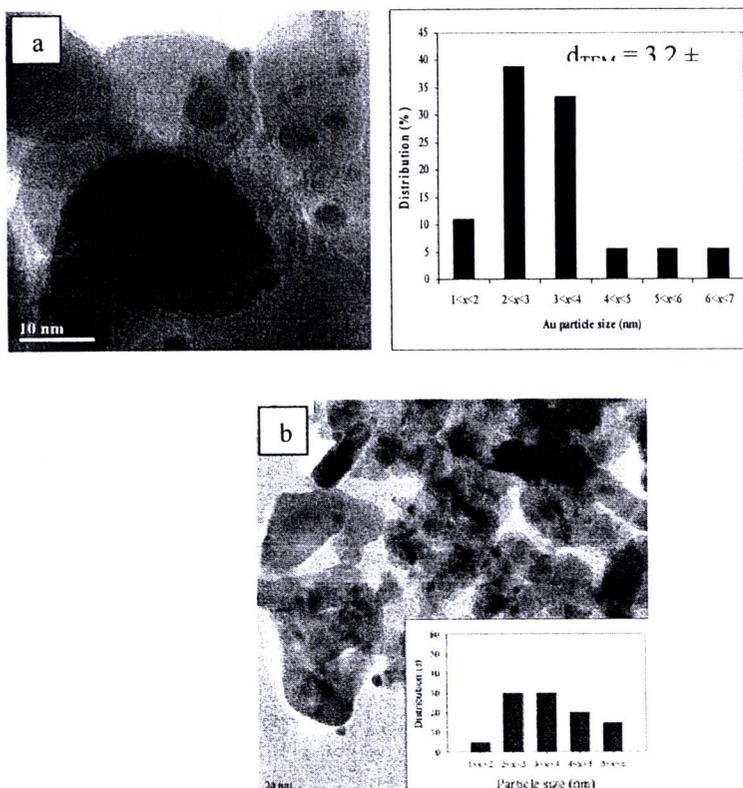


บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe₂O₃

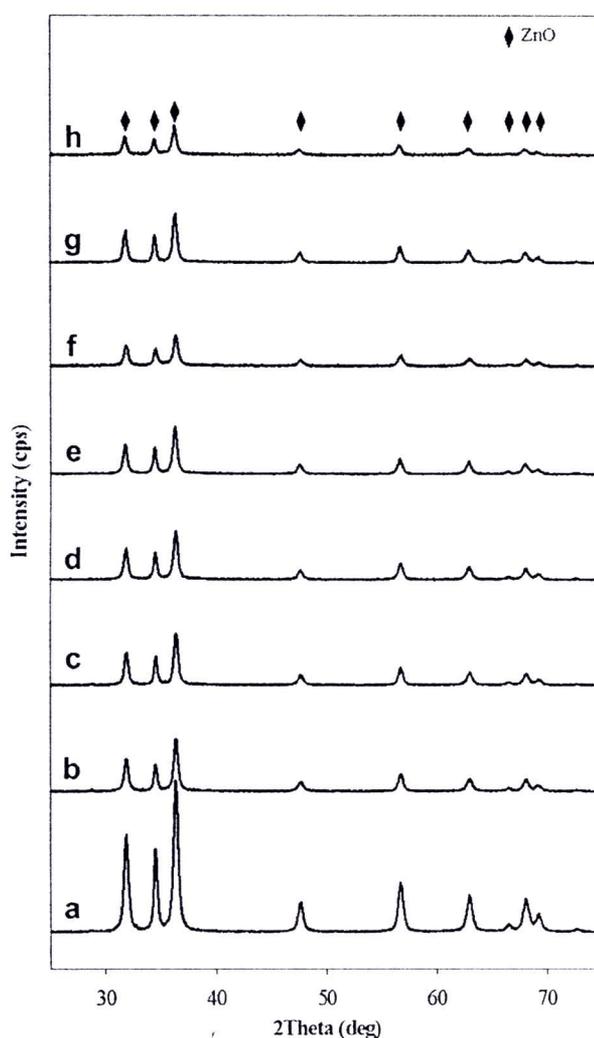
ในการศึกษานี้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe₂O₃ ที่เตรียมใช้เทคนิคการตกตะกอนโดยปกติและมีใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ในการเตรียมโดยวิธีหลังใช้เวลาที่สารละลายอยู่ภายใต้แสง UV ถูกควบคุมไว้ที่ 11 วัตต์ 3 ชั่วโมง เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายตัว (Degree of metal dispersion) โดยใช้เทคนิค Hydrogen Chemisorption พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เทคนิคการตกตะกอนโดยปกติมีขนาดของโลหะทองโดยเฉลี่ยประมาณ 3.2 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่เตรียมได้มีการกระจายตัวร้อยละ 5.31 และขนาดของโลหะทองโดยเฉลี่ยประมาณ 3.6 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe₂O₃(a) ใช้เทคนิคการตกตะกอนโดยปกติ (b) ใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV)

