

รายงานฉบับสมบูรณ์การวิจัย

การผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจก
มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์

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

รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปติ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก
ทุนอุดหนุนโครงการวิจัย เงินอุดหนุนทั่วไปจากรัฐบาล
ประจำปี พ.ศ. 2556 (งบประมาณแผ่นดิน)

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนด้านเครื่องมือวิจัย ตลอดจนเจ้าหน้าที่และผู้มีส่วนเกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ที่อำนวยความสะดวกด้านการปฏิบัติการวิจัยและสถานที่ในการวิจัย

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติและจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เล็งเห็นถึงความสำคัญและให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกหนู
เลขทะเบียน 018049
วัน เดือน ปี 268.ค.61

คำนำ

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจกมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์โดยอาศัยระบบร่วมปฏิกิริยาอีฟอร์มมิงมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาออกเตอร်แก๊สซิฟต์ และปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมีระยะเวลาดำเนินการ 2 ช่วง กล่าวคือ ช่วงแรกจะทำการศึกษากำหนดการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นด้วยระบบร่วมปฏิกิริยาอีฟอร์มมิงมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิกิริยาออกเตอร်แก๊สซิฟต์ ช่วงที่สองจะศึกษาการทำแก๊สไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ พร้อมทั้งศึกษาการทำงานทั้งระบบสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจก โดยที่รายงานฉบับนี้จะกล่าวถึงงานวิจัยในช่วงแรกเท่านั้น

หัวข้อวิจัย	การผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจากแก๊สเรือนกระจกมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์
ผู้วิจัย	รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาปตี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อผลิตไฮโดรเจนจากระบบร่วมปฏิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ จากผลการทดลองในส่วนของปฏิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ตัวเร่งปฏิริยา 7%Ni/zeolite Y ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกพอดิรูพจน แสดงประสิทธิภาพการทำงานที่ดี ณ 800 องศาเซลเซียส เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1 และความเร็วแก๊สผ่านเบด เท่ากับ 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อชั่วโมงต่อกรัมตัวเร่งปฏิริยา โดยให้ค่าการเปลี่ยนของมีเทน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจน ประมาณร้อยละ 99 และปราศจากการเกิดโค้ก จากผลการทดลองในส่วนของวอเตอร์แก๊สชิฟต์บนตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็กที่เตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียและไนเตรต โดยใช้การออกแบบทางสถิติสองชุดเพื่อลดจำนวนการทดลองลงสำหรับหาภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดและแสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาระหว่างปัจจัย ในขั้นแรกจะดำเนินการออกแบบเต็มรูปแบบของ 2^5 แฟคทอเรียลด้วยกับจุดกลาง 3 จุด เพื่อคัดกรองปัจจัยที่ส่งผลอย่างนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยน และหาภาวะที่เหมาะสมใช้การออกแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า (FCCCD) ซึ่งเลือกสองปัจจัยที่มีอิทธิพลจากห้าปัจจัยหลักที่เป็นอิสระ พิจารณาจากความนัยสำคัญของปัจจัยต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ได้แก่ ความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อน และอุณหภูมิปฏิริยา 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 จากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิริยา $Cu_{0.30}Zn_{0.5}Fe$ สำหรับปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ พบว่า ตัวเร่งปฏิริยา $Cu_{0.30}Zn_{0.5}Fe$ มีเสถียรภาพสูงตลอดช่วงเวลา 100 ชั่วโมง

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) and water-gas shift (WGS) reaction. 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 molar 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. Initially, a full 2⁵ factorial design with three central points was done for screening important variabilities. 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 over Cu_{0.30}Zn_{0.5}Fe for WGS showed high stability in terms of the CO conversion and H₂ yield for whole 100-hour-operating time.

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	ช
สารบัญตาราง	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 สมมติฐานการวิจัย	3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา	4
1.6 คำชี้แจงเบื้องต้น	4
1.7 ระยะเวลาดำเนินการวิจัย	5
1.8 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	5
1.9 นิยามศัพท์เฉพาะ	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 ทฤษฎี	7
2.1.1 ไฮโดรเจน (Hydrogen)	7
2.1.1.1 สมบัติทางเชื้อเพลิง (Fuel property)	7
2.1.1.2 ความจุพลังงาน (Energy Content)	8
2.1.1.3 อุปทานของไฮโดรเจน (Supply of Hydrogen)	9

เรื่อง	หน้า
2.1.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน	12
2.1.2.1 คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทน (Carbon dioxide reforming of methane)	13
2.1.2.2 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift)	15
2.1.2.3 ออกซิเดชันแบบเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Preferential Oxidation of CO)	18
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) หรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
2.2.1 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Fuel processor)	20
2.2.2 คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่งของมีเทน (CO ₂ reforming of CH ₄)	21
2.2.3 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water- gas shift reaction; WGS)	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	25
3.1 วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ แก๊สและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	25
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	25
3.1.2 แก๊สที่ใช้ในการวิจัย	26
3.1.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	26
3.2 วิธีดำเนินการทดลอง	27
3.2.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂ reforming of CH ₄ , CRM)	27
3.2.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)	27
3.2.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity measurement)	27
3.2.2 ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift (WGS) reaction)	28
3.2.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)	28
3.2.2.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity measurement)	29
3.2.2.3 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์ผลทางสถิติ (Design of experiments and statistical analysis)	30

เรื่อง	หน้า
3.2.3 ระบบโดยรวมของรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ และวอเตอร์แก๊สชิฟต์	35
3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา	35
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการวิจัย	36
4.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂ reforming of CH ₄ , CRM)	36
4.1.1 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)	36
4.1.2 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity)	38
4.2 ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift reaction)	42
4.2.1 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)	42
4.2.2 การออกแบบการทดลองแบบ 2 ⁵ แฟคทอเรียล (2 ⁵ factorial design)	45
4.2.3 การออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลาง (Face-centered central composite design)	61
4.2.4 ความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสมและ เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	65
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	67
บรรณานุกรม	70
ภาคผนวก	76
ภาคผนวก ก	77
ภาคผนวก ข	81
ภาคผนวก ค	83

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า	
2.1	เทคนิคที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจน	9
2.2	พลังงานขั้นต้นของโลกที่คาดการณ์ไว้ในปี 2050 (มากกว่า 25 กิกะตัน เทียบเท่ากับกิกะตันของสมมูลน้ำมันดิบ)	11
2.3	กระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนโดยใช้สารตั้งต้นและแหล่งให้พลังงานจากธรรมชาติ	13
2.4	อุณหภูมิที่มีผลต่อองค์ประกอบที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากอัตราส่วนโมลาร์ของ $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ เท่ากับ 1:1 ที่ความดันบรรยากาศ	14
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY	37
4.2	รูปแบบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY	38
4.3	ผลที่ได้จากการวัดของปฏิกิริยารีดอร์มิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่ง-ปฏิกิริยา 7%Ni/Zeolite-Y ที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของมีเทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 และความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของแก๊ส เท่ากับ 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง (a) ค่าการเปลี่ยนของมีเทน ($X_{\text{CH}_4, \text{CRM}}$) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ ($X_{\text{CO}_2, \text{CRM}}$) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ($S_{\text{H}_2, \text{CRM}}$) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยา (b) องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยา	40
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ที่เตรียมและเหล็กที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ ต่างๆ ได้แก่ $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.50}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ โดยที่สัญลักษณ์ Zn Cu และ SP คือ สังกะสีออกไซด์ (ZnO) ทองแดงออกไซด์ (CuO) และ $\text{Cu}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ตามลำดับ	43

รูปที่	หน้า	
4.5	แผนภูมิสามมิติและแผนภูมิเส้นชั้นของ (a) ผลกระทบ A และ B ที่ความเข้มข้นออกซิเจนในแก๊สขาเข้าร้อยละ 0 อัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.15 และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส (b) ผลกระทบ C และ D ที่ความเข้มข้นน้ำในแก๊สขาเข้าร้อยละ 30 อัตราส่วน WF เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส (c) ผลกระทบ D และ E ที่ความเข้มข้นน้ำในแก๊สขาเข้าร้อยละ 30 ความเข้มข้นออกซิเจนในแก๊สขาเข้าร้อยละ 1.5 และอัตราส่วน WF เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร	51
4.6	ความน่าจะเป็นปกติของผลกระทบสำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล	56
4.7	แสดงแผนภูมิพาเรโตะของผลกระทบมาตรฐานสัมบูรณ์สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล (ผลกระทบมาตรฐานสัมบูรณ์ของโมเดล เท่ากับ 0.058 ได้มาจากวิธี M.E. Lenth's method	57
4.8	พล็อตผลกระทบหลัก (ค่าเฉลี่ยข้อมูล) สำหรับผลตอบสนองค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล ระดับต่ำ (-1) และสูง (+1) ในแต่ละระดับ คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูล 16 ค่าที่ได้จากการวัด และจุดกลาง (0) คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลที่ได้จากการวัด 3 ค่า	58
4.9	(a) พล็อตปกติของส่วนตกค้าง (b) ส่วนตกค้างเทียบกับค่าที่ได้จากการคาดคะเน และ (c) ส่วนตกค้างเทียบกับลำดับทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล	60
4.10	พล็อตพื้นผิวตอบสนองคอมพิวเตอร์กลางศูนย์กลางผิวหน้าของผลกระทบ A และ B ที่ความเข้มข้นน้ำ ร้อยละ 30 อัตราส่วน WF เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.30	63
4.11	การตรวจสอบค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu_{0.30}Zn_{0.5}Fe$ เมื่อใช้ความเข้มข้นน้ำร้อยละ 30% อัตราส่วน WF เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.30	64

รูปที่

หน้า

- 4.12 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (เส้นทึบ) และค่าผลได้ของไฮโดรเจน (เส้นประ) ณ อุณหภูมิต่าง บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ ต่างๆ (ร้อยละ 1-6) เมื่อใช้ความเข้มข้นน้ำ ร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.30 65
- 4.13 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ในปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ เป็นเวลา 100 ชั่วโมง โดยสัณฐานปิด หมายถึง ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และสัณฐานเปิด หมายถึง ค่าผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ความเข้มข้นน้ำ ร้อยละ 30 ความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 6 ความเข้มข้นไฮโดรเจน ร้อยละ 40 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.30 66

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบสมบัติของไฮโดรเจนกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น	8
2.2 ค่าคงที่สมดุลวอเตอร์แก๊สชิฟต์	16
3.1 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด	31
3.2 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด	34
4.1 การเปรียบเทียบปริมาณแก๊สและอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนนอกไซด์ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/Zeolite Y ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ	41
4.2 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็ก	44
4.3 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง และค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนนอกไซด์ สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด	46
4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของเทอมที่มีนัยสำคัญสำหรับการออกแบบเต็มรูปแบบ 2^5 แฟคทอเรียล ด้วยกับจุดกลาง 3 จุดเฉลี่ย	53
4.5 ความถูกต้องของสมการถดถอยที่ได้	55
4.6 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด	61

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในภาวะการณ์ปัจจุบันการดำเนินชีวิตของมนุษย์จำเป็นต้องพึ่งพาพลังงาน ทั้งในการผลิตสินค้าสำหรับอุปโภคและบริโภค การคมนาคมขนส่ง การประกอบธุรกิจ ฯลฯ ซึ่งพลังงานที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil Fuels) อันได้แก่ น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน เป็นต้น^[1] เชื้อเพลิงเหล่านี้นอกจากมีอยู่จำกัดแล้ว ยังก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก เมื่อเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงเหล่านี้ไปเป็นพลังงาน อันส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศ (Climate Change)^[2] ของโลก เนื่องด้วยความต้องการพลังงานเพื่อใช้ประโยชน์ทางด้านเศรษฐกิจและการดำรงชีพเพิ่มมากขึ้น จึงต้องมีการแสวงหาเชื้อเพลิงใหม่เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลที่กำลังจะหมดไป ไฮโดรเจนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจมากในขณะนี้ เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางภูมิอากาศหรือภาวะเรือนกระจก อีกทั้งไฮโดรเจนยังสามารถใช้ในการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง^[3] ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนในอุตสาหกรรมที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง และใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการ ไฮโดรทรีตติงและไฮโดรแครกกิงของปิโตรเลียมแพริกซ์ กระบวนการไฮโดรจีเนชันในการกลั่นแยกปิโตรเลียมและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี กระบวนการผลิตโลหะจากการรีดักชันโลหะออกไซด์ ตลอดจนอุตสาหกรรมการเคมีภัณฑ์ เช่น แอมโมเนีย เมทานอล สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากกระบวนการฟิชเชอร์ทรอปซ์ เป็นต้น^[4,5]

วิธีการที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน มีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาและการออกแบบกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิง ซึ่งความปรารถนาสูงสุดคือผลิตไฮโดรเจนให้ได้ปริมาณมาก ความบริสุทธิ์สูงหรือมีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ให้น้อยกว่า 100

ส่วนในด้านส่วนโดยปริมาตร^[6] เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถดูดซับอย่างแข็งแรงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ตัวแอโนดในเซลล์เชื้อเพลิง ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ลดลงอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้อายุการใช้งาน ต้นทุนการผลิตและความเสถียรต่อการใช้งานในสภาวะการใช้งานที่ไม่ต่อเนื่องก็เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงถึงควบคู่ไปด้วย

ผลของการวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงในต่างประเทศที่ผ่านมา อาจกล่าวได้ว่าประสบความสำเร็จได้ดีในระดับหนึ่ง สำหรับประเทศไทยแล้วการวิจัยและค้นคว้ากระบวนการดังกล่าวยังไม่เป็นที่แพร่หลายนัก ซึ่งถ้าสามารถนำเทคโนโลยีนี้มาพัฒนาและประยุกต์ใช้ภายในประเทศโดยใช้เชื้อเพลิงธรรมชาติที่ผลิตใช้ได้เองภายในประเทศอย่างแก๊สธรรมชาติหรือเอ็นจีวีจะเป็นแรงผลักดันในการใช้เทคโนโลยีสะอาดซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและรองรับการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นในแต่ละวัน ในการศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติยังคงมีประเด็นสำคัญที่ต้องศึกษาคือ ในส่วนของรีฟอร์มมิ่งหรือการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิง แก๊สธรรมชาติจะแก๊สมีเทนที่เป็นองค์ประกอบหลักสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ องค์ประกอบอื่นได้แก่ อีเทน โพรเพนและบิวเทน^[7] ซึ่งยากต่อการเปลี่ยนรูปให้กลายเป็นไฮโดรเจนจะต้องให้ได้รับรายละเอียดได้ให้มากที่สุด ส่วนของกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift) ต้องลดคาร์บอนมอนอกไซด์ลงเหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และส่วนของออกซิเดชันแบบเลือกเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ต้องลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วนของปริมาตรแก๊สผสมและเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีหรือสูญเสียไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาน้อยที่สุด นอกจากนี้การควบคุมการป้อนสายป้อนเช่น เชื้อเพลิงตั้งต้น น้ำ และแก๊สออกซิเจน รวมถึงการควบคุมอุณหภูมิ ความดัน ชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิง ต้นทุนในการผลิต และอายุการใช้งาน ตลอดจนมีศักยภาพทั้งเทียบกับนานาอารยประเทศ

เนื่องจากอัตราการบริโภคพลังงานของประชากรมีค่าสูงขึ้นทุกปีในขณะที่แหล่งพลังงานมีอยู่อย่างจำกัด จึงเกิดความพยายามในการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ๆ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงานในอนาคต นอกจากนี้พลังงานทดแทนนี้ควรมีแหล่งพลังงานที่มีอยู่ภายในประเทศเพื่อการพึ่งพาตนเองด้านพลังงานตลอดจนควรเป็นพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยในที่นี้มุ่งที่จะผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิ่ง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นจากปฏิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิริยาฐานทองแดง

1.2.2 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระแสไฮโดรเจนเข้มข้นโดยใช้กระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์และออกซิเดชันแบบเลือกเกิดปฏิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยกว่า 100 ส่วนในล้านส่วนบนตัวเร่งปฏิริยาฐานทองแดง

1.3 สมมติฐานการวิจัย

1.3.1 ความเข้มข้นของน้ำในแก๊สผสมที่ต่างกันส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่ต่างกัน

1.3.2 การใช้สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิริยาเทียบกับอัตราเร็วสายป้อนของแก๊สผสมที่เหมาะสม ทำให้แก๊สตั้งต้นมีเวลาในการสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิริยาที่พอเหมาะต่อการเกิดปฏิริยา ส่งผลให้เกิดปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้ผลที่ดี

1.3.3 การผสมออกซิเจนปริมาณน้อยๆ ลงในแก๊สผสมช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

1.3.4 ปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิริยาที่แตกต่างกันให้ผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิริยาสำหรับปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่ต่างกัน

1.3.5 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิริยามีผลต่อพฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์และจลนศาสตร์

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาฐานทองแดงของปฏิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์

1.4.2 ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมสำหรับปฏิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น และศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมต่อปฏิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ เพื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์

นอกจากกระแสไฮโดรเจนเข้มข้น ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ปริมาณน้ำในแก๊สผสม อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน ปริมาณออกซิเจนในแก๊สผสม ปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

1.4.3 ศึกษากระบวนการโดยรวมของปฏิกิริยาฟีลล์มิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิกิริยาออกเตอร่าแก๊สซิฟต์

1.5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา

1.5.1 ตัวแปรสำหรับปฏิกิริยาฟีลล์มิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวแปรต้น อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

ตัวแปรตาม ค่าการเปลี่ยนของมีเทน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน

ตัวแปรควบคุม อัตราส่วนโดยน้ำหนักของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของแก๊สมีเทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ และอัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน

1.5.2 ตัวแปรสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร่าแก๊สซิฟต์

ตัวแปรต้น ปริมาณน้ำในแก๊สผสม อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วสายป้อน ปริมาณออกซิเจนในแก๊สผสม ปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

ตัวแปรตาม ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวแปรควบคุม อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสังกะสีและเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละโดยปริมาตรของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสม

1.6 คำชี้แจงเบื้องต้น

1.6.1 คำชี้แจงสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร่าแก๊สซิฟต์

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

1.6.1.2 การออกแบบการทดลองทั้งสองวิธีที่มีการเพิ่มค่ากลางหรือ Central point เพื่อใช้ในการตรวจสอบผลของความโค้งหรือ Curvature และใช้ในการพิจารณาความเหมาะสมของสมการถดถอยหรือ Regression model equation

1.6.1.3 ความสำคัญของแฟคเตอร์หรือผลกระทบของตัวแปรที่ใช้ศึกษานั้น พิจารณาที่ระดับความเชื่อมั่นหรือ Confidence interval ร้อยละ 95

1.6.2 คำชี้แจงสำหรับปฏิกริยาฟอรัมมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

1.6.2.1 การทดลองใช้วิธีการเป็นของมูลปกติ กล่าวคือ ทำการควบคุมตัวแปรที่ต้องการควบคุมและเปลี่ยนค่าตัวแปรต้นที่ต้องการศึกษา

