



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์  
เชื้อเพลิงประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน

โดย

อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

กุมภาพันธ์ ๒๕๕๕

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย เรื่อง การผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรนสำเร็จได้ เนื่องจากได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีงบประมาณ 2552 และได้รับการสนับสนุนบางส่วนในการทำวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) และสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ) ประจำปี 2550 ผู้วิจัยขอขอบคุณ รศ.ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ได้ให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ยิ่งต่อการวิจัย รวมทั้งสนับสนุนการทำวิจัย นางสาวภัทรสุดา นาคน้ำ นิสิตปริญญาเอก

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิจัย และเจ้าหน้าที่ทุกท่านซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้รายงานการวิจัยของผู้วิจัยสำเร็จลุล่วง

**บทคัดย่อภาษาอังกฤษ**

Project Title ..... Fuel cell processor for the production of hydrogen for the proton exchange membrane fuel cell

Name of the Investigators...Asst.Prof.Apanee Luengnaruemitchai

Year...2010.....

**Abstracts**

In this research work, a fuel processor, consisting of a methanol steam reforming (MSR) reactor over ShiftMax 240 (a commercial catalyst) and a preferential CO oxidation (PROX) reactor over the Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, was investigated. The MSR and PROX reactors were tested individually with the objective of optimizing operating conditions for minimum CO content. The results revealed that MSR gave a 100 % CH<sub>3</sub>OH conversion at 250 °C. Moreover, the Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by photodeposition in the PROX reactor could remove the CO content in a H<sub>2</sub>-rich stream to 0 ppm level, which is suitable for feeding to PEM fuel cells.

## บทคัดย่อภาษาไทย

ชื่อโครงการวิจัย...การผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง  
ประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน  
ชื่อผู้วิจัย.....ผศ.ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย  
เดือน และ ปี ที่ทำวิจัยเสร็จ.....พฤศจิกายน 2553

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้หน่วยผลิตเชื้อเพลิงซึ่งประกอบไปด้วยหน่วยเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ โดยในหน่วยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า และหน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยในหน่วยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในห้องปฏิบัติการ Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในการทดลองมีการทดสอบหน่วยเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำ และหน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้น้อยที่สุด จากผลทดลองพบว่าหน่วยเปลี่ยนรูปเมทานอลด้วยไอน้ำสามารถเปลี่ยนรูปเมทานอลได้ร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธี เตรียมใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (photodeposition) ในหน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศของไฮโดรเจนได้ทั้งหมด ซึ่งมีความเหมาะสมในการใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

## สารบัญ

บทที่	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	li
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
<b>1 บทนำ</b>	<b>1</b>
<b>2 แนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>4</b>
<b>3 วิธีการวิจัย</b>	<b>7</b>
3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา	7
3.2 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง	7
3.2.1 หน่วยผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน	8
3.2.2 หน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์	8
3.3 เครื่องวิเคราะห์ผล	9
<b>4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง</b>	<b>11</b>
4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
4.2 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิง	13
4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	13
4.2.2 อิทธิพลของ Contact Time	15
4.3 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในสภาวะจริงที่ผลิตจากกระบวนการเมทานอลสตีมีฟอร์มมิง	17
4.3.1 เตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว	18
4.3.2 เตาปฏิกรณ์แบบควบคู่	19
<b>5 สรุปผลการวิจัย</b>	<b>24</b>
เอกสารอ้างอิง	25

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1	แสดงกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลว (Chen และคณะ, 2549)	2
2	กระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงเหลว	3
3	กระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง	7
4	ภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) ใช้เทคนิคการตกตะกอนโดยปกติ (b) ใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV)	11
5	XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) (a) ZnO, (b) Au/ZnO-11 W-1 h, (c) Au/ZnO-11 W-3 h, (d) Au/ZnO-11 W-5 h, (e) Au/ZnO-176 W, (f) Au/ZnO-11 W-3 h_spent, (g) Au/ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -11 W-3 h, and (h) Au/ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -11 W-3 h_spent	12
6	ประสิทธิภาพของกระบวนการเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ contact time เท่ากับ $2.93 \times 10^{-3}$ gcat*min/mL	14
7	การทดสอบความคงทนของปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ค่า contact time เท่ากับ $2.93 \times 10^{-3}$ gcat*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส	15
8	อิทธิพลของ contact time ต่อประสิทธิภาพปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ 250 องศาเซลเซียส: (a) CH <sub>3</sub> OH conversion ( ● ), H <sub>2</sub> selectivity ( ○ ), and H <sub>2</sub> yield ( ▼ ); (b) H <sub>2</sub> production rate ( ● ) and CO content ( ● )	16
9	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (product distribution) ในส่วนของก๊าซ ที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่ง ที่ contact time เท่ากับ $2.9 \times 10^{-2}$ gcat*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส	17
10	ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ของบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์ในเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวของปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่ง: CO conversion (●), selectivity (○), and O <sub>2</sub> conversion (▼)	18
11	อิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบของกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	21

## สารบัญรูป

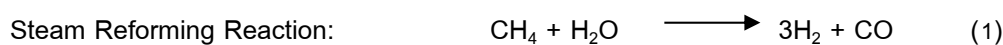
รูปที่		หน้า
12	การทดสอบความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ความของกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 30 องศาเซลเซียสค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (●), ค่าการเลือกเกิดจำเพาะ (○) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจน (▼)	23

## บทที่ 1

### บทนำ

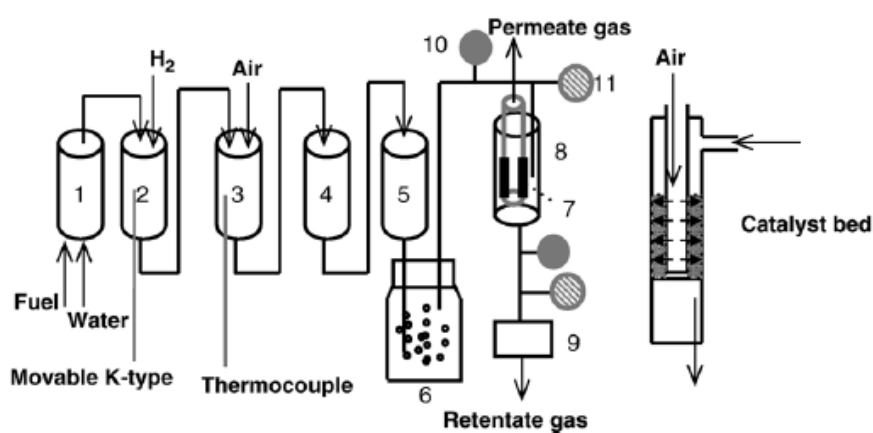
ในปัจจุบันหลายประเทศต่าง ๆ ทั่วโลกได้ตระหนักถึงความสำคัญของวิกฤตการณ์ที่อุณหภูมิของโลกโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับ 100 ปีก่อน วิกฤตการณ์นี้เกิดขึ้นมาจากก๊าซเรือนกระจก ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน และก๊าซอื่น ๆ ก๊าซเหล่านี้เกิดจากการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิง ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน เพื่อป้อนพลังงานให้กับภาคอุตสาหกรรมและใช้ในครัวเรือน และเมื่อไม่นานมานี้มีการประชุมระดับโลกที่กรุงโคเปนเนเก้น เพื่อให้ทั่วโลกแสดงความรับผิดชอบและตั้งเป้าหมายในการลดก๊าซเรือนกระจก ซึ่งวิธีที่เหมาะสมที่สุดในการชะลอวิกฤตการณ์นี้คือการหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่ไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและมีประสิทธิภาพสูง เชื้อเพลิงไฮโดรเจนได้รับการยอมรับจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกว่าเป็นแหล่งพลังงานที่ตอบโจทย์ของปัญหาเหล่านั้นได้เป็นอย่างดี และเหตุผลที่สำคัญที่สุดที่ทำให้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นพลังงานแห่งอนาคต เนื่องจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีความหนาแน่นของพลังงานสูง และเป็นเชื้อเพลิงที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อีกทั้งไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม<sup>[1,2]</sup> แต่ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ไม่ได้มีเพียงก๊าซไฮโดรเจนเท่านั้น ยังมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อีกด้วย ก๊าซชนิดนี้เป็นปัญหาหลักของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประยุกต์ใช้ในยานพาหนะ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเพียงเล็กน้อยส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบแรงดันลดลงอย่างรวดเร็ว<sup>[3,4]</sup> ซึ่งกระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจน สามารถทำได้หลายวิธี และพบว่าการใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential CO Oxidation, PROX) มีศักยภาพสูงในการกำจัดก๊าซดังกล่าว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและมีค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงในการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ<sup>[5,6,7,8,9]</sup>

