

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

แก๊สสังเคราะห์

แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas หรือ syn gas) เป็นของผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีหลายประเภทหรือในกระบวนการถลุงเหล็ก เนื่องจากว่าแก๊สสังเคราะห์นี้สามารถใช้ได้ทั้งในรูปแบบแก๊สผสมของ H_2/CO ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเมทานอล ออกซิเคมี หรือทำการแยกไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ใช้ในกระบวนการกลั่นแยก การผลิตแอมโมเนีย เป็นต้น

1. กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์

ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ น้ำมันและถ่านหิน โดยทั่วไปใช้ 3 กระบวนการนี้คือ

- 1.1 การรีฟอร์มแก๊สธรรมชาติ (natural gas) หรือไฮโดรคาร์บอนเบา (light hydrocarbon) ด้วยไอน้ำหรือออกซิเจน
- 1.2 การออกซิไดซ์บางส่วนของน้ำมันหนัก (Partial Oxidation of heavy oils, POX)
- 1.3 การแก๊สซิฟายถ่านหินหรือโค้ก (Gasification of coal or coke)

ในปัจจุบันแก๊สสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะผลิตจากกระบวนการรีฟอร์มแก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนเบาด้วยไอน้ำ เนื่องจากเหตุผลที่ถ่านหินและน้ำมันหนักมีราคาถูกลง แต่ต้นทุนในการสร้างโรงงานการออกซิไดซ์บางส่วนของน้ำมันหนัก หรือการแก๊สซิฟายถ่านหินจะสูงกว่าของการรีฟอร์ม 2-4 เท่า แสดงดังตารางที่ 2.1 ซึ่งโดยสรุปก็คือ ต้นทุนในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยวิธีการรีฟอร์มนี้ต่ำกว่าวิธีอื่นๆ นั่นเอง แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการทั้งสามวิธีนี้ จะมีสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนต่างกันด้วย

ตารางที่ 2.1 ต้นทุนในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ (Goff and Wang,1987)

Item	Steam Reforming	Partial Oxidation	Coal Gasification
Feedstock ($\$/10^6$ Btu)	4.10	3.73	1.48
($\$/10^6$ J)	3.90	3.50	1.40
Feedstock Requirement(Btu/std.ft ³)	482	475	562
(10^6 J/kmol)	426	419	496
Capital Cost* (10^6 \$)	74	125	496
Product Cost**($\$/x103$ std.ft ³)	3.00	4.25	14.60
($\$/kmol$)	2.51	3.55	12.21

