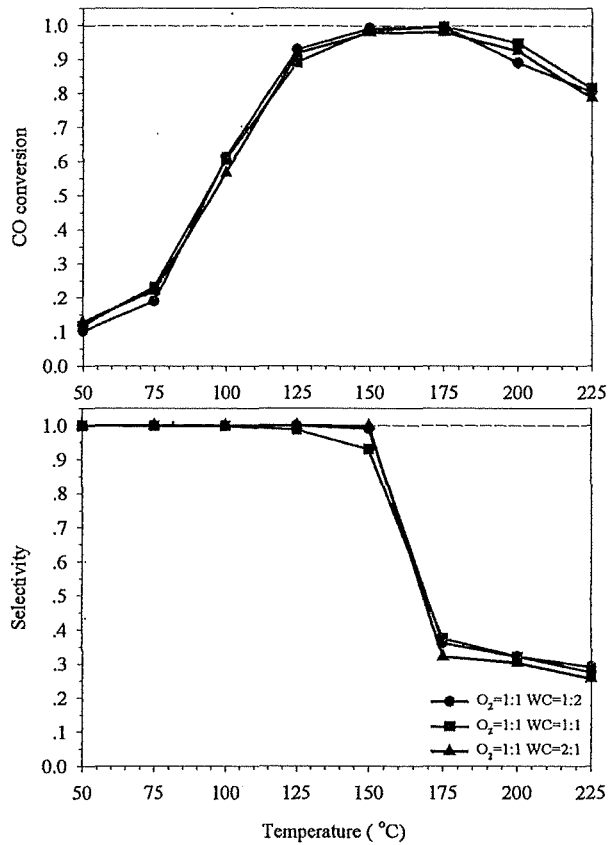


รูปที่ 4.9 พล็อตหนึ่งปัจจัยของปัจจัยหลักสำหรับ (a) อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) อัตราส่วน W/F

4.1.4 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น (Double-stage of preferential oxidation of CO)

4.1.4.1 อัตราส่วนแบ่งแยกของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

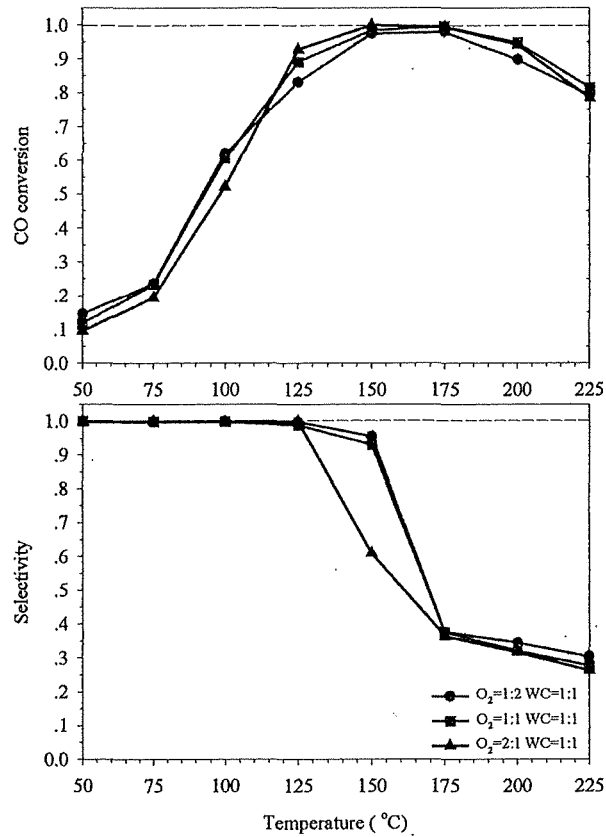
ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้นกระทำเพื่อค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยในการทดลองแบบสองขั้นนี้ได้คงที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และอัตราส่วน W/F ไว้ที่สภาวะที่เหมาะสมซึ่งได้จากการทดลองของออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว รูปที่ 4.10 แสดงค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (1:1 1:2 และ 2:1) และอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนที่ 1:1 พบว่า การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลกระทบต่อแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงว่าพื้นผิวทั้งหมดของตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจนและออกซิเจนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อแบ่งแยกปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างสองเครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 4.10 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น ที่อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนไว้ที่ 1:1 อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

4.1.4.2 อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจน

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้นที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนต่างๆ (1:1 1:2 และ 2:1) และอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1:1 แสดงดังรูปที่ 4.11 เมื่อพิจารณาแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาจนถึงค่าสูงสุดและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปกลับส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มลดลง ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 1 ที่มีอุณหภูมิปฏิกิริยาทั้งสองเครื่องปฏิกรณ์น้อยกว่าหรือเท่ากับ 125 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิสูงกว่า 125 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างอย่างชัดเจนเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น



รูปที่ 4.11 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนต่างๆ (1:1 1:2 และ 2:1) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1:1 อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

4.1.5 การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกอนุกรมสำหรับ ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองชั้น

การออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกอนุกรมสำหรับ ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองชั้น เพื่อที่จะอธิบายถึงบทบาทที่สำคัญของ อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิด ของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองชั้น โดยคงที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ไว้ที่ 1.5 และอัตราส่วน W/F ไว้ที่ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยกำหนดให้ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลตอบสนอง อนุกรมนี้จะคงที่ 50 75 100 125 150 175 200 และ 225 องศาเซลเซียส และเลือกระดับโดยยึดตามผลที่กล่าวมา ข้างต้น ที่แสดงในรูปที่ 4.10 และ 4.11

ตารางที่ 4.3 แสดงระดับที่เลือกที่ระดับต่ำ ระดับกลางและระดับสูงสำหรับแต่ละที่ 1:2 1:1 และ 2:1 สำหรับอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ ใช้การวิเคราะห์ความแปรปรวนสมบูรณ์ (ANOVA) เพื่อวิเคราะห์ผลกระทบที่สำคัญของอัตราส่วน แบ่งแยกออกซิเจน อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอันตรกิริยาของปัจจัยทั้งสองที่มีต่อ ผลตอบสนอง พบว่า ค่า P -values ของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนที่กำหนดเป็นปัจจัย A' อัตราส่วน แบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่กำหนดเป็นปัจจัย B' และอันตรกิริยาของปัจจัยทั้งสองที่กำหนดเป็น ปัจจัย $A'B'$ มีค่ามากกว่า 0.0500 แสดงให้เห็นว่า เทอมของโมเดลนี้ไม่มีความสำคัญอย่างมีนัย ค่า F -value ของส่วนโค้ง (Curvature) F ที่คำนวณได้จากผลต่างของค่าเฉลี่ยของจุดกึ่งกลางและค่าเฉลี่ย ของจุดแฟคทอเรียลในพื้นที่การออกแบบ แสดงให้เห็นถึงผลกระทบที่ไม่มีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับค่า สัญญาณรบกวน (Noise) นอกจากนี้ยังยืนยันได้ว่า การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและ อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบอย่างไม่มีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิด ของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองชั้น

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปรากกำลังสองหรือ square root transform ($y' = \sqrt{y}$) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น

แหล่ง	ผลบวกของคะแนน เบี่ยงเบนยกกำลังสอง	องศาของ ความอิสระ	ค่าเฉลี่ยของ ผลบวกกำลังสอง	F-value ^c	P-value
บล็อก	2.21	7	0.32		
A' ^a	1.347E-003	1	1.347E-003	2.76	0.1079
B' ^a	5.493E-003	1	5.493E-003	0.11	0.7399
A'B' ^b	1.922E-003	1	1.922E-003	0.41	0.5283
ส่วนโค้ง	5.188E-005	1	5.188E-005	0.11	0.7469
ส่วนตกค้าง	0.014	28	4.885E-004		
ผลรวม	2.23	39			

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปส่วนกลับหรือ inverse transform ($y' = 1/y$) สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น