การพัฒนาและวิจัยในเรื่องนี้โดยทั่วไปจะแบ่งเป็น 2 ส่วน ได้แก่ กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมีหลายวิธี เช่น Steam Reforming, Partial Oxidation, Autothermal และ Carbon dioxide Reforming of Natural Gas วิธีที่เป็นที่นิยมแพร่หลายในกระบวนการอุตสาหกรรม คือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งก๊าซธรรมชาติด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) ดังแสดงในสมการที่ 1 ซึ่งปฏิกิริยานี้เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 700-1000 องศาเซลเซียสบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ประสิทธิภาพของกระบวนการนี้อยู่ที่ 65-75 % ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่า Syngas ที่ประกอบไปด้วย ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นองค์ประกอบหลัก



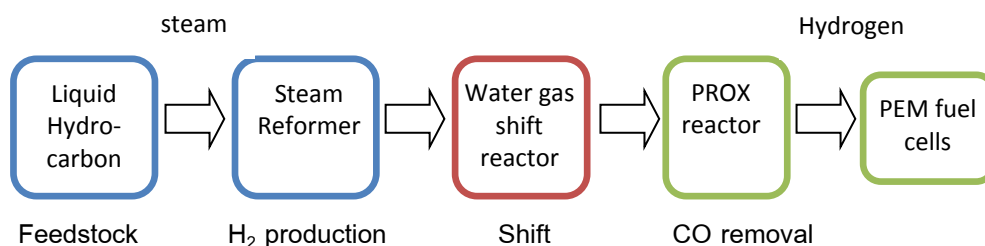


จากนั้นจะผ่านเข้าสู่กระบวนการ Water Gas Shift (แสดงในสมการที่ 2) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำทำปฏิกิริยาได้ผลิตผลเป็น Reformed Gas ซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซไฮโดรเจนประมาณ 40-75 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 20-25 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.3 ถึง 1.0 เปอร์เซ็นต์และมีไอน้ำในปริมาณเล็กน้อย ท้ายที่สุดก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกผ่านเข้าสู่กระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งนักวิจัยจากหลาย ๆ ประเทศได้วิจัยและพัฒนากระบวนการกำจัดหรือลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้มีประสิทธิภาพสูงสุดและทำให้เกิดการสูญเสียเชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้น้อยที่สุดด้วย เช่น การแยกก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากก๊าซไฮโดรเจนด้วยเทคนิคการใช้ Membrane ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลว (Chen และคณะ, 2549)

นอกจากนี้วิธีที่มีประสิทธิภาพสูงและเสียค่าใช้จ่ายน้อยในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้อยู่ในเกณฑ์ที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทนทานได้ คือ วิธีการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงของไฮโดรเจน (Preferential CO Oxidation) แสดงในสมการที่ 3 ซึ่งออกซิเจนจะเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเฉพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีประสิทธิภาพในการเลือกออกซิไดซ์เฉพาะก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จากปริมาณ 10,000 ส่วนในล้านส่วน (ร้อยละ 1) ให้เหลือปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน โดยปราศจากการออกซิไดซ์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีอยู่ร้อยละ 40-75 โดยภาพรวมของกระบวนการผลิตแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 กระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงเหลว

การพัฒนาประสิทธิภาพของการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถทำได้โดยการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยานี้ก๊าซออกซิเจนปริมาณเพียงเล็กน้อยจะถูกเพิ่มเข้าไปใน H<sub>2</sub>-rich gas ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนั้นต้องสามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจน และสามารถกำจัดหรือลดปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้อยู่ในระดับที่ของเซลล์เชื้อเพลิงทนได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเลือกออกซิไดซ์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ประกอบด้วย โลหะมีตระกูลจำพวก แพลทินัม (Pt) ทองคำ (Au) พลาเดียม (Pd) รูทีเนียม (Ru) และตัวรองรับ (Support) ที่สามารถให้ออกซิเจนเพื่อไปออกซิไดซ์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้

ในงานวิจัยนี้มุ่งที่จะเน้นการศึกษาปฏิกิริยา Preferential oxidation of CO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการพัฒนาขึ้นเองของกลุ่มวิจัยซึ่งใช้ทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ที่อุณหภูมิเหมาะสมกับอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการขับเคลื่อนยานพาหนะ โดยจะใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตจากการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาภาพรวมของ Fuel processor ตั้งแต่การผลิตไฮโดรเจนและการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีความเหมาะสมกับการใช้เซลล์เชื้อเพลิง เพื่อให้ได้มาซึ่งเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีศักยภาพเพียงพอทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณกับการป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง

## บทที่ 2 แนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับแหล่งของพลังงานทดแทนเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวาง หนึ่งในพลังงานทดแทนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือ ก๊าซไฮโดรเจน แม้ว่าธาตุไฮโดรเจนบนโลกนั้นมีอยู่มากมาย แต่อยู่ในรูปที่ไม่สามารถนำมาใช้งานได้ วิธีที่เป็นที่นิยมแพร่หลายในกระบวนการอุตสาหกรรมในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน คือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งก๊าซธรรมชาติด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา Reforming ของก๊าซธรรมชาตินี้คือโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[10, 11]</sup> อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังมีสิ่งที่จะต้องได้รับการปรับปรุงและพัฒนาได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้นสูง จึงไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์อีกทั้งยังเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก อีกประการหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีอายุการใช้งานสั้นเนื่องจากเกิดการคาร์บอน (Coke Deposition) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตลดลงอย่างรวดเร็ว ด้วยเหตุนี้เองจึงมีงานวิจัยในเรื่องการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับกระบวนการ Steam Reforming เป็นจำนวนมาก ในปีพ.ศ.2550 Parizotto และคณะ<sup>[12]</sup> ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งได้เติมโลหะเงินลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการฝังตัวเปียกแบบร่วม (Co-impregnation) มีปริมาณโลหะนิกเกิล 5-15% และ โลหะเงิน 0.1-0.6% โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองสรุปได้ว่าเมื่อเติมโลหะเงินลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากกว่า 0.3% ส่งผลให้สามารถต้านทานการเกิดคาร์บอนได้หรือทำให้อัตราการเกิดคาร์บอน (carbon formation) ลดลง เนื่องจากโลหะเงินจะทำให้คุณสมบัติของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเปลี่ยนแปลงไปในทางที่ดีขึ้น และในปีเดียวกัน Seo และคณะ<sup>[13]</sup> ใช้ตัวรองรับเป็นซีโรเจล (Xerogel) แทนอะลูมินาและใช้โลหะนิกเกิล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวและความคงทนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้กันโดยทั่วไป เนื่องจากพื้นผิวของตัวรองรับซีโรเจลมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่หนาแน่นจึงช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งยังเกิดการก่อกำตัวของเฟสนิกเกิลอะลูมินेटส่งผลให้ความสามารถในการรีดิวซ์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะให้ค่าการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนประมาณ 70% จากที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งก๊าซธรรมชาติด้วยไอน้ำ นอกจากนี้ยังมีเชื้อเพลิงอีกหลายชนิดที่ใช้ในการเป็นสารตั้งต้นผ่านกระบวนการ steam reforming เช่น แก๊สโซลีน น้ำมันดีเซล ถ่านหิน เป็นต้น อย่างไรก็ตามหากเปลี่ยนสารตั้งต้นจากก๊าซธรรมชาติเป็นเมทานอล ข้อดีของการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น<sup>[14]</sup> มีดังนี้

1. ให้ผลผลิตที่มีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนต่อโมลสูงสุด
2. สามารถเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรเจนได้ที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ (200-300 องศาเซลเซียส)
3. สามารถลดความเสี่ยงที่จะเกิดการก่อกำของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้
4. สามารถผลิตได้จากแหล่งพลังงานทางเลือกอื่น ๆ ได้
5. เทคโนโลยีนี้สามารถพัฒนาให้เป็นการผลิตไฮโดรเจนในระดับอุตสาหกรรมได้