*Capital = 75×10^6 std.ft³/d(3,740 kmol/h),1987 Start-up

** 1987 Start-up product cost.

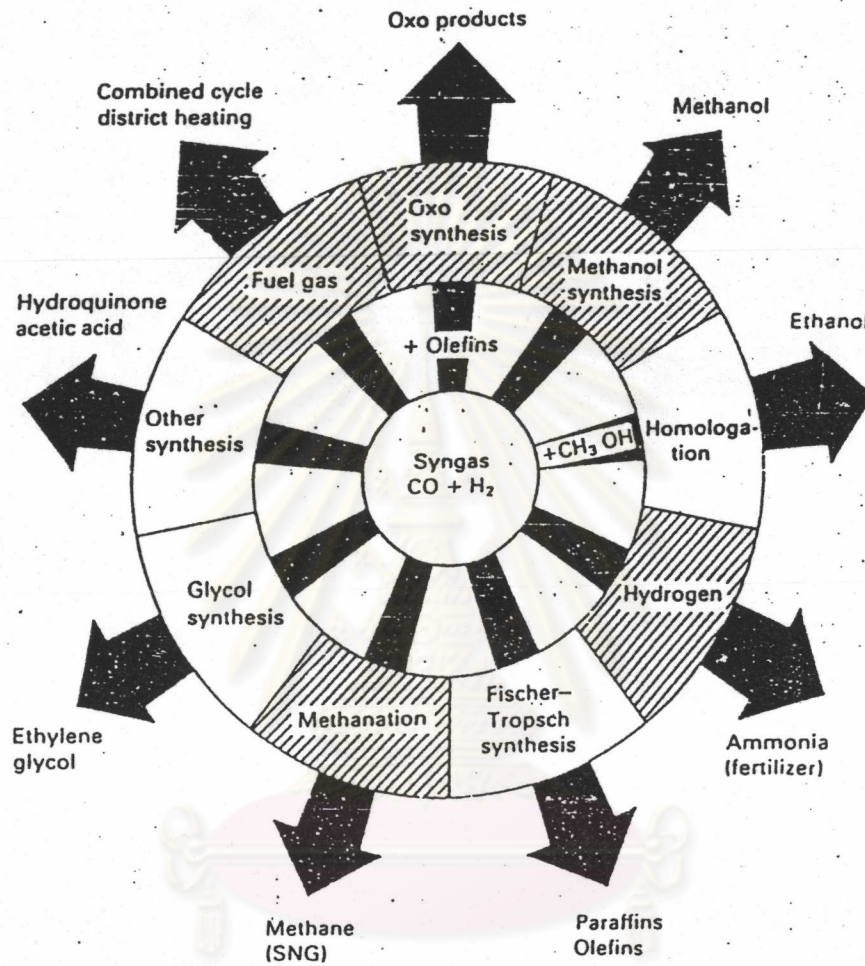
2. การนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าแก๊สสังเคราะห์นี้สามารถนำไปใช้ได้ทั้งในรูปของแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือในรูปของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์บริสุทธิ์ ดังนั้นจะแบ่งการนำไปใช้ประโยชน์เป็น 3 กรณีดังนี้คือ

2.1 แก๊สสังเคราะห์

แก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตสารเคมีต่างๆ มากมาย ดังรูปที่ 2.1 โดยจากการเกิดปฏิกิริยาที่มีแก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบจะได้ผลิตภัณฑ์ขั้นต้น (Primary

Products) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไป



รูปที่ 2.1 การนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์ (Vokel, 1979)

ในการนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีต่างๆ จะใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์แตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่น การผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ จะต้องใช้อัตราส่วนแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2:1 เป็นต้น

2.2 แก๊สไฮโดรเจน

แก๊สไฮโดรเจนจะมีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอื่นๆ เช่น การผลิตแอมโมเนีย นิยมใช้กระบวนการฮาเบอร์ ซึ่งมีแก๊สไฮโดรเจนและไนโตรเจนเป็นสารตั้งต้น การนำแก๊สไฮโดรเจนไปใช้ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน และผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีอื่นๆ โดยใช้กระบวนการไฮโดรซัลเฟอร์ไรซิง (Hydrosulfurizing) และ ไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) หรือใช้ในอุตสาหกรรมอาหารเพื่อผลิตเนยเทียมจากน้ำมันพืช หรือน้ำมันสัตว์ที่ไม่อิ่มตัว ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นต้น

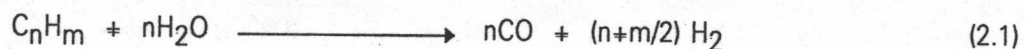
2.3 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ส่วนใหญ่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นำไปใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาพื้นฐาน 2 ปฏิกิริยาคือ

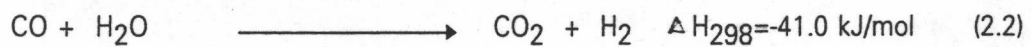
- ปฏิกิริยาคาร์บอนิเลชัน (Carbonylation) เช่น การผลิตกรดอะซิติกจาก คาร์บอนมอนอกไซด์กับเมทานอล การผลิตกรดโพพีโอนิกจากเอซีลีน เป็นต้น
- ปฏิกิริยาไฮโดรฟอมิเลชัน (Hydroformylation หรือ Oxo reaction) เช่น อุตสาหกรรมการผลิตกรดฟอร์มิกและกรดโพพีโนอิก หรือในอุตสาหกรรมการผลิตอัลดีไฮด์ต่างๆ

