

### บทที่ 3 วิธีการวิจัย

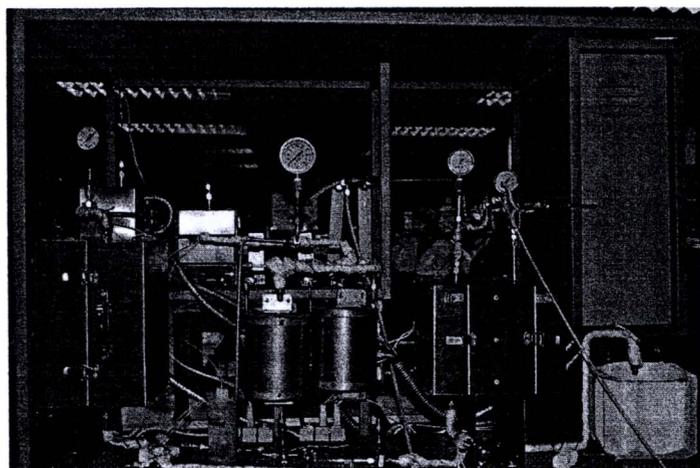
#### 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

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

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

#### 3.2 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง

กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ประกอบด้วย 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่งและกระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 กระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง

### 3.2.1 หน่วยผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน

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

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

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

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

เมื่อ

- X = ค่าการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล (%)
- $MeOH_{(in)}$  = โมลของเมทานอลขาเข้า
- $S_{H_2}$  = ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของก๊าซไฮโดรเจน (%)
- $Y_{H_2}$  = ค่าผลผลิตของก๊าซไฮโดรเจน (%)
- $H_2$  = ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนในผลิตภัณฑ์
- CO = ปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในผลิตภัณฑ์
- $CO_2$  = ปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์
- $CH_4$  = ปริมาณของก๊าซมีเทนในผลิตภัณฑ์

### 3.2.2 หน่วยกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ในการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่ง นอกจากไฮโดรเจนคาร์บอนไดออกไซด์แล้วยังมีคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลือในรีฟอร์มเมทควร

ถูกกำจัดให้มีปริมาณให้น้อยที่สุด หรือน้อยกว่า 10 ppm ในงานวิจัยนี้ใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์กับก๊าซออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบ ภายใต้สภาวะที่แท้จริงที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง ปริมาณก๊าซออกซิเจนทั้งหมดที่ป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ถูกควบคุมไว้ที่  $\lambda=2$  หรือเท่ากับจำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหลืออยู่ การใส่ก๊าซออกซิเจนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ PROX แต่ละตัว ควบคุมที่อัตราส่วน 50:50<sup>[9]</sup> อีกทั้งมีการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละเตาปฏิกรณ์ด้วยอุณหภูมิที่ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวอยู่ระหว่าง 30 ถึง 110 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณจากอัตราการไหลทั้งหมดจากเตาปฏิกรณ์ MSR ที่เข้าสู่เตาปฏิกรณ์ PROX ที่ GHSV (Gas Hourly Space Velocity) เท่ากับ 30,000 h<sup>-1</sup> ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ PROX ทั้ง 2 เท่ากัน และก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 จะถูกส่งเข้าเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 อย่างต่อเนื่องเพื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จากนั้นทำการวิเคราะห์ก๊าซที่ออกจากตัวปฏิกรณ์ตัวที่ 2 ด้วยเครื่อง gas chromatograph ทั้งนี้ในการศึกษานี้ไม่ต้องมีกระบวนการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะนำมาทดสอบ

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

### 3.3 เครื่องวิเคราะห์ผล

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

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

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (JEM 2100) ใช้ออกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงการกระจายตัวของทองบนพื้นผิวตัวรองรับได้อีกด้วย