นอกจากนี้เมทานอลสามารถผลิตได้จากสารชีวภาพที่มีอยู่มากมายในประเทศไทยเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสารชีวมวล (Biomass) มาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด และเป็นทางเลือกที่ปลอดภัยในการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากภายนอกประเทศ ด้วยเหตุนี้ทำให้เมทานอลเป็นตัวเลือกที่ดีเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ป้อนให้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน อย่างไรก็ตาม กระบวนการผลิตที่จะนำมาซึ่งก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้นจะต้องผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (Low-Temperature Water Gas Shift) และปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential CO Oxidation) ในส่วนของปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม คือ Cu/Zn/Al (Süd Chemie, Inc.) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขายทั่วไปในท้องตลาดที่จะใช้ ในงานวิจัยนี้ แต่เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์และทางด้านจลนพลศาสตร์ทำให้กระบวนการออกซิเดชันแก๊สซิฟต์ไม่สามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงของไฮโดรเจนให้หมดลงได้ ดังนั้นจึงต้องการหน่วยสนับสนุนอื่นอีก มีหลายกระบวนการที่พิสูจน์แล้วว่าสามารถลดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลืออยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีอยู่ประมาณร้อยละ 1 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ได้แก่ Preferential CO oxidation (การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและประหยัดที่สุด ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยานี้ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt, Ru และ Rh บนตัวรองรับเป็นอะลูมินา<sup>[15]</sup> Pt/A-type zeolite และ Pt/mordenite<sup>[16]</sup> Au/CeO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> Au/ZnO<sup>[17]</sup> นอกจากนี้ยังมีการศึกษาปฏิกิริยาของโลหะผสม AuPt/A-type zeolite<sup>[7]</sup> ในการช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากยิ่งขึ้น และการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการนี้สามารถทำได้โดยการเพิ่มเตาปฏิกรณ์อีกตัวหนึ่งซึ่งต่อแบบอนุกรมกับเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวโดยที่ใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซออกซิเจนที่เท่ากันเมื่อเทียบกับการใช้เตาปฏิกรณ์เพียงเตาเดียว Srinivas และ Gulari<sup>[18]</sup> ทำการทดลองโดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบคู่ร่วมต่อแบบอนุกรม ซึ่งใช้แพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนให้เตาปฏิกรณ์ที่เหมาะสมอยู่ที่ 60:40 ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ที่ 99.88 เปอร์เซ็นต์และค่าการเลือกเกิดจำเพาะที่ 49.94 เปอร์เซ็นต์ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 และตัวที่ 2 อยู่ที่ 230 องศาเซลเซียส และ 170 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ต่อมาในปี พ.ศ. 2551 อาภาณีและคณะ<sup>[19]</sup> ศึกษาผลของการพัฒนากระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่จำลองขึ้น โดยใช้เตาปฏิกรณ์คู่ร่วมบนตัวเร่งปฏิกิริยาควบคู่ Au และ Pt บนตัวรองรับซีโอไลท์เอ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของเตาปฏิกรณ์คู่ร่วมเพิ่มขึ้นอย่างมากโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณก๊าซออกซิเจนที่เท่ากันเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เตาปฏิกรณ์เพียงเตาเดียว เมื่อใช้เตาปฏิกรณ์คู่ร่วมให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ประมาณร้อยละ 58 ซึ่งจะเป็นการลดอัตราการสูญเสียเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นอย่างมาก

ในปี พ.ศ.2548 Seo และคณะ<sup>[20]</sup> ศึกษาโดยการใช้เตาปฏิกรณ์แบบคู่ร่วมกับการผลิตไฮโดรเจนเพื่อเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ออกมาจากกระบวนการ

นี้มีปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน และมีเสถียรภาพดีมากตลอดช่วงเวลาการทดสอบเป็นเวลา 3 วัน ต่อมา Bowers และคณะ<sup>[21]</sup> ได้ออกแบบกระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเพื่อประยุกต์ใช้ในการขับเคลื่อนยานพาหนะจากพลังงานทดแทนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ น้ำมันแก๊สโซลีน เอทานอลและเมทานอล โดยผ่านกระบวนการออโต้เทอร์มอล (Auto-thermal) กระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์และกระบวนการการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า การใช้เมทานอลจะให้ประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสูงสุดและเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุด และเมื่อผ่านหน่วยสนับสนุนต่าง ๆ จะสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้เหลือน้อยกว่า 100 ppm ได้ด้วย นอกจากนี้สามารถลดเวลาที่ใช้ในการเริ่มกระบวนการนี้ให้เหลือเพียง 4 นาทีเท่านั้น

จากการรวบรวมค้นคว้าข้อมูลของผลงานวิจัยที่ผ่านมา ในงานวิจัยนี้จึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงจากเมทานอล ซึ่งประกอบด้วย 3 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมคือ ShiftMax 240 กระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เจือปนอยู่ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเริ่มต้นด้วยปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในท้องตลาด สุดท้ายเป็นกระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลือด้วยปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในห้องปฏิบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Au บนตัวรองรับ ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ร่วม เนื่องจากมีการศึกษาในเบื้องต้นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำเหมาะสมกับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง และให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

### บทที่ 3 วิธีการวิจัย

#### 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งสำหรับการผลิตไฮโดรเจน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-ZnO ที่ใช้ในท้องตลาด มีชื่อทางการค้าว่า ShiftMax 240 ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็น CuO และ ZnO และใช้สำหรับปฏิกิริยา low-temperature shift มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยา

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในขั้นแรกเริ่มจากเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ระหว่างสารละลาย Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) และ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Fluka) ปรับค่า pH ของสารละลายผสมดังกล่าวให้เป็น 8 โดยใช้สารละลาย Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Riedel-de Haen) ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส<sup>[22]</sup> ส่วนการตกตะกอนโลหะทองในขั้นต้นใช้วิธีการ Deposition Precipitation หลังจากนั้นได้ศึกษาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต<sup>[23]</sup> โดยพลังงานของหลอด UV และเวลาที่สารละลายอยู่ภายใต้แสงถูกควบคุมไว้ที่ 11 วัตต์และนาน 3 ชั่วโมงตามลำดับ หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง

#### 3.2 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง

กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ประกอบด้วย 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งและกระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 กระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง

### 3.2.1 หน่วยผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน

สำหรับปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่ง (Methanol Steam Reforming, MSR) ทำการศึกษาโดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed) ตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ภายใต้ความดันบรรยากาศปกติ ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 350 องศาเซลเซียส นำสารผสมของเมทานอล (เกรด HPLC) กับน้ำกลั่น ในอัตราส่วนต่างๆโดยโมล ฉีดเข้าสู่เตาปฏิกรณ์โดยใช้ syringe pump หลังจากนั้นทำให้สารผสมดังกล่าวกลายเป็นไอใน evaporator ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สารผสมถูกพาเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ MSR โดยใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นตัวพา ที่อัตราการไหลคงที่ที่ 34 มิลลิลิตรต่ออนาที และวิเคราะห์ก๊าซที่ออกมาจากเตาปฏิกรณ์ MSR ด้วยเครื่อง gas chromatograph ที่ประกอบด้วยคอลัมน์ carbosphere ก่อนที่จะส่งเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ผลิตได้เข้าสู่กระบวนการการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หลังจากนั้น condensate และ byproduct จะถูกควบแน่นในตัว condenser ที่บรรจุอยู่ในอ่างน้ำแข็ง แล้วทำการตรวจสอบก๊าซที่ออกมาจากเตาปฏิกรณ์ด้วยเครื่อง gas chromatograph เพื่อวิเคราะห์ ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอล (Methanol Conversion) ค่าการเลือกเกิดจำเพาะไฮโดรเจน ( $H_2$  selectivity) และค่าผลผลิตไฮโดรเจน ( $H_2$  yield) ซึ่งคำนวณจากสมการต่าง ๆ ดังนี้

$$X = \frac{CO + CO_2 + CH_4}{MeOH_{(in)}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$S_{H_2} = \frac{H_2}{H_2 + CH_4 + CO + CO_2} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$Y_{H_2} = X * S_{H_2} \quad (3)$$

เมื่อ

X = ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล (%)

$MeOH_{(in)}$  = โมลของเมทานอลขาเข้า

$S_{H_2}$  = ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซไฮโดรเจน (%)

$Y_{H_2}$  = ค่าผลผลิตของก๊าซไฮโดรเจน (%)

$H_2$  = ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนในผลิตภัณฑ์

CO = ปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในผลิตภัณฑ์

$CO_2$  = ปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์

$CH_4$  = ปริมาณของก๊าซมีเทนในผลิตภัณฑ์

### 3.2.2 หน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ในการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่ง นอกจากไฮโดรเจนคาร์บอนไดออกไซด์แล้วยังมีคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลือในรีฟอร์มเมอร์

ถูกกำจัดให้มีปริมาณให้น้อยที่สุด หรือน้อยกว่า 10 ppm ในงานวิจัยนี้ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์กับก๊าซออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบ ภายใต้สภาวะที่แท้จริงที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง ปริมาณก๊าซออกซิเจนทั้งหมดที่ป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ถูกควบคุมไว้ที่  $\lambda=2$  หรือเท่ากับจำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลืออยู่ การใส่ก๊าซออกซิเจนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ PROX แต่ละตัว ควบคุมที่อัตราส่วน 50:50<sup>[19]</sup> อีกทั้งมีการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละเตาปฏิกรณ์ด้วยอุณหภูมิที่ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวอยู่ระหว่าง 30 ถึง 110 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณจากอัตราการไหลทั้งหมดจากเตาปฏิกรณ์ MSR ที่เข้าสู่เตาปฏิกรณ์ PROX ที่ GHSV (Gas Hourly Space Velocity) เท่ากับ 30,000 h<sup>-1</sup> ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ PROX ทั้ง 2 เท่ากัน และก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 จะถูกส่งเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 อย่างต่อเนื่องเพื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จากนั้นทำการวิเคราะห์ก๊าซที่ออกจากตัวปฏิกรณ์ตัวที่ 2 ด้วยเครื่อง gas chromatograph ทั้งนี้ในการศึกษานี้ไม่ต้องมีกระบวนการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะนำมาทดสอบ

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจน (O<sub>2</sub> conversion) ค่าการเลือกเกิดจำเพาะ (selectivity) และปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลือในผลิตภัณฑ์ ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซออกซิเจน คำนวณจากปริมาณของก๊าซดังกล่าวที่ถูกใช้ไป ค่าการเลือกเกิดจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คำนวณจากอัตราส่วนของปริมาณก๊าซออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อปริมาณของก๊าซออกซิเจนที่ใช้ไปทั้งหมด ทุกการทดลองจะวิเคราะห์ก็ต่อเมื่อเข้าสู่ steady state และไม่มีก๊าซมีเทนเกิดขึ้นในการศึกษานี้

### 3.3 เครื่องวิเคราะห์ผล

ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และส่วนประกอบของก๊าซวิเคราะห์โดยการสุ่มตัวอย่างอย่างอัตโนมัติของเครื่อง gas chromatograph และใช้คอลัมน์ carbosphere อุณหภูมิในส่วนของเตา (Oven) ตัวฉีด (Injector) และตัวจับสัญญาณ (Detector) คงที่ที่ 55, 110 และ 175 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิคหลายอย่างได้แก่ วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี Nitrogen adsorption ด้วยเครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750, วิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy ยี่ห้อ VARIAN รุ่น 300/400

ในการทดลองนี้ศึกษา ขนาดและปริมาณของทองบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer (IDX-3530) ซึ่งการวิเคราะห์สามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบ X-ray diffraction pattern ของสารมาตรฐานกับสารตัวอย่างที่เตรียมขึ้น



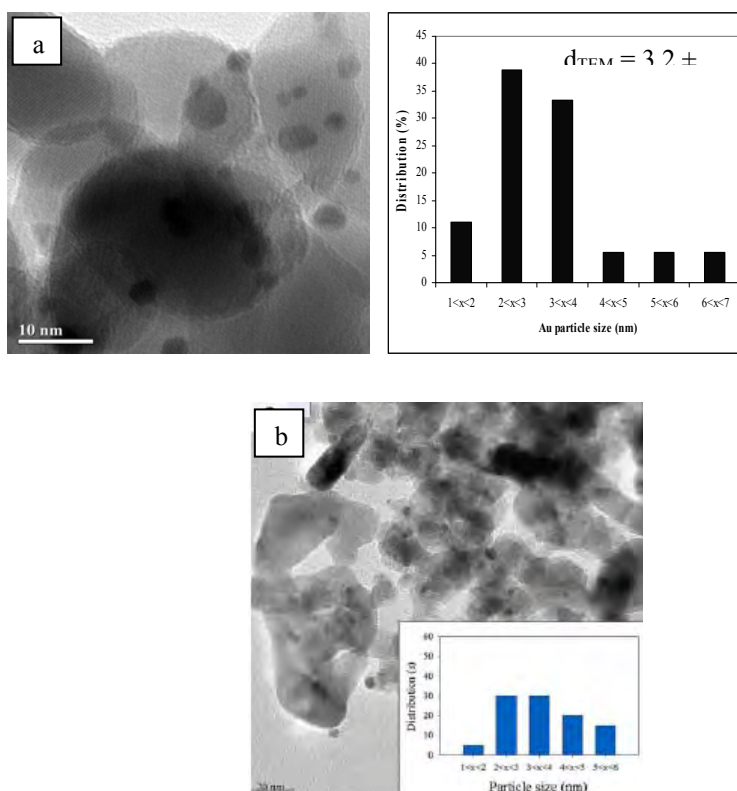
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (JEM 2100) ใช้ออกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น นอกจากนี้สามารถบอกถึงการกระจายตัวของทองบนพื้นผิวตัวรองรับได้อีกด้วย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

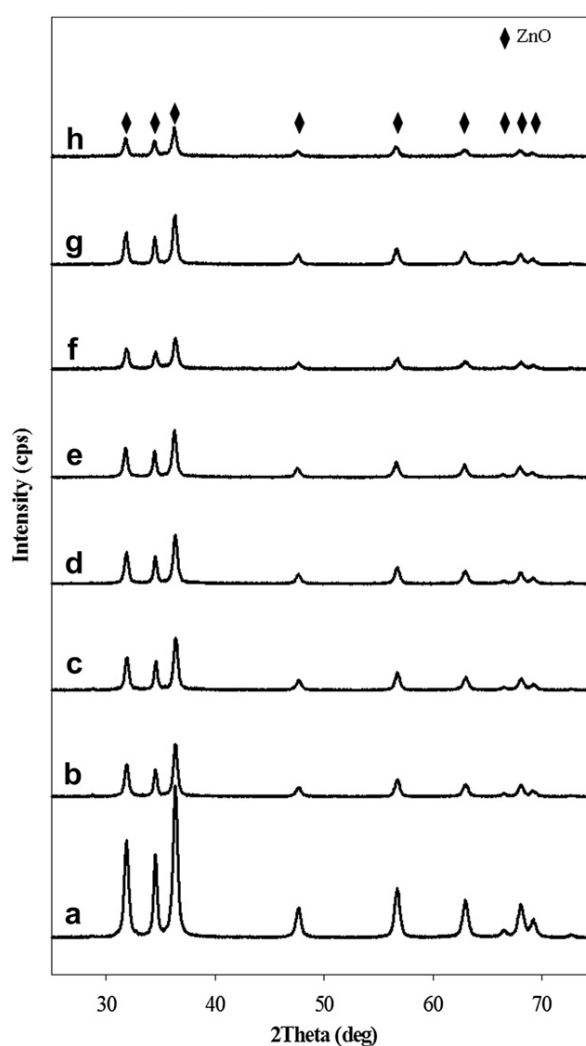
ในการศึกษานี้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมใช้เทคนิคการตกตะกอนโดยปกติและมีใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) ในการเตรียมโดยวิธีหลังใช้เวลาที่สารละลายอยู่ภายใต้แสง UV ถูกควบคุมไว้ที่ 11 วัตต์ 3 ชั่วโมง เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัว (Degree of metal dispersion) โดยใช้เทคนิค Hydrogen Chemisorption พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เทคนิคการตกตะกอนโดยปกติมีขนาดของโลหะทองโดยเฉลี่ยประมาณ 3.2 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) ที่เตรียมได้มีการกระจายตัวร้อยละ 5.31 และขนาดของโลหะทองโดยเฉลี่ยประมาณ 3.6 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a) ใช้เทคนิคการตกตะกอนโดยปกติ (b) ใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV)

นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจคุณสมบัติโดยใช้เครื่อง XRD และเปรียบเทียบกับตัวรองรับ รูปที่ 5 แสดง XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO, Au/ZnO และ Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) ที่เตรียมโดยการเปลี่ยนแปลง

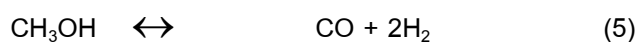
จำนวนวัตต์ของหลอด UV และจำนวนชั่วโมงที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังกล่าวไม่สามารถสังเกตเห็นทองด้วยเครื่อง XRD โดยปกติตำแหน่งของ Au จะเกิดที่ตำแหน่ง  $2\theta = 38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$  และ  $64.4^\circ$  แต่เนื่องจากขนาดของอนุภาคทองเล็กเกินไปสำหรับเครื่องมือนี้จะตรวจวัดได้ พบแต่ XRD patterns ของ ZnO ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 31.78^\circ$ ,  $34.48^\circ$ ,  $36.28^\circ$ ,  $47.56^\circ$ ,  $56.62^\circ$ ,  $62.94^\circ$ ,  $66.54^\circ$ ,  $67.98^\circ$ ,  $69.12^\circ$ , และ  $77.10^\circ$  ซึ่งเป็นระนาบของ ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), และ (202) และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AAS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีปริมาณทอง 1.046 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5 XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) (a) ZnO, (b) Au/ZnO-11 W-1 h, (c) Au/ZnO-11 W-3 h, (d) Au/ZnO-11 W-5 h, (e) Au/ZnO-176 W, (f) Au/ZnO-11 W-3 h\_spent, (g) Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11 W-3 h, and (h) Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11 W-3 h\_spent.