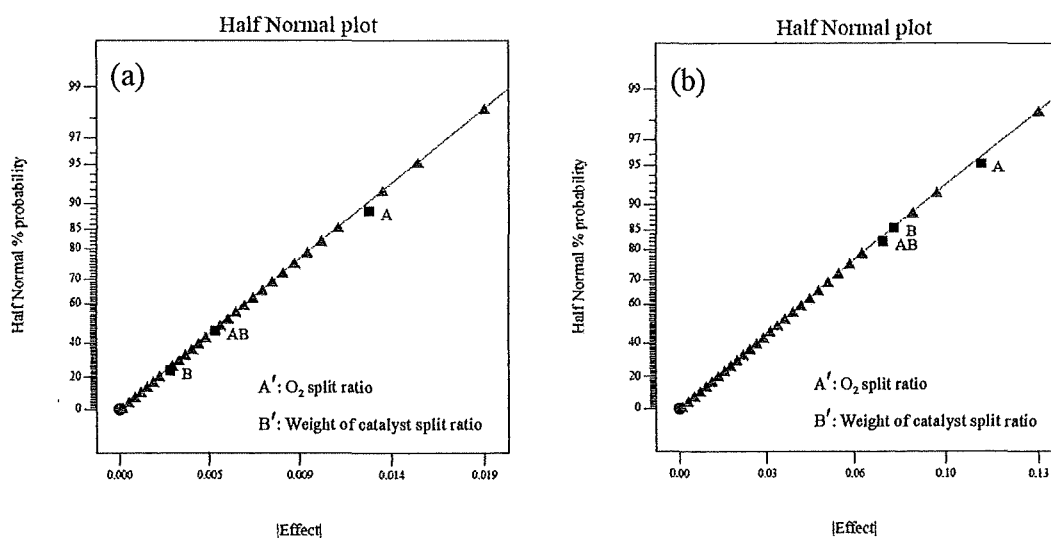
แหล่ง	ผลบวกของคะแนน เบี่ยงเบนยกกำลังสอง	องศาของ ความอิสระ	ค่าเฉลี่ยของ ผลบวกกำลังสอง	F-value ^c	P-value
บล็อก	33.42	7	0.20		
A' ^a	0.094	1	0.094	4.13	0.0517
B' ^a	0.049	1	0.049	2.14	0.1544
A'B' ^b	0.044	1	0.044	1.94	0.1749
ส่วนโค้ง	0.080	1	0.080	3.52	0.0711
ส่วนตกค้าง	0.64	28	0.023		
ผลรวม	34.32	39			

^a ปัจจัย A' และ B' คือ ผลกระทบหลัก (Main effects) ของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

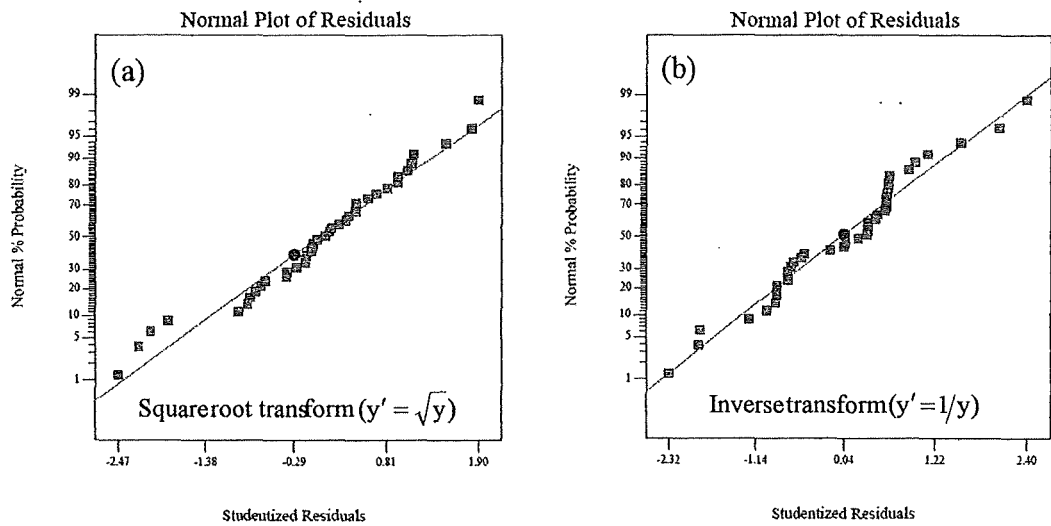
^b ปัจจัย A'B' คือ อันตรกิริยาของปัจจัย (Interactions)

^c F-value ยึดที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

พล็อตความน่าจะเป็นปกติแบบครึ่งหนึ่ง (Half normal probability plots) ของผลกระทบสัมบูรณ์ (Absolute effects) ของข้อมูลการทดลองของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในรูปที่ 4.12a และ 4.12b ตามลำดับ พบว่า ปัจจัยทั้งหมดไม่ได้เบนออกจากแนวเส้นตรงสีแดง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบอย่างไม่มีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงที่ศึกษาของระดับปัจจัยที่สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน รูปที่ 4.13a และ 4.13b แสดงพล็อตความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้างสำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ากระจายของข้อมูลสิ่งเหล่านี้เป็นที่น่าสนใจ



รูปที่ 4.12 พล็อตความน่าจะเป็นปกติแบบครึ่งหนึ่งของผลกระทบสัมบูรณ์ของอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจน อัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอันตรกิริยาของปัจจัยทั้งสองสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 4.13 พล็อตความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้างสำหรับ (a) ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์และ (b) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตารางที่ 4.4 แสดงสภาวะเหมาะสมที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียวและแบบสองขั้น พบว่า ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้นมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียวเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 175 องศาเซลเซียส อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และสามารถลดการสูญเสียไฮโดรเจนในระหว่างทำปฏิกิริยา ซึ่งค่าการสูญเสียไฮโดรเจน (H_2 consumption) ลดลงจาก 0.584 เป็น 0.535 นอกจากนี้ ณ อุณหภูมิปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้นสูงกว่าถึง 1.6 เท่า โดยประมาณ เมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว และค่าการสูญเสียไฮโดรเจนลดลงเป็น 0.335 การแบ่งแยกออกซิเจนช่วยในการจำกัดปริมาณออกซิเจนที่เข้าทำ

ปฏิริยากับไฮโดรเจนและการแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิริยาช่วยลดการสัมผัสของไฮโดรเจนและออกซิเจนกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิริยาจึงช่วยลดการสูญเสียของไฮโดรเจน ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของ Ahluwalia และคณะ^[62] และ Srinivas และ Gulari^[63] ที่เสนอว่า ระบบแบบหลายขั้นตอนสามารถให้ประสิทธิภาพการทำงาน ดีขึ้นหรือเทียบเท่ากับระบบแบบขั้นตอนเดียวหรือขั้นเดียว

ตารางที่ 4.4 สภาวะเหมาะสมที่เกิดปฏิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์

ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว						
อัตราส่วน ออกซิเจนต่อ คาร์บอน- มอนอกไซด์	อัตราส่วน WF (กรัม วินาทีต่อ ลูกบาศก์- เซนติเมตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการเปลี่ยน ของคาร์บอน- มอนอกไซด์	ค่าการเลือกเกิด ของคาร์บอน- มอนอกไซด์	ค่าการสูญเสีย ของไฮโดรเจน	ความเข้มข้นของ คาร์บอนมอนอก- ไซด์ขาออก (ส่วนในล้านส่วน)
1.5	0.36	175	1.000	0.416	0.584	0

ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น (อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 1.5 และอัตราส่วน WF เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

อัตราส่วน ออกซิเจน แบ่งแยก	อัตราส่วน ปริมาณตัวเร่ง- ปฏิริยา แบ่งแยก	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการเปลี่ยน ของคาร์บอน- มอนอกไซด์	ค่าการเลือกเกิด ของคาร์บอน- มอนอกไซด์	ค่าการสูญเสีย ของไฮโดรเจน	ความเข้มข้นของ คาร์บอนมอนอก- ไซด์ขาออก (ส่วนในล้านส่วน)
1:2	1:2	175	1.000	0.465	0.535	0
2:1	1:1	150	1.000	0.610	0.390	0
2:1	2:1	150	1.000	0.665	0.335	0

4.2 การปรับภาวะของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

จากการศึกษาปฏิกิริยาฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ มีประสิทธิภาพสูงสุดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมินี้สำหรับศึกษาในส่วนของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นแรกและขั้นที่สอง