1.7 ระยะเวลาดำเนินการวิจัย

ตั้งแต่เดือนมิถุนายน พ.ศ. 2555 จนถึง มิถุนายน 2556

1.8 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1.8.1 ได้ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับใช้ในกระบวนการผลิตไฮโดรเจน

1.8.2 ตัวเร่งปฏิกริยามีวิธีการเตรียมที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และผลิตขึ้นใช้เองได้ภายในประเทศ

1.8.3 นำแก๊สมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม มาใช้ให้เกิดประโยชน์

1.8.4 ได้องค์ความรู้ต่อยอดจากการศึกษาวิจัย ตลอดจนได้แนวทางในการพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งตอบโจทย์กับการใช้งานด้านอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.8.5 ได้เผยแพร่ผลงาน โดยการนำเสนอผลงานและตีพิมพ์ผลงานลงในวารสารต่างประเทศ เพื่อเป็นการบริการความรู้ทั้งในวงวิชาการ ภาคอุตสาหกรรมและผู้สนใจ

1.9 นิยามศัพท์เฉพาะ

1.9.1 อัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกริยาต่ออัตราเร็วสลายป้อนหรือ W/F ratio หมายถึง ปริมาณน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ (หน่วยเป็น กรัม)หารด้วยอัตราเร็วโดยรวมของแก๊สผสม (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

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 เมื่อไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในเครื่องยนต์สันดาปหรือเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็มแล้ว จะได้พลังงานและน้ำออกมาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา และจากการสำรวจไฮโดรเจนบนพื้นโลกที่ผ่านพบว่า ไฮโดรเจนมักไม่อยู่ในรูปของแก๊ส แต่ส่วนใหญ่มักจะอยู่ในรูปของสารประกอบของออกซิเจนและคาร์บอน 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 ด้วยไฮโดรเจนมีความหนาแน่นเชิงปริมาตรต่ำจึงเป็นปัญหาในการจัดเก็บ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ จำเป็นต้องใช้ภาชนะที่มีขนาดใหญ่เพียงพอในการจัดเก็บไฮโดรเจนสำหรับใช้ในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ และที่สำคัญสมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิงส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นพลังงานของไฮโดรเจน ไม่ว่าจะเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ถูกเก็บในรูปของเหลวหรือแก๊ส คุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพลังงานของไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงอื่นๆ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติของไฮโดรเจนกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น (ดัดแปลงจาก [8])

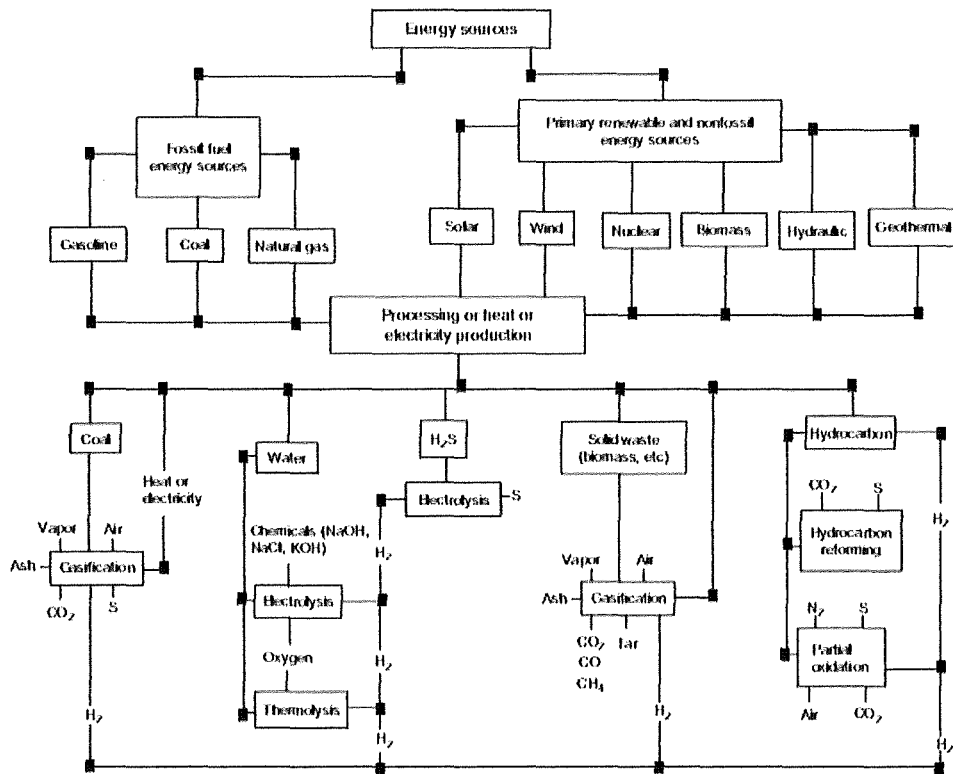
เชื้อเพลิง	ค่าความ ร้อนต่ำ (เมกะจูล ต่อ กิโลกรัม)	ค่าความ ร้อนสูง (เมกะจูล ต่อ กิโลกรัม)	อัตราส่วน ปริมาณ สัมพัทธ์ของ อากาศต่อ เชื้อเพลิง (กิโลกรัม)	ช่วงการ เผาไหม้ (ร้อยละ)	อุณหภูมิ เปลวไฟ (องศา เซลเซียส)	พลังงาน จุดติดไฟ ต่ำสุด (เมกะจูล)	อุณหภูมิ จุดติดไฟได้ เอง (องศา เซลเซียส)
มีเทน	50.0	55.5	17.2	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 ช่วงกระแสไฟฟ้าขาออก 440-

1,720 แอมป์ต่อตารางเมตรของพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถให้พลังงานขาออกตั้งแต่ 50-2,500 วัตต์

2.1.1.3 อุปทานของไฮโดรเจน (Supply of Hydrogen)

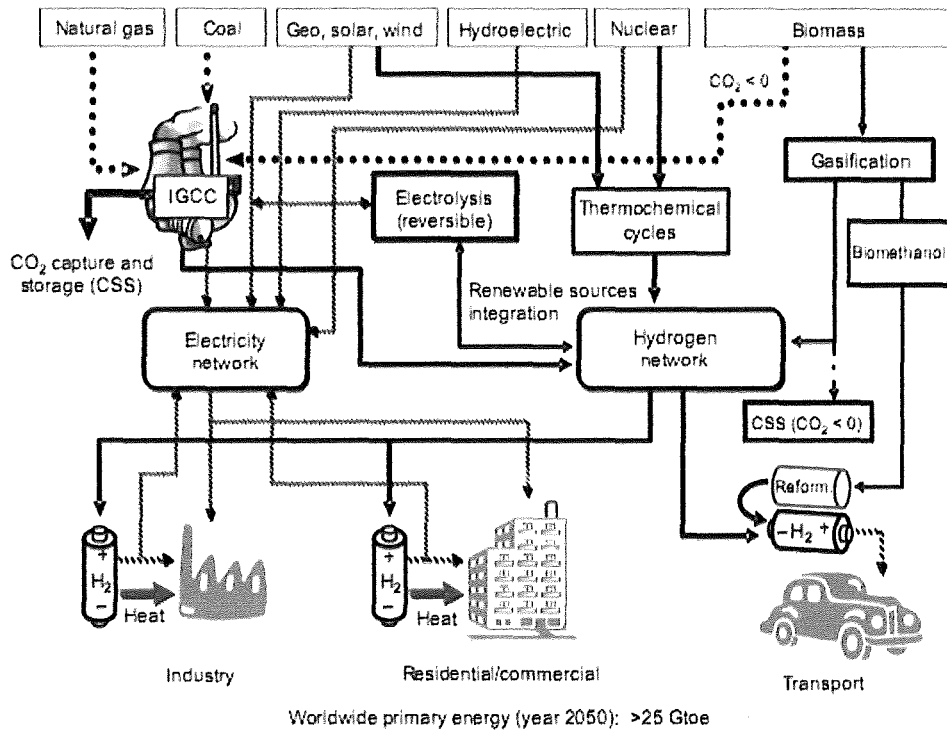
ความสำคัญด้านเศรษฐศาสตร์ของไฮโดรเจน คือ การผลิตไฮโดรเจน พลังงานทั้งหมดที่ถูกใช้ และปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปลดปล่อยในกระบวนการ การผลิตไฮโดรเจนในโลกปัจจุบันอยู่ที่ประมาณ 50 ล้านตันต่อปี ซึ่งเทียบเท่าเพียงร้อยละ 2 ของความต้องการพลังงานทั่วโลก ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากความหลากหลายของทรัพยากรทางพลังงานที่ใช้ความหลากหลายของเทคโนโลยีกระบวนการ โดยสรุปที่ให้ไว้ในรูปที่ 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] พลังงานในขั้นแรกทั่วโลก

ในช่วงปี ค.ศ. 2004 เป็น 11.7 กิกะตัน เทียบเท่ากับกิกะตันของสมมูลน้ำมันดิบ (Gigatons of Oil Equivalent, Gtoe) หรือ 125,000 เตตวัตต์ ชั่วโมง (Terawatt-hour, TWh) ซึ่งเทียบเท่ากับ 496 ควอด ซึ่งการบริโภคที่คาดการณ์จะเพิ่มขึ้นมากกว่า กิกะตันของสมมูลน้ำมันดิบต่อปี ภายในปี 2050 พิจารณาการประมาณค่านอกช่วงเชิงเส้นของอัตราการเติบโตของการบริโภคน้ำมันและอัตราการเพิ่มขึ้นของ น้ำมันสำรองที่รู้จักกัน ก็สามารถอนุมานได้ว่าในตอนท้ายของการจัดหาปิโตรเลียม อาจเกิดขึ้นในรอบปี 2050^[24] การจัดหาพลังงานไฮโดรเจนสามารถพิจารณาเพื่อตอบสนองความต้องการพิเศษ Marban และ Valdes-Solis^[24] ได้เสนอแผนในการจัดการของอุปทานหรือความต้องการพลังงานและการเปลี่ยนแปลงจะแสดงในรูปที่ 2.2 เครื่องข่ายไฟฟ้าแบบดั้งเดิมจะถูกป้อนบางส่วนที่มีก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน แม้ว่าส่วนร่วมร้อยละจะลดลง เชื้อเพลิงนี้จะถูกเปลี่ยนในโรงงานผลิตไฟฟ้าความร้อนถูกผสมในการผลิตไฮโดรเจนและไฟฟ้าที่มีการกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวอย่างเช่น โรงงานที่ใช้กระบวนการแกซิฟิเคชันโดยรวมในวงจรรวม (Integrated gasification in combined cycle, IGCC) ร่วมกับระบบแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ตัวดูดซับ เยื่อแผ่น ฯลฯ) แนวคิดของโรงไฟฟ้าที่มีความจุสูงนั้น ขึ้นอยู่กับถ่านหินที่เก็บรักษาไว้ตั้งแต่เชื้อเพลิงนี้ยังไม่ได้เหมาะสมสำหรับการผลิตพลังงาน (ไฟฟ้าหรือไฮโดรเจน) ที่ระดับขนาดเล็ก โรงไฟฟ้าเหล่านี้ยังมีความเหมาะสมสำหรับกระบวนการที่ใช้ชีวมวลเพียงอย่างเดียวหรือใช้ร่วมกับถ่านหิน ชีวมวลนี้ส่วนหลักได้มาจากพืชหมุนเวียนระยะสั้นและของเสียอินทรีย์ที่ไม่ได้ใช้ในกระบวนการเปลี่ยนรูปหรือ โรงกลั่นชีวภาพ สำหรับการผลิตไฮโดรเจนและเชื้อเพลิงชีวภาพ (แสดงในรูป 2.2) ในการจัดหาไฮโดรเจนไปยังพื้นที่ห่างไกลจากเครือข่ายทั่วไป มักจะมีความจำเป็นที่จะสร้างสถานีเติมแก๊ส อุปทานที่มากที่สุดจะมีการจัดโดยเครือข่ายของสถานีเติมเชื้อเพลิงไฮโดรเจนใน การที่จะจัดทำโดยระบบท่อที่เชื่อมต่อกับโรงงานผลิตขนาดใหญ่ โรงงานผลิตไฮโดรเจนเหล่านี้ จะใช้การผสมผสานของแหล่งพลังงานหลักที่เหมาะสมที่สุดในแต่ละภูมิภาค^[24,25]



รูปที่ 2.2 พลังงานขั้นต้นของโลกที่คาดการณ์ไว้ในปี 2050 (มากกว่า 25 กิกะตัน เทียบเท่ากับกิกะตันของสมมูลน้ำมันดิบ) ^[3].

การนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ยังมีข้อจำกัดหรือข้อเสียเช่นกัน โดยข้อจำกัดหลักคือ ^[5]

1) แก๊สไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้มีราคาสูง

เนื่องมาจากขั้นตอนที่ใช้ในการผลิตและการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ยังมีขั้นตอนที่ซับซ้อน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง จึงจำเป็นต้องมีระบบหล่อเย็นซึ่งการเพิ่มระบบนี้เมื่อนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์จะเป็นขั้นตอนที่เสียค่าใช้จ่ายมาก และสิ่งเจือปนในแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ยังมีมาก ทำให้ต้องเพิ่มปฏิกิริยาที่ทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้นตามไปด้วย

2) การกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนและบรรจุภัณฑ์มีต้นทุนสูง

แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สที่มีความหนาแน่นต่ำมาก เมื่อต้องการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนลักษณะเช่นเดียวกับแก๊สหุงต้มและแก๊สธรรมชาติที่อยู่ในสถานะของเหลวในบรรจุภัณฑ์ ภาชนะนั้นต้องมีความแข็งแรง ทนต่อแรงดันสูง เพื่อให้บรรจุภัณฑ์สามารถบรรจุแก๊สได้ที่มีความดันสูงๆ ทำให้แก๊สไฮโดรเจนอยู่ในสถานะของเหลวและสามารถบรรจุแก๊สได้ปริมาณมาก

ขึ้น แต่ผลข้างเคียงของการบรรจุแก๊สไฮโดรเจนลักษณะนี้คือ เสี่ยงต่อการระเบิดและเกิดการลุกไหม้ได้ง่าย การแก้ไขปัญหาเรื่องบรรจุภัณฑ์ที่สามารถทำได้โดยการบรรจุแก๊สไฮโดรเจนในบรรจุภัณฑ์ที่เป็นวัสดุชนิดโลหะไฮโดรด์ ที่สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่อุณหภูมิและความดันปกติ แต่อย่างไรก็ตามค่าใช้จ่ายก็เพิ่มสูงตามไปด้วย จากข้อจำกัดข้างต้น ทำให้มีนักวิจัยพยายามค้นคิดการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นแล้วไปใช้ทันทีโดยไม่ต้องมีระบบกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่า Hydrogen on-board production ตัวอย่างเช่น การใช้ระบบนี้ในรถยนต์ และวัตถุดิบในการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนอาจจะเป็น น้ำหรือเอทานอลในรถยนต์จะมีถังกักเก็บน้ำหรือเอทานอลเท่านั้น แล้วสารตั้งต้นนี้จะเข้าสู่ขั้นตอนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จะนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตไฟฟ้าทันที ซึ่งวิธีการนี้จะไม่มีการเก็บแก๊สไฮโดรเจน แต่กระบวนการดังกล่าวยังอยู่ในขั้นการทดลองและวิจัยเพื่อพัฒนาเพื่อนำไปใช้จริง

3) การใช้แหล่งวัตถุดิบเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

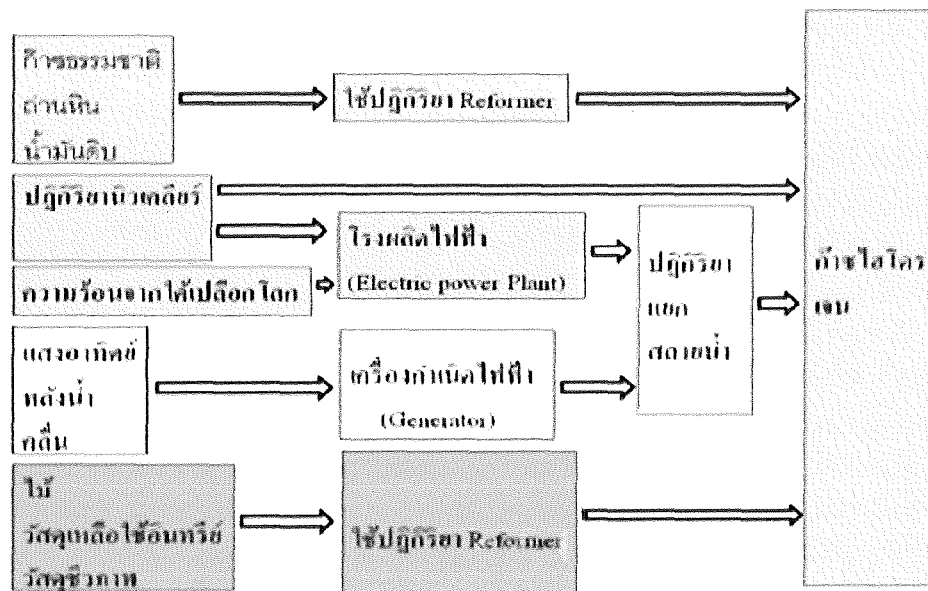
การเลือกแหล่งให้แก๊สไฮโดรเจนเบื้องต้นเป็นสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนนี้จะไม่สามารถลดการผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อมได้ เพราะสารตั้งต้นดังกล่าวจะให้สารผลิตภัณฑ์หลักสุดท้ายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้แม้มีการนำแก๊สไฮโดรเจนที่ได้มาเป็นแหล่งให้พลังงานภาวะโลกร้อนก็ยังไม่สามารถแก้ไขได้ และการลดแก๊สนี้สามารถทำได้เพียงอาศัยการสังเคราะห์แสงของพืชเป็นหลัก ซึ่งพืชและต้นไม้ก็มีปริมาณจำกัด ยังต้องอาศัยเวลา การปลูกและการดูแลเพิ่มอย่างจริงจัง แต่การใช้แหล่งตั้งต้นนี้สามารถลดปัญหาการขาดแคลนปิโตรเลียมและน้ำมันได้

2.1.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน^[5]

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

เช่นกัน จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่าวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนนั้นหลากหลาย ถ้ามีการเลือกใช้วัตถุดิบเป็นน้ำมันปิโตรเลียม ปัญหาการขาดแคลนปิโตรเลียมก็คงจะไม่สามารถแก้ไขได้

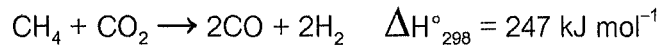
รูปของพลังงานที่มีใช้โดยทั่วไปคือ พลังงานไฟฟ้า น้ำมัน เบนซิน น้ำมันดีเซลและแก๊สธรรมชาติ พลังงานดังกล่าวล้วนได้มาจากแหล่งพลังงานเบื้องต้นชนิดอื่น เช่น ถ่านหิน ปิโตรเลียม แก๊สมีเทนใต้พิภพ หรือพลังงานนิวเคลียร์ อย่างไรก็ตามก็คงไม่อาจปฏิเสธได้ว่าพลังงานในรูปแบบไฟฟ้านั้นเป็นพลังงานที่มีการประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆ อย่างแพร่หลาย เนื่องจากง่ายต่อการขนส่งและแปรรูป เช่น ในโรงงานอุตสาหกรรม ในธุรกิจแทบทุกประเภท กิจกรรมในครัวเรือนและการขนส่ง เป็นต้น ดังนั้นถ้ามีการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนเป็นวัตถุดิบย่อมเป็นการผลิตกระแสไฟฟ้าที่ยั่งยืนด้วย