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ

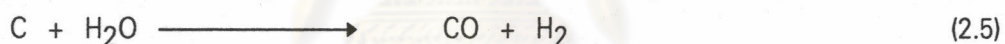
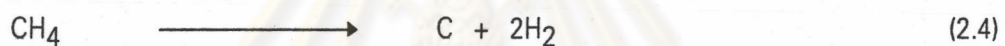
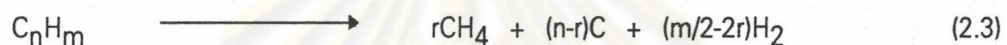
ปฏิกิริยาการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ เป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ซึ่งเป็นแก๊สผสมของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และไฮโดรเจน (H₂) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนและมีการเพิ่มจำนวนโมล ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ที่ อุณหภูมิสูง เกิดปฏิกิริยาดังสมการ (2.1)



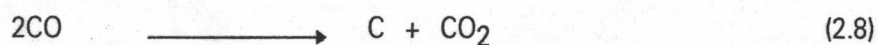
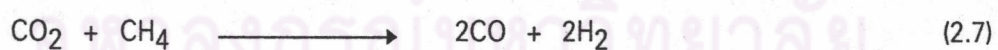
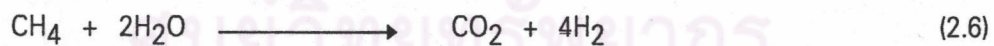
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอน้ำได้อีก ดังสมการ (2.2) ซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยาอวตอร์แก๊สชิฟท์ (water-gas shift reaction)



ในการทำปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนกับไอน้ำดังสมการ (2.1) โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนจะเกิดการแตกตัวให้เล็กลงจนกลายเป็นมีเทน (CH_4) หรือคาร์บอน (C) ก่อน ดังสมการ (2.3) และมีเทนจะแตกตัวต่อไปเป็นคาร์บอน (2.4) จากนั้นคาร์บอนจึงทำปฏิกิริยากับไอน้ำ (2.5)



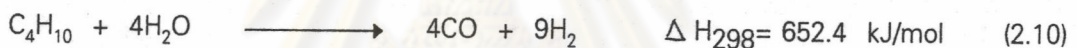
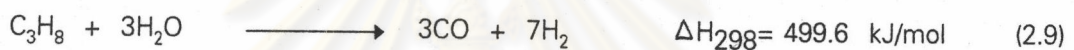
ปฏิกิริยาที่ (2.1) และ (2.2) เป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นอีก คือ



การทำปฏิกิริยาของมีเทนกับไอน้ำ (2.6) สามารถเกิดขึ้นได้พร้อมปฏิกิริยาหลักทั้งสอง ส่วนปฏิกิริยาของมีเทนกับคาร์บอนไดออกไซด์ (2.7) จะเกิดขึ้นน้อยมาก และสำหรับปฏิกิริยา(2.8) จะมีแนวโน้มเกิดมาทางซ้ายมือเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะช่วยลดคาร์บอนที่เกิดจากการแตกตัวของมีเทนลงได้อีกด้วย

1. ปฏิกิริยาการรีฟอร์มแก๊สแอลพีจีด้วยไอน้ำ

แก๊สแอลพีจี เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ประกอบด้วยแก๊สสองชนิดเป็นส่วนใหญ่คือ แก๊สโพรเพน (C_3H_8) และแก๊สบิวเทน (C_4H_{10}) เมื่อนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาการรีฟอร์มกับไอน้ำ ปฏิกิริยาจะเทียบได้กับสมการที่ 2.1 ได้ดังนี้