นอกจากนี้ยังได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจคุณลักษณะโดยใช้เครื่อง XRD และเปรียบเทียบกับตัวรองรับ รูปที่ 5 แสดง XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO, Au/ZnO และ Au/ZnO-Fe₂O₃ ที่เตรียมโดยใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่เตรียมโดยการเปลี่ยนแปลง

จำนวนวัตต์ของหลอด UV และจำนวนชั่วโมงที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษพบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังกล่าวไม่สามารถสังเกตเห็นทองด้วยเครื่อง XRD โดยปกติ ตำแหน่งของ Au จะเกิดที่ตำแหน่ง $2\theta = 38.2^\circ$, 44.4° และ 64.4° แต่เนื่องจากขนาดของอนุภาคทอง เล็กเกินไปสำหรับเครื่องมือนี้จะตรวจวัดได้ พบแต่ XRD patterns ของ ZnO ที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.78^\circ$, 34.48° , 36.28° , 47.56° , 56.62° , 62.94° , 66.54° , 67.98° , 69.12° , และ 77.10° ซึ่งเป็นระนาบของ ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), และ (202) และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง AAS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Au/ZnO-Fe₂O₃ มีปริมาณทอง 1.046 โดยน้ำหนัก

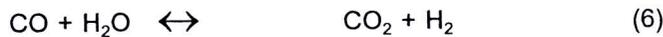
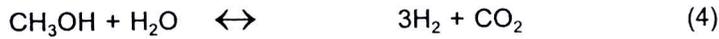


รูปที่ 5 XRD patterns ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใช้เทคนิคการตกตะกอนภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) (a) ZnO, (b) Au/ZnO-11 W-1 h, (c) Au/ZnO-11 W-3 h, (d) Au/ZnO-11 W-5 h, (e) Au/ZnO-176 W, (f) Au/ZnO-11 W-3 h_spent, (g) Au/ZnO-Fe₂O₃-11 W-3 h, and (h) Au/ZnO-Fe₂O₃-11 W-3 h_spent.



4.2 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิง

ปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิง (4) ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กันได้แก่ ปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอล (5) และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (6) ^[24]