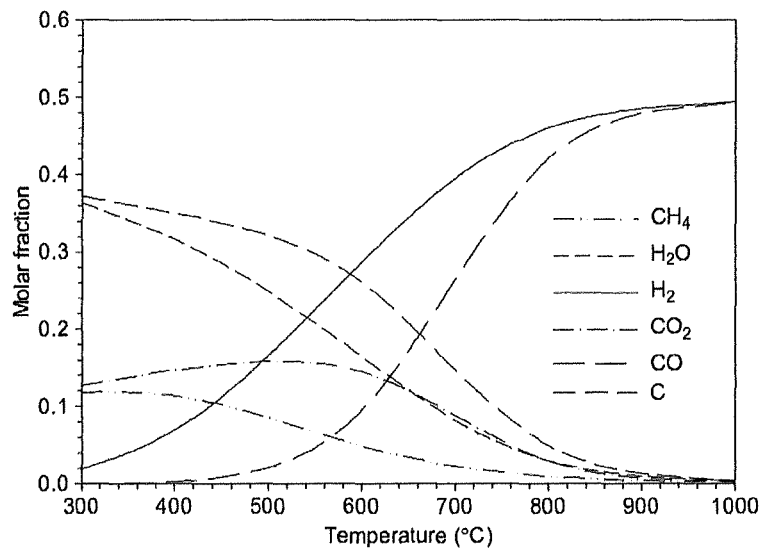
รูปที่ 2.3 กระบวนการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนโดยใช้สารตั้งต้นและแหล่งให้พลังงานจากธรรมชาติ (ดัดแปลงจาก http://sgth2.com/hydrogen_faq)

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

คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจไม่แพ้สตีมีรีฟอร์มมิงของมีเทน (SMR) และออกซิเดชันบางส่วน (POX) ซึ่ง CO₂ มีบทบาทเป็นสารออกซิแดนซ์ ซึ่งบางครั้งเรียกว่ากระบวนการนี้ว่า รีฟอร์มมิงแบบแห้ง หรือ dry reforming โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคล้ายกับ SMR คือ เป็นกระบวนการที่ดูความร้อนที่สูงจึงต้องการอุณหภูมิสูงในการทำงานที่ 800–1000 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนของ CO/H₂ เท่ากับ 1:1 ตามสมการดังต่อไปนี้



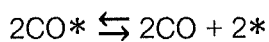
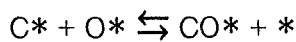
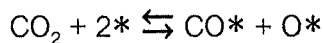
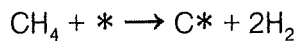
รูปที่ 2.4 แสดงถึงข้อมูลที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนที่ความดันบรรยากาศ เป็นที่น่าสังเกตว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ธาตุคาร์บอนเป็นหนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญของแก๊สผสมที่สมดุล และที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าเศษส่วนโมลของคาร์บอนในแก๊สผสมลดลงอย่างมากและเศษส่วนโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นมาอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 2.4 อุณหภูมิที่มีผลต่อองค์ประกอบที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอัตราส่วนโมลาร์ของ $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ เท่ากับ 1:1 ที่ความดันบรรยากาศ

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน

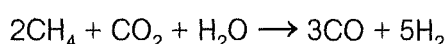
กลไกอย่างง่ายสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนที่ได้รับการแนะนำโดย Lercher et al แสดงไว้ดังนี้^[26]



ซึ่ง * คือ ตำแหน่งว่องไว หรือ active site

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

การเติมไอน้ำให้กับวัตถุดิบ CH_4/CO_2 เพื่อหลีกเลี่ยงการสะสมคาร์บอนที่มากเกินไปเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในระบบการปฏิบัติ^[27] ผลของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน CO_2 และไอน้ำของแก๊สมีเทนสามารถอธิบายโดยสมการทางเคมีต่อไปนี้



อัตราส่วน $\text{H}_2:\text{CO}$ ในแก๊สสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นอยู่ที่ประมาณ 1.7 แต่เนื่องจากปริมาณของ CO ที่ค่อนข้างสูงในแก๊สสังเคราะห์ ทำให้การสะสมคาร์บอนยังคงอาจมีปัญหา โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับสตีร์ฟอร์มมิ่ง

2.1.2.2 วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift)^[28]

วอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้พัฒนาขึ้นมาในกระบวนการการผลิตแอมโมเนีย ถูกพัฒนาเพื่อที่จะเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการการสังเคราะห์แอมโมเนีย และกระบวนการไฮโดรจิเนชัน ซึ่งสมการแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้



เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยในกระบวนการนี้จะใช้ปริมาณไอน้ำมากเกินไปพอเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยที่ระบบนั้นจะมีค่าการเปลี่ยนสูงสุด (Maximum conversion) ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกรบกวนจากการเปลี่ยนแปลงค่าความดันในขณะดำเนินการผลิต ตามหลักของเลอ ชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier's Principle) 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

คัดแปลงจาก 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) ในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะมีการเติมไอน้ำด้วยปริมาณมากเกินไปเพื่อที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก และยังป้องกันการเกิดโค้ก (Coking)

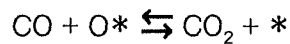
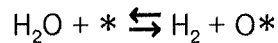
2) ปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (Low Temperature Water Gas Shift, LTS)

ในขั้นตอนนี้จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาคือทองแดงและซิงค์ออกไซด์ (Copper and Zinc Oxide) โดยที่ตัวที่ทองแดงจะเป็นองค์ประกอบหลักในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนสังกะสีที่เติมไปเพื่อที่จะป้องกันการเกิดความเป็นพิษของโลหะทองแดงจากการดูดซับกำมะถัน ที่มากับแก๊สสังเคราะห์ และซิงค์ออก

ไซต์ยังทำหน้าที่เป็นตัวรองรับให้กับโลหะทองแดงอีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะสามารถเกิดการหลอมตัวกันได้ง่ายกว่าเหล็กเนื่องจากทองแดงมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่โดยปกติไม่เกิน 250 องศาเซลเซียส ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขายทั่วไปจะมีองค์ประกอบคือ CuO ร้อยละ 30 ZnO ร้อยละ 45 และ Al₂O₃ ร้อยละ 13 โดยเมื่อผ่านปฏิกิริยานี้แล้วจะมีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่ประมาณร้อยละ 0.2-0.4 โดยโมล เกิดซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างดี

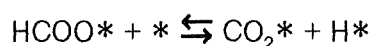
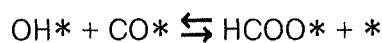
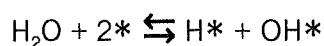
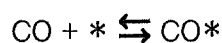
กลไกการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์

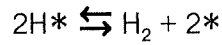
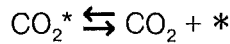
ยึดตามผลของจลนศาสตร์สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้เป็น 2 แบบ ^[29] กลไกออกซิเดชัน-รีดักชันหรือการเกิดใหม่ของ Rideal-Eley ซึ่งน้ำจะออกซิไดซ์พื้นผิวและ CO จะรีดิวซ์พื้นผิวที่ถูกออกซิไดซ์ ^[30, 31] ส่วนคำอธิบายอื่นๆ คือ กระบวนการแบบสองฟังก์ชันที่ CO ที่ถูกดูดซับบนโลหะมีค่าหรือโลหะออกไซด์ผสมถูกออกซิไดซ์โดยตัวรองรับและจากนั้นน้ำจะเป็นตัวที่ตำแหน่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



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

การวิเคราะห์ FTIR ได้รับการนิยมในการใช้ยืนยันการมีอยู่ของอินเตอร์มีเดียตฟอร์มเมต

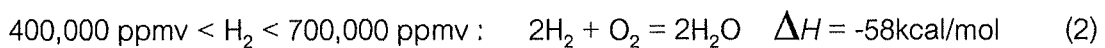
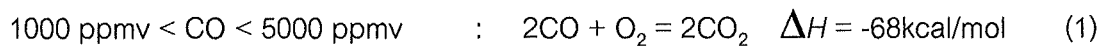




ขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาถูก คือ ขั้นตอนการสลายตัวของฟอร์เมต การเพิ่มขึ้นของแรงดันน้ำบางส่วนสามารถเพิ่มอัตราการสลายตัวของฟอร์เมตและพลังงานกระตุ้นลดลง^[35]

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

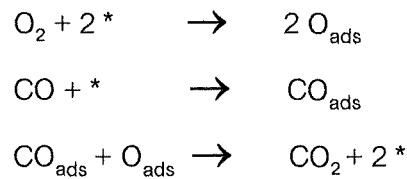
หลังจากที่ผ่านกระบวนการเคลื่อนย้ายหรือ WGS แล้ว แก๊สผสมจะประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน 40 ถึง 75 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 15 ถึง 25 เปอร์เซ็นต์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้อากาศเป็น แหล่งให้แก๊สออกซิเจน ซึ่งให้ผลดีในการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเนื่องจากใช้อัตราส่วนในช่วงเริ่มต้น ของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ประมาณ 100:1 ไปจนถึง 50,000:1 เกิดปฏิกิริยา ขึ้นอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในสมการ (1) โดยมีสมการ (2) เข้ามาขัดขวาง



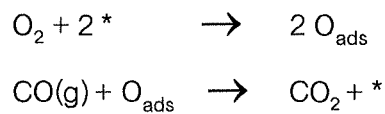
การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เหลือน้อยที่สุด (น้อยกว่า 10 ส่วนใน ล้านส่วนของแก๊สเชื้อเพลิงตั้งต้น) เป็นสิ่งสำคัญมากต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ เชื้อเพลิงฟิวเอิลเมตริกที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นพิษต่อตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดของเซลล์ ซึ่งมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และยังมี ผลต่ออายุการใช้งานของเซลล์อีกด้วย

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น โลหะ^[36]

ออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีกลไกการ เกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามหลักการของ Langmuir-Hinshelwood



ในบางครั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเป็นไปตามหลักการของ Eley-Rideal ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงกับออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้

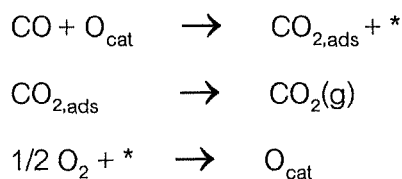


โดย * คือ ตำแหน่งว่างที่ว่างอยู่บนพื้นผิวสัมผัสของโลหะ

O_{ads} และ CO_{ads} คือ ออกซิเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งว่างบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

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 ซึ่งได้แก่กระบวนการรีฟอร์มมิง และวอเตอร์แก๊สชิฟต์

2.2.1 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Fuel processor)

Sopeña และคณะ (2007) ^[38] ศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากดีเซลสำหรับใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ลขนาด 5 กิโลวัตต์ กระบวนการดังกล่าวประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ 3 ตัวต่อกันแบบอนุกรม ได้แก่ ออกซิเดชันฟอสฟอรีมมิง วอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบขั้นเดียว และออกซิเดชันแบบเลือกเกิด การออกแบบระบบได้ถูกออกแบบโดยวิธีการแบบหนึ่งมิติ ศึกษาการดำเนินการเฉพาะห้องผสมอากาศกับเชื้อเพลิงด้วยโปรแกรม Fluent[®] โดยคำนึงถึงการระเหยของน้ำมันเชื้อเพลิงและกระบวนการเปลวไฟเย็น ผลการทดลองครั้งแรกพบว่า ระบบของรีฟอร์มเมอร์ถูกใช้ลดลงและเชื้อเพลิงดีเซลแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ของการออกแบบในการผลิตไฮโดรเจนให้เหมาะสมกับการป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดฟิวเอ็ล

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 บั๊ม อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนและหน่วยต่อพ่วงอื่น 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] ได้มีการพัฒนาหน่วยผลิตไฮโดรเจนขนาดเล็ก สำหรับแอลพีจีและนำไปใช้กับระบบการป้อนไฮโดรเจนขนาดกะทัดรัดสำหรับการใช้งานพลังงานต่ำ หน่วยผลิตไฮโดรเจนประกอบด้วยรีฟอร์มเมอร์ที่มีโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครรวมเข้ากับเตาขนาดไมโครปอร์นแลกเปลี่ยนความร้อนและหน่วยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ขนาดไมโคร ในงานวิจัยนี้จะเก็บข้อมูลในรูปของอัตราส่วนประสิทธิภาพการทำงานของรีฟอร์มเมอร์ต่อเตา ซึ่งทำงานได้เสถียรมากกว่า 1060 ชั่วโมงด้วยกับวงจรเริ่มต้นและปิดลงแบบทำซ้ำ ระบบการผลิตไฮโดรเจนเหล่านี้มีความสามารถในการแปลงแอลพีจีด้วยอัตราการผลิตไฮโดรเจนที่ 0.263 นิวตัน ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง โดยแสดงให้เห็นว่าอุปกรณ์ที่มีโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครไม่เพียงกะทัดรัด แต่ยังแสดงความน่าเชื่อถือและความทนทานสูง

2.2.2 คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน (CO₂ reforming of CH₄)

Kaengsilalai และคณะ (2007)^[41] ได้ศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบเป็นชุดบนตัวรองรับ KH ซีโอไลท์สังเคราะห์สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน ตัวรองรับ KH ซีโอไลท์สังเคราะห์อันดับแรกถูกสังเคราะห์ผ่านทางไซลาเทรนและสารตั้งต้นอะลูมาเทรนโดยใช้กระบวนการโซลเจล และไฮโดรเทอร์มอลที่รีเทนดัมแบบไมโครเวฟ Ni ร้อยละแปดถูกตกตะกอนลงบน KH ซีโอไลท์สังเคราะห์ที่มีลักษณะสัณฐานที่ต่างกัน ได้แก่ กระดุกสุนัข ดอกไม้ และรูปร่างไร้ระเบียบ ทำการทดสอบซีโอไลท์ Ni/KH ที่เตรียมได้สำหรับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ 700 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศและที่อัตราส่วน CH₄/CO₂ เท่ากับ 1 ผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ KH ซีโอไลท์แบบกระดุกสุนัขและดอกไม้รูป ให้ความว่องไวที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ KH ซีโอไลท์แบบรูปร่างไร้ระเบียบ เนื่องจากค่าการเปลี่ยนของ CH₄ และ CO₂ ที่สูงขึ้น การผลิตไฮโดรเจนที่สูงขึ้นและมีการสะสมได้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน KH ซีโอไลท์มีความคงทนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินาและโคลนอพทิโอไลท์หลังจาก 65 ชั่วโมงในกระแส

Luengnaruemitchai และคณะ (2008)^[42] ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีโอไลท์ประเภทต่างๆ ได้แก่ ซีโอไลท์เอ ซีโอไลท์เอ็กซ์ ซีโอไลท์วาย และ ซีเอสเอ็ม-5 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบอินซิทิเอ็นเวทเนสสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทนเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่ 700 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศและที่อัตราส่วน CH₄/CO₂ เท่ากับ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีโอไลท์วายมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท

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 ตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านหินที่ผ่านการปรับปรุงมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาถ่านหินโดยขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 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 สำหรับวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำตัวเร่งปฏิกิริยา 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 พบว่ามีความว่องไวที่ต่ำกว่าในช่วงที่อุณหภูมิ 423 K ถึง 523 K การวิเคราะห์ด้วย XRD แสดงให้เห็นว่าสปีชีของทองแดงกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับโดยเฉพาะ MgO ผลของ TPR ของชุดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการสนับสนุน CuO-ZnO แสดงให้เห็นว่าค่า reducibility ของ Cu เป็นหนึ่งใน

ปัจจัยสำคัญในการควบคุมความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับ การสนับสนุน

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

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] ได้รายงานก่อนหน้านี้ถึงตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Al-Cu ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเจน ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพที่เหนือกว่าของปฏิกิริยาการออกเตอร์แก๊สซิฟต์เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาขององค์ประกอบที่คล้ายกันที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอน/การฝังตัว ความแตกต่างในประสิทธิภาพถูกอธิบายว่า การก่อตัวของโครงสร้าง α -Fe₂O₃ และการรวมตัวกันได้ดียิ่งขึ้นและการกระจายของ Cu ในเมทริกซ์ของเหล็กออกไซด์ ในการศึกษาในปัจจุบัน ผลกระทบของปริมาณ Cu ที่ถูกตรวจสอบสำหรับอิทธิพลที่มีต่อสมบัติพื้นผิวและโครงสร้าง และในการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หรือเอ็กซ์อาร์ดีถูกใช้ในการตรวจสอบความเป็นผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Cu ที่แตกต่างกันในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

Gunawardana และคณะ (2009) ^[48] ศึกษาชุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนซีเรีย กับปริมาณของทองแดงในช่วงร้อยละ 20 ถึง 90 โดยอะตอมของ Cu ($=100 \times \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$) ที่เตรียม

โดยวิธีการตกตะกอนร่วม และทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สำหรับปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิฟิเคชันที่อุณหภูมิขนาดกลาง (150 องศาเซลเซียส ถึง 360 องศาเซลเซียส) หลังจากทดสอบครั้งแรก ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรในส่วนของความว่างไวมะและพื้นที่ผิวสัมผัส ความว่างไว้มของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณทองแดง ผลการศึกษาพบว่า ร้อยละ 80 โดยอะตอมของทองแดง-ซีเรียมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพที่ 360 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ แก๊สและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- 1) คอปเปอร์ทวินไฮเดรตไตรไฮเดรต 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) ซิงค์ทวินไฮเดรตเตตระไฮเดรต 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) นิกเกิลทวินไฮเดรตเฮกซะไฮเดรต 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 ไฟน์เคมี จำกัด มหาชน (Ajax Finechem Pty. Ltd.)
- 7) ซีโอไลต์วาย (โซเดียมฟอร์ม) หรือ Zeolite Y (Na-form) พื้นที่ผิวบีเอที (BET surface area) เท่ากับ 606.15 ตารางเมตรต่อกรัม และ อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) เท่ากับ 2.833 ได้ความอนุเคราะห์จาก 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 แพร็กซ์แอร์ ประเทศไทย จำกัด (Praxair Thailand 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) ปั๊มชนิดหลอดฉีดยา (Syringe pump)
- 4) ท่อ ข้อต่อ และวาล์วเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316 (Stainless steel 316 tube, fitting, and valve) ยี่ห้อสเวกัล็อก (Swagelok)
- 5) ท่อแก้วควอตซ์ (Quartz tubes) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/4 นิ้ว และ 6 มิลลิเมตร
- 6) เตาไฟฟ้าให้ความร้อน (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 ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ reforming of CH₄, CRM)

การทดลองในส่วนนี้ประกอบไปด้วย การเตรียมหรือสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดซีเดียมวาย (7 wt.% Ni/NaY-zeolite) เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกพอดิรูพุน (Incipient wetness impregnation, IMP) โดยใช้นิกเกิลทูไนเตรตทรีไฮเดรต (Ni(NO₃)₂·3H₂O) เป็นสารตั้งต้นของโลหะที่ใช้เคลือบฝัง ก่อนการเคลือบฝังให้นำซีโอไลต์ชนิดซีเดียมวายมาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืน และหลังการเคลือบฝังให้นำผงละเอียดสีเขียวอ่อนที่ได้หลังจากการอบมาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.2.1.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity measurement)