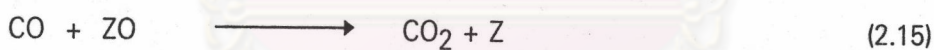
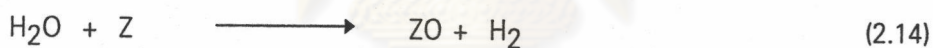
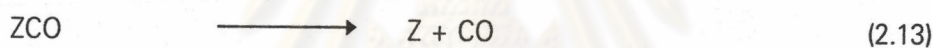
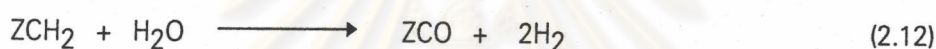
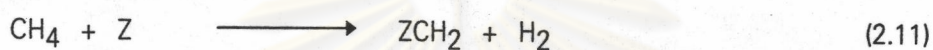
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดสามารถทำปฏิกิริยากับไอน้ำได้อีก ดังสมการ (2.2) ซึ่งอธิบายการเกิดปฏิกิริยาได้ว่า เมื่อ C_3H_8 และ C_4H_{10} เข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำภายในเครื่องปฏิกรณ์ C_3H_8 และ C_4H_{10} จะเกิดการแตกตัวให้ CH_4 และ C ก่อน ตามสมการ (2.3) จากนั้น C ที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำตามสมการ (2.5) เกิดเป็น CO และ H_2 ส่วน CH_4 ก็จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำเช่นกัน โดยจะแตกตัวให้ C ก่อน แล้วจึงเข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำตามสมการ(2.4) และ (2.5)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มแก๊สแอลพีจีด้วยไอน้ำ

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ซับซ้อนมาก นักวิจัยหลายท่านที่ศึกษาเกี่ยวกับเรื่องนี้ ได้อธิบายไว้ว่า ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก

กว่ามีเทน เช่น อีเทน โพรเพน และบิวเทน เป็นต้นจะแตกตัวเป็นมีเทนก่อนจากนั้นจึงทำปฏิกิริยากับไอน้ำต่อไป ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ มีผู้ศึกษาและเสนอกลไกที่สำคัญ ดังนี้

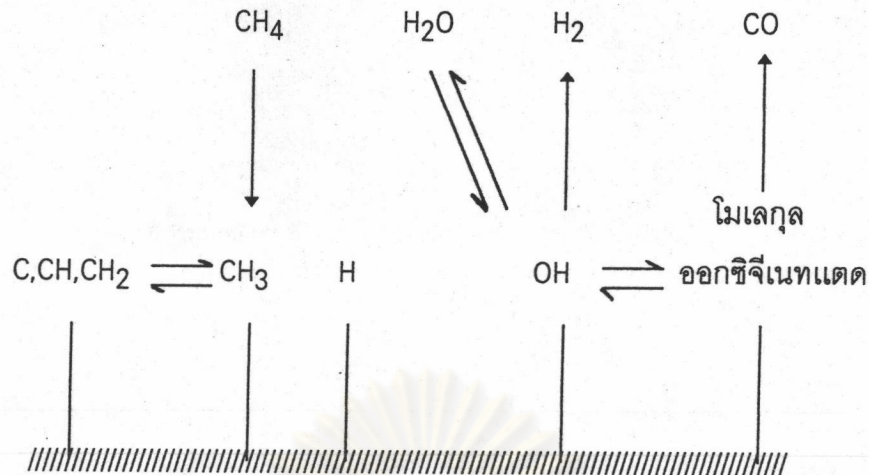
Bodrov (1964) อธิบายว่า มีเทนจะแตกตัวเป็น CH_2 บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน ดังสมการ (2.11) และทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (2.12) จากนั้นจึงคลายตัวออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (2.13) สำหรับไอน้ำบางส่วนแตกตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดออกซิเจนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (2.14) และทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ (2.15) ดังสมการ



เมื่อ Z คือ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

$\text{ZCH}_2, \text{ZCO}, \text{ZO}$ เป็นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดูดซับ CH_2, CO และ O ตามลำดับ

Ross and Steel(1973) อธิบายขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนกับไอน้ำว่า มีเทนจะแตกตัวเป็น CH_3 ก่อน แล้วแตกตัวต่ออีกเป็น CH_2, CH และ C บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำปฏิกิริยากับหมู่ OH ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของไอน้ำ เกิดเป็นโมเลกุลออกซิจีเนตเตด (Oxygenated species) ซึ่งสามารถแตกตัวได้คาร์บอนมอนอกไซด์ ดังรูป 2.2