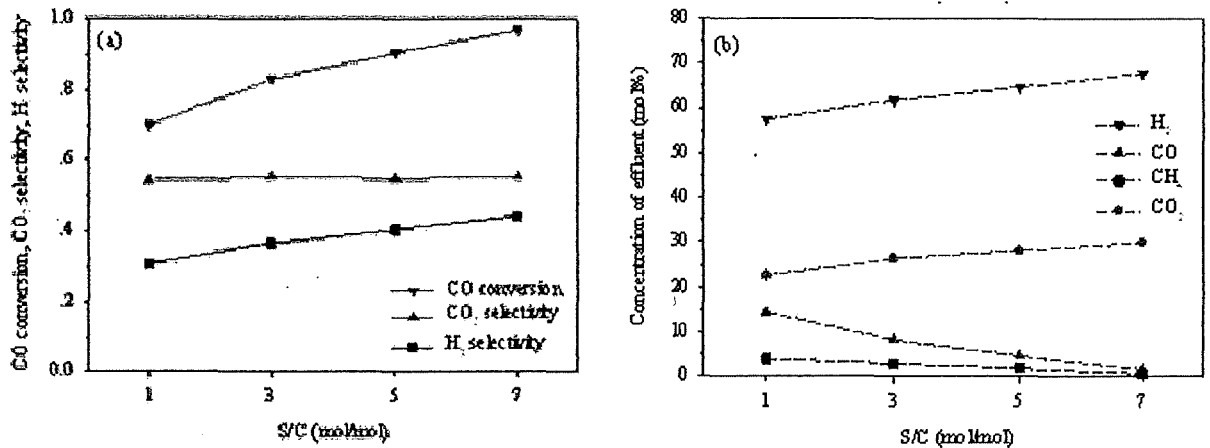
4.2.1 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift reaction)

ความว่องไวของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นแรกที่อยู่ชิฟต์อุณหภูมิสูงหรือ High-temperature shift (HTS) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดง ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{CO, WGS}$) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ($S_{CO_2, WGS}$) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ($S_{H_2, WGS}$) (แสดงในรูปที่ 4.14a) และ องค์ประกอบของแก๊สผสมขาออกที่ได้จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นแรก (แสดงในรูปที่ 4.14b) ที่เปลี่ยนแปลงตามค่าของอัตราส่วน S/C

รูปที่ 4.14a แสดงให้เห็นว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์จะสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน S/C ซึ่งผลที่ได้สามารถอธิบายได้ ว่าไอน้ำช่วยในการขับเคลื่อนปฏิกิริยาไปข้างหน้าโดยปราศจากข้อจำกัดทางจลนศาสตร์ เมื่อเพิ่มอัตราส่วน S/C พบว่า ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลง และความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วน S/C เพิ่มขึ้น (แสดงใน รูปที่ 4.14b) ในขณะที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนลดลง แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วน S/C ช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนหรือ Methanation

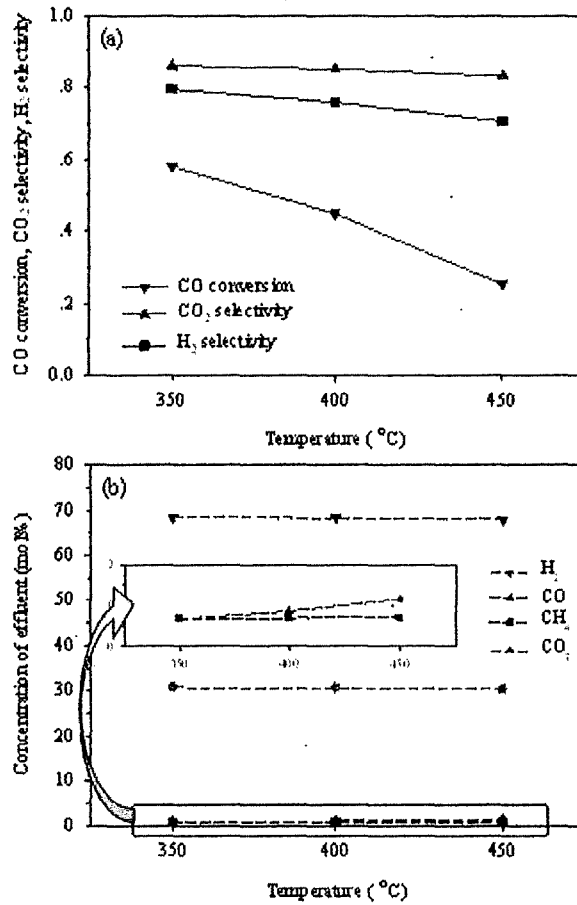
นอกจากนี้ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนและค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าไม่ใกล้หนึ่ง หมายความว่า ปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์ เช่น ปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Reverse water-gas shift) ปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (Methanation) และ การก่อดัวของคาร์บอนเนตเป็นต้น สามารถเกิดขึ้นได้ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งกล่าวได้ว่า ปริมาณไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาออกลดลงโดยปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ปริมาณไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสมขาออกลดลงจากการเปลี่ยนไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นมีเทนและน้ำโดยปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ($CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$, $\Delta H_{298} = -206$ กิโลจูลต่อโมล) และการลดลงของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาออกโดยการก่อดัว

ของคาร์บอนเนต (OCCOO_2^-) หรือ ไบคาร์บอนเนต (HOCCOO_2^-) จาก ปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ถูกดูดซับในขั้นตอนของแยกออกจากกันของฟอร์มेटหรือ Formate dissociation step ($\text{HCOO}^* + * \leftrightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}^*$) ทำปฏิกิริยากับ อะตอมออกซิเจนที่ถูกดูดซับ (O^*) หรือ ไฮดรอกซิล (OH^*) ซึ่งเป็นไปตามการอธิบายรูปแบบทางเดินแบบหลายขั้นตอนของแลงเมียร์ ฮินเชลวูด (Multi-step Langmuir-Hinshelwood) หรือ กลไกการเชื่อมโยง (Associative mechanism) ในรูปแบบทางเดินแบบฟอร์มेट (Formate pathway)



รูปที่ 4.14 ผลลัพธ์จากการทดสอบปฏิกิริยาอวเดออร์แกนิซิปต์ในขั้นแรกบนตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดง ภายใต้อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C ratio) เท่ากับ 1-7 อุณหภูมิปฏิกิริยา 450 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของแก๊สผสมผ่านเบด (GHSV) เท่ากับ 32,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยประมาณ และองค์ประกอบแก๊สประกอบด้วยไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 49 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 50 โดยปริมาตร มีเทนน้อยกว่าร้อยละ 0.4 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) (a) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{\text{CO}, \text{WGS}}$) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ($S_{\text{CO}_2, \text{WGS}}$) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ($S_{\text{H}_2, \text{WGS}}$) เป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C (b) องค์ประกอบของแก๊สผสมขาออก (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) ที่ได้จากปฏิกิริยาอวเดออร์แกนิซิปต์ในขั้นแรกเป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C

จากการทดลอง พบว่า ที่อัตราส่วน S/C เท่ากับ 7 ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ 0.97 ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 0.55 ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน เท่ากับ 0.44 และ ความเข้มข้นของแก๊สขาออกของไฮโดรเจนร้อยละ 67.8 คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1.55 มีเทนร้อยละ 0.65 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 30 โดยเลือกอัตราส่วนดังกล่าวนี้ ในการศึกษาขั้นต่อไปของวอเตอร์แก๊สชิฟต์เพื่อให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในระดับสูง จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้ปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นที่สอง (Second-stage water-gas shift reaction) เพื่อส่งเสริมพฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์ ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดงจะศึกษาในปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นที่สอง โดยทั่วไปเรียกว่า ชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งได้ ดำเนินการทดสอบในหลายอุณหภูมิ ผลของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นที่สอง แสดงในรูปที่ 4.15a แก๊สผสมขาออกของปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นแรกมีความเร็วแก๊สผ่านเบด และ อัตราส่วน S/C อยู่ที่ประมาณ 36,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) และ 6 ตามลำดับ ผลที่ได้จากการทดสอบแสดงให้เห็นว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งสาเหตุมาจากข้อจำกัดของพฤติกรรมเปลี่ยนที่สมดุล ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จึงชี้ให้เห็นว่า ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนหรือปฏิกิริยาย้อนกลับวอเตอร์แก๊สชิฟต์เข้าแทนที่ปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ค่าสูงสุดของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน อยู่ที่ 0.56 0.86 และ 0.80 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่มี องค์ประกอบของแก๊สผสมขาออก คือ ไฮโดรเจนร้อยละ 68.4 คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 0.65 มีเทนร้อยละ 0.7 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 30.25 ในสภาวะปราศจากไอน้ำและฮีเลียม ดังแสดงใน รูปที่ 4.15b อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนมีค่าต่ำกว่าหนึ่ง แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนหรือการก่อตัวของคาร์บอนเนตเกิดขึ้น ในระหว่างปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ในขั้นที่สองที่ให้ความว่องไวสูงสุด ได้รับเลือกเพื่อศึกษาในส่วนของออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไป

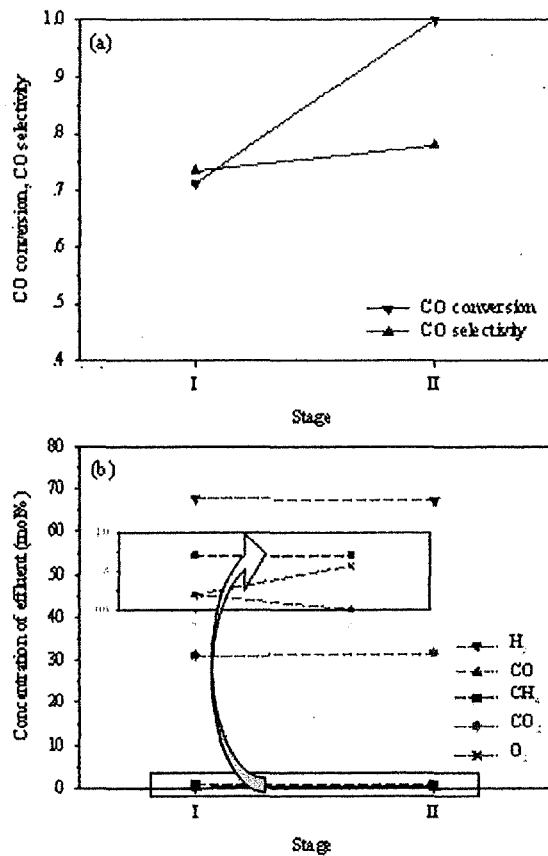


รูปที่ 4.15 ผลลัพธ์จากการทดสอบปฏิกิริยาในขั้นที่สองบนตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดง ภายใต้ อุณหภูมิปฏิกิริยา 350-450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 6 โดยประมาณ อัตราเร็วของแก๊สผสมผ่านเบด เท่ากับ 36,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยประมาณ และองค์ประกอบแก๊สประกอบด้วยไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 68 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร มีเทนน้อยกว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร และ คาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 30 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) (a) ค่า การเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{CO, WGS}$) ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ($S_{CO_2, WGS}$) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ($S_{H_2, WGS}$) เป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C (b) องค์ประกอบของ แก๊สผสมขาออก (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) ที่ได้จากปฏิกิริยาอเวอรแก๊สซิฟตีในขั้นที่สอง เป็นฟังก์ชันของอัตราส่วน S/C

4.2.2 ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential oxidation of CO)

รูปที่ 4.16a แสดงผลของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.16}\text{CeFe}_{0.5}$ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ภายใต้ภาวะที่ทำการศึกษา ได้แก่ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.6 กรัม อุณหภูมิปฏิกิริยา 175 องศาเซลเซียส เต็มออกซิเจนร้อยละ 0.5 โดยปริมาตรในแต่ละชั้น อัตราส่วนแบ่งแยกของออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1:1 อัตราเร็วของแก๊สผสมผ่านเบด (GHSV) เท่ากับ 26,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ (ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยประมาณ สำหรับปฏิกิริยาชั้นแรกและ 28,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ (ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยประมาณ สำหรับปฏิกิริยาชั้นที่สอง อัตราส่วนแบ่งแยกของออกซิเจน คือ อัตราส่วนของปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ในชั้นแรกต่อปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ในชั้นที่สอง และอัตราส่วนแบ่งแยกของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์ชั้นแรกต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์ชั้นที่สอง จากการทดสอบพบว่า เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ในเตาปฏิกรณ์ชั้นที่สองหรือใช้ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองชั้น ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{\text{CO,PROX}}$) และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($S_{\text{CO,PROX}}$) สำหรับปฏิกิริยาชั้นแรก เท่ากับ 0.71 และ 0.73 ตามลำดับ และค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{\text{CO,PROX}}$) และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($S_{\text{CO,PROX}}$) สำหรับปฏิกิริยาชั้นที่สอง เท่ากับ 1 และ 0.78 ตามลำดับ รูปที่ 4.16b แสดงองค์ประกอบของแก๊สขาออกจากเตาปฏิกรณ์ชั้นแรกและชั้นที่สองของออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นที่ชัดเจนว่า มีปริมาณของไฮโดรเจนเพียงเล็กน้อยที่ถูกใช้ไปโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในระหว่างการแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

ในขณะที่ความเข้มข้นของมีเทนในแก๊สผสมขาออกที่ได้จากทั้งสองชั้นไม่เปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าไม่เกิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนในภาวะการดำเนินการ ซึ่งองค์ประกอบแก๊สขาออกจากเตาปฏิกรณ์ชั้นที่สองประกอบด้วยไฮโดรเจนร้อยละ 67.1 โดยปริมาตร ออกซิเจนร้อยละ 0.6 โดยปริมาตร มีเทนร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 31.6 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม)

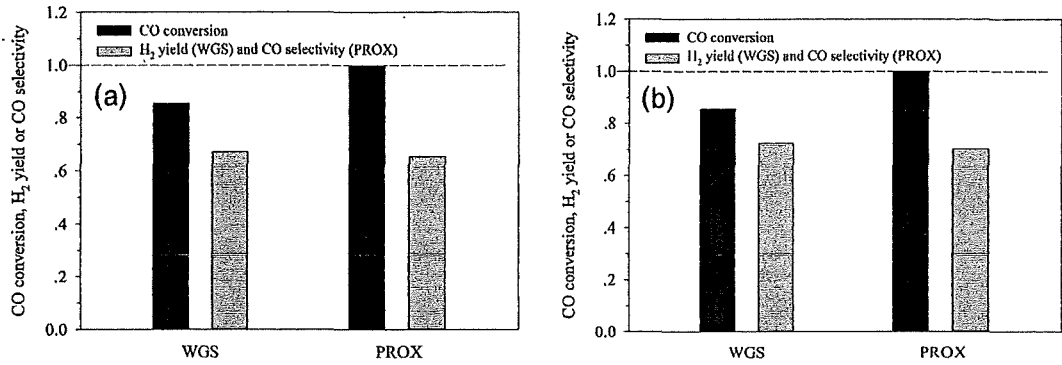


รูปที่ 4.16 ผลลัพธ์จากการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ ละชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ภายใต้อุณหภูมิปฏิกิริยา 175 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของแก๊ส ผสมผ่านเบด (GHSV) เท่ากับ 26,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยประมาณ สำหรับปฏิกิริยาขั้นแรกและ 28,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ(ชั่วโมง กรัมของตัวเร่ง ปฏิกิริยา) โดยประมาณ สำหรับปฏิกิริยาขั้นที่สอง และองค์ประกอบแก๊สขาเข้าประกอบด้วยไฮโดรเจน ประมาณร้อยละ 68 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร มีเทนน้อย กว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 30 โดยปริมาตร (อ้างอิงใน สภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) สำหรับปฏิกิริยาขั้นแรกและไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 68 โดยปริมาตร ออกซิเจนน้อยกว่าร้อยละ 0.2 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 0.2 โดยปริมาตร มีเทนน้อยกว่าร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 30.9 โดยปริมาตร (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) สำหรับปฏิกิริยาขั้นที่สอง (a) ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์ ($X_{\text{CO, PROX}}$) และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ($S_{\text{CO, PROX}}$) สำหรับ ปฏิกิริยาในแต่ละชั้น (b) องค์ประกอบของแก๊สผสมขาออก (อ้างอิงในสภาวะที่ไม่มีน้ำและฮีเลียม) ที่ ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแต่ละชั้น

4.3 ระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Integrated system of water-gas shift and preferential oxidation of CO)

4.3.1 ความพร้อมไวในการเกิดปฏิกิริยาของระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

หลังจากที่หาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด ดังที่อธิบายไว้ในข้างต้น การทดสอบความพร้อมไวในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ดำเนินการในสภาวะที่เหมาะสมสำหรับหน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยน้ำร้อยละ 30 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3 โดยปริมาตร ไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม และสำหรับหน่วยออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 175 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยออกซิเจนร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1% โดยปริมาตร ไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 42 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม (ในสภาวะไม่มีน้ำ) ดังแสดงในรูปที่ 4.17