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งชนิดท่อแก้วควอตซ์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/4 นิ้ว ต่อเข้ากับอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิและตัววัดอุณหภูมิ ในการทดสอบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม นำมาบรรจุไว้ระหว่างชั้นของใยแก้วควอตซ์ภายในเครื่องปฏิกรณ์หลอดแก้วควอตซ์ และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูงที่มีอัตราการไหลเป็น 15 มิลลิลิตรต่อนาที ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นตัวอย่างจะถูกผ่านด้วยบรรยากาศของฮีเลียม ที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา เป็นเวลา 30 นาที แก๊สตั้งต้นสำหรับปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ประกอบด้วย คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในอัตราส่วนโดยโมลของมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (CH₄/CO₂) เท่ากับ 1 และอัตราการไหลของ

แก๊สผสม เท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งควบคุมด้วยอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส แก๊ส ทั้งขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี หรือ GC (ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น 6890N Network GC system) พร้อมกับตัวตรวจจับการนำความร้อนของแก๊ส (Thermal conductivity detector, TCD) และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ข้อมูลที่ใช้ในการทดลองจะถูกบันทึกและรายงานในรูปของค่าการเปลี่ยนของมีเทน (CH_4 conversion) การเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน (H_2 selectivity) แสดงดังต่อไปนี้

$$\text{CH}_4 \text{ conversion} = ([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}})/[\text{CH}_4]_{\text{in}} \quad (3.1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ conversion} = ([\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}})/[\text{CO}_2]_{\text{in}} \quad (3.2)$$

$$\text{H}_2 \text{ selectivity} = 0.5 \times [\text{H}_2]_{\text{out}} / ([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}) \quad (3.3)$$

โดยที่ $[\text{CH}_4]_{\text{in}}$ คือ ความเข้มข้นของมีเทนขาเข้า (โมลต่อนาที)

$[\text{CH}_4]_{\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นของมีเทนขาออก (โมลต่อนาที)

$[\text{CO}_2]_{\text{in}}$ คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า (โมลต่อนาที)

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

$[\text{H}_2]_{\text{in}}$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนขาเข้า (โมลต่อนาที)

และ $[\text{H}_2]_{\text{out}}$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนขาออก (โมลต่อนาที)

3.2.2 ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift (WGS) reaction)

การทดลองในส่วนนี้ประกอบไปด้วย การเตรียมหรือสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การออกแบบการทดลองทางสถิติเพื่อประเมินผลความสำคัญอย่างมีนัยสำคัญของตัวแปรที่ใช้ศึกษา และทำการหาภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนสูงสุดโดยใช้วิธีการพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology, RSM)

3.2.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็ก (Cu-Zn-FE composite-oxide catalysts) สัญลักษณ์ $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z$ โดยที่ x คือ อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ และ $y:z$ คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโลหะสังกะสีต่อเหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเผาไหม้ยูเรียและไนเตรต (Urea-nitrate combustion, UNC) โดยเริ่มจากนำ

คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ซิงค์ไนเตรตเตตระไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ไอร์ออนไนเตรตไนนะไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) และยูเรีย (NH_2CONH_2) มาผสมในน้ำก้น ปริมาณน้อยที่สุด จากนั้นนำสารละลายไปกรองใส่ไปอบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงในเตาอบ จะได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเจลหนืด นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และเผาต่อที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงในบรรยากาศที่เป็นอากาศนิ่ง เมื่อครบกำหนดจะได้วัสดุของแข็งออกมา โดยนำไปบดในโกรงแก้วและเก็บในตู้ดูดความชื้น

3.2.2.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity measurement)

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดำเนินการที่ความดันบรรยากาศและทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ซึ่งประกอบด้วยหลอดแก้วควอตซ์รูปตัวยูที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 มิลลิเมตร พร้อมกับอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ และต่อเข้ากับอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ (Thermocouple) โดยวางไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ในการตรวจวัดอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะบรรจุอยู่ระหว่างชั้นของเส้นใยแก้วควอตซ์ในหลอดแก้วควอตซ์รูปตัวยู แก๊สผสมเข้าประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 3 โดยปริมาตร ไอน้ำ ร้อยละ 10 ถึง 30 โดยปริมาตร ออกซิเจน 0 ถึง 1.5 โดยปริมาตร และไฮโดรเจน ร้อยละ 40 โดยปริมาตร โดยดูแลด้วยฮีเลียม และอัตราการไหลของแก๊สผสมโดยรวมเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที การทดสอบจะดำเนินการที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 200 ถึง 350 องศาเซลเซียส แก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกส่งผ่านไปยังคอนเดนเซอร์น้ำแข็งเพื่อดักจับไอน้ำก่อนจะปล่อยเข้าสู่แก๊สโครมาโตกราฟี เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊ส และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา ปรบอกโดยใช้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นหลังจากเกิดปฏิกิริยา ปรบอกโดยใช้ค่าผลได้ของไฮโดรเจน (H_2 yield) โดยคำนวณจากสมการ (3.1) และสมการ (3.2) ตามลำดับ

$$\text{CO conversion} = \frac{([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \quad (3.4)$$

$$\text{H}_2 \text{ yield} = \frac{([\text{H}_2]_{\text{out}} - [\text{H}_2]_{\text{in}})}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \quad (3.5)$$

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

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

$[H_2]_{in}$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนขาเข้า (โมลต่อนาที)
 และ $[H_2]_{out}$ คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนขาออก (โมลต่อนาที)

3.2.2.3 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์ผลทางสถิติ (Design of experiments and statistical analysis)

การออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียม และเหล็ก เพื่อใช้ในการคัดกรองความสำคัญของตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อผลตอบสนอง ในที่นี้คือ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ซึ่งตัวแปรที่ใช้ศึกษา ได้แก่ 1) ความเข้มข้นของน้ำ (H_2O concentration) ในแก๊สสังเคราะห์ 2) อัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการผลิตของแก๊สขาเข้า (W/F ratio) 3) ความเข้มข้นของออกซิเจน (O_2 concentration) ที่เติมในแก๊สสังเคราะห์ 4) อัตราส่วนของโมลาร์ของ $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ ($Cu/(Cu+Zn+Fe)$ molar ratio) และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Temperature) ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ปัจจัยอื่นๆ คงที่ไว้ เช่น อัตราส่วนของน้ำหนักของสังกะสีต่อเหล็ก เท่ากับ 0.5:1 ความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสมสังเคราะห์ ร้อยละ 3 ในสมดุลซีเรียม การออกแบบการทดลอง 2^5 แฟคทอเรียลจะรวมเข้ากับค่ากลางเฉลี่ย 3 จุดและออกแบบแบบสุ่มสมบูรณ์ ซึ่งระดับของตัวแปรจะอยู่ในรูปตัวแปรเข้ารหัส โดยพิกัดที่เป็น 1 คือ ระดับสูง พิกัดที่เป็น 0 คือ ระดับกลางหรือจุดกลาง และ พิกัดที่เป็น -1 คือ ระดับต่ำ และใช้โปรแกรมสำเร็จรูปดีไซด์เอ็กซ์เพิร์ต (Design Expert) เวอร์ชัน 6.0 จากบริษัท Stat Ease Inc. Minneapolis ประเทศสหรัฐอเมริกา ในการออกแบบการทดลองและกำหนดให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลตอบสนอง (Response)

หลังจากที่ดำเนินการทดลองตามวิธีทางการออกแบบการทดลองจนแล้วเสร็จ ข้อมูลที่ได้จากการทดลองจะถูกนำมาวิเคราะห์ผลทางสถิติในรูปแบบตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of variance, ANOVA) และแสดงผลในรูปแบบผลกระทบ (Effects) ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (Regression coefficients) ผลได้ (Contribution) ซึ่งแสดงอยู่ในรูปร้อยละของผลได้ ความน่าจะเป็นปกติ (Normal probability) และแผนภูมิพาเรโต (Pareto chart) ของผลกระทบมาตรฐานสัมบูรณ์ (Absolute standardized effect) ที่ค่าพี (P-value) เท่ากับ 0.05 หรือระดับความเชื่อมั่น (Confidence interval) ร้อยละ 95 ผลกระทบของแต่ละปัจจัยจะทดสอบโดยใช้ Student's test ที่สอดคล้องกับค่าพี โดยปัจจัยที่มีค่าพี น้อยกว่า 0.05 จะพิจารณาให้ปัจจัยนั้นๆ ส่งผลกระทบอย่างมี "นัยสำคัญทางสถิติ (Statistically significant)" ต่อผลตอบสนอง และ

การทดสอบในแต่ละลำดับการทดลองจะดำเนินการตรวจวัด 3 ครั้งและนำค่าที่ได้มาคิดเป็นค่าเฉลี่ย เมื่อคัดกรองผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญด้วยการออกแบบแฟคทอเรียลแล้วเสร็จ จะทำการออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า หรือ Face-centered central composite design (FCCCD) เพื่อหาระดับที่เหมาะสมของปัจจัยที่ส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญที่สูงต่อผลตอบสนอง ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด

ปัจจัย	ตัวแปร	ระดับต่ำ	ระดับกลาง	ระดับสูง	หน่วย
		(-1)	(0)	(+1)	
A	ความเข้มข้นของน้ำในแก๊สสังเคราะห์	10	20	30	ร้อยละ
B	อัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของแก๊สเข้า	0.12	0.18	0.24	กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
C	ความเข้มข้นของออกซิเจนที่เติมในแก๊สสังเคราะห์	0	0.75	1.5	ร้อยละ
D	อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ Cu/(Cu+Zn+Fe)	0.15	0.325	0.5	—
E	อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	200	275	350	องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3.1 (ต่อ)

ลำดับมาตรฐาน	ลำดับทดลอง	A	B	C	D	E
1	29	-1	-1	-1	-1	-1
2	33	+1	-1	-1	-1	-1
3	27	-1	+1	-1	-1	-1
4	14	+1	+1	-1	-1	-1
5	35	-1	-1	+1	-1	-1
6	25	+1	-1	+1	-1	-1
7	10	-1	+1	+1	-1	-1
8	26	+1	+1	+1	-1	-1
9	9	-1	-1	-1	+1	-1
10	8	+1	-1	-1	+1	-1
11	24	-1	+1	-1	+1	-1
12	31	+1	+1	-1	+1	-1
13	2	-1	-1	+1	+1	-1
14	16	+1	-1	+1	+1	-1
15	22	-1	+1	+1	+1	-1
16	34	+1	+1	+1	+1	-1
17	15	-1	-1	-1	-1	+1
18	23	+1	-1	-1	-1	+1
19	18	-1	+1	-1	-1	+1
20	1	+1	+1	-1	-1	+1
21	13	-1	-1	+1	-1	+1
22	3	+1	-1	+1	-1	+1
23	12	-1	+1	+1	-1	+1
24	5	+1	+1	+1	-1	+1
25	30	-1	-1	-1	+1	+1
26	20	+1	-1	-1	+1	+1
27	11	-1	+1	-1	+1	+1

ตารางที่ 3.1 (ต่อ)

ลำดับมาตรฐาน	ลำดับทดลอง	A	B	C	D	E
28	32	+1	+1	-1	+1	+1
29	19	-1	-1	+1	+1	+1
30	4	+1	-1	+1	+1	+1
31	7	-1	+1	+1	+1	+1
32	21	+1	+1	+1	+1	+1
33	17	0	0	0	0	0
34	28	0	0	0	0	0
35	6	0	0	0	0	0

ตารางที่ 3.2 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด

ปัจจัย	ตัวแปร	ระดับต่ำ	ระดับกลาง	ระดับสูง	หน่วย
		(-1)	(0)	(+1)	
C	ความเข้มข้นของออกซิเจนที่เติมในแก๊สสังเคราะห์	0	0.75	1.5	ร้อยละ
E	อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	200	275	350	องศาเซลเซียส

หมายเหตุ ปัจจัยอื่นๆ คงที่ไว้ คือ ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สขาเข้า ร้อยละ 30

อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

และอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.30

ลำดับมาตรฐาน	ลำดับทดลอง	C	E
1	4	-1	-1
2	2	+1	-1
3	11	-1	+1
4	6	+1	+1
5	8	-1	0
6	10	+1	0
7	1	0	-1
8	5	0	+1
9	3	0	0
10	7	0	0
11	9	0	0

3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดซีดีเอ็มวาย (7 wt.% Ni/NaY-zeolite) ที่ใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และวิเคราะห์รูปแบบการรีดักชันด้วยเทคนิค TPR

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็กที่ใช้ในปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิเพต จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) พร้อมคำนวณหาขนาดโดยใช้ Scherrer's equation ส่วนปริมาณทองแดงและสัดส่วนโลหะในตัวรองรับจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence, XRF) นอกจากนี้ยังวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนด้วยเทคนิค The Brunauer–Emmet–Teller (BET)

บทที่ 4

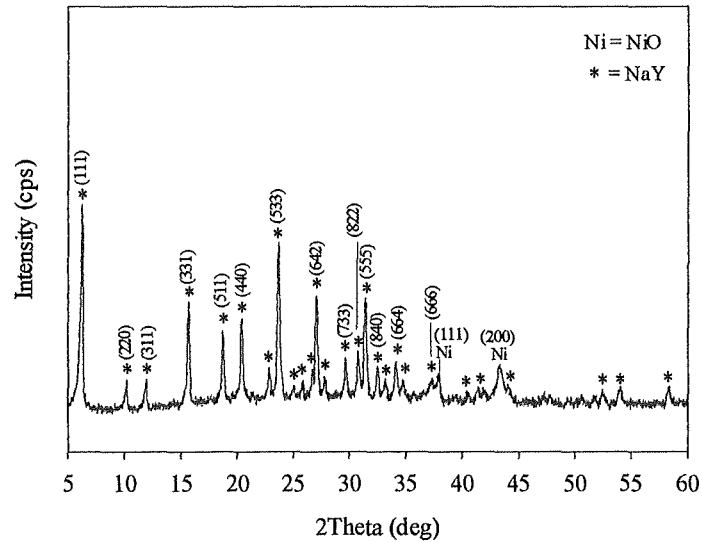
ผลและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ reforming of CH₄, CRM)

4.1.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

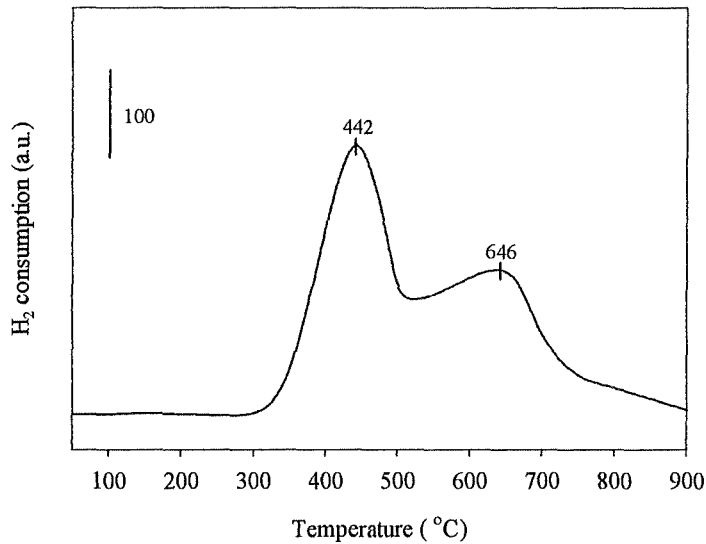
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จะถูกวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงผลรูปที่ 4.1 และเทคนิครูปแบบการรูดักชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงผลรูปที่ 4.2

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY ซึ่งการวิเคราะห์ตัวอย่าง พบว่า มีพีคการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นสองยอด ได้แก่ 1) นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ตำแหน่ง 2theta เท่ากับ 37.2 องศา และ 43.2 องศา ตรงกับระนาบผลึก (Crystalline planes) ที่ (111) และ (200) ของนิกเกิลออกไซด์ ดังที่ระบุไว้ใน JCPDS card No. 04-835 เฟสเดี่ยวของซีโอไลต์ชนิดไซเดียมวาย (NaY zeolite) พบที่ตำแหน่ง 2theta เท่ากับ 6.2 องศา (111) 10.2 องศา (220) 11.9 องศา (311) 15.6 องศา (331) 18.7 องศา (511) 20.4 องศา (440) 23.7 องศา (533) 27.0 องศา (642) 29.6 องศา (733) 30.8 องศา (822) 31.4 องศา (555) 32.5 องศา (840) 34.1 องศา (664) และ 37.2 องศา (666) โดยที่ตัวเลขในวงเล็บที่ตรงกัน หมายถึง ระนาบของผลึกของซีโอไลต์วาย^[49] ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY ที่คำนวณจากสมการเชอร์เรอร์อยู่ที่ 9.32 และ 19.01 นาโนเมตร สำหรับระนาบ (111) และ (200) ตามลำดับ แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters) ของนิกเกิลออกไซด์และซีโอไลต์ชนิดไซเดียมวาย ในตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY (a_{NiO} เท่ากับ 4.178 อังสตรอม และ a_{NaY} เท่ากับ 24.66 อังสตรอม) มีความคล้ายคลึงกับสารบริสุทธิ์ของสารทั้งสองชนิด (แลตทิซพารามิเตอร์ของนิกเกิลออกไซด์บริสุทธิ์ดังที่ระบุไว้ใน JCPDS card No. 04-835 มีค่าเท่ากับ 4.176 อังสตรอม และของซีโอไลต์ชนิดไซเดียมวายบริสุทธิ์ ดังที่ระบุไว้ใน JCPDS/International Centre for Diffraction Data ค่าเท่ากับ 24.65 อังสตรอม) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า นิกเกิลออกไซด์เพียงเคลือบบนผิวของซีโอไลต์ชนิดไซเดียมวายด้วยวิธีฝังตัวเท่านั้น



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY

รูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นถึงรูปแบบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY พบว่ามีพีคการรีดักชันของนิกเกิลออกไซด์เกิดขึ้นสองยอดที่อุณหภูมิ 442 องศาเซลเซียส และ 646 องศาเซลเซียส ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากศักยภาพของอันตรกิริยา (Potential of interaction) ที่แตกต่างกันของนิกเกิลออกไซด์และซีโอไลต์ โดยนิกเกิลออกไซด์ที่มีอันตรกิริยากับตัวรองรับซีโอไลต์ที่ต่ำมาก จะพบที่อุณหภูมิต่ำและอันตรกิริยาที่สูงกว่าระหว่างนิกเกิลออกไซด์และซีโอไลต์จะพบที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นตามลำดับ^[50] นอกจากนี้พบการรีดักชันของนิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) ในสามช่วงอุณหภูมิที่รีดักชันได้แก่ 350-500 องศาเซลเซียส 500-700 องศาเซลเซียส และมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงแรกเกิดที่พื้นผิวด้านนอก (Outer surface) หรือในซูเปอร์เคส (Supercages)^[51,52] ช่วงที่สองเกิดในโซดาไลต์เคส (Sodalite cages)^[52,53] หรือ สมอลล์เคส (Small cages)^[54] และช่วงสุดท้ายเกิดในปริซึมหกเหลี่ยม (Hexagonal prisms)^[52,54] ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกว่า Ni^{2+} ไม่ได้อยู่ในปริซึมหกเหลี่ยมของซีโอไลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.2 รูปแบบการรูดักชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY

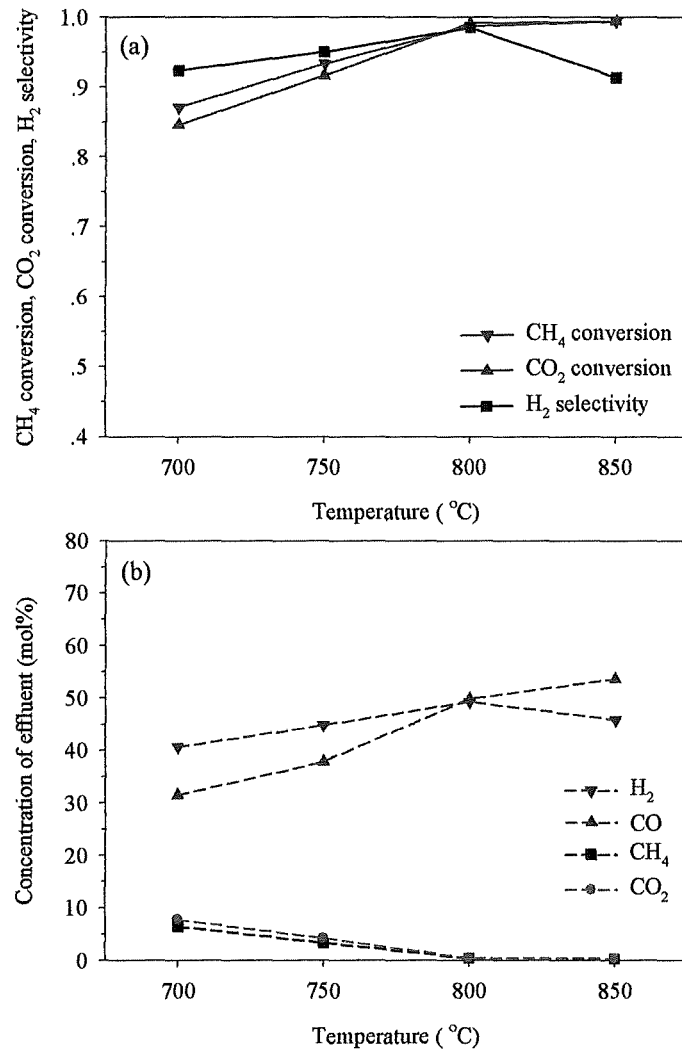
4.1.2 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity)

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY สำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ดำเนินการทดสอบที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 700 750 800 และ 850 องศาเซลเซียส โดยคงที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของมีเทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (CH_4/CO_2) เท่ากับ 1 และความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของแก๊ส (Gas hourly space velocity, GHSV) เท่ากับ 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง รูปที่ 4.3a แสดงให้เห็นถึง ผลของค่าการเปลี่ยนของมีเทน (CH_4 conversion) สัญลักษณ์แทนด้วย $X_{\text{CH}_4, \text{CRM}}$ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) สัญลักษณ์แทนด้วย $X_{\text{CO}_2, \text{CRM}}$ และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน (H_2 selectivity) สัญลักษณ์แทนด้วย $S_{\text{H}_2, \text{CRM}}$ ของกลุ่มตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งค่าการเปลี่ยนของมีเทนและค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจนลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (มากกว่า 800 องศาเซลเซียส)

รูปที่ 4.3b แสดงความเข้มข้นของไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) มีเทน (CH_4) และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในแก๊สผสมขาออกเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิในระหว่างเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในช่วง 700-800 องศาเซลเซียส ขณะที่

ความเข้มข้นของมีเทนและ คาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เนื่องจากผลของการผลักดันเกิดปฏิกิริยาารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ โดยที่ ΔH_{298} เท่ากับ 247 กิโลจูลต่อโมล) ในทิศทางดำเนินไปข้างหน้า เนื่องด้วยเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) จะสามารถเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส พบว่า ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ขณะที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนลดลง โดยความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนมีแนวโน้มคงที่ ซึ่งให้เห็นว่า การเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของการสลายตัวมีเทน (CH_4 decomposition) ยังคงดำเนินต่อไป และไฮโดรเจนที่เกิดจากการสลายตัวมีเทนนั้น เข้าทำปฏิกิริยาต่อกับคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนด้วยปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ โดยที่ ΔH_{298} เท่ากับ 41.1 กิโลจูลต่อโมล) ส่งผลให้เกิดการลดลงของไฮโดรเจนและการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนมอนอกไซด์

Stagg และคณะ^[55] และ Effendi และคณะ^[56] ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ 1) การสลายตัวมีเทน ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ โดยที่ ΔH_{298} เท่ากับ 75.2 กิโลจูลต่อโมล) และ ปฏิกิริยาย้อนกลับของบาวดาร์ด (Reverse Boudouard reaction) หรือเรียกว่า แกซิฟิเคชันของคาร์บอนและคาร์บอนไดออกไซด์ (C-CO₂ gasification) ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ โดยที่ ΔH_{298} เท่ากับ 173.0 กิโลจูลต่อโมล) เป็นที่ชัดเจนว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่าค่าการเปลี่ยนของมีเทนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส และความแตกต่างของค่าทั้งสองลดลงเมื่ออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น แสดงว่า มีการสะสมคาร์บอน (Carbon deposition) หรือ การก่อตัวของเถ้า (Coke formation) เกิดขึ้น เนื่องจากปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดปฏิกิริยาในขั้นที่สองน้อยกว่าปริมาณมีเทนที่เกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก นอกจากนี้ เถ้าที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากปฏิกิริยาบาวดาร์ด ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ โดยที่ ΔH_{298} เท่ากับ -173.0 กิโลจูลต่อโมล) มีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิภายใต้บรรยากาศของปฏิกิริยาารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 4.3 ผลที่ได้จากการวัดของปฏิกิริยารีดอกซ์ของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/Zeolite-Y ที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของมีเทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 และความเร็วที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของแก๊ส เท่ากับ 15,000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง (a) ค่าการเปลี่ยนของมีเทน ($X_{\text{CH}_4, \text{CRM}}$) ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ ($X_{\text{CO}_2, \text{CRM}}$) และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ($S_{\text{H}_2, \text{CRM}}$) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยา (b) องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิปฏิกิริยา

นอกจากนี้จึงหาปริมาณเถ้าและอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/Zeolite Y ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ จากน้ำหนักที่หายไปของตัวอย่างด้วยเทคนิค TGA เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 และความดันรวม 1 บรรยากาศ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การเปรียบเทียบปริมาณเถ้าและอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/Zeolite Y ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ปริมาณเถ้า ^a (ร้อยละ)	อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ^b
700	6.41	1.29
750	4.63	1.19
800	0	0.99
850	4.54	0.85

^a หามาจากน้ำหนักที่หายไปของตัวอย่างด้วยเทคนิค TGA

^b คำนวณที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 1 และความดันรวม 1 บรรยากาศ

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณเถ้าและอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/Zeolite Y ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งค่าของอัตราส่วน H_2/CO ที่สูงกว่าหนึ่ง แสดงว่ามีเถ้าเกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มขึ้นอุณหภูมิจาก 700 เป็น 800 องศาเซลเซียส ทำให้อัตราส่วน H_2/CO ลดลงจาก 1.29 เป็น 0.99 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วน H_2/CO ลดลงเป็น 0.85 และอัตราส่วน H_2/CO ที่น้อยกว่าหนึ่ง หมายความว่าเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์เข้ามาแทนที่ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง ปริมาณเถ้าบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจาก 700 เป็น 800 องศาเซลเซียส มีการก่อดังของเถ้าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งมีแนวโน้มที่คล้ายกับที่รายงานโดย Al-Fatih และคณะ^[57] ซึ่ง

สามารถอธิบายได้ด้วยอุณหพลศาสตร์ การเพิ่มอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของบาวดาร์ดได้ดีขึ้น จึงลดการก่อตัวของคาร์บอนในปฏิกิริยาฟอร์มิ่ง ปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส จึงเกิดการแข่งขั้กับปฏิกิริยาย้อนกลับของบาวดาร์ด ทำให้เกิดการก่อตัวของเถ้าเกิดขึ้น จากผลที่กล่าวมาข้างต้นปริมาณไฮโดรเจนสูงสุด (ร้อยละ 49.3) และค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจนสูงสุด (0.99) พบได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่ค่าการเปลี่ยนของมีเทนและค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 0.99 และความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละ 49.9 0.37 และ 0.43 ตามลำดับ และนี่คือเหตุผลที่เลือกอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สำหรับการผลิตแก๊สตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ต่อไป

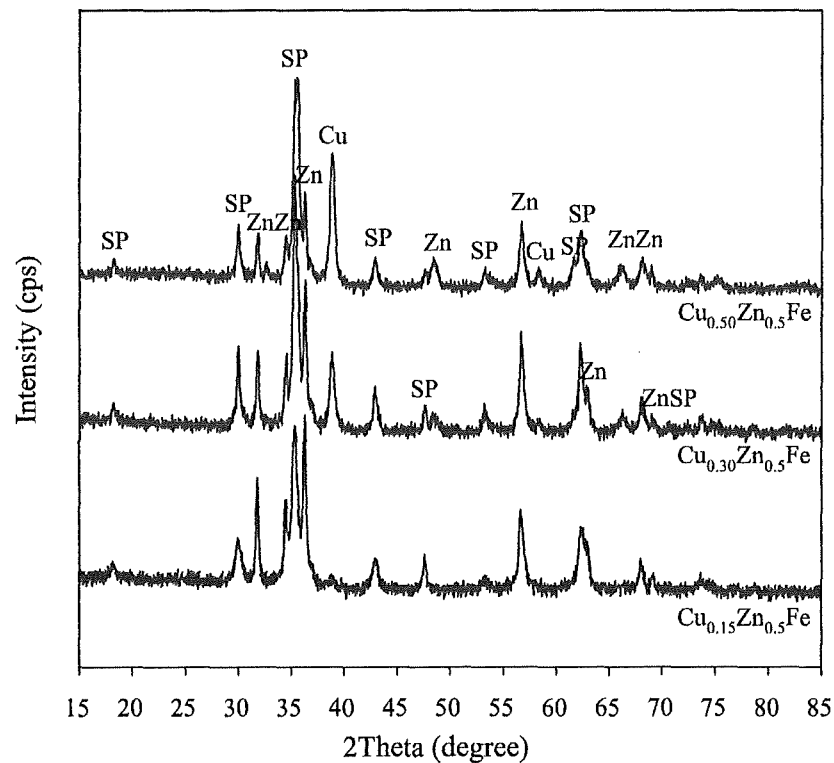
4.2 ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift reaction)

4.2.1 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็กที่ใช้ในปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) พร้อมคำนวณหาขนาดโดยใช้ Scherrer's equation ส่วนปริมาณทองแดงและสัดส่วนโลหะในตัวรองรับจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence, XRF) นอกจากนี้ยังวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนด้วยเทคนิค The Brunauer–Emmet–Teller (BET) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียม และเหล็กที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.15 0.30 และ 0.50 คือ $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.50}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 โดยจะพบพีคของทองแดงออกไซด์ (CuO) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) และเฟสสปินเนลผสม (Mixed spinel phase) ของ ZnFe_2O_4 และ CuFe_2O_4 คือ $\text{Cu}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ จากการทดสอบพบว่า มีพีคของทองแดงออกไซด์ปรากฏขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการกระจายที่แตกต่างกันของทองแดงออกไซด์และการรวมตัวของอนุภาคทองแดงออกไซด์บนพื้นผิวของตัวรองรับ^[58] ความเข้มข้นการเลี้ยวเบนของทองแดงออกไซด์ลดลงเมื่อมีสปินเนลของทองแดง CuFe_2O_4 เกิดขึ้น^[59,60] และพบว่ายังสามารถ

ตรวจพบเฟสทองแดงออกไซด์ได้เนื่องจากการเกิดเป็นสปีเนลของทองแดงยังเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์^[59] ในส่วนของเหล็กออกไซด์ พบว่า ไม่พบพีคการเลี้ยวเบนของ Fe_2O_3 ที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดของสังกะสีเฟอร์ไรท์ ($ZnFe_2O_4$) นอกจากนี้ทองแดงเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) ยังสามารถก่อตัวขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็กได้ ที่มีตำแหน่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกับ $ZnFe_2O_4$



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็กที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ ต่างๆ ได้แก่ $Cu_{0.15}Zn_{0.5}Fe$ $Cu_{0.30}Zn_{0.5}Fe$ และ $Cu_{0.50}Zn_{0.5}Fe$ โดยที่สัญลักษณ์ Zn Cu และ SP คือ สังกะสีออกไซด์ (ZnO) ทองแดงออกไซด์ (CuO) และ $Cu(Zn)Fe_2O_4$ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณโดยใช้สมการ เซอร์เรอร์ (Scherrer) ซึ่งพบว่า ผลึกของทองแดงออกไซด์มีขนาดใกล้เคียงกับผลึกของเฟสสปีเนล $\text{Cu}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด ในขณะที่ขนาดผลึกของทั้งสองกลับมีขนาดเล็กกว่าผลึกของสังกะสีออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ทองแดงออกไซด์และ $\text{Cu}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ สามารถที่จะกระจายบนอนุภาคของสังกะสีออกไซด์ จึงมีส่วนช่วยเพิ่มตำแหน่งว่างไวระหว่างผิวที่สัมผัสกันของอนุภาค (Interfacial active sites)

ตารางที่ 4.2 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง สังกะสีและเหล็ก

ตัวอย่าง	เอ็กซ์อาร์เอฟ				บีอีที ^d			เอ็กซ์อาร์ดี		
	อัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe)		อัตราส่วน Zn:Fe		S_{BET}	V_p	D_p	ขนาดผลึก (อังสตรอม)		
	ค่าที่กำหนด	ค่าจริง	ค่าที่กำหนด	ค่าจริง	(ตารางเมตรต่อกรัม)	(ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)	(อังสตรอม)	ZnO ^a	สปีเนล ^b	CuO ^c
$\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$	0.15	0.153	0.5:1	0.52:1	25.5	0.134	209.5	158.7	106.7	113.8
$\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$	0.30	0.304	0.5:1	0.53:1	12.0	0.074	247.8	163.1	124.7	124.3
$\text{Cu}_{0.50}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$	0.50	0.503	0.5:1	0.51:1	8.8	0.068	308.8	183.6	119.6	134.2

- รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ 2Theta เท่ากับ ^a 36.5 องศา ^b 35.5 องศา และ ^c 39.0 องศา

- ^b สปีเนล คือ สปีเนลชนิด $\text{Cu}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$

- ^d S_{BET} , V_p และ D_p คือ พื้นที่ผิวสัมผัส ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ตามลำดับ

พื้นที่ผิวสัมผัสเฉพาะบีอีที (S_{BET}) ปริมาตรรูพรุน (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (D_p) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงในตารางที่ 4.2 เมื่อเพิ่มอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) ในตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.15 เป็น 0.50 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ และ $\text{Cu}_{0.50}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ตามลำดับ และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) ในตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดสอบการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์

(X-ray fluorescence, XRF) แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่า ค่าที่กำหนดของอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าจริงที่ได้จากการทดสอบ และอัตราส่วนโลหะของสังกะสีต่อเหล็กที่ได้จากการทดสอบมีค่าที่ยอมรับได้เมื่อเทียบกับอัตราส่วนที่กำหนด

4.2.2 การออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล (2^5 factorial design)

การออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล สำหรับปฏิกิริยาออกเทอร์แกสซิฟต์ จะดำเนินการเพื่อคัดกรองตัวแปรที่ส่งผลสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตารางที่ 4.3 แสดงตัวแปรที่เข้ารหัสและตัวแปรที่เกิดขึ้นจริงในการทดลองสำหรับการออกแบบ 2^5 แฟคทอเรียล และผลการทดลองในส่วนของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ หลังจากทำการทดลอง 32 การทดลอง สำหรับห่าบัจจัยและค่าเฉลี่ยของจุดกลาง 3 จุด

ตารางที่ 4.3 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง และค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์ สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด

ปัจจัย	ตัวแปร	ระดับ ต่ำ (-1)	ระดับกลาง (0)	ระดับสูง (+1)	หน่วย
A	ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊ส สังเคราะห์	10	20	30	ร้อยละ
B	อัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของ แก๊สขาเข้า	0.12	0.18	0.24	กรัม วินาทีต่อ ลูกบาศก์เซนติเมตร
C	ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ เติมในแก๊สสังเคราะห์	0	0.75	1.5	ร้อยละ
D	อัตราส่วนของโมลาร์ของ Cu/(Cu+Zn+Fe)	0.15	0.325	0.5	—
E	อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	200	275	350	องศาเซลเซียส

ข้อมูลการทดลอง

ลำดับ มาตรฐาน	ลำดับ ทดลอง	A	B	C	D	E	ค่าการเปลี่ยนแปลงของ คาร์บอนมอนอกไซด์
1	29	-1	-1	-1	-1	-1	0.0731
2	33	+1	-1	-1	-1	-1	0.0931
3	27	-1	+1	-1	-1	-1	0.1552
4	14	+1	+1	-1	-1	-1	0.2769
5	35	-1	-1	+1	-1	-1	0.4027

ตารางที่ 4.3 (ต่อ)

ข้อมูลการทดลอง

ลำดับ มาตรฐาน	ลำดับ ทดลอง	A	B	C	D	E	ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนนอกไซด์
6	25	+1	-1	+1	-1	-1	0.4473
7	10	-1	+1	+1	-1	-1	0.6014
8	26	+1	+1	+1	-1	-1	0.4996
9	9	-1	-1	-1	+1	-1	0.0465
10	8	+1	-1	-1	+1	-1	0.1826
11	24	-1	+1	-1	+1	-1	0.1440
12	31	+1	+1	-1	+1	-1	0.2984
13	2	-1	-1	+1	+1	-1	0.5569
14	16	+1	-1	+1	+1	-1	0.5637
15	22	-1	+1	+1	+1	-1	0.5566
16	34	+1	+1	+1	+1	-1	0.5763
17	15	-1	-1	-1	-1	+1	0.5712
18	23	+1	-1	-1	-1	+1	0.6093
19	18	-1	+1	-1	-1	+1	0.6503
20	1	+1	+1	-1	-1	+1	0.6324
21	13	-1	-1	+1	-1	+1	0.5438
22	3	+1	-1	+1	-1	+1	0.6705
23	12	-1	+1	+1	-1	+1	0.6648
24	5	+1	+1	+1	-1	+1	0.7444
25	30	-1	-1	-1	+1	+1	0.2434

ตารางที่ 4.3 (ต่อ)