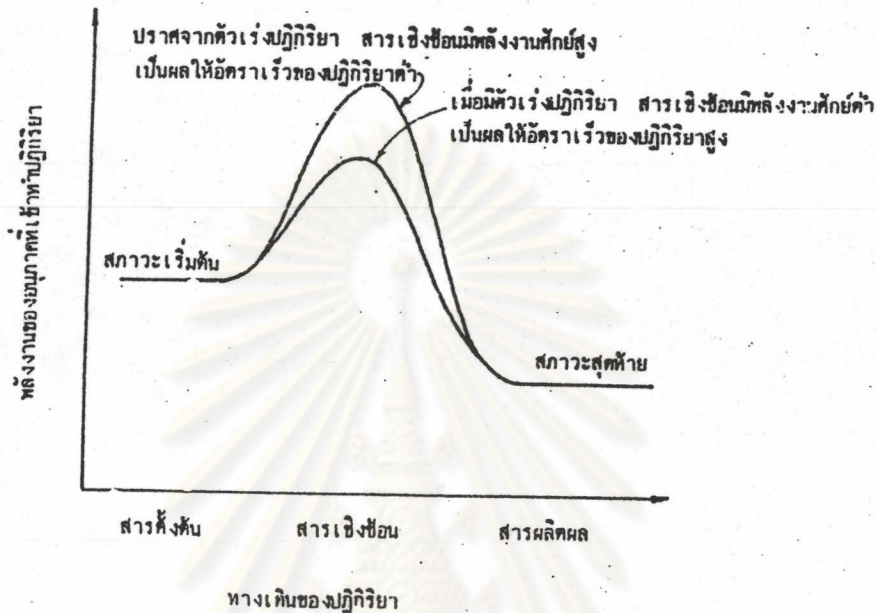
รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการแตกตัวและการทำปฏิกิริยาของมีเทนกับไอน้ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst)

คำว่า "ตัวเร่ง"(Catalysts) มาจากภาษากรีก 2 คำได้แก่คำว่า คตะ(cata) หมายถึง หัก (down) และไลซีน(lysein) หมายถึง แยกหรือแตก(split or break) ดังนั้น "ตัวเร่งปฏิกิริยา" จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดขึ้นบนไมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นๆที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง เนื่องจากการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างแจ่มชัด ดังนั้นในการผลิตและนำตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าไมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา(intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายาม อธิบาย

ปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน(Transition-State-Theory) อธิบายว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้น ต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเอง แสดงดัง รูป 2.3



รูปที่ 2.3 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นสารช่วยควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

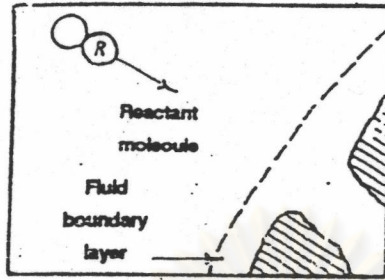
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว (homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็งส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปแก๊สหรือของเหลว ซึ่งนิยมใช้มากในอุตสาหกรรม

การเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีแบบเนื้อผสมนี้เนื่องจากความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นผิวต่อปริมาตรมาก โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบบนวัสดุ(support) ที่มีรูพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่เข้าไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเสื่อมสภาพลง จะต้องมีการบวนการปรับสภาพเดิมอีกเป็นระยะๆ เรียกว่า activation

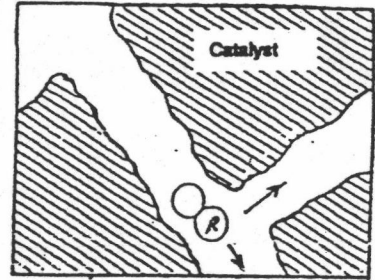
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง(high porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

- การถ่ายเทมวลสารจากของไหลภายนอกไปยังผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mass transfer through external boundary layer)
- การแพร่มวลสารเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion into pores)
- การดูดซับสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorption)
- การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction)
- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดหลุดจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of products)
- ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน (Diffusion of products out of pores)
- การถ่ายเทมวลสารของผลิตภัณฑ์ออกสู่ของไหล (Mass transfer back to bulk fluid)