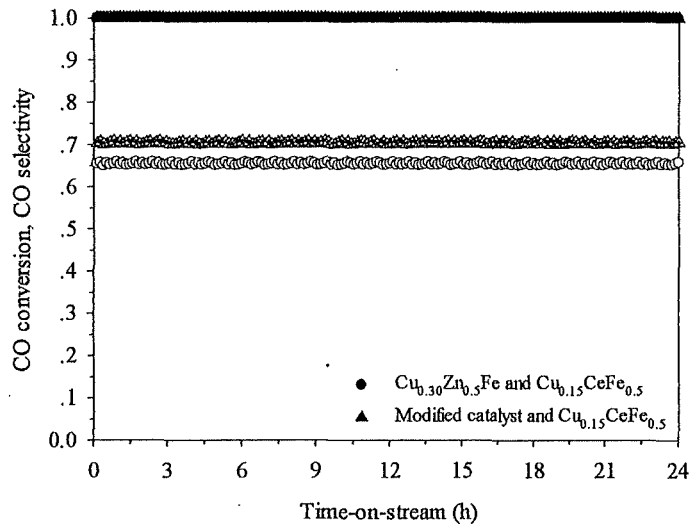


รูปที่ 4.17 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของระบบโดยรวมของวอลเตอรร์แก๊สซิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์บน (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ (สำหรับวอลเตอรร์แก๊สซิฟต์) และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ (สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์) และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดง (สำหรับวอลเตอรร์แก๊สซิฟต์) และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ (สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์) โดยที่

- หน่วยวอลเตอรร์แก๊สซิฟต์ : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยน้ำร้อยละ 30 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3 โดยปริมาตร ไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม
- หน่วยออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอน : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 175 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยออกซิเจนร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1% โดยปริมาตร ไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 42 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม (ในสถานะไม่มีน้ำ)

4.3.2 การทดสอบเสถียรภาพหรือความคงทนในระยะยาวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

การทดสอบเสถียรภาพหรือความคงทนในระยะยาวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยดำเนินการทดสอบเป็น ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ดังแสดงใน รูปที่ 4.18 ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ โดยค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์คงที่ที่ตำแหน่งเอกภาพและร้อยละ 65 โดยประมาณ ตามลำดับ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ในวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตามลำดับ ในขณะที่ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์ยังคงคงที่ที่ตำแหน่งเอกภาพและร้อยละ 70 โดยประมาณ ตามลำดับ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดงและ $\text{Cu}_{0.15}\text{CeFe}_{0.5}$ ในวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตามลำดับ จึงสามารถตั้งข้อสังเกตได้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดัดแปรฐานทองแดงทำให้ได้ค่าการเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น จึงเป็นเหตุผลที่จะเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานี้ในการศึกษาในส่วนต่อไป

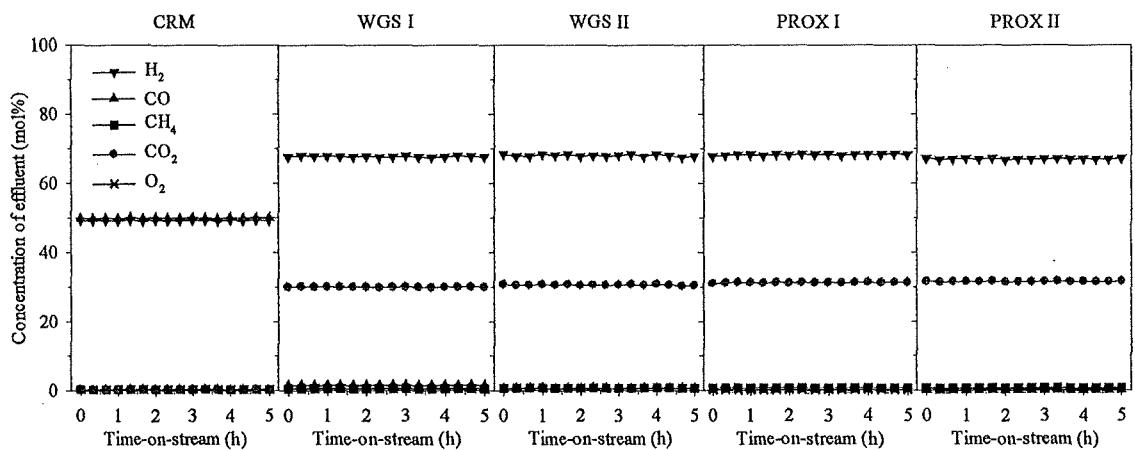


รูปที่ 4.18 การทดสอบความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่สภาวะที่เหมาะสม (สัญลักษณ์ปิด แทน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และสัญลักษณ์เปิด แทน ค่าการเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์สัญลักษณ์) โดยที่

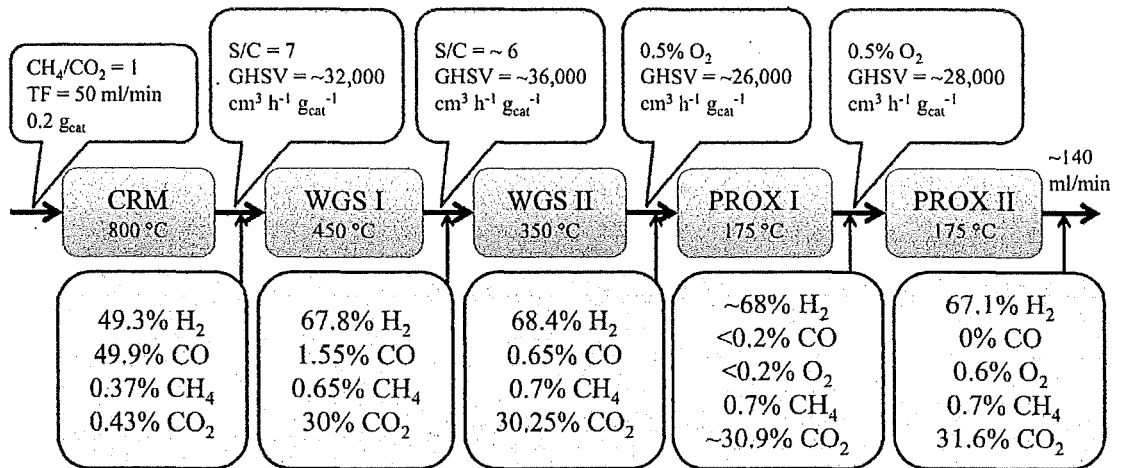
- หน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยน้ำร้อยละ 30 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 3 โดยปริมาตร ไฮโดรเจนร้อยละ 40 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม
- หน่วยออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอน : อุณหภูมิปฏิกิริยา เท่ากับ 175 องศาเซลเซียส อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แก๊สขาเข้าประกอบด้วยออกซิเจนร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร คาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1% โดยปริมาตร ไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 42 โดยปริมาตร สมดุลด้วยฮีเลียม (ในสภาวะไม่มีน้ำ)

4.4 การทดสอบเสถียรภาพของระบบโดยรวมของรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Deactivation tests of Integrated system of CO₂ reforming of CH₄, water-gas shift reaction and preferential oxidation of CO)

สำหรับระบบโดยรวมของรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น จะดำเนินการทดสอบโดยวัดองค์ประกอบแก๊สขาออก ณ เวลาที่ดำเนินการต่างๆ เพื่อเป็นการทดสอบความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพของระบบ รูปที่ 4.19 แสดงผลการทดสอบการเสื่อมสภาพ (Deactivation test) ของปฏิกิริยาฟอรมมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เทียบกับเวลาที่แก๊สผ่านเบด (Time-on-stream) ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม จากการทดสอบพบว่า ระบบมีเสถียรภาพที่ดีตลอดช่วงเวลาการทดสอบ 5 ชั่วโมง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพโดยง่าย และรูปที่ 4.20 แสดงองค์ประกอบของแก๊สขาออกที่ได้จากปฏิกิริยาฟอรมมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 4.19 ผลการทดสอบการเสื่อมสภาพของปฏิกิริยาฟอรมมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์เทียบกับเวลาที่แก๊สผ่านเบด