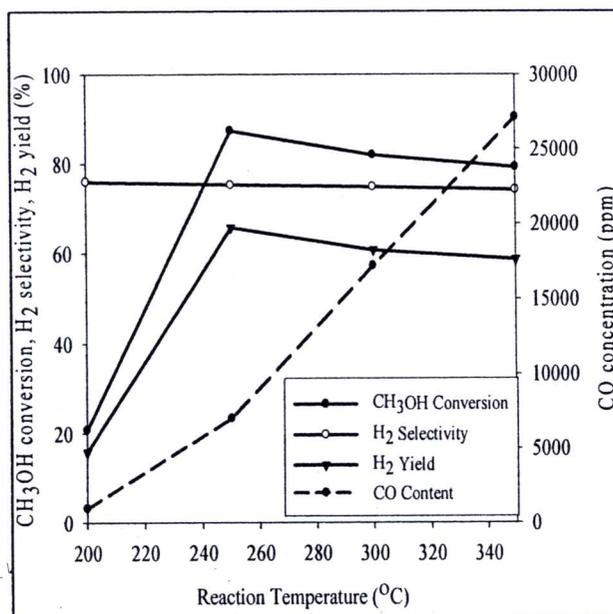


4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

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

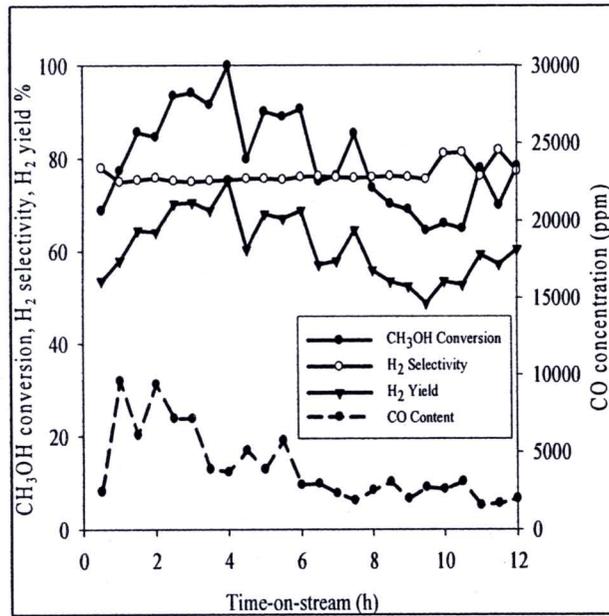
รูปที่ 6 แสดงประสิทธิภาพของกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิงที่ contact time (W/F) เท่ากับ 2.93×10^{-3} gcat*min/mL กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าทั้ง CH_3OH conversion และ H_2 yield มีแนวโน้มเหมือนกัน คือค่าทั้ง 2 เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่ม เพราะว่าทั้งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนอย่างรุนแรง ในช่วงอุณหภูมิมะหว่าง 250–350 องศาเซลเซียส ค่าทั้ง 2 จะค่อย ๆ ลดลงอย่างไรก็ตามปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างมากจาก 950 ppm ที่ 200 องศาเซลเซียส ไปเป็นเกือบร้อยละ 3 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ที่ contact time เท่ากับ 2.93×10^{-3} g cat*min/mL ในส่วนของค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนนั้น ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนั้นค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลสูงสุดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 เกิดขึ้นที่ 250 องศาเซลเซียส ที่สภาวะนี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเมทานอลร้อยละ 87 ค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 75 และค่าผลผลิตไฮโดรเจนร้อยละ 65 ที่อุณหภูมินี้ ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีประมาณร้อยละ 0.7 โดยปริมาตร ซึ่งเหมาะสมสำหรับการป้อนเข้าสู่กระบวนการการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ทันทีโดยไม่ต้องผ่านหน่วยสนับสนุนอื่น ๆ





รูปที่ 6 ประสิทธิภาพของกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ contact time เท่ากับ 2.93×10^{-3} gcat*min/mL

นอกจากนั้น ความเป็นไปได้อีกอย่างหนึ่งในการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซผลิตภัณฑ์อาจจะเกิดจากปฏิกิริยา Reverse Water-Gas Shift (RWGS) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งไม่ได้ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาหรือกระบวนการสังเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยา^[25] คณะวิจัยได้ศึกษาปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปในท้องตลาด (CuO/ZnO/Al₂O₃) ในช่วงอุณหภูมิ 230 - 300 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 เนื่องจากให้ค่า methanol conversion สูงสุด นอกจากนี้ความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่สำคัญมากอย่างหนึ่งในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนของกระบวนการนี้ รูปที่ 7 แสดงผลของการทดสอบค่าความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ในกระบวนการดังกล่าวที่ค่า contact time เท่ากับ 2.93×10^{-3} gcat*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณไม่คงที่ แต่อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสูงและสูงอย่างต่อเนื่อง โดยให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 1 ตลอดการทดลอง 12 ชั่วโมง อีกทั้งค่าการเลือกเกิดก๊าซไฮโดรเจนไม่ถูกผลกระทบในช่วงระยะเวลาตั้งแต่ 1 ถึง 9 ชั่วโมง