#### 4.2 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิง

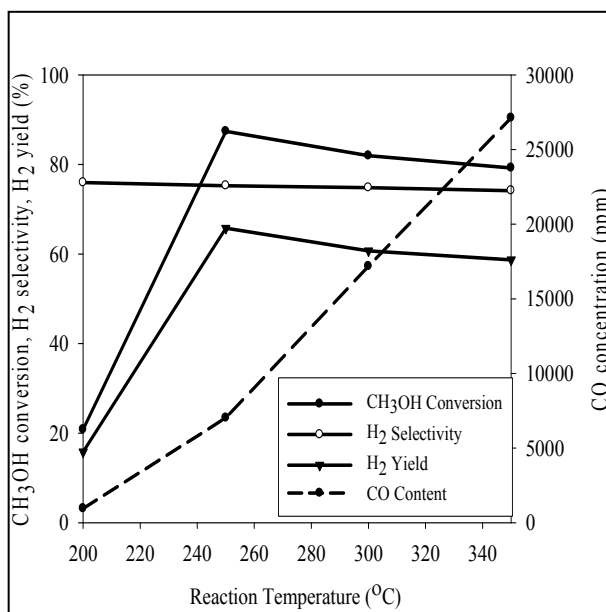
ปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิง (4) ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กันได้แก่ ปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอล (5) และปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟท์ (6) <sup>[24]</sup>



##### 4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

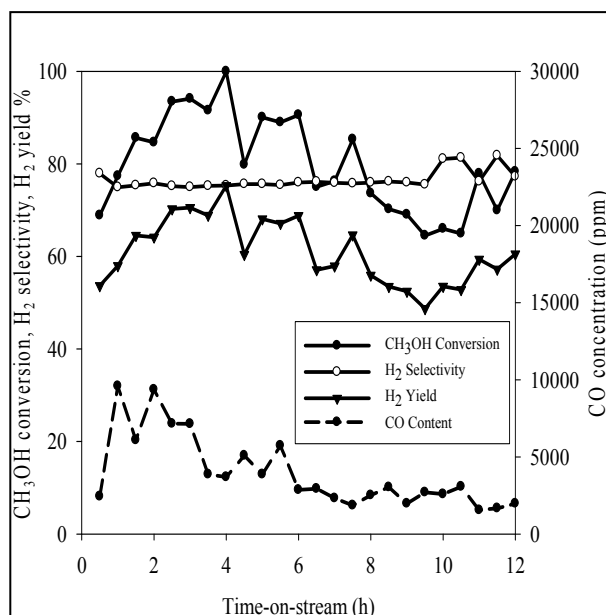
จากปฏิกิริยาข้างต้น (สมการที่ 4–6) ปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิง (4) และปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟท์ (6) จะทำให้ได้ก๊าซผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ในขณะที่ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอล (5) ปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่การที่จะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลสูง ๆ นั้นก็เกิดในอุณหภูมิสูงเช่นกันเพื่อที่จะผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ปริมาณมาก ๆ ดังนั้นควรศึกษาหาอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนปริมาณที่มากที่สุด อีกทั้งต้องมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุดด้วย

รูปที่ 6 แสดงประสิทธิภาพของกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิงที่ contact time (W/F) เท่ากับ  $2.93 \times 10^{-3}$  gcat\*min/mL กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าทั้ง  $\text{CH}_3\text{OH}$  conversion และ  $\text{H}_2$  yield มีแนวโน้มเหมือนกัน คือค่าทั้ง 2 เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่ม เพราะว่าทั้งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนอย่างรุนแรง ในช่วงอุณหภูมิมะหว่าง 250–350 องศาเซลเซียส ค่าทั้ง 2 จะค่อย ๆ ลดลง อย่างไรก็ตามปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 950 ppm ที่ 200 องศาเซลเซียส ไปเป็นเกือบร้อยละ 3 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ contact time เท่ากับ  $2.93 \times 10^{-3}$  g cat\*min/mL ในส่วนของค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนนั้น ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนั้นค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลสูงสุดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 เกิดขึ้นที่ 250 องศาเซลเซียส ที่สภาวะนี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลร้อยละ 87 ค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 75 และค่าผลผลิตไฮโดรเจนร้อยละ 65 ที่อุณหภูมินี้ ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีประมาณร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร ซึ่งเหมาะสมสำหรับการป้อนเข้าสู่กระบวนการการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ทันทีโดยไม่ต้องผ่านหน่วยสนับสนุนอื่น ๆ



รูปที่ 6 ประสิทธิภาพของกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ contact time เท่ากับ  $2.93 \times 10^{-3}$  gcat\*min/mL

นอกจากนั้น ความเป็นไปได้ก็อย่างหนึ่งในการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซผลิตภัณฑ์อาจจะเกิดจากปฏิกิริยา Reverse Water-Gas Shift (RWGS) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งไม่ได้ขึ้นอยู่กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือกระบวนการสังเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[25]</sup> คณะวิจัยได้ศึกษาปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปในท้องตลาด (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในช่วงอุณหภูมิ 230 - 300 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 เนื่องจากให้ค่า methanol conversion สูงสุด นอกจากนี้ความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่สำคัญมากอย่างหนึ่งในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนของกระบวนการนี้ รูปที่ 7 แสดงผลของการทดสอบค่าความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ในกระบวนการดังกล่าว ที่ค่า contact time เท่ากับ  $2.93 \times 10^{-3}$  gcat\*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณไม่คงที่ แต่อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสูงและสูงอย่างต่อเนื่อง โดยให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1 ตลอดการทดลอง 12 ชั่วโมง อีกทั้งค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนไม่ถูกผลกระทบในช่วงระยะเวลาตั้งแต่ 1 ถึง 9 ชั่วโมง



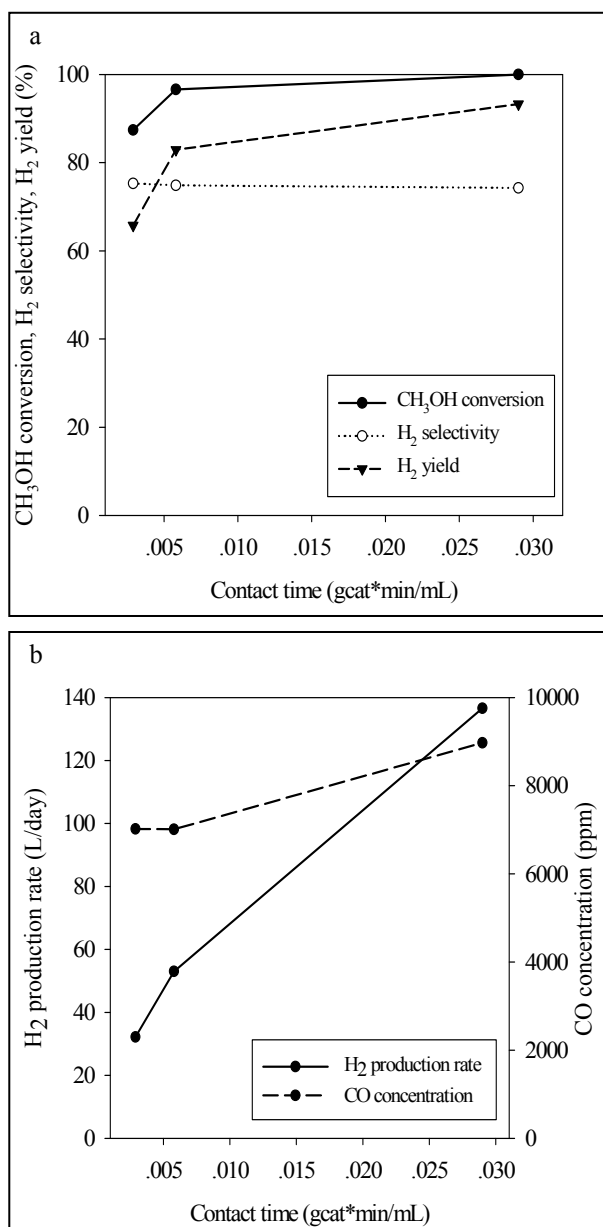
รูปที่ 7 การทดสอบความคงทนของปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีรีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ค่า contact time เท่ากับ  $2.93 \times 10^{-3}$  gcat\*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส

#### 4.2.2 อิทธิพลของ Contact Time

ทำการศึกษาปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีรีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ contact time ต่าง ๆ ในช่วง  $2.9 \times 10^{-3} - 2.9 \times 10^{-2}$  gcat\*min/mL ผลการทดลองดังรูปที่ 8 แสดงอิทธิพลของ contact time ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลและค่าผลผลิตไฮโดรเจน ที่ 250 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าค่าทั้ง 2 เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม contact time อย่างไรก็ตาม อิทธิพลของ contact time ไม่ส่งผลต่อค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจน (รูปที่ 8a) ในช่วง contact time ต่ำๆ ( $2.9 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-3}$  gcat\*min/mL) ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลและค่าผลผลิตไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 87 ไปเป็นร้อยละ 96 และร้อยละ 66 ไปเป็นร้อยละ 83 ตามลำดับ ในช่วง contact time สูง ๆ ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเข้าสู่ร้อยละ 100

ในทำนองเดียวกันอัตราการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเมทานอลรีฟอร์มเมทเพิ่มขึ้นเมื่อ contact time ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ในรูปที่ 8b ที่สภาวะนี้ กระบวนการเมทานอลสตีมีรีฟอร์มมิ่งให้อัตราการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 136.6 ลิตรต่อวัน อย่างไรก็ตาม ปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมทยังคงน้อยกว่าร้อยละ 1 ในทุก ๆ การทดลอง แสดงให้เห็นว่าผลผลิตที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีมีรีฟอร์มมิ่งส่งผลให้กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อกำจัดก๊าซดังกล่าวได้ทันทีโดยไม่ต้องมีกระบวนการสนับสนุนอื่น ๆ อีก ดังนั้นที่ contact time เท่ากับ  $2.9 \times 10^{-2}$  gcat\*min/mL เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีปริมาณสูงอีกทั้งยังมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ไม่มีเมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่ในรีฟอร์มเมทเลย