รูปที่ 4.20 องค์ประกอบของแก๊สออกที่ได้จากปฏิกิริยาฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์
 วอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว พบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ของทุกอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (1.0 1.5 และ 2.0) มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่ง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปมีผลทำให้ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มลดลง ซึ่งค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด พบที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าพบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน ออกซิเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1.5 และ 2.0 มีค่าที่ไม่แตกต่าง และเมื่อพิจารณาค่าการ เปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน W/F ต่างๆ (0.12 0.24 และ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) พบว่า ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน W/F ที่อุณหภูมิน้อยกว่าหรือเท่ากับ 150 องศา เซลเซียส และค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเลื่อนไปยังอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ซึ่งค่าการ เปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดมีค่า เท่ากับ 0.92 (ที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม วินาที ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส) 0.98 (ที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส) และ 0.96 (ที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.36 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ณ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส)

จากผลการออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบล็อกอุณหภูมิสำหรับ ออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบขั้นเดียว พบว่า มีเพียงอัตราส่วนออกซิเจน ต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่มีความสำคัญอย่างมีนัยทางสถิติต่อค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่อัตราส่วน W/F มีความสำคัญอย่างมีนัยทางสถิติต่อค่าการเลือก เกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ และอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนทั้งสอง ไม่มีผลกระทบอย่างมี นัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น พบว่า การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลกระทบต่อแนวโน้มของ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ และเมื่อ

พิจารณาที่อัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจน พบว่า ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 1 ที่มีอุณหภูมิปฏิกิริยาทั้งสองเครื่องปฏิกรณ์น้อยกว่าหรือเท่ากับ 125 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิสูงกว่า 125 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างอย่างชัดเจนเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น

จากผลการออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองปัจจัยบดล็อกอุณหภูมิสำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น พบว่า การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนแบ่งแยกออกซิเจนและอัตราส่วนแบ่งแยกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบอย่างไม่มีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบสองขั้น

จากการศึกษาระบบโดยรวมของวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพที่ดีตลอดช่วงเวลาการทดสอบ 24 ชั่วโมง โดยไม่เกิดการเสื่อมสภาพโดยง่าย

จากการศึกษาระบบโดยรวมของรีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ วอเตอร์แก๊สชิฟต์ และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ระบบมีเสถียรภาพที่ดีตลอดช่วงเวลาการทดสอบ 5 ชั่วโมง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพโดยง่าย

บรรณานุกรม

- [1] <http://teenet.cmu.ac.th/sci/fossil01.php#02>
- [2] www.nesdb.go.th/portals/0/tasks/endure/Kyoto%20Protocol.pdf
- [3] <http://www.watercar.tht.in/page2.html>
- [4] <http://www.leonics.co.th/html/th/aboutpower/greenway06.php>
- [5] Wanchanthuek, R. Hydrogen Gas: The Expectation to Be a Promising Sustainable Energy Source. Burapha Science Journal 16 (2011) 1 : 131–140.
- [6] Shore, L., Farrauto, R.J. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Tech. and App., USA: John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [7] <http://th.wikipedia.org/wiki/แก๊สธรรมชาติ>
- [8] Gupta, R.B. FUEL: Production, Transport, and Storage, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2009.
- [9] Romm, J.J. The Hype about Hydrogen, Fact and Fiction in the Race to Save the Climate. Island Press, Washington, D. C., 2004.
- [10] Katsaros, A. A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy — To 2030 and Beyond. National Hydrogen Vision Meeting, United States Department of Energy, Washington, D. C., 2001.
- [11] Ogden, J.M., Dennis, E., Steinbugler, M., Strohbehn, J. Hydrogen Energy Systems Studies, Final Report to U.S. DOE for Contract No. XR-11265-2, 18 January 1995.
- [12] Ogden, J.M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. Annual Reviews Energy Environmental 24 (1999): 227–279.
- [13] Ogden, J.M., Kreutz, T., Kartha, S., Iwan, L. Assessment of Technologies for Producing Hydrogen from Natural Gas at Small Scale, Center for Energy and Environmental Studies, University of California, Davis, CA, Draft Report, 26 November 1996.
- [14] Szklo, A., Schaeffer, R. Fuel specification, energy consumption and CO2 emission in oil refineries. Energy 32 (2007): 1075–1092.

- [15] Davis, S.C., Diegel, S.W. Transportation Energy Data Book, Centre for Transportation Analysis. 23rd ed., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 2003.
- [16] SRI Consulting Inc. Chemical Economics Handbook 2001, Menlo Park, CA, 2001.
- [17] Scholz, W. Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effect. Gas Separation & Purification 7 (1993): 131–139.
- [18] Kermode, R. Hydrogen from fossil fuels, in Hydrogen: Its Technology and Applications, Cox, K. and Williamson, K., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 1977.
- [19] Spath, P., and Mann, M. Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming, Technical Report, NREL, NREL/TP-570-27637, 2000.
- [20] Yasuda, I., and Shirasaki, Y. Development of membrane reformer for highly-efficient hydrogen production from natural gas, Proceeding of 15th World Hydrogen Energy Conference, Yokohama, Japan, 2004.
- [21] U.S. DOE-EERE. Fuel Cell Technologies Program [Online]. 2003. Available from : <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells> [2007, March 10].
- [22] DOE. Alternative fuel data center. Alternative Fuels and Advanced Vehicles [Online]. 2012. Available from : <http://www.afdc.energy.gov/fuels/index.html> [2012, September 1].
- [23] Wee, J.H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. Renewable Sustainable Energy Reviews 11 (2007): 1720–1738.
- [24] Marban, G., Valdes-Solis, T. Towards the hydrogen economy? International Journal of Hydrogen Energy 32(12) (2007): 1625–1637.
- [25] Chang, H.P., Chou, C.L., Chen, Y.S., Hou, T.L., and Weng, B. The design and cost analysis of a portable PEMFC UPS system. International Journal of Hydrogen Energy 32(3) (2007): 316–322.
- [26] Lercher, J., Bitter, J.H., Hally, W., Niessen, W., Seshan, K. Design of stable catalysts for methane carbon dioxide reforming. Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996): 463–472.

- [27] Armor, J. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. Applied Catalysis A: General 176 (1999): 159–176.
- [28] Satterfield, C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. USA: McGraw-Hill, 1980.
- [29] Newsome, D.S. The water-gas shift reaction. Catalysis Reviews: Science and Engineering 21 (1980): 275–318.
- [30] Barbier Jr, J., Duprez, D. Steam effects in three way catalysis (REVIEW). Applied Catalysis B: Environmental 4 (1994): 105–140.
- [31] Lloyd, L., Ridler, D.E., Twigg, M.V. Catalyst Handbook. in Twigg, M.V., The Water-Gas Shift Reaction, Chapter 6, pp. 283, 2nd edition, Manson Publishing Ltd., Frome, 1996.
- [32] Bunluesin, T., Gorte, R.J., Graham, G.W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. Applied Catalysis B: Environmental 15 (1998): 107–114.
- [33] Li, Y., Fu, Q., Flytzani-Stephanopoulos, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000): 179–191.
- [34] Grenoble, D.C., Estadt, M.M., Ollis, D.F. Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction. 1. The Kinetics over Supported Metal Catalysts. Journal of Catalysis 67 (1981): 90–102.
- [35] Shido, T., Iwasawa, Y. Reactant-Promoted Reaction-Mechanism for Water Gas Shift Reaction on Rh-doped CeO₂. Journal of Catalysis 141 (1993): 71–81.
- [36] Jansson, J. Low temperature CO oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃. Journal of catalysis 194 (2000): 55-60.
- [37] Mars, P., Krevelen, D.W. Oxidations carried out by Means of Vanadium Oxide Catalysts. Chemical Engineer & Science 3 (1954): 41-59.
- [38] Sopeña, D., Melgar, A., Briceño, Y., Navarro, R.M., Álvarez-Galván, M.C., Rosa, F. Diesel fuel processor for hydrogen production for 5 kW fuel cell application. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007): 1429–1436.