ข้อมูลการทดลอง

ลำดับ มาตรฐาน	ลำดับ ทดลอง	A	B	C	D	E	ค่าการเปลี่ยนของ คาร์บอนมอนอกไซด์
26	20	+1	-1	-1	+1	+1	0.3948
27	11	-1	+1	-1	+1	+1	0.5487
28	32	+1	+1	-1	+1	+1	0.7087
29	19	-1	-1	+1	+1	+1	0.2744
30	4	+1	-1	+1	+1	+1	0.5247
31	7	-1	+1	+1	+1	+1	0.4593
32	21	+1	+1	+1	+1	+1	0.5693
33	17	0	0	0	0	0	0.5410
34	28	0	0	0	0	0	0.5409
35	6	0	0	0	0	0	0.5410

แผนภูมิผลกระทบในลักษณะสามมิติ (Effect plot in three dimensional plots) แสดงในรูปที่ 4.5a และแผนภูมิเส้นชั้น (Contour plots) ของปัจจัยทั้งห้าที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในรูปที่ 4.5b แสดงผลของอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) คุณหมุมในการเกิดปฏิกิริยาและอันตรกิริยาของอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) และคุณหมุมในการเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงในรูปที่ 4.5c

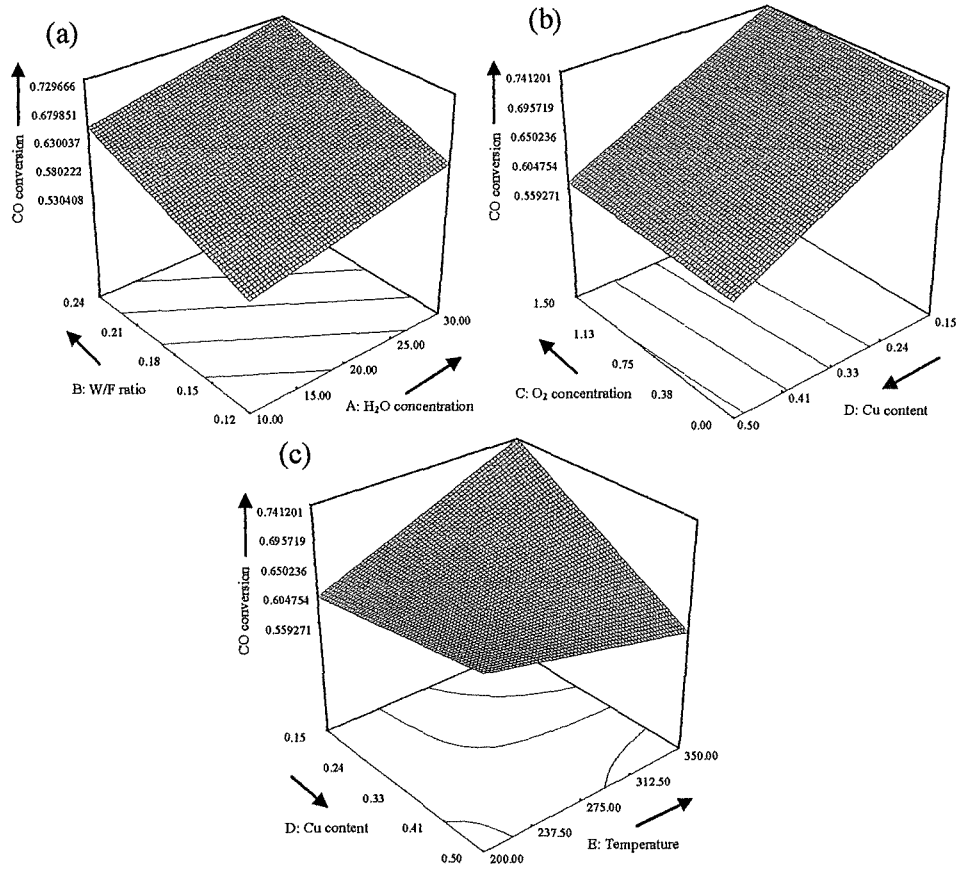
รูปที่ 4.5a แสดงแผนภูมิผลกระทบในลักษณะสามมิติของอัตราส่วน W/F และความเข้มข้นของน้ำในสายป้อน ที่ค่าต่างๆ ที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อคงที่ความเข้มข้นของออกซิเจนไว้ที่ร้อยละ 0 อัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.15 และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึง การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของน้ำในสายป้อนส่งผลในเชิงเส้นตรงต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชิงบวก ทำให้มีค่ามากขึ้นที่อัตราส่วน W/F คงที่ และการเพิ่มอัตราส่วน W/F ทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นในทุกๆ ความเข้มข้นของน้ำในช่วงการออกแบบตั้งแต่ร้อยละ 10 ถึง 30 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic limitation) และปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดสมดุลทางจลนศาสตร์ (Kinetic equilibrium) ดังนั้นการเพิ่มน้ำในปริมาณที่มากเกินไปในสายป้อนเป็นสิ่งจำเป็นในการช่วยเพิ่มค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยผลักให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า เมื่อเติมน้ำในปริมาณ ร้อยละ 10 และ 30 ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ สูงสุด เท่ากับ 0.530 และ 0.612 ตามลำดับ ที่อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.12 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร การเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้นช่วยเพิ่มปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ปกคลุมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยปกติหมู่ไฮดรอกซิลจะเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับเกิดเป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) นอกจากนี้พฤติกรรมการรีด็อกซ์ของ Fe_2O_3/Fe_3O_4 ที่ช่วยเพิ่มการครอบคลุมของหมู่ไฮดรอกซิล สามารถแสดงให้เห็นถึงผลของการส่งเสริมของน้ำ^[61,62] และกรณีที่เติมน้ำปริมาณที่มากเกินไปในสายป้อนกลับทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากการบดบังพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากการดูดซับน้ำ แนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเลื่อนไปที่สูงมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน W/F การเพิ่มขึ้นของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดจาก 0.612 เป็น 0.730 ที่ความเข้มข้นน้ำร้อยละ 30 และการเพิ่มอัตราส่วน W/F เปรียบเหมือนเป็นการเพิ่มเวลาสัมผัสระหว่างแก๊สตั้งต้นและพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยาสูงขึ้น

รูปที่ 4.5b แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ และความเข้มข้นของออกซิเจนที่ค่าต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อคงที่ความเข้มข้นของน้ำในสายป้อนร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส Sirichaiprasert และคณะ^[58] Bickford และคณะ^[63] ได้เสนอไว้ว่า การเติมทองแดงในปริมาณที่เหมาะสมลงในตัวเร่งปฏิกิริยานำไปสู่การได้มาซึ่ง

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น แต่การเพิ่มปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป ทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคทองแดงเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งการเพิ่มอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ จาก 0.15 เป็น 0.50 เมื่อคงที่ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ร้อยละ 0 ในสายป้อน ทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดลดลงจาก 0.730 เป็น 0.560 ตามลำดับ ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกของทองแดงออกไซด์ สังกะสีออกไซด์และสปีเนล $\text{Cu}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ และการลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมออกซิเจนในสายป้อนทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่อพิจารณาแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เลื่อนไปที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าและได้รับค่าสูงสุดที่ 0.730 และ 0.741 สำหรับกรณีไม่มีและมีการเติมออกซิเจนในสายป้อน ตามลำดับ เมื่อคงที่อัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.15

รูปที่ 4.5c แสดงผลของอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และอัตราการปฏิกิริยาของอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อคงที่ความเข้มข้นของน้ำร้อยละ 30 ความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อนร้อยละ 1.5 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิต่ำสุด พบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ และเมื่ออัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ อยู่ในช่วงต่ำและอุณหภูมิลดอยู่ในช่วงสูง ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงเนื่องจากผลทางจลนศาสตร์

จากรูปที่ 4.5a ถึง 4.5c แสดงให้เห็นว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำให้ได้มาซึ่งค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดนั้น ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูง ต้องเติมออกซิเจนและน้ำในสายป้อน อัตราส่วน W/F อยู่ในช่วง 0.12 ถึง 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ อยู่ในช่วง 0.15 ถึง 0.50



รูปที่ 4.5 แผนภูมิสามมิติและแผนภูมิเส้นชั้นของ (a) ผลกระทบ A และ B ที่ความเข้มข้นออกซิเจนในแก๊สขาเข้าร้อยละ 0 อัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.15 และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส (b) ผลกระทบ C และ D ที่ความเข้มข้นน้ำในแก๊สขาเข้าร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส (c) ผลกระทบ D และ E ที่ความเข้มข้นน้ำในแก๊สขาเข้าร้อยละ 30 ความเข้มข้นออกซิเจนในแก๊สขาเข้าร้อยละ 1.5 และอัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ตารางที่ 4.4 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวน (ANOVA) ของเทอมที่มีนัยสำคัญของผลกระทบหลัก (Main effects) และอันตรกิริยา (Interactions) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 สำหรับการออกแบบเต็มรูปแบบ 2^5 แฟคทอเรียล พบว่า เมื่อพิจารณาบนพื้นฐานของค่า P-value แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า ทั้งห้าผลกระทบหลักรวมทั้งอันตรกิริยาระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อนและอุณหภูมิปฏิกิริยา (CE) และอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) ในตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิปฏิกิริยา (DE) มีความน่าจะเป็น (Probability) ต่ำกว่า 0.05 (P-value น้อยกว่า 0.05) บ่งบอกได้ว่า ปัจจัยหลักทั้งห้าและอันตรกิริยาแสดงให้เห็นถึงผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในทางกลับกันเทอมที่มีความน่าจะเป็นสูงกว่า 0.05 (P-value มากกว่า 0.05) แสดงให้เห็นว่า เทอมเหล่านั้นมีผลกระทบอย่างไม่มีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละผลได้ (Percentage contribution) เมื่อเทียบกับผลรวมทั้งหมดของผลบวกของคะแนนเบี่ยงเบนยกกำลังสอง (Total sum of squares) บ่งบอกถึงความสำคัญของผลกระทบหลักทั้งห้าเหล่านี้และอันตรกิริยาทั้งสอง ดังแสดงในตารางที่ 4.4

จากตาราง ANOVA ลำดับของผลกระทบหลักของอุณหภูมิ (แสดงเป็น E) (ร้อยละ 26.71) ซึ่งช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ มีร้อยละผลได้ที่สูงกว่าผลกระทบหลักของความเข้มข้นของออกซิเจน (แสดงเป็น C) (ร้อยละ 22.00) อันตรกิริยาระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนและอุณหภูมิ (แสดงเป็น CE) (ร้อยละ 19.40) ผลกระทบหลักของอัตราส่วน W/F (แสดงเป็น B) (ร้อยละ 8.56) อันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) และอุณหภูมิ (แสดงเป็น DE) (ร้อยละ 7.26) ผลกระทบหลักของความเข้มข้นของน้ำ (แสดงเป็น A) (ร้อยละ 4.06) และผลกระทบหลักของอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) (แสดงเป็น D) (ร้อยละ 2.34) ตามลำดับ ซึ่งค่าในวงเล็บ หมายถึง ร้อยละของความแปรปรวนทั้งหมด

F-value ของโมเดลมีค่า 34.403 แสดงให้เห็นว่า เทอมของโมเดลมีนัยสำคัญเชิงสถิติและมีเพียงความน่าจะเป็นร้อยละ 0.01 ที่ว่า F-Value ของโมเดลมีค่ามากเนื่องจากส่วนรบกวน ความโค้ง (Curvature) ที่คำนวณได้จากความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยของจุดกลาง (Central points) และค่าเฉลี่ยของจุดแฟคทอเรียล (Factorial points)

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของเทอมที่มีนัยสำคัญสำหรับการออกแบบเต็มรูปแบบ 2^5 เพื่อคทอเรียล ด้วยกับจุดกลาง 3 จุดเฉลี่ย

แหล่ง	สัมประสิทธิ์	ผลบวกของ	DF ^c	ค่าเฉลี่ยของ	F-Value	P-Value ^d	ร้อยละ
	ถดถอย	คะแนนเบี่ยงเบน		ผลบวก			ผลได้
		ยกกำลังสอง		กำลังสอง			
โมเดล		1.17554	7	0.16793	34.403	< 0.0001	90.33
A ^a	0.041	0.05280	1	0.05280	10.816	0.0031	4.06
B ^a	0.059	0.11143	1	0.11143	22.829	< 0.0001	8.56
C ^a	0.095	0.28630	1	0.28630	58.652	< 0.0001	22.00
D ^a	-0.031	0.03047	1	0.03047	6.241	0.0197	2.34
E ^a	0.104	0.34760	1	0.34760	71.209	< 0.0001	26.71
CE ^b	-0.089	0.25245	1	0.25245	51.718	< 0.0001	19.40
DE ^b	-0.054	0.09449	1	0.09449	19.358	0.0002	7.26
ความโค้ง		0.00868	1	0.00868	1.778	0.1949	0.67
ส่วนตกค้าง		0.11715	24	0.00488			9.00
ผลรวม		1.30137	32				
R^2	0.9094	C.V.		15.552			
R^2_{Adj}	0.8829	Adeq. Precision		19.338			

^a ปัจจัย A B C D และ E คือ ผลกระทบหลัก (Main effects)

^b ปัจจัย CE และ DE คือ อันตรกิริยาของปัจจัย (Interactions)

^c DF หมายถึง องศาของควมอิสระ (Degree of freedom)

^d P-Value ยึดที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ค่า R^2 ได้มาจากการวัดความแปรปรวนว่ามากน้อยเพียงใดของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สามารถแสดงโดยผลกระทบหลักและอันตรกิริยา ซึ่งค่าของ R^2 ที่ได้ คือ 0.9094 ดังนั้นสามารถบ่งชี้ได้ว่า ค่าที่ได้จากการทดลองมีความสัมพันธ์กับค่าที่ได้โดยประมาณจากโมเดลสำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่นเดียวกับการสังเกตถึงการเปลี่ยนแปลงที่ค่อนข้างเล็กน้อยของส่วนผิดพลาดในการสุ่มข้อมูลการทดลอง (Randomized error)

R^2_{Adj} หมายถึง การแก้ไขของค่า R^2 สำหรับขนาดตัวอย่างและสำหรับจำนวนของเทอมโมเดล โดยที่ R^2_{Adj} อาจจะแสดงขนาดที่เล็กกว่า R^2 เมื่อเทอมจำนวนมากอยู่ในโมเดลและไม่มีขนาดของกลุ่มตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่มาก ในกรณีนี้ค่า R^2_{Adj} ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่า R^2 แสดงให้เห็นว่า มีการเปลี่ยนแปลงของส่วนผิดพลาดในการสุ่มข้อมูลการทดลองค่อนข้างน้อยและไม่ได้มีเทอมที่ไม่มีนัยสำคัญเพิ่มเข้ามาในโมเดล

ความแม่นยำเพียงพอ (Adequate precision) (มีค่า 19.339) ซึ่งมีค่าสูงกว่า 4 หมายความว่า โมเดลที่ออกแบบได้มีประสิทธิภาพเพียงพอในการประมาณค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

ค่าสัมประสิทธิ์ของการเปลี่ยนแปลง (Coefficient of variation, C.V.) มีค่าเท่ากับ 15.55 แสดงให้เห็นว่า จุดข้อมูลในชุดข้อมูล ร้อยละ 15.55 กระจายอยู่รอบๆค่าเฉลี่ย

เมื่อพิจารณาการขาดความเหมาะสม (Lack of fit) ในการวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่างๆ พบว่ามีค่าต่ำ แสดงให้เห็นว่า โมเดลที่ได้ที่แสดงความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นจริงของตัวแปรปฏิกริยา (Reaction parameters) ได้อย่างชัดเจนในช่วงที่เลือกศึกษา

ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถอธิบายได้โดยสมการถดถอยต่อไปนี้ (ในเทอมของปัจจัยที่เข้ารหัส) ดังแสดงในสมการที่ 4.1

$$Y = +0.45 + 0.041A + 0.059B + 0.095C - 0.031D + 0.10E - 0.089CE - 0.054DE \quad (4.1)$$

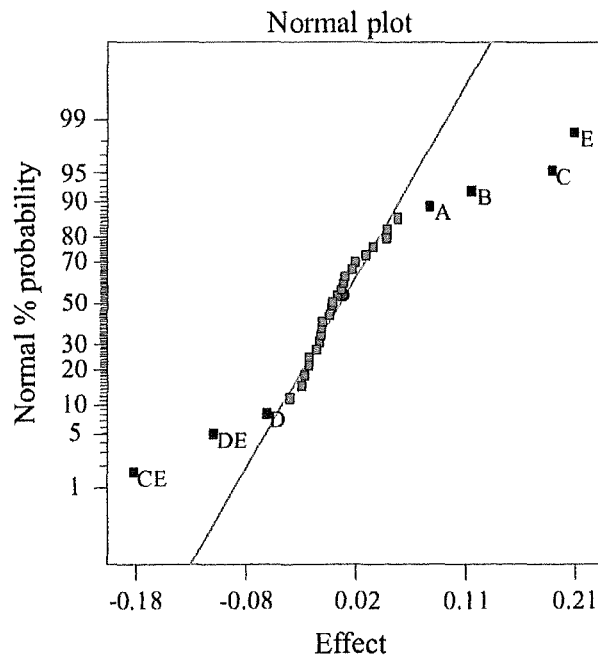
เพื่อทดสอบความถูกต้องของสมการที่ได้ โดยการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการประมาณค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์กับค่าจริงที่ได้จากการทดลอง มีวิธีการทดลองที่เพิ่มเข้ามาที่ไม่รวมอยู่ในการวิเคราะห์ทางสถิติ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ได้จากการประมาณค่าใกล้เคียงกับค่าจริงที่ได้จากการทดลอง แสดงให้เห็นว่า โมเดลมีความถูกต้องเพียงพอในการประมาณค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตารางที่ 4.5 ความถูกต้องของสมการถดถอยที่ได้

ปัจจัย	A	B	C	D	E	ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์	
						ค่าที่ได้จากการประมาณ	ค่าจริงที่ได้จากการทดลอง
ตัวแปร	ความเข้มข้น ไอน้ำ	อัตราส่วน WF	ความเข้มข้น ออกซิเจน	อัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe)	อุณหภูมิ		
หน่วย	(ร้อยละ)	(กรัม วินาที ต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร)	(ร้อยละ)	(-)	(องศา เซลเซียส)		
[1]	-1	-1	-1	+1	-0.33	0.175	0.174
[2]	+1	-1	-1	+1	+0.33	0.349	0.353
[3]	+1	-1	+1	+1	-0.33	0.505	0.499
[4]	0	0	0	0	-0.33	0.412	0.408

การที่ค่าของปัจจัยที่เข้ารหัสและระดับของปัจจัยต่างๆ จะถูกต้องเฉพาะเท่าที่อธิบายไว้ในตารางที่ 4.3 นั้น ขนาดของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มผลกระทบที่มีค่าสัมประสิทธิ์ถดถอยเชิงบวก ได้แก่ ความเข้มข้นของน้ำ (A) อัตราส่วน WF (B) ความเข้มข้นออกซิเจน (C) และอุณหภูมิปฏิกิริยา (E) ในทางตรงกันข้ามค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่อเพิ่มผลกระทบที่มีค่าลบ ได้แก่ อัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) (D) และอันตรกิริยาระหว่างความเข้มข้นออกซิเจนและอุณหภูมิปฏิกิริยา (CE) และอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วน Cu/(Cu+Zn+Fe) และอุณหภูมิปฏิกิริยา (DE) ผลในรูปที่ 4.5 ได้รับการยืนยันผลทางสถิติที่ได้จากการออกแบบเต็มรูปแบบ 2^5 แฟคทอเรียล