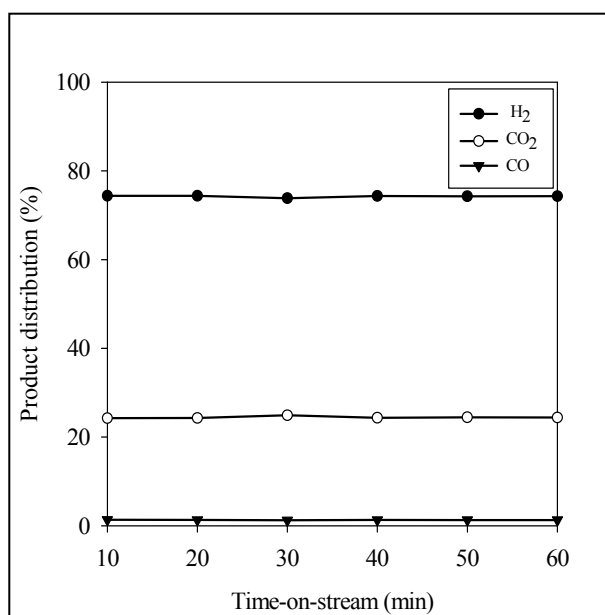
ทำให้สามารถลดผลกระทบจากเมทานอลต่อปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากเมทานอลเป็นตัวหน่วงปฏิกิริยาดังกล่าว<sup>[26]</sup>



รูปที่ 8 อิทธิพลของ contact time ต่อประสิทธิภาพปฏิกิริยาเมทานอลสตีมรีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ 250 องศาเซลเซียส: (a) CH<sub>3</sub>OH conversion (—●—), H<sub>2</sub> selectivity (····○····), and H<sub>2</sub> yield (—▼—); (b) H<sub>2</sub> production rate (—●—) and CO content (—●—).

ตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ใช้ในปฏิกิริยาเมทานอลสตีมรีฟอร์มมิ่ง ให้ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำกลั่น

ที่ศึกษาที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าที่อัตราส่วนของระหว่างเมทานอลต่อน้ำ 1:1.3 โดยโมล เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยานี้ รูปที่ 9 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (product distribution) ในส่วนของก๊าซ ที่ได้จากการบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง ที่ contact time เท่ากับ  $2.9 \times 10^{-2}$  gcat\*min/mL ณ 250 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเพียงเล็กน้อย และไม่พบก๊าซอื่น (CH<sub>4</sub>) อีกด้วย อีกทั้งกระบวนการนี้มีประสิทธิภาพคงที่ตลอดเวลาที่ทดสอบ



รูปที่ 9 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (product distribution) ในส่วนของก๊าซ ที่ได้จากการบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง ที่ contact time เท่ากับ  $2.9 \times 10^{-2}$  gcat\*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส

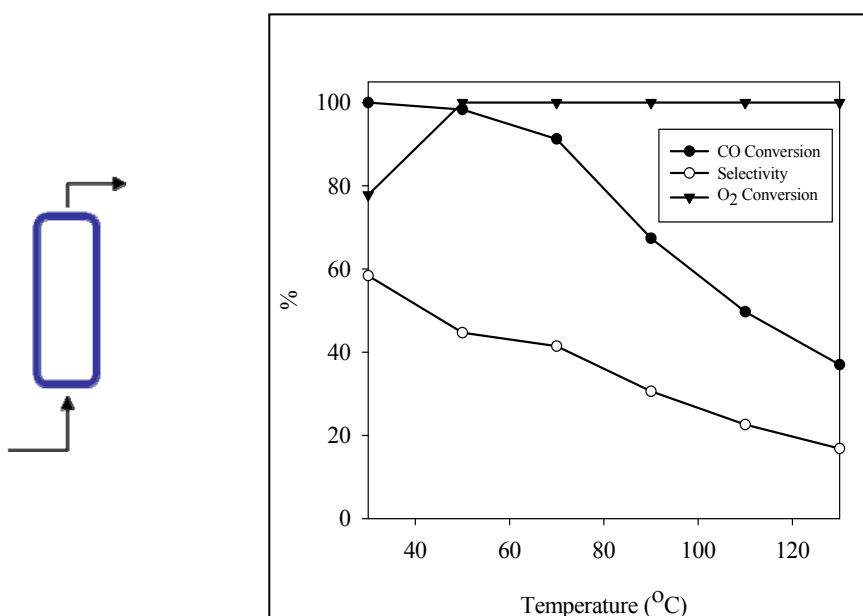
#### 4.3 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะจริงที่ผลิตจากการบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง

เมื่อได้ก๊าซไฮโดรเจนจากการบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง มีการใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการทำให้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นเนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีผลต่อประสิทธิภาพของขั้วแอโนดที่ทำมาจากแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน เพราะฉะนั้นงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาและปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ได้จากการบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง



#### 4.3.1 เตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว

เพื่อหาความเป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นว่าสามารถนำมาใช้ภายใต้สภาวะจริงที่ได้จากปฏิกิริยาเมทานอลรีฟอร์มมิ่งได้หรือไม่ ในงานวิจัยนี้ ได้นำปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยกระบวนการการตกตะกอนและด้วยวิธีกระบวนการการตกตะกอนภายใต้แสง UV มาใช้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งสองแบบให้ผลไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีกระบวนการการตกตะกอนภายใต้แสง UV ใช้ระยะเวลาในการเตรียมสั้นกว่า ดังนั้นจึงได้เลือกมาศึกษาต่อไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลืออยู่จากกระบวนการเมทานอลรีฟอร์มมิ่ง ซึ่งทำได้โดยให้ก๊าซออกซิเจนไปทำปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมทให้ต่ำกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีศักยภาพสูงมากสำหรับปฏิกิริยานี้ภายใต้สภาวะจริงที่ได้จากกระบวนการเมทานอลรีฟอร์มมิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทงบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์ในเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวของปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่ได้จากกระบวนการเมทานอลรีฟอร์มมิ่ง: CO conversion (●), selectivity (○), and O<sub>2</sub> conversion (▼)

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นสมบูรณ์ที่ 30 องศาเซลเซียสและค่อย ๆ ลดลงจนถึงร้อยละ 90 ที่ 70 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเป็น ร้อยละ 40 ที่ 130 องศาเซลเซียส ในด้านของการเลือกเกิดจำเพาะ ที่ 30 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงสุดที่ร้อยละ 58 ซึ่ง

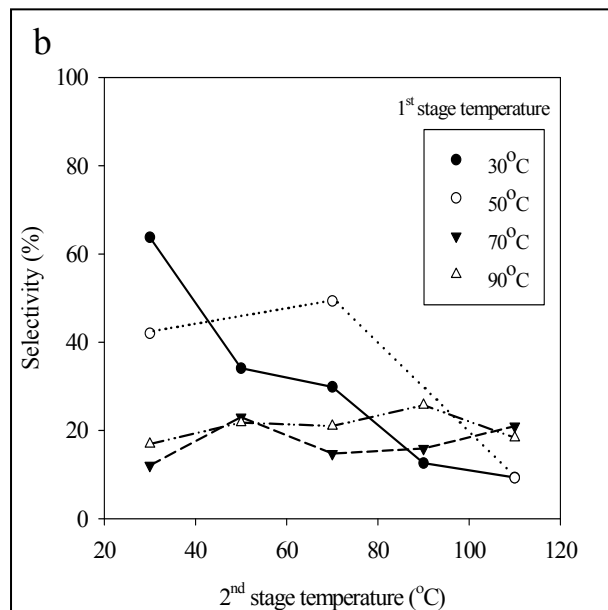
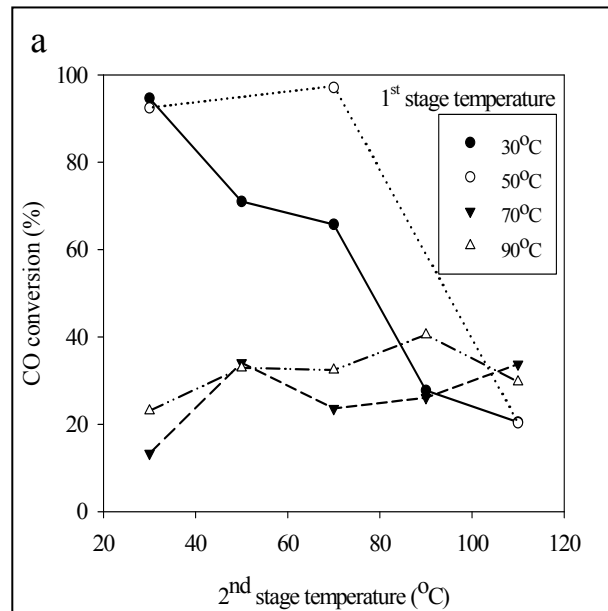
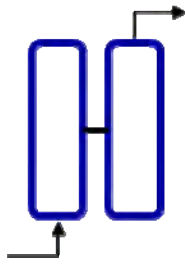
สูงกว่างานอื่นเล็กน้อย และหลังจากนั้นแสดงแนวโน้มเหมือนกับค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งค่าที่ได้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้กระบวนการเร่งปฏิกิริยานี้ใช้ก๊าซออกซิเจนอย่างรวดเร็วและเข้าสู่ร้อยละ 100 ที่ 50 องศาเซลเซียส ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนหน้าที่ศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน<sup>[9]</sup> ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์มีความว่องไวและเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (30-50 องศาเซลเซียส) และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนร่วมด้วย