- [39] Tan, Ö., Masxalaci, E., Önsan, Z.I., Avci, A.K. Design of a methane processing system producing high-purity hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008): 5516–5526.
- [40] Wichert, M., Men, Y., O'Connell, M., Tiemann, D., Zapf, R., Kolb, G., Butschek, S., Frank, R., Schiegl, A. Self-sustained operation and durability testing of a 300 W-class micro-structured LPG fuel processor. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011): 3496–3504.
- [41] Kaengsilalai, A., Luengnaruemitchai, A., Jitkarnka, S., Wongkasemjit, S. Potential of Ni supported on KH zeolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Journal of Power Sources 165 (2007): 347–352.
- [42] Luengnaruemitchai, A., Kaengsilalai, A. Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide. Chemical Engineering Journal 144 (2008): 96–102.
- [43] Zhang, G., Dong, Y., Feng, M., Zhang, Y., Zhao, W., Cao, H. CO₂ reforming of CH₄ in coke oven gas to syngas over coal char catalyst. Chemical Engineering Journal 156 (2010): 519–523.
- [44] Yahiro, H., Murawaki, K., Saiki, K., Yamamoto, T., Yamaura, H. Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction. Catalysis Today 126 (2007): 436–440.
- [45] Zhang, L., Wang, X., Millet, J-M.M., Matter, P.H., Ozkan, U.S. Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction. Applied Catalysis A: General 351 (2008): 1–8.
- [46] Nishida, K., Atake, I., Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction Catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite. Applied Catalysis A: General 337 (2008): 48–57.
- [47] Zhang, L., Millet, J-M.M., Ozkan, U.S. Effect of Cu loading on the catalytic performance of Fe-Al-Cu for water-gas shift reaction. Applied Catalysis A: General 357 (2009): 66–72.

- [48] Gunawardana, P.V.D.S., Lee, H.C., Kim, D.H. Performance of copper–ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009): 1336–1341.
- [49] Mariño, F., Descorme, C., Duprez, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). Applied Catalysis B: Environmental 58 (2005): 175–183.
- [50] Liu, Z., Zhou, R., Zheng, X. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267 (2007): 137–142.
- [51] Moretti, E., Storaro, L., Talon, A., Lenarda, M. One-pot mesoporous Al–Ce–Cu oxide systems as catalysts for the preferential carbon monoxide oxidation (CO-PROX). Catalysis Communications 10 (2009): 522–527.
- [52] Ahluwalia, R.K., Zhang, Q., Chmielewski, D.J., Lauzze, K.C., and Inbody, M.A. Performance of CO preferential oxidation reactor with noble-metal catalyst coated on ceramic monolith for on-board fuel processing applications. Catalysis Today 99 (2005): 271–283.
- [53] Srinivas, S., and Gulari, E. Preferential CO oxidation in a two-stage packed-bed reactor: optimization of oxygen split ratio and evaluation of system robustness. Catalysis Communications 7 (2006): 819–827.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณน้ำหนักของเกลือไนเตรตและยูเรียจากอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) และอัตราส่วนโดยน้ำหนักสังกะสีต่อเหล็กสำหรับวิธีการเผาไหม้ยูเรียและไนเตรต (UNC)

ตัวอย่างการคำนวณ: การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu_{0.15}ZnFe ปริมาณ 1.5 กรัม ที่อัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) (Cu/(Cu+Zn+Fe) molar ratio) เท่ากับ 0.15 อัตราส่วนโดยน้ำหนักสังกะสีต่อเหล็ก เท่ากับ 1:1 และอัตราส่วนยูเรียต่อไนเตรต (U/N) เท่ากับ 2.375

$$\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Fe}) \text{ molar ratio (x)} = \frac{\left(\frac{W_{\text{Cu}}}{AW_{\text{Cu}}} \right)}{\left(\frac{W_{\text{Cu}}}{AW_{\text{Cu}}} + \frac{W_{\text{Zn}}}{AW_{\text{Zn}}} + \frac{W_{\text{Fe}}}{AW_{\text{Fe}}} \right)} \quad (\text{g1})$$

$$\text{U/N} = \frac{\left(\frac{W_{\text{Urea}}}{MW_{\text{Urea}}} \right)}{\left(\frac{W_{\text{Cu(II)nitrate}}}{MW_{\text{Cu(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Zn(II)nitrate}}}{MW_{\text{Zn(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Fe(III)nitrate}}}{MW_{\text{Fe(III)nitrate}}} \right)} \quad (\text{g2})$$

where

W_{Cu} คือ น้ำหนักของทองแดงใน $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ หน่วย กรัม (g)

W_{Zn} คือ น้ำหนักของสังกะสีใน $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ หน่วย กรัม (g)

W_{Fe} คือ น้ำหนักของเหล็กใน $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ หน่วย กรัม (g)

$W_{\text{Cu(II)nitrate}}$ คือ น้ำหนักของ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ หน่วย กรัม (g)

$W_{\text{Zn(II)nitrate}}$ คือ น้ำหนักของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ หน่วย กรัม (g)

$W_{\text{Fe(III)nitrate}}$ คือ น้ำหนักของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ หน่วย กรัม (g)

$W_{\text{Fe(III)nitrate}}$ คือ น้ำหนักของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ หน่วย กรัม (g)

W_{Urea} คือ น้ำหนักของ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ หน่วย กรัม (g)

AW_{Cu} คือ น้ำหนักอะตอมของทองแดง เท่ากับ 63.546 กรัมต่อโมล (g/mole)

AW_{Zn} คือ น้ำหนักอะตอมของสังกะสี เท่ากับ 65.382 กรัมต่อโมล (g/mole)

AW_{Fe} คือ น้ำหนักอะตอมของเหล็ก เท่ากับ 55.847 กรัมต่อโมล (g/mole)

$MW_{Cu(II)nitrate}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ เท่ากับ 241.6 กรัมต่อโมล (g/mole)

$MW_{Zn(II)nitrate}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของ $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ เท่ากับ 245.5 กรัมต่อโมล (g/mole)

$MW_{Fe(III)nitrate}$ คือ น้ำหนักโมเลกุลของ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ เท่ากับ 404.0 กรัมต่อโมล (g/mole)

MW_{Urea} คือ น้ำหนักโมเลกุลของ $CO(NH_2)_2$ เท่ากับ 44.056 กรัมต่อโมล (g/mole)

อัตราส่วนโดยน้ำหนักสังกะสีต่อเหล็ก (Zn:Fe weight ratio) เท่ากับ $y:z$ และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ A กรัม

ดังนั้น น้ำหนักของสังกะสี (W_{Zn}) และน้ำหนักของเหล็ก (W_{Fe})

$$W_{Zn} = \frac{(A - w_{Cu})y}{(y + z)} \quad (n3)$$

and

$$W_{Fe} = \frac{(A - w_{Cu})z}{(y + z)} \quad (n4)$$

จัดรูปสมการ (n1) (n3) และ (n4) จะได้

$$w_{Cu} = \frac{xA \left[\frac{y}{AW_{Zn}(y+z)} + \frac{z}{AW_{Fe}(y+z)} \right]}{\left[\frac{(1-x)}{AW_{Cu}} + \frac{xy}{AW_{Zn}(y+z)} + \frac{xz}{AW_{Fe}(y+z)} \right]} \quad (n5)$$

แทนสมการ (n5) ในสมการ (n3) และ (n4)

$$W_{Zn} = \frac{(A - w_{Cu})yxA \left[\frac{y}{AW_{Zn}(y+z)} + \frac{z}{AW_{Fe}(y+z)} \right]}{(y+z) \left[\frac{(1-x)}{AW_{Cu}} + \frac{xy}{AW_{Zn}(y+z)} + \frac{xz}{AW_{Fe}(y+z)} \right]} \quad (n6)$$

$$W_{Fe} = \frac{(A - w_{Cu})zxA \left[\frac{y}{AW_{Zn}(y+z)} + \frac{z}{AW_{Fe}(y+z)} \right]}{(y+z) \left[\frac{(1-x)}{AW_{Cu}} + \frac{xy}{AW_{Zn}(y+z)} + \frac{xz}{AW_{Fe}(y+z)} \right]} \quad (n7)$$

$$W_{\text{Cu(II)nitrate}} = \frac{W_{\text{Cu}} MW_{\text{Cu(II)nitrate}}}{AW_{\text{Cu}}} \quad (\text{n8})$$

$$W_{\text{Ce(III)nitrate}} = \frac{W_{\text{Ce}} MW_{\text{Ce(III)nitrate}}}{AW_{\text{Ce}}} \quad (\text{n9})$$

$$W_{\text{Fe(III)nitrate}} = \frac{W_{\text{Fe}} MW_{\text{Fe(III)nitrate}}}{AW_{\text{Fe}}} \quad (\text{n10})$$

$$W_{\text{Urea}} = MW_{\text{Urea}} (U/N) \left(\frac{W_{\text{Cu(II)nitrate}}}{MW_{\text{Cu(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Zn(II)nitrate}}}{MW_{\text{Zn(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Fe(III)nitrate}}}{MW_{\text{Fe(III)nitrate}}} \right) \quad (\text{n11})$$