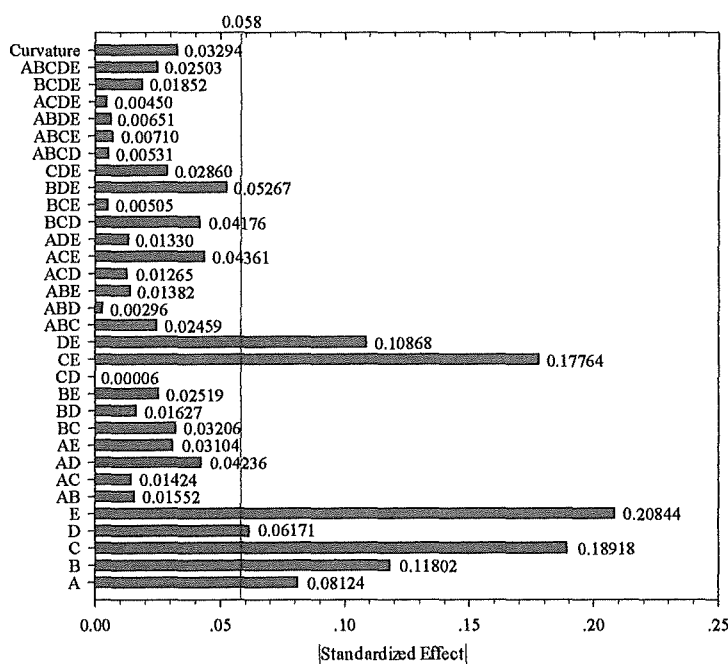
รูปที่ 4.6 แสดงแผนภูมิความน่าจะเป็นปกติของผลกระทบ โดยสามารถแบ่งออกได้เป็นสองช่วง คือ ช่วงที่ร้อยละความน่าจะเป็นน้อยกว่า 50 ซึ่งจะให้ผลกระทบและอันตรกิริยาที่มีค่าสัมประสิทธิ์เชิงลบ (D, CE, และ DE) และช่วงที่ร้อยละความน่าจะเป็นมากกว่า 50% ซึ่งให้ผลกระทบและอันตรกิริยาที่มีค่าสัมประสิทธิ์เชิงบวก (A, B, C และ E) โดยที่ผลกระทบและอันตรกิริยาทั้งหมดที่ออกมานอกแนวเส้นตรงสีแดงถือว่ามีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลที่ได้นี้สามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน ดังที่แสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.6 ความน่าจะเป็นปกติของผลกระทบสำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟกทอเรียล

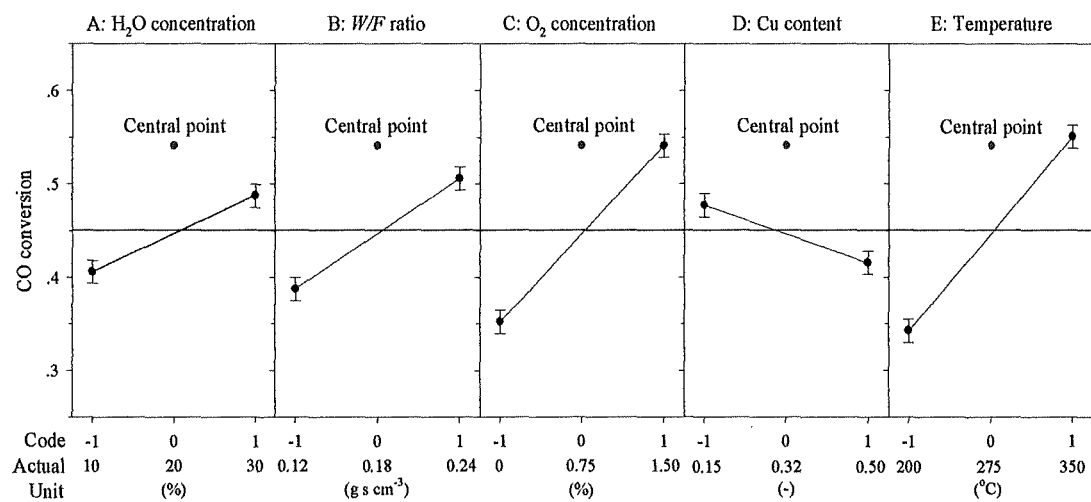
รูปที่ 4.7 แสดงแผนภูมิพาเรโต (Pareto) ของผลกระทบมาตรฐานสัมบูรณ์ (Absolute standardized effect) ที่ P-value เท่ากับ 0.05 โดยดำเนินการตรวจสอบค่าสัมบูรณ์ของผลกระทบมาตรฐานทั้งหมดจากค่าเชิงบวกและเชิงลบที่แสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งเทอมที่มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากวิธี M.E. Lenth's method (ค่าอยู่ที่ 0.058) ที่ตำแหน่งอยู่ด้านขวาของเส้นสีฟ้า

แนวตั้งจะถือว่ามีนัยสำคัญ ค่ามาตรฐานสัมบูรณ์ของผลกระทบของแต่ละปัจจัยและอันตรกิริยาจะอยู่ทางด้านขวาของแต่ละแถบ จากรูปที่ 4.6 และ 4.7 เห็นได้ชัดว่า คุณสมบัติปฏิกิริยา (E) มีความสำคัญมากที่สุดสำหรับการค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยาอเวอเตอร์แก๊สซิฟต์ ความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อน (C) มีความสำคัญมากที่สุดเป็นอันดับสอง ตามด้วยอันตรกิริยาระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อนและคุณสมบัติปฏิกิริยา (CE) อัตราส่วน W/F (B) อันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วน Cu/(Cu +Zn+Fe) และคุณสมบัติปฏิกิริยา (DE) ความเข้มข้นของน้ำในสายป้อน (A) และอัตราส่วน Cu/(Cu +Zn+Fe) (D) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลที่ได้ในตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวน ดังที่แสดงในตารางที่ 4.4



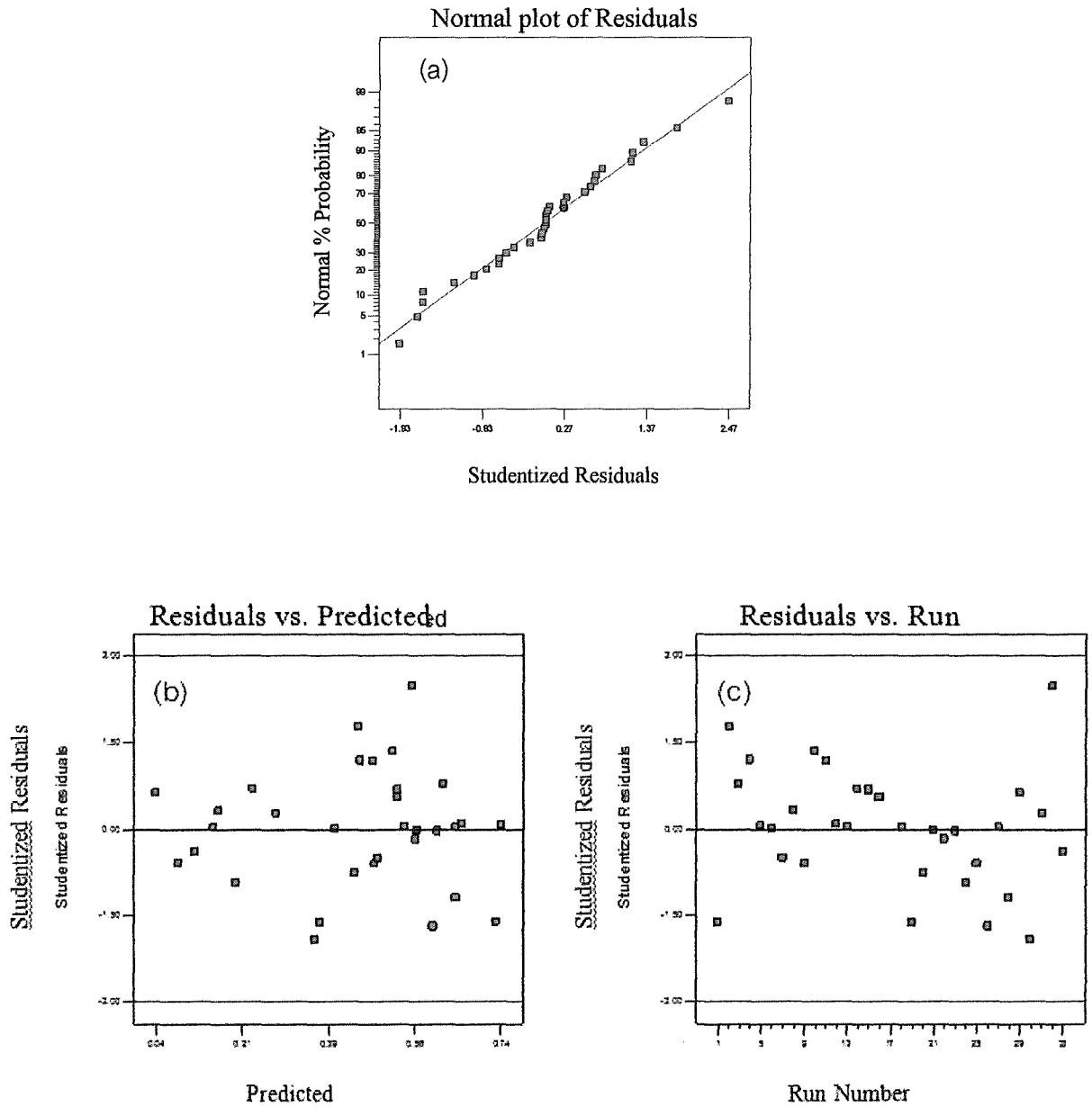
รูปที่ 4.7 แสดงแผนภูมิพาเรโตของผลกระทบมาตรฐานสัมบูรณ์สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล (ผลกระทบมาตรฐานสัมบูรณ์ของโมเดล เท่ากับ 0.058 ได้มาจากวิธี M.E. Lenth's method

รูปที่ 4.8 แสดงพล็อตผลกระทบหลัก (Main effects plot) สำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล จากการเปลี่ยนแปลงค่าเฉลี่ยที่เกิดขึ้นกับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงระดับของปัจจัยหลักจากระดับต่ำผ่านจุดกลางไปยังระดับสูง พบว่า ค่าจุดกลางไม่สอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าผลตอบสนองสำหรับปัจจัยหลักทั้งหมด ซึ่งชี้ให้เห็นว่าควรจะมีควมโค้งงอของผลตอบสนอง ดังนั้นการออกแบบการวิเคราะห์พื้นผิวควรจะดำเนินการเพื่อให้บรรลุความเข้าใจที่ดีขึ้น



รูปที่ 4.8 พล็อตผลกระทบหลัก (ค่าเฉลี่ยข้อมูล) สำหรับผลตอบสนองค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล ระดับต่ำ (-1) และสูง (+1) ในแต่ละระดับ คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูล 16 ค่าที่ได้จากการวัด และจุดกลาง (0) คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลที่ได้จากการวัด 3 ค่า

รูปที่ 4.9a แสดงพล็อตของความน่าจะเป็นปกติของส่วนตกค้าง (Normal probability plot of the residuals) ซึ่งเห็นได้ว่า ตำแหน่งของจุดบนพล็อตปกติของส่วนตกค้าง กระจายอยู่บริเวณใกล้กับเส้นตรง แสดงว่าข้อมูลที่ใช้ในการออกแบบสมเหตุสมผลเป็นที่น่าพอใจ จึงไม่มีเหตุผลที่จะสงสัยเกี่ยวกับความถูกต้องของข้อสรุปที่ได้ รูปที่ 4.9b และ 4.9c แสดงพล็อตของส่วนตกค้าง (Normal plot of Residuals) เทียบกับค่าที่ได้จากการคาดคะเน (Predicted values) และเทียบกับลำดับทดลอง (Run number) ตามลำดับ พล็อตเหล่านี้บ่งชี้ว่าไม่มีรูปแบบที่แน่นอนสำหรับความแปรปรวนของค่าสังเกต แสดงว่าข้อมูลมีการสุ่มแบบสมบูรณ์ (Complete randomization) จึงไม่เกิดผลผิดพลาดอันเนื่องมาจากลำดับการทดลอง



รูปที่ 4.9 (a) พล็อตปกติของส่วนตกค้าง (b) ส่วนตกค้างเทียบกับค่าที่ได้จากการคาดคะเน และ (c) ส่วนตกค้างเทียบกับลำดับทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล

4.2.3 การออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า (Face-centered central composite design)

เพื่อให้ได้มาซึ่งภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด ขั้นตอนทางสถิติของการวิเคราะห์ที่พื้นผิวตอบสนองสำหรับสองปัจจัยที่เป็นอิสระ^[64] คือ การออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า (Face-centered central composite design) ได้นำมาใช้หลังจากการคัดกรองปัจจัยที่มีนัยสำคัญโดยใช้การออกแบบเต็มรูปแบบ 2^5 แฟคทอเรียล เมื่อพิจารณาโดยยึดความแปรปรวนที่มีนัยสำคัญ พบว่า มีปัจจัยสองปัจจัยที่เป็นอิสระได้รับเลือกจากผลกระทบหลักของปัจจัยห้าปัจจัย ได้แก่ ความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อน (C) และอุณหภูมิปฏิกิริยา (E) ตารางที่ 4.6 แสดงระดับปัจจัยที่ได้รับเลือกที่อยู่บนพื้นฐานของการออกแบบปัจจัยที่แสดงข้างต้นก่อนหน้านี้

ตารางที่ 4.6 ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองในรูปของค่าที่เข้ารหัสและค่าจริงจากการทดลอง สำหรับการออกแบบการทดลองแบบคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้า ที่มีจุดกึ่งกลางเฉลี่ย 3 จุด

ปัจจัย	ตัวแปร	ระดับต่ำ	ระดับกลาง	ระดับสูง	หน่วย
		(-1)	(0)	(+1)	
C	ความเข้มข้นของออกซิเจน	0	0.75	1.5	ร้อยละ
	ที่เติมในแก๊สสังเคราะห์				
E	อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	200	275	350	องศาเซลเซียส

หมายเหตุ ปัจจัยอื่นๆ คงที่ไว้ คือ ความเข้มข้นของน้ำในแก๊สเข้า ร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วนโดยโมลาร์ของ Cu/(Cu+Zn+Fe) เท่ากับ 0.30

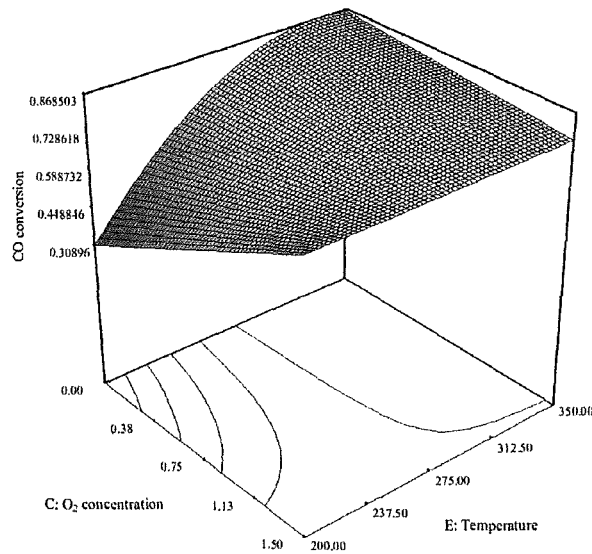
ตารางที่ 4.6 ข้อมูลการทดลอง (ต่อ)

ลำดับมาตรฐาน	ลำดับทดลอง	C	E	ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์
1	4	-1	-1	0.284
2	2	+1	-1	0.740
3	11	-1	+1	0.859
4	6	+1	+1	0.772
5	8	-1	0	0.786
6	10	+1	0	0.790
7	1	0	-1	0.587
8	5	0	+1	0.815
9	3	0	0	0.740
10	7	0	0	0.744
11	9	0	0	0.743

คำตอบของภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์สูงสุด

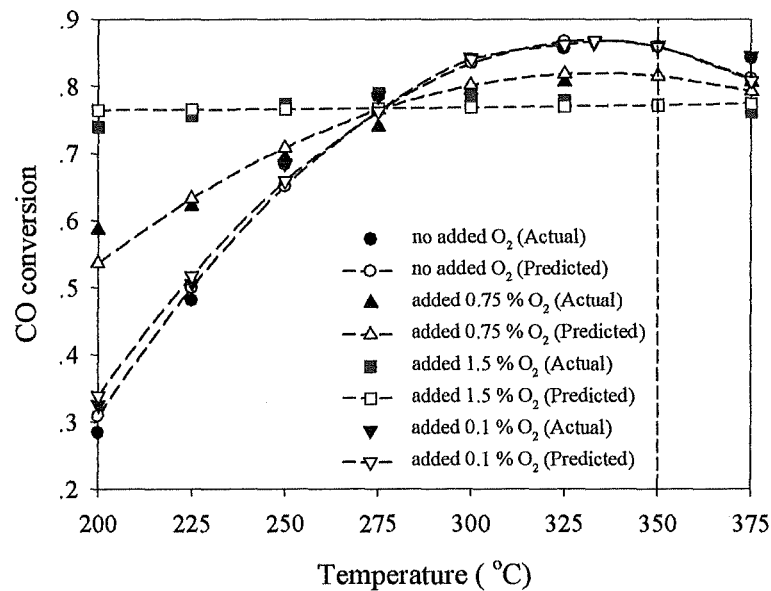
ความเข้มข้นของออกซิเจน	อุณหภูมิปฏิกิริยา	ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนนอกไซด์	
		คาดคะเน	จริง
0.10	333.00	0.868	0.865

รูปที่ 4.10 แสดงพล็อตส่วนโค้งพื้นผิวตอบสนองสามมิติที่พล็อตเส้นตามแบบจำลองทางสถิติที่แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยที่ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด ซึ่งภาวะที่เหมาะสมสำหรับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟต์ ที่ได้จากการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองและให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด เท่ากับ 0.87 คือ ที่ความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อน ร้อยละ 0.10 อุณหภูมิปฏิกิริยา 333 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของน้ำในสายป้อน ร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.224 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.30



รูปที่ 4.10 พล็อตพื้นผิวตอบสนองคอมโพสิตกลางศูนย์กลางผิวหน้าของผลกระทบบ A และ B ที่ความเข้มข้นน้ำ ร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.30