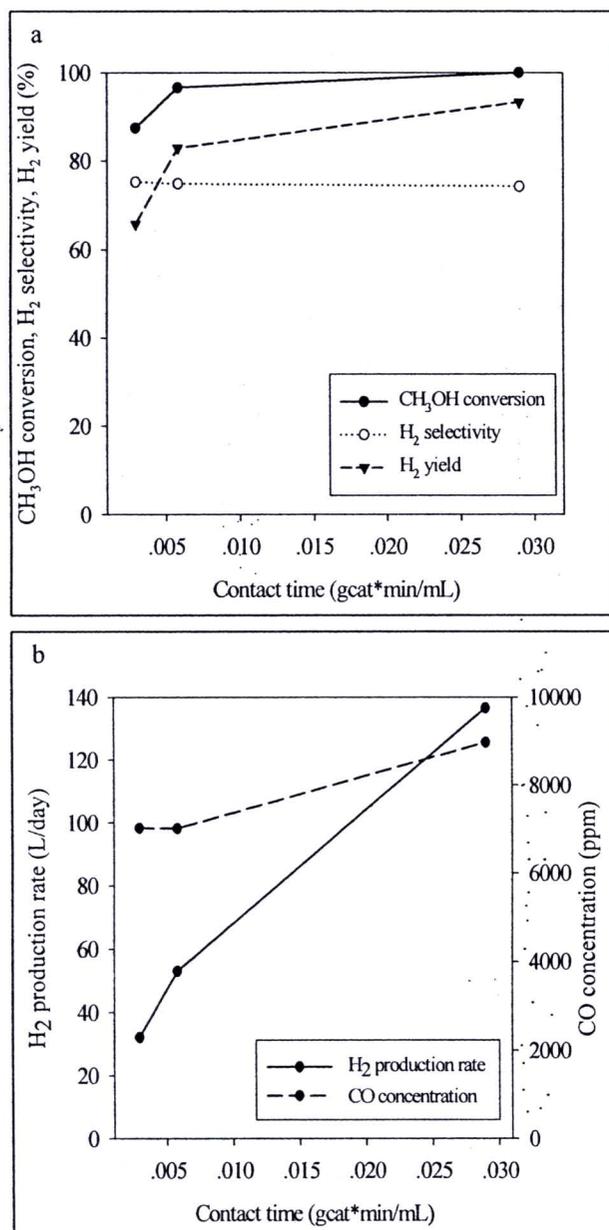
รูปที่ 7 การทดสอบความคงทนของปฏิกิริยาเมทานอลสตีร์ฟอรัมมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ค่า contact time เท่ากับ 2.93×10^{-3} gcat*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส

4.2.2 อิทธิพลของ Contact Time

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

ในทำนองเดียวกันอัตราการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเมทานอลรีฟอร์มเมทเพิ่มขึ้นเมื่อ contact time ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ในรูปที่ 8b ที่สภาวะนี้ กระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอรัมมิ่งให้อัตราการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสูงสุดเท่ากับ 136.6 ลิตรต่อวัน อย่างไรก็ตาม ปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมทยังคงน้อยกว่าร้อยละ 1 ในทุก ๆ การทดลอง แสดงให้เห็นว่าผลผลิตที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอรัมมิ่งส่งผลให้กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อกำจัดก๊าซดังกล่าวได้ทันทีโดยไม่ต้องมีกระบวนการสนับสนุนอื่น ๆ อีก ดังนั้นที่ contact time เท่ากับ 2.9×10^{-2} gcat*min/mL เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่มีปริมาณสูงอีกทั้งยังมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ไม่มีเมทานอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่ในรีฟอร์มเมทเลย

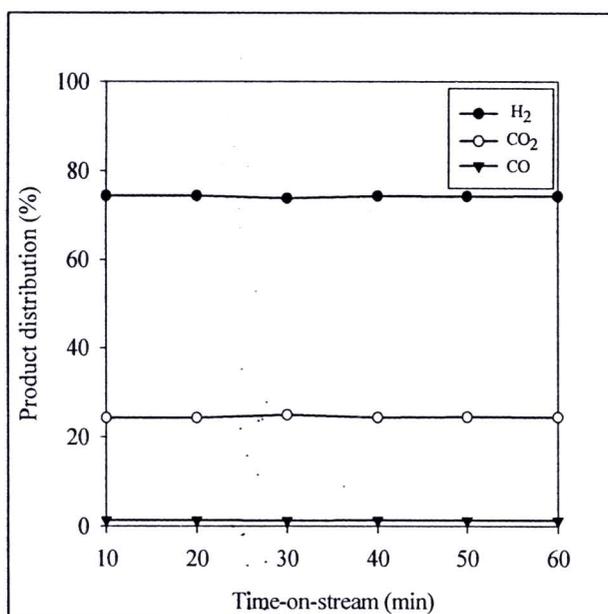
ทำให้สามารถลดผลกระทบจากเมทานอลต่อปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากเมทานอลเป็นตัวหน่วงปฏิกิริยาดังกล่าว^[26]



รูปที่ 8 อิทธิพลของ contact time ต่อประสิทธิภาพปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ 250 องศาเซลเซียส: (a) CH₃OH conversion (●—), H₂ selectivity (○····), and H₂ yield (▼—); (b) H₂ production rate (●—) and CO content (●—).

ตัวเร่งปฏิกิริยา ShiftMax 240 ที่ใช้ในปฏิกิริยาเมทานอลสตีมีฟอร์มมิ่ง ให้ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำกลั่น

ที่ศึกษาที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าที่อัตราส่วนของระหว่างเมทานอลต่อน้ำ 1:1.3 โดยโมล เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยานี้ รูปที่ 9 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (product distribution) ในส่วนของก๊าซ ที่ได้จากการบวนการเมทานอลสติร์ฟอร์มมิ่ง ที่ contact time เท่ากับ 2.9×10^{-2} gcat*min/mL ณ 250 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเพียงเล็กน้อย และไม่พบก๊าซอื่น (CH₄) อีกด้วย อีกทั้งกระบวนการนี้มีประสิทธิภาพคงที่ตลอดเวลาที่ทดสอบ



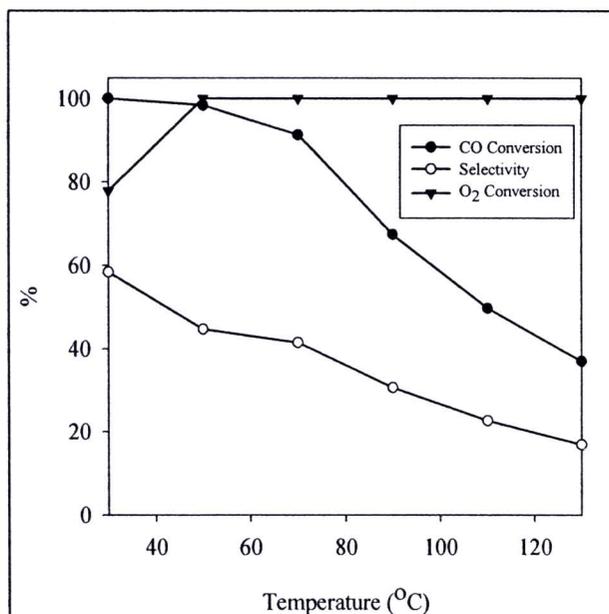
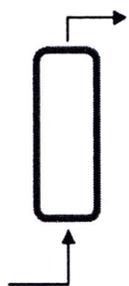
รูปที่ 9 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (product distribution) ในส่วนของก๊าซ ที่ได้จากการบวนการเมทานอลสติร์ฟอร์มมิ่ง ที่ contact time เท่ากับ 2.9×10^{-2} gcat*min/mL ที่ 250 องศาเซลเซียส

4.3 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในสภาวะจริงที่ผลิตจากการบวนการเมทานอลสติร์ฟอร์มมิ่ง

เมื่อได้ก๊าซไฮโดรเจนจากการบวนการเมทานอลสติร์ฟอร์มมิ่ง มีการใช้ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สำหรับการทำให้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นเนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีผลต่อประสิทธิภาพของหัวแอดโนดที่ทำมาจากแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เมมเบรน เพราะฉะนั้นงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาและปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อความสามารถในการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ได้จากการบวนการเมทานอลสติร์ฟอร์มมิ่ง

4.3.1 เตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว

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



รูปที่ 10 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทองบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์ในเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวของปฏิกิริยาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสตีร์ฟอร์มมิ่ง: CO conversion (●), selectivity (○), and O₂ conversion (▼)

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



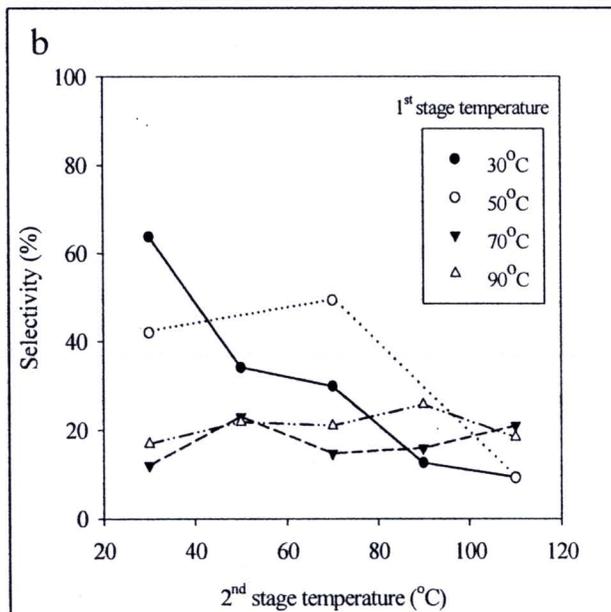
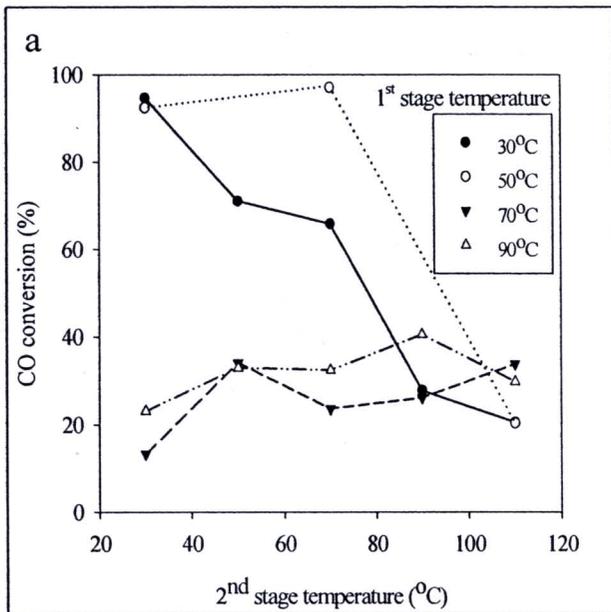
สูงกว่างานอื่นเล็กน้อย และหลังจากนั้นแสดงแนวโน้มเหมือนกับค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งค่าที่ได้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนั้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยานี้ใช้ก๊าซออกซิเจนอย่างรวดเร็วและเข้าสู่ร้อยละ 100 ที่ 50 องศาเซลเซียส ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนหน้าที่ศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน^{9]} ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์มีความว่องไวและเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (30-50 องศาเซลเซียส) และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนร่วมด้วย

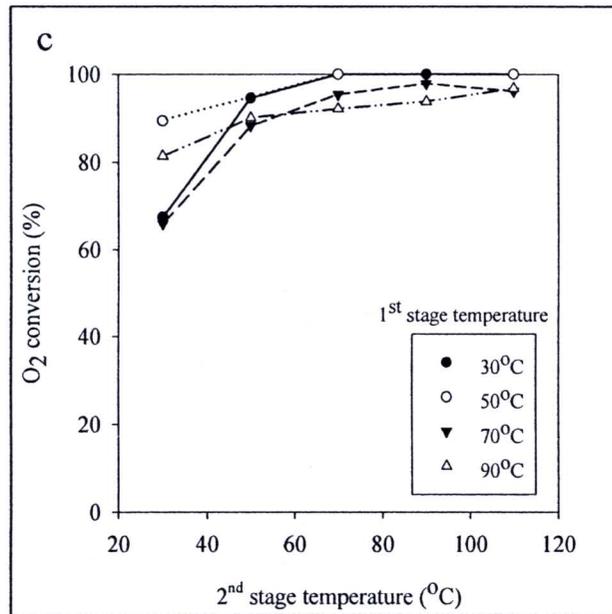
4.3.2 เตาปฏิกรณ์แบบควบคู่

กระบวนการเลือกปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบควบคู่ได้นำมาใช้สำหรับกระบวนการการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากในการใช้เตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวซึ่งออกซิเจนถูกนำเข้าไปทำปฏิกิริยาในตอนต้น และในส่วนตัวของเตาปฏิกรณ์ซึ่งมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยอาจจะมีส่วนที่ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนซึ่งทำให้ปริมาณไฮโดรเจนลดลง อย่างไรก็ตามถ้าแบ่งปริมาณก๊าซออกซิเจนให้แก่เตาอย่างเหมาะสมก็อาจจะลดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนเนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนที่จำกัด ดังนั้นน่าจะส่งผลให้ CO conversion เพิ่มขึ้น หรือเท่าเดิม แต่ทำให้ selectivity ในการเกิดออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น

ในการศึกษานี้ปริมาณมีการควบคุมปริมาณก๊าซออกซิเจนให้แก่เตาอย่างเหมาะสม การทดลองในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบทดสอบภายใต้สภาวะเดียวกับเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว ยกเว้นการแบ่งปริมาณของก๊าซออกซิเจนที่ปริมาณเท่าเดิมเข้าไปในแต่ละเตา ซึ่งประสิทธิภาพของกระบวนการนี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ตัวอย่างเช่น อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แต่ละตัว อัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนในเตาแต่ละตัว และอื่น ๆ ผลการทดลองก่อนหน้านี้นี้แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาไม่มากแต่อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละเตาปฏิกรณ์นั้นมีอิทธิพลกับประสิทธิภาพของกระบวนการอย่างมาก^{18]} เพื่อที่จะหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบในกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ให้ได้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดนั้น อุณหภูมิในแต่ละเตาปฏิกรณ์จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุด ในการทดลองก่อนหน้านี้นี้มีการศึกษาอัตราส่วนของก๊าซออกซิเจนที่เข้าไปในแต่ละเตา และพบว่าที่อัตราส่วน 50:50 มีความเหมาะสม ดังนั้นอัตราส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนควบคุมให้คงที่ที่ 50:50 และทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของกระบวนการ กระบวนการนี้ทดสอบที่อุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 110 องศาเซลเซียส โดยทำการทดลองเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ทั้งสองตัว ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการเมทานอลสติมีฟอร์มมิ่งทั้งหมด (H₂, CO₂, CO และ H₂O) ถูกส่งเข้าเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบอย่างต่อเนื่องและหลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ก๊าซที่ออกจากตัวปฏิกรณ์ตัวที่ 2 ด้วยเครื่อง gas chromatograph รูปที่ 11a แสดงอิทธิพลของ

อุณหภูมิที่ใช้การเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แต่ละตัวต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์และเหล็กออกไซด์





รูปที่ 11 อิทธิพลของอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์แต่ละตัวในการเกิดปฏิกิริยาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe₂O₃ ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบของกระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงมากที่อุณหภูมิต่ำซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกือบร้อยละ 100 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 และ/หรือ เตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 จะส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ซึ่งเห็นได้ชัดว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไม่คงที่ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากประสิทธิภาพของกระบวนการเมทานอลสติมรีฟอร์มมิ่งตั้งแต่เริ่มต้นนั้นไม่คงที่ดังที่อธิบายไว้ข้างต้น (รูปที่ 7) เมื่อเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเตาปฏิกรณ์แบบควบคู่กับเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยว จะเห็นได้ว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดของเตาปฏิกรณ์แบบควบคู่น้อยกว่าเตาปฏิกรณ์แบบเดี่ยวเพียงเล็กน้อยจากร้อยละ 100 เหลือ ร้อยละ 98 ซึ่งอาจอธิบายได้จากอิทธิพลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe₂O₃ โดยบดบังพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ทั้งนี้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกผลิตขึ้นจากทั้งปฏิกิริยาเมทานอลสติมรีฟอร์มมิ่งและปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก่อนหน้านี้คณะผู้วิจัยได้ศึกษาอิทธิพลนี้ในสภาวะเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่จำลองขึ้น และผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe₂O₃ ลดลงอย่างมากซึ่งเป็นผลทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย

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

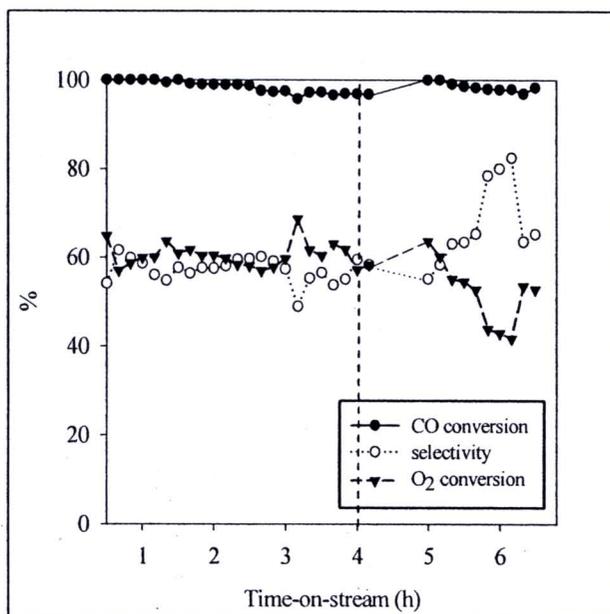
เกิดปฏิกิริยาจากเตาปฏิกรณ์ตัวที่ 1 (70 ถึง 90 องศาเซลเซียส) ให้ได้อุณหภูมิที่ต้องการที่เตาปฏิกรณ์ตัวที่ 2 (30 ถึง 50 องศาเซลเซียส) อย่างที่ต้องการ เนื่องจากมีความแตกต่างของอุณหภูมิ ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิสูง ๆ ในทำนองเดียวกันค่าการเลือกเกิดจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา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

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

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

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

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



รูปที่ 12 การทดสอบความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/ZnO-Fe₂O₃ ในเตาปฏิกรณ์แบบคู่ควบของ กระบวนการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ 30 องศาเซลเซียสค่าการ เปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (●), ค่าการเลือกเกิดจำเพาะ (○) และ ค่าการเปลี่ยนแปลง ของก๊าซออกซิเจน (▼)