ดังนั้น น้ำหนักของเกลือไนเตรตและยูเรียคำนวณได้จากสมการ (n8) ถึง (n11) และ w_{Cu} w_{Zn} และ w_{Fe} คำนวณได้จากสมการ (n5) ถึง (n7)

$$w_{\text{Cu}} = \frac{0.15(1.5 \text{ g}) \left[\frac{1}{(65.382 \text{ g/mole})(1+1)} + \frac{1}{(55.847 \text{ g/mole})(1+1)} \right]}{\left[\frac{(1-0.15)}{63.546 \text{ g/mole}} + \frac{0.15(1)}{(65.382 \text{ g/mole})(1+1)} + \frac{0.15(1)}{(55.847 \text{ g/mole})(1+1)} \right]}$$

$$= 0.40696 \text{ g}$$

$$w_{\text{Zn}} = \frac{(1.5 \text{ g} - 0.40696 \text{ g})(1)(0.15)(1.5 \text{ g}) \left[\frac{1}{(65.382 \text{ g/mole})(1+1)} + \frac{1}{(55.847 \text{ g/mole})(1+1)} \right]}{(1+1) \left[\frac{(1-0.15)}{63.546 \text{ g/mole}} + \frac{(0.15)(1)}{(65.382 \text{ g/mole})(1+1)(1+1)} + \frac{(0.15)(1)}{(55.847 \text{ g/mole})(1+1)} \right]}$$

$$= 0.54652 \text{ g}$$

$$w_{\text{Fe}} = \frac{(1.5 \text{ g} - 0.40696 \text{ g})(1)(0.15)(1.5 \text{ g}) \left[\frac{1}{(65.382 \text{ g/mole})(1+1)} + \frac{1}{(55.847 \text{ g/mole})(1+1)} \right]}{(1+1) \left[\frac{(1-0.15)}{63.546 \text{ g/mole}} + \frac{(0.15)(1)}{(65.382 \text{ g/mole})(1+1)(1+1)} + \frac{(0.15)(1)}{(55.847 \text{ g/mole})(1+1)} \right]}$$

$$= 0.54652 \text{ g}$$

$$W_{\text{Cu(II)nitrate}} = \frac{W_{\text{Cu}} MW_{\text{Cu(II)nitrate}}}{AW_{\text{Cu}}}$$

$$= \frac{(0.40696 \text{ g})(241.6 \text{ g/mole})}{63.546 \text{ g/mole}}$$

$$= 0.15473 \text{ g}$$

$$W_{\text{Zn(II)nitrate}} = \frac{W_{\text{Zn}} MW_{\text{Zn(II)nitrate}}}{AW_{\text{Zn}}}$$

$$= \frac{(0.54652 \text{ g})(245.5 \text{ g/mole})}{65.382 \text{ g/mole}}$$

$$= 2.05210 \text{ g}$$

$$W_{\text{Fe(III)nitrate}} = \frac{W_{\text{Fe}} MW_{\text{Fe(III)nitrate}}}{AW_{\text{Fe}}}$$

$$= \frac{(0.54652 \text{ g})(404.0 \text{ g/mole})}{55.847 \text{ g/mole}}$$

$$= 3.95355 \text{ g}$$

$$W_{\text{Urea}} = MW_{\text{Urea}} (U/N) \left(\frac{W_{\text{Cu(II)nitrate}}}{MW_{\text{Cu(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Zn(II)nitrate}}}{MW_{\text{Zn(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Fe(III)nitrate}}}{MW_{\text{Fe(III)nitrate}}} \right)$$

$$= (44.056 \text{ g/mole})(2.375) \left(\frac{0.15473 \text{ g}}{241.6 \text{ g/mole}} + \frac{2.05210 \text{ g}}{245.5 \text{ g/mole}} + \frac{3.95355 \text{ g}}{404.0 \text{ g/mole}} \right)$$

$$= 1.96556 \text{ g}$$

ดังนั้น ปริมาณโดยน้ำหนักของ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.15473 กรัม

ปริมาณโดยน้ำหนักของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 2.05210 กรัม

ปริมาณโดยน้ำหนักของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 3.95355 กรัม

และ ปริมาณโดยน้ำหนักของยูเรีย เท่ากับ 1.96556 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณสำหรับการทดสอบลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณขนาดผลึกขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

ขนาดผลึกเฉลี่ยขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้จากการคำนวณโดยใช้ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนครั้งความสูงโดยใช้สมการเชอร์เลอร์

$$D_b = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

โดยที่

D_b หมายถึง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของผลึก (หน่วย อังสตรอม)

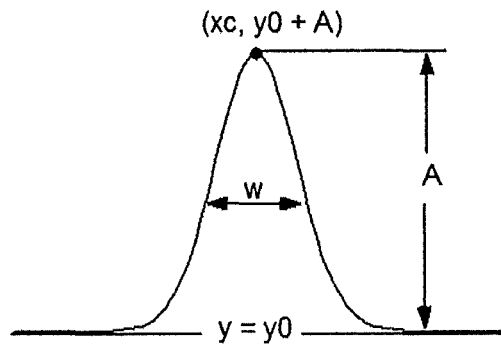
K หมายถึง ค่าคงที่เชอร์เลอร์ มีค่าเท่ากับ 0.9

λ หมายถึง ความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ (หน่วย อังสตรอม) มีค่าเท่ากับ 1.54

β หมายถึง ความกว้างเชิงมุมของพีคในทอมของ 2θ (วัดจากความกว้างเต็มที่ครึ่งความสูงของพีค หรือ FWHM)

ตัวอย่างการคำนวณ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$

ค่าของ FWHM และ θ ในแต่ละพีคได้จากการประมาณโดยใช้โปรแกรมซอฟต์แวร์ OriginPro โดยที่ 1) xc คือ 2θ 2) w = FWHM 3) A คือ ความสูงของ 4) y = y0 (ที่ baseline)



รูปที่ ข1 พิกัดตัวอย่างของรูปแบบการเลี้ยวเบนสำหรับการหาค่า 2θ และ FWHM จากซอฟต์แวร์

$$\text{จาก } 2\theta \text{ เท่ากับ } 35.3918 \text{ องศา ดังนั้น } \theta = \frac{35.3918}{2} \times \frac{\pi}{180}$$

$$= 0.3090$$

$$\text{จาก FWHM เท่ากับ } 0.7813 \text{ องศา ดังนั้น } \beta = 0.7813 \times \frac{\pi}{180}$$

$$= 0.0136$$

$$\text{และ ขนาดผลึกของ } \text{Cu(Zn)Fe}_2\text{O}_4 (D_b) = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

$$= \frac{0.9 \times 1.54}{0.0136 \times \cos 0.3090}$$

$$= 106.7 \text{ อังสตรอม}$$

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติและยื่นจดสิทธิบัตร
ตลอดทั้งโครงการ ประจำปี 2556 – 2557

โครงการฯ นี้เป็นโครงการวิจัย 2 ปี ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2556 – 2557 ภายใต้ชื่อโครงการ "การผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจกมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์" ซึ่งได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนโครงการวิจัยจากเงินอุดหนุนทั่วไปจากรัฐบาล ประจำปี 2556 – 2557 (งบประมาณแผ่นดิน) โดยมีผลงานตลอดทั้งโครงการดังนี้

ก. บทความที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- ชื่อเรื่อง "Statistical optimization by response surface methodology for water-gas shift reaction in a H₂-rich stream over Cu-Zn-Fe composite-oxide catalysts"
ชื่อผู้แต่ง Nutthavich Thouchprasitchai, Apanee Luengnaruemitchai,
Sangobtip Pongstabodee
ชื่อวารสาร Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers
Impact factor 2.084 (Year 2013), 2.072 (5-Year)
- ชื่อเรื่อง "Water-gas shift reaction over Cu-Zn, Cu-Fe, and Cu-Zn-Fe composite-oxide catalysts prepared by urea-nitrate combustion"
ชื่อผู้แต่ง Nutthavich Thouchprasitchai, Apanee Luengnaruemitchai,
Sangobtip Pongstabodee
ชื่อวารสาร Journal of Industrial and Engineering Chemistry
Impact factor 2.145 (Year 2012), 1.955 (5-Year)

ข. PATENT

เลขที่คำขอยื่นจดสิทธิบัตร 1101000019

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนและลดการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์