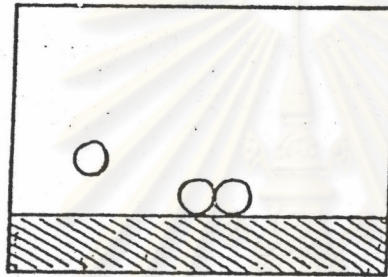
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



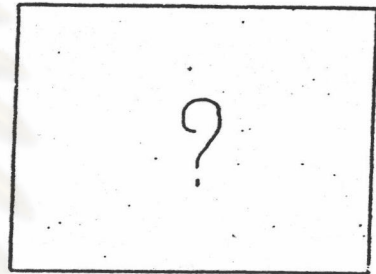
Mass transfer through external boundary layer



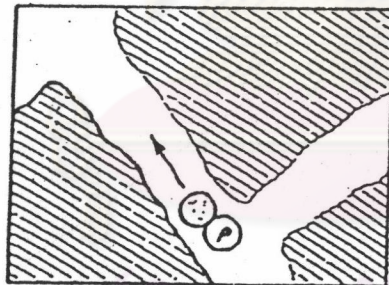
Diffusion into pores



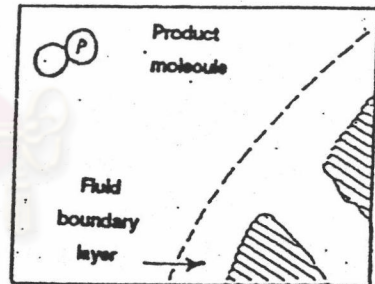
Chemisorption



Reaction and desorption of products



diffusion of products out of pores



Mass transfer back to bulk fluid

รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Tomoyuki, 1985)

เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Tubular flow reactor)

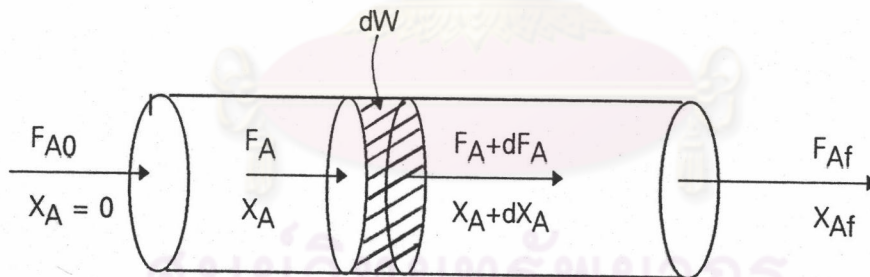
เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้เป็นท่อที่มีการทำงานอย่างต่อเนื่อง สารตั้งต้นไหลเข้าด้านหนึ่ง และสารผลิตภัณฑ์พร้อมกับสารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาไหลออกปลายอีกด้านหนึ่ง ลักษณะการไหลเป็นไปในทิศทางเดียวไม่มีการผสมกัน ระหว่างของผสมที่ไหลตามกัน ในสภาวะคงที่องค์ประกอบของของไหลที่จุดใดๆ ตามความยาวของท่อจะมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับเวลา แต่จะเปลี่ยนจากค่าหนึ่งไปเป็นอีกค่าหนึ่งตามระยะทางการไหล การทำสมดุลมวลสาร จึงพิจารณาส่วนย่อยของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา, dW และเนื่องจากไม่มีการผสมของสารในเครื่องปฏิกรณ์ เขียนสมการสมดุลมวลสารได้เป็น

$$\text{อัตราการไหลเข้าของสาร A} = \text{อัตราการไหลออกของสาร A} + \text{อัตราการหายไปของสาร A} \\ \text{เนื่องจากปฏิกิริยาเคมี} \quad (2.16)$$

เมื่อ F_A = อัตราการไหลเข้าของสาร A, โมลต่อหน่วยเวลา

$F_A + dF_A$ = อัตราการไหลออกของสาร A, โมลต่อหน่วยเวลา

$(-r_A)dW$ = อัตราการหายไปของสารตั้งต้นเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