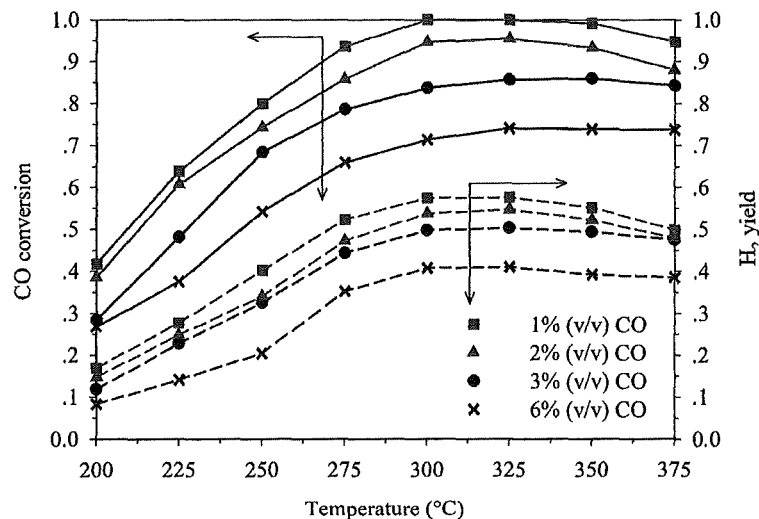
รูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าประมาณและค่าสังเกตของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากการทดลองของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ผลลัพธ์ที่ได้ คือ ค่าประมาณจากการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองทางสถิติและค่าที่สังเกตที่ได้จากการทดลองไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่าวิธีการพื้นผิวตอบสนองและการออกแบบการทดลองที่เหมาะสมสามารถนำมาใช้เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาประสิทธิภาพและกระบวนการเชิงเศรษฐศาสตร์ต่อไป



รูปที่ 4.11 การตรวจสอบค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ เมื่อใช้ความเข้มข้นน้ำ ร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.30

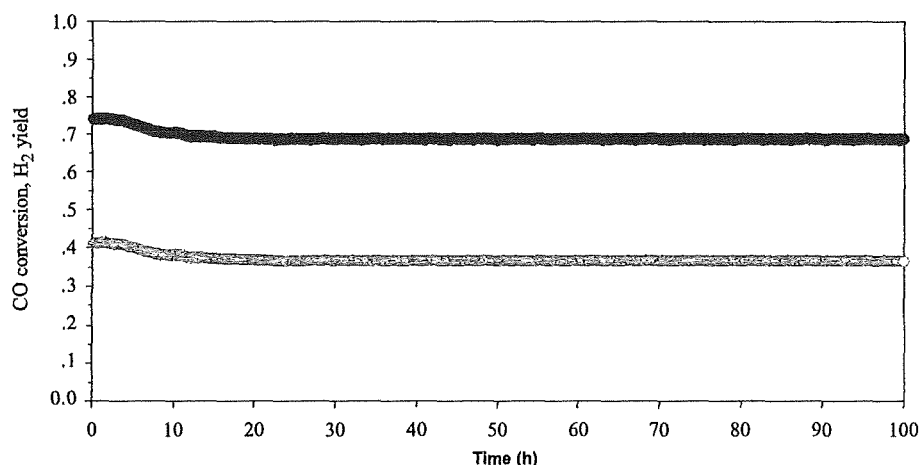
4.2.4 ความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผสมและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.12 แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ พบว่า ระดับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์จากร้อยละ 1 ถึง ร้อยละ 6 ในตลอดช่วงอุณหภูมิการดำเนินงาน ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ค่าการเปลี่ยนสมดุล (Equilibrium conversion) ลดลง^[65] เนื่องจากการแข่งขันการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำบนตำแหน่งที่ว่างไว (Active sites) ของทองแดง^[66] นอกจากนี้สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic equilibrium) ของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมลดลง^[67] ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยสมบรูณ์พบที่มีความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละ 1 ในช่วงอุณหภูมิ 300-325 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาที่ค่าผลได้ของไฮโดรเจน พบว่า ค่าผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสม



รูปที่ 4.12 ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (เส้นทึบ) และค่าผลได้ของไฮโดรเจน (เส้นประ) ณ อุณหภูมิต่าง บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ที่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ (ร้อยละ 1-6) เมื่อใช้ความเข้มข้นน้ำ ร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.30

รูปที่ 4.13 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ สำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ โดยใช้เวลาในการทดสอบเป็นเวลา 100 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส และองค์ประกอบของแก๊สผสมขาเข้าที่ใช้ทดสอบประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 6 น้ำร้อยละ 30 ไฮโดรเจนร้อยละ 40 และฮีเลียมร้อยละ 24 ซึ่งหลังการทดสอบพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีเสถียรภาพสูงตลอดช่วงระยะเวลาในการดำเนินการ กล่าวคือ พบการลดลงเล็กน้อยของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (0.74 เป็น 0.70) และค่าผลได้ของไฮโดรเจน (0.41 เป็น 0.36) ในช่วง 0-10 ชั่วโมง และหลังจาก 10 ชั่วโมง (10-100 ชั่วโมง) พบว่าทั้งค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าคงที่



รูปที่ 4.13 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ ในปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ เป็นเวลา 100 ชั่วโมง โดยสัญลักษณ์ปิด หมายถึง ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และสัญลักษณ์เปิด หมายถึง ค่าผลได้ของไฮโดรเจน เมื่อใช้ความเข้มข้นน้ำ ร้อยละ 30 ความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละ 6 ความเข้มข้นไฮโดรเจน ร้อยละ 40 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.24 กรัม วินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ เท่ากับ 0.30

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาปฏิกิริยาฟอร์มิ่งของมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 7%Ni/NaY มีประสิทธิภาพดีที่สุดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนของมีเทน ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของไฮโดรเจน ร้อยละ 99 อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 0.99 และมีมีเถ้าสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส จากการทดลอง พบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าน้อยกว่าค่าการเปลี่ยนของมีเทน แสดงว่า เกิดการก่อดัวของคาร์บอน ซึ่งยืนยันผลได้จากเทคนิควิเคราะห์เชิงความร้อน TGA โดยปฏิกิริยาย้อนกลับของบาวดาร์ด (Reverse Boudouard reaction) หรือ แกซิฟิเคชันของคาร์บอนและคาร์บอนไดออกไซด์ ($C-CO_2$ gasification) ($CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$ โดยที่ ΔH_{298} เท่ากับ 173.0 กิโลจูลต่อโมล) เกิดได้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยา และสามารถถูกแทนที่ด้วยปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ($H_2 + CO_2 \leftrightarrow H_2O + CO$ โดยที่ ΔH_{298} เท่ากับ 41.1 กิโลจูลต่อโมล) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เกิดการสูญเสียของไฮโดรเจนและการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนมอนอกไซด์

จากการศึกษาปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ พบว่า ผลการทดสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็กที่อัตราส่วนโดยโมลาร์ของ $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.15 0.30 และ 0.50 คือ $Cu_{0.15}Zn_{0.5}Fe$ $Cu_{0.30}Zn_{0.5}Fe$ และ $Cu_{0.50}Zn_{0.5}Fe$ ทำให้ทราบถึงชนิดของคัพระกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปรากฏพีคของทองแดงออกไซด์ (CuO) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) และเฟสสปินเนลผสม (Mixed spinel phase) ของ $ZnFe_2O_4$ และ $CuFe_2O_4$ คือ $Cu(Zn)Fe_2O_4$ โดยการปรากฏขึ้นของพีคทองแดงออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา บ่งบอกถึงการกระจายตัวที่แตกต่างกันของทองแดงออกไซด์และการรวมตัวของอนุภาคทองแดงออกไซด์บนพื้นผิวของตัวรองรับ นอกจากนี้ความเข้มการเลี้ยวเบนของทองแดงออกไซด์ลดลงเมื่อมีสปีเนลของทองแดง $CuFe_2O_4$ เกิดขึ้น และพบเฟสทองแดงออกไซด์ ทำให้ทราบว่าสปีเนลของทองแดงเกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ อีกทั้งการที่ไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของ Fe_2O_3 ทำให้ทราบถึงการเกิดของสังกะสีเฟอร์ไรท์ ($ZnFe_2O_4$) และเกิดทองแดงเฟอร์ไรท์ ($CuFe_2O_4$) ขึ้นใน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็ก ที่มีตำแหน่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกับ $ZnFe_2O_4$

จากการออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์เชิงสถิติสำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของทองแดง ซีเรียมและเหล็ก ทำให้ทราบว่า ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นไอน้ำในสายป้อน เนื่องจากการครอบคลุมของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหมู่ดังกล่าวจะเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับเกิดเป็นสารตัวกลางอินเตอร์มีเดียต การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วน W/F เสมือนการเพิ่มเวลาที่แก๊สสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น การเติมออกซิเจนในสายป้อนทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น โดยออกซิเจนที่เติมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาทำให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นด้วยผลของจลนศาสตร์ ในทางกลับกันการเพิ่มปริมาณทองแดงในตัวเร่งปฏิกิริยากลับส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคทองแดงกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

การออกแบบการทดลองแบบ 2^5 แฟคทอเรียล สำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์จะดำเนินการเพื่อคัดกรองตัวแปรที่ส่งผลสำคัญต่อค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยทำการทดลอง 32 การทดลอง สำหรับห้าปัจจัยและค่าเฉลี่ยของจุดกลาง 3 จุด พบว่า ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญ ที่ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ โดยลำดับความสำคัญจากมากไปหาน้อย คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา ความเข้มข้นของออกซิเจน อันตรกิริยาระหว่างความเข้มข้นของออกซิเจนและอุณหภูมิ อัตราส่วน W/F อันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ และอุณหภูมิ ความเข้มข้นของน้ำ อัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ ตามลำดับ ภาวะที่เหมาะสมที่ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด เท่ากับ 0.87 คือ ที่ความเข้มข้นของออกซิเจนในสายป้อน ร้อยละ 0.10 อุณหภูมิปฏิกิริยา 333 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำในสายป้อน ร้อยละ 30 อัตราส่วน W/F เท่ากับ 0.224 กรัมวินาทีต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราส่วน $Cu/(Cu+Zn+Fe)$ เท่ากับ 0.30 จากการตรวจสอบค่าประมาณและค่าสังเกตของค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่า ค่าประมาณจากการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองทางสถิติและค่าที่สังเกตที่ได้จากการทดลองไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ทำให้ทราบว่าวิธีการพื้นผิวตอบสนองและการออกแบบการทดลองนี้เหมาะสมสำหรับใช้หาภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์

จากการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ สำหรับปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ พบว่า ระดับค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์จากร้อยละ 1 ถึง ร้อยละ 6 ในตลอดช่วงอุณหภูมิการดำเนินงาน และที่ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 1 ในช่วงอุณหภูมิ 300-325 องศาเซลเซียสพบว่าปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์สามารถเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ และเมื่อพิจารณาที่ค่าผลได้ของไฮโดรเจน พบว่า ค่าผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสม

จากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}_{0.30}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}$ สำหรับปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ โดยใช้เวลาในการทดสอบเป็นเวลา 100 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส และองค์ประกอบของแก๊สผสมขาเข้าที่ใช้ทดสอบประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 6 น้ำร้อยละ 30 ไฮโดรเจนร้อยละ 40 และฮีเลียมร้อยละ 24 ซึ่งหลังการทดสอบพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีเสถียรภาพสูงตลอดช่วงเวลาในการดำเนินการ

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., Strohbahn, 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] Szkło, 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., Zhaoa, 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] Huang, Y., Wang, K., Dong, D., Li, D., Hill, M.R., Hill, A.J., Wang, H. Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes. Microporous and Mesoporous Materials 127 (2010): 167–175.
- [50] Diskin, A.M., Cunningham, R.H., and Ormerod, R.M. The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts. Catalysis Today 46 (1998): 147–154.
- [51] Luengnaruemitchai, A., and Kaengsilalai, A. Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide. Chemical Engineering Journal 144 (2008): 96–102.
- [52] Bendezú, S., Cid, R., Fierro, J.L.G., and Agudo, A.L. Thiophene hydrodesulfurization on sulfided Ni, W and NiWUSY zeolite catalysts effect of the preparation method. Applied Catalysis A: General 197 (2000): 47–60.
- [53] Halliche, D., Cherifi, O., and Auroux, A. Microcalorimetric studies and methane reforming by CO₂ on Ni-based zeolite catalysts. Thermochimica Acta 434 (2005): 125–131.
- [54] Feeley, J.S., and Sachtler, W.M.H. Enhanced reducibility of Ni and Ni + Pd in zeolite Y: Blocking of small cages with Ca²⁺ or Mg²⁺ ions. Catalysis Letters 9 (1991): 377–386.
- [55] Stagg, S.M., Romeo, E., Padro, C., and Resasco, D.E. Effect of promotion with Sn on supported Pt catalysts for CO₂ reforming of CH₄. Journal of Catalysis 178 (1998): 137–145.
- [56] Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z.-G., and Yoshida, T. Characterisation of carbon deposits on Ni/SiO₂ in the reforming of CH₄–CO₂ using fixed- and fluidised-bed reactors. Catalysis Communications 4 (2003): 203–207.
- [57] Al-Fatish, A.S.A., Ibrahim, A.A., Fakeeha, A.H., Soliman, M.A., Siddiqui, M.R.H., and Abasaeed, A.E. Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts. Applied Catalysis A: General 364 (2009): 150–155.

- [58] Sirichaiprasert, K., Luengnaruemitchai, A., Pongstabodee, S. Selective Oxidation of CO to CO₂ over Cu–Ce–Fe–O Composite-oxide Catalyst in Hydrogen Feed Stream. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007): 915–926.
- [59] Mathew, T., Shiju, N.R., Sreekumar, K., Rao, B.S., Gopinath, C.S. Cu–Co Synergism in Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄—Catalysis and XPS Aspects. Journal of Catalysis 210 (2002): 405–417.
- [60] Vijayaraj, M., Gopinath, C.S. On the “Active Spacer and Stabilizer” Role of Zn in Cu_{1-x}Zn_xFe₂O₄ in the Selective Mono-N-methylation of Aniline: XPS and Catalysis Study. Journal of Catalysis 241 (2006): 83–95.
- [61] Li, J., Zhan, Y., Zhang, F., Lin, X., and Zheng, Q. Au/Fe₂O₃ Water-gas shift catalyst prepared by modified deposition-precipitation method. Chinese Journal of Catalysis 29 (2008): 346–350.
- [62] Li, J., Zhan, Y., Lin, X., and Zheng, Q. Influence of Calcination Temperature on Properties of Au/Fe₂O₃ Catalysts for Low Temperature Water Gas Shift Reaction. Acta Physico-Chimica Sinica 24 (2008): 932–938.
- [63] Bickford, E.S., Velu, S., and Song, C. Nano-structured CeO₂ supported Cu-Pd bimetallic catalysts for the oxygen-assisted water-gas-shift reaction. Catalysis Today 99 (2005): 347–357.
- [64] Montgomery, D.G. Design and Analysis of Experiments, John-Wiley and Sons, Inc., 5th ed., U.S.A., 2001.
- [65] Caglayan, B.S., and Aksoylu, A.E. Water-gas shift reaction over bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃ catalysts. Turkish Journal of Chemistry 33 (2009): 249–256.
- [66] Gupta, A., Hegde, M.S. Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pt_{0.02}O_{2-δ}: A new non-deactivating catalyst for hydrogen production via water-gas shift reaction. Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010): 279–288.
- [67] Chen, W-H., Hsieh, T-C., and Jiang, T.L. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. Energy Conversion and Management 49 (2008): 2801–2808.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณน้ำหนักของเกลือไนเตรตและยูเรียจากอัตราส่วน $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ และอัตราส่วนโดยน้ำหนักสังกะสีต่อเหล็กสำหรับวิธีการเผาไหม้ยูเรียและไนเตรต (UNC)

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

$$\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Fe}) \text{ molar ratio (x)} = \frac{\left(\frac{W_{\text{Cu}}}{AW_{\text{Cu}}} \right)}{\left(\frac{W_{\text{Cu}}}{AW_{\text{Cu}}} + \frac{W_{\text{Zn}}}{AW_{\text{Zn}}} + \frac{W_{\text{Fe}}}{AW_{\text{Fe}}} \right)} \quad (\text{n1})$$

$$\text{U/N} = \frac{\left(\frac{W_{\text{Urea}}}{MW_{\text{Urea}}} \right)}{\left(\frac{W_{\text{Cu(II)nitrate}}}{MW_{\text{Cu(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Zn(II)nitrate}}}{MW_{\text{Zn(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Fe(III)nitrate}}}{MW_{\text{Fe(III)nitrate}}} \right)} \quad (\text{n2})$$

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)

$w_{\text{Fe(II)nitrate}}$ 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)

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

$$= 0.40696 \text{ g}$$

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

$$= 0.54652 \text{ g}$$

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

$$= 0.54652 \text{ g}$$

$$\begin{aligned}
 W_{\text{Cu(II)nitrate}} &= \frac{W_{\text{Cu}} MW_{\text{Cu(II)nitrate}}}{AW_{\text{Cu}}} \\
 &= \frac{(0.40696 \text{ g})(241.6 \text{ g/mole})}{63.546 \text{ g/mole}} \\
 &= 0.15473 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{\text{Zn(II)nitrate}} &= \frac{W_{\text{Zn}} MW_{\text{Zn(II)nitrate}}}{AW_{\text{Zn}}} \\
 &= \frac{(0.54652 \text{ g})(245.5 \text{ g/mole})}{65.382 \text{ g/mole}} \\
 &= 2.05210 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{\text{Fe(III)nitrate}} &= \frac{W_{\text{Fe}} MW_{\text{Fe(III)nitrate}}}{AW_{\text{Fe}}} \\
 &= \frac{(0.54652 \text{ g})(404.0 \text{ g/mole})}{55.847 \text{ g/mole}} \\
 &= 3.95355 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{\text{Urea}} &= MW_{\text{Urea}} (U/N) \left(\frac{W_{\text{Cu(II)nitrate}}}{MW_{\text{Cu(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Zn(II)nitrate}}}{MW_{\text{Zn(II)nitrate}}} + \frac{W_{\text{Fe(III)nitrate}}}{MW_{\text{Fe(III)nitrate}}} \right) \\
 &= (44.056 \text{ g/mole})(2.375) \left(\frac{0.15473 \text{ g}}{241.6 \text{ g/mole}} + \frac{2.05210 \text{ g}}{245.5 \text{ g/mole}} + \frac{3.95355 \text{ g}}{404.0 \text{ g/mole}} \right) \\
 &= 1.96556 \text{ g}
 \end{aligned}$$

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

ขนาดผลึกเฉลี่ยขององค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้จากการคำนวณโดยใช้ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนครึ่งความสูงโดยใช้สมการเชอร์เลอร์

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

โดยที่

D_b หมายถึง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของผลึก (หน่วย อังสตรอม)

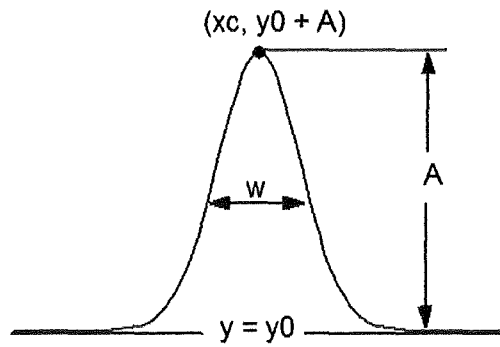
K หมายถึง ค่าคงที่เชอร์เลอร์ มีค่าเท่ากับ 0.9

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 พิคตัวอย่างของรูปแบบการเลี้ยวเบนสำหรับการหาค่า 2θ และ FWHM จากซอฟต์แวร์

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

$$= 0.3090$$

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

$$= 0.0136$$

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

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

$$= 106.7 \text{ อังสตรอม}$$

ภาคผนวก ค**ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ****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)