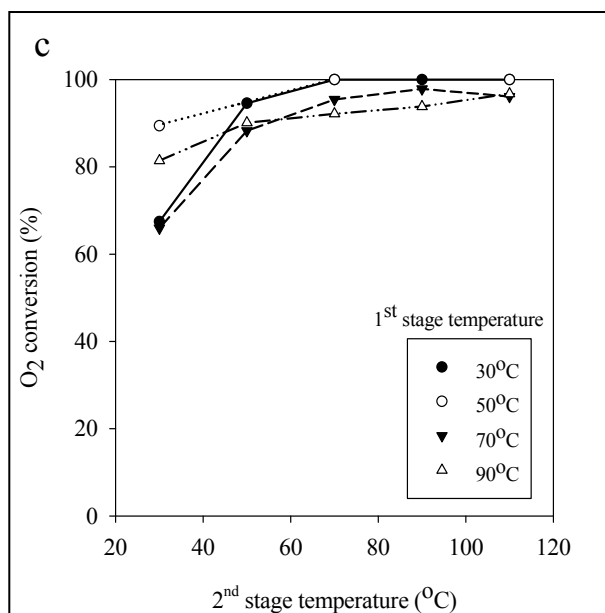
#### 4.3.2 เตาปฏิกรณ์แบบควบคู่

กระบวนการเลือกปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบควบคู่ได้นำมาใช้สำหรับกระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากในการใช้เตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวซึ่งออกซิเจนถูกนำเข้าไปทำปฏิกิริยาในตอนต้น และในส่วนท้ายของเตาปฏิกรณ์ซึ่งมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยอาจจะไม่มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนซึ่งทำให้ปริมาณไฮโดรเจนลดลง อย่างไรก็ตามถ้าแบ่งปริมาณก๊าซออกซิเจนให้แต่ละเตาอย่างเหมาะสมก็อาจจะลดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนเนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนที่จำกัด ดังนั้นน่าจะส่งผลให้ CO conversion เพิ่มขึ้น หรือเท่าเดิม แต่ทำให้ selectivity ในการเกิดออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น

ในการศึกษานี้ปริมาณมีการควบคุมปริมาณก๊าซออกซิเจนให้แต่ละเตาอย่างเหมาะสม การทดลองในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบทดสอบภายใต้สภาวะเดียวกับเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว ยกเว้นการแบ่งปริมาณของก๊าซออกซิเจนที่ปริมาณเท่าเดิมเข้าไปในแต่ละเตา ซึ่งประสิทธิภาพของกระบวนการนี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ตัวอย่างเช่น อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แต่ละตัว อัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนในเตาแต่ละตัว และอื่น ๆ ผลการทดลองก่อนหน้าแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาไม่มากแต่อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละเตาปฏิกรณ์นั้นมีอิทธิพลกับประสิทธิภาพของกระบวนการอย่างมาก<sup>[10]</sup> เพื่อที่จะหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้ได้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดนั้น อุณหภูมิในแต่ละเตาปฏิกรณ์จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุด ในการทดลองก่อนหน้ามีการศึกษาอัตราส่วนของก๊าซออกซิเจนที่เข้าไปในแต่ละเตา และพบว่าที่อัตราส่วน 50:50 มีความเหมาะสม ดังนั้นอัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนควบคุมให้คงที่ที่ 50:50 และทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของกระบวนการกระบวนการนี้ทดสอบที่อุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 110 องศาเซลเซียส โดยทำการทดลองเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ทั้งสองตัว ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอรัมมิ่งทั้งหมด ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  และ  $H_2O$ ) ถูกส่งเข้าเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบอย่างต่อเนื่องและหลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ก๊าซที่ออกจากตัวปฏิกรณ์ตัวที่ 2 ด้วยเครื่อง gas chromatograph รูปที่ 11a แสดงอิทธิพลของ

อุณหภูมิที่ใช้การเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แต่ละตัวต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์





รูปที่ 11 อิทธิพลของอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์แต่ละตัวในการเกิดปฏิกิริยาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบของกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงมากที่อุณหภูมิต่ำซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกือบร้อยละ 100 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 และ/หรือ เตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 จะส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ซึ่งเห็นได้ชัดว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไม่คงที่ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากประสิทธิภาพของกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งตั้งแต่เริ่มต้นนั้นไม่คงที่ดังที่อธิบายไว้ข้างต้น (รูปที่ 7) เมื่อเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเตาปฏิกรณ์แบบควบคู่กับเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว จะเห็นได้ว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของเตาปฏิกรณ์แบบควบคู่คือน้อยกว่าเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวเพียงเล็กน้อยจากร้อยละ 100 เหลือ ร้อยละ 98 ซึ่งอาจอธิบายได้จากอิทธิพลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยบังบังพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ทั้งนี้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกผลิตขึ้นจากทั้งปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งและปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก่อนหน้านั้นคณะผู้วิจัยได้ศึกษาอิทธิพลนี้ในสภาวะเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่จำลองขึ้น และผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ลดลงอย่างมากซึ่งเป็นผลทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย

นอกจากนั้นค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้รับผลกระทบมากกว่าจากอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 ที่ช่วงอุณหภูมิสูง (70 ถึง 90 องศาเซลเซียส) อย่างไรก็ตาม ในช่วงอุณหภูมิต่ำ ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่ได้รับผลกระทบมากนัก สิ่งที่เกิดขึ้นนี้อาจจะอธิบายได้โดยในการศึกษานี้ไม่สามารถทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 เป็นไปตามที่ต้องการหรือกระบวนการไม่สามารถลดอุณหภูมิในการ

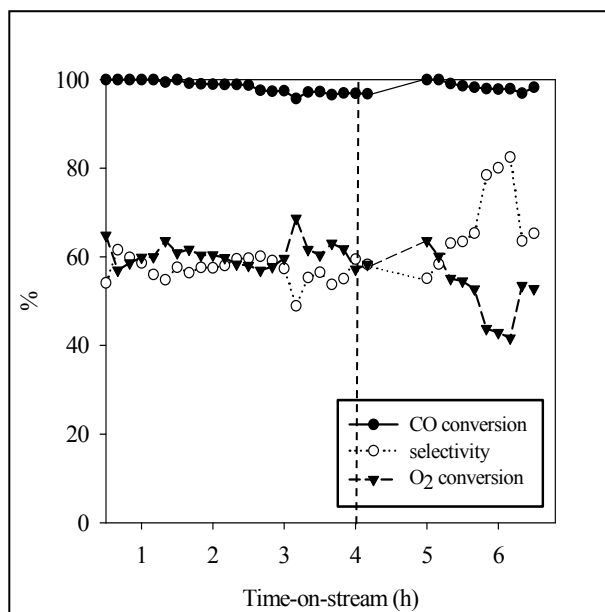
เกิดปฏิกิริยาจากเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 (70 ถึง 90 องศาเซลเซียส) ให้ได้อุณหภูมิที่ต้องการที่เตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 (30 ถึง 50 องศาเซลเซียส) อย่างที่ต้องการ เนื่องจากมีความแตกต่างของอุณหภูมิ ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิสูง ๆ ในทำนองเดียวกันค่าการเลือกเกิดจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควมมีแนวโน้มเหมือนกับค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 11b แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละเตาปฏิกรณ์ต่อค่าการเกิดจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ จากผลการทดลองค่าการเลือกเกิดจำเพาะสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ปกติเกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ นอกจากนั้นกระบวนการไม่สามารถลดอุณหภูมิในเตาตัวที่ 2 ให้เป็นไปตามที่ต้องการได้ถ้าอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 สูงเกินไป

รูปที่ 11c แสดงการเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในแต่ละเตาปฏิกรณ์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกซิเจนจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 แต่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของเตาตัวที่ 1 ไม่ส่งผลกระทบต่อมากนัก จากผลการทดลอง อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควมนั้นต้องทำที่อุณหภูมิเดียวกันหรืออุณหภูมิต่างกันเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิต่ำ ๆ ซึ่งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ ทั้ง 2 ตัวที่ 30 องศาเซลเซียสนั้นคือสภาวะที่ถูกเลือกสำหรับหน่วยนี้บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au/ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  โดยพิจารณาจากค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเกิดจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูง

การนำกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนนี้ไปประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรนเพื่อใช้สำหรับยานพาหนะ ความคงทนของกระบวนการเป็นปัจจัยที่สำคัญยิ่ง รูปที่ 12 แสดงประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ซึ่งประกอบด้วยหน่วยผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (กระบวนการเมทานอลรีฟอร์มมิ่ง) และ หน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์)

การทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของกระบวนการมีความคงทนดีภายใต้สภาวะที่ทำการทดลอง ตลอดช่วงเวลาที่ทดสอบปฏิกิริยา หลังจากนั้นประสิทธิภาพเริ่มลดลงหลังจาก 3 ชั่วโมง และประสิทธิภาพเริ่มลดลงเรื่อย ๆ จนกระทั่ง 4 ชั่วโมง การปรับปรุงประสิทธิภาพของกระบวนการทำได้โดยการไล่หน้าที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซฮีเลียมที่ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการที่สูงกลับมาอีกครั้ง อย่างไรก็ตามค่าความว่องไวและค่าความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในปฏิกิริยาเมทานอลรีฟอร์มมิ่งและในปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ควรจะได้รับการพัฒนาเพื่อให้กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีประสิทธิภาพสูงขึ้น



รูปที่ 12 การทดสอบความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบของ กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 30 องศาเซลเซียสค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (●), ค่าการเลือกเกิดจำเพาะ (○) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจน (▼)

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง โดยประกอบด้วยการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งและการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยกระบวนการการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขั้นตอนที่ 1 กระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา เพื่อให้ได้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนในปริมาณมากเพียงพอ เพื่อส่งต่อขั้นตอนที่ 2 กระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา และอิทธิพลของ contact time

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 คือที่ contact time  $2.9 \times 10^{-2}$  gcat\*min/mL ณ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลสูงสุดที่ร้อยละ 100 ค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจนร้อยละ 75 และค่าผลผลิตไฮโดรเจนร้อยละ 65 และที่สภาวะนี้มีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของกระบวนการขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและ contact time เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยอื่น เช่น Cu-Zn-Ce-Al-oxide ก็ให้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกัน ในส่วนของกระบวนการการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยใช้เทคนิคการตกตะกอนด้วยแสง UV สามารถนำมาใช้ได้ดีในขั้นตอนนี้ภายใต้สภาวะจริงที่ได้กระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง และให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สมบูรณ์ เพื่อที่จะกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือ 0 ส่วนในล้านส่วน เมื่อใช้เตาปฏิกรณ์แบบควบคู่ ก่อนที่จะป้อนเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน

เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นที่ได้ศึกษามักพบว่างานที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มักศึกษาจากสภาวะที่จำลองขึ้นโดยใช้ก๊าซผสมระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเจนและไฮโดรเจน ในขณะที่ในงานวิจัยนี้มีการศึกษากับก๊าซที่เกิดขึ้นจริงจากปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง และใช้เตาปฏิกรณ์แบบควบคู่ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วงร้อยละ 60 ซึ่งสูงกว่าเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว และสูงกว่างานวิจัยทั่วไปซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดจำเพาะประมาณร้อยละ 40-50

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากระบวนการที่สร้างขึ้นเพื่อผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนมีศักยภาพสูงมาก สามารถนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่งต่อเข้ากระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ทันที ไม่ต้องการหน่วยสนับสนุนอื่น ๆ เพื่อมากำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนที่จะส่งเข้ากระบวนการการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ไม่เพียงแต่ทำให้ต้นทุนในการผลิตลดลงแต่สามารถลดพื้นที่ในการผลิตได้อีกด้วยซึ่งมีความเหมาะสมอย่างมากเมื่อจะนำกระบวนการนี้ไปประยุกต์ในโซ่ยานพาหนะ

## เอกสารอ้างอิง

---

- [1] Mehta V, Coope JS. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, J. Power Sources 114 (2003) 32–53.
- [2] Heinzl A, Vogel B, Hübner P. Reforming of natural gas—hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, J. Power Sources 105 (2002) 202–207.
- [3] Kim JD, Park YI, Kobayashi K, Nagai M. Effect of CO gas and anode-metal loading on H<sub>2</sub> oxidation in proton exchange membrane fuel cell, J. Power Sources 103 (2001) 127–133.
- [4] Yan WM, Chu HS, Lu MX, Weng FB, Jung GB, Lee CY. Degradation of proton exchange membrane fuel cells due to CO and CO<sub>2</sub> poisoning, J. Power Sources 188 (2009) 141–147.
- [5] Luengnaruemitchai A, Osuwan S, Gulari E. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> over gold catalyst. Int J Hydrogen Energ 29 (2004) 429–435.
- [6] Luengnaruemitchai A, Thoa DTK, Osuwan S, Gulari E. A comparative study of Au/MnO<sub>x</sub> and Au/FeO<sub>x</sub> catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream. Int J Hydrogen Energ 30 (2005) 981–987.
- [7] Naknam P, Luengnaruemitchai A, Wongkasemjit S, Osuwan S. Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts. J Power Sources 165 (2007) 353–358.
- [8] Luengnaruemitchai A, Nimsuk M, Naknam P, Wongkasemjit S, Osuwan S. A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite-supported Pt catalysts for selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream. Int J Hydrogen Energ 33 (2008) 206–213.



- 
- [9] Naknam P, Luengnaruemitchai A, Wongkasemjit S. Au/ZnO and Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by deposition–precipitation and their activity in the preferential oxidation of CO. *Energ Fuel* 23 (2009) 5084–5091.
- [10] Seo JG, Youn MH, Park SY, Chung JS, Song IK. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> xerogel catalysts: Effect of calcination temperature of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> xerogel supports. *Int J Hydrogen Energ* 34 (2009) 3755–3763.
- [11] Seo JG, Youn MH, Jung JC, Song IK. Effect of preparation method of mesoporous Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on their catalytic activity for hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG). *Int J Hydrogen Energ* 34 (2009) 5409–5416.
- [12] Parizotto NV, Rocha KO, Damyanova S, Passos FB, Zanchet D, Marques CMP, Bueno JMC. Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. *Appl Catal A: Gen* 330 (2007) 12–22.
- [13] Seo JG, Youn MH, Cho KM, Park SY, Song IK. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas over a nickel catalyst supported on mesoporous alumina xerogel, *J Power Sources* 173 (2007) 943–949.
- [14] Manzoli M, Chiorino A, Boccuzzi F. Interface species and effect of hydrogen on their amount in the CO oxidation on Au/ZnO. *Appl Catal B: Environ* 52 (2004) 259–266.
- [15] Oh SH, Sinkevitch RM. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feed streams by selective catalytic oxidation. *J Catal* 42 (1993) 254–262.

- 
- [16] Igarashi H, Uchida H, Suzuki M, Sasaki Y, Watanabe M. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite. *Appl Catal A: Gen* 159 (1997) 159–169.
- [17] Zhang J, Wang Y, Chen B, Li C, Wu D, Wang X. Selective oxidation of CO in hydrogen rich gas over platinum-gold catalyst supported on zinc oxide for potential application in fuel cell. *Energ Convers Manage* 44 (2003) 1805–1815.
- [18] Srinivas S, Gulari E. Preferential CO oxidation in a two-stage packed-bed reactor: Optimization of oxygen split ratio and evaluation of system robustness. *Catal Commun* 7 (2006) 819–826.
- [19] Luengnaruemitchai A, Naknam P, Wongkasemjit S. Investigation of double-stage preferential CO oxidation reactor over bimetallic AuPt supported on A-Zeolite catalyst. *Ind Eng Chem Res* 47 (2008) 8160–8165.
- [20] Seo YT, Seo DJ, Jeong JH, Yoon WL. Design of an integrated fuel processor for residential PEMFCs applications. *J Power Sources* 160 (2006) 505–509.
- [21] Bowers BJ, Zhao JL, Ruffo M, Khan R, Dattatraya D, Dushman N, Beziat J-C, Boudjemaa F. Onboard fuel processor for PEM fuel cell vehicles. *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007) 1437–1442.
- [22] Naknam P, Luengnaruemitchai A, Wongkasemjit S. Preferential CO oxidation over Au/ZnO and Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by photodeposition. *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 9838–9846.
- [23] Chang LH, Yeh YL, Chen YW. Preferential oxidation of CO in hydrogen stream over nano-gold catalysts prepared by photodeposition method. *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008) 1965–1974.

- 
- [24] Peppley BA, Amphlett JC, Kearns LM, Mann RF. Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: the reaction network. *Appl Catal A-Gen* 179 (1999) 21–29.
- [25] Purnama H, Ressler T, Jentoft RE, Soerijanto H, Schlögl R, Schomäcker R. CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl Catal A-Gen* 259 (2004) 83–94.
- [26] Avgouropoulos G, Papavasiliou J, Ioannides T. PROX reaction over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst with reformat gas containing methanol. *Catal Commun* 9 (2008) 1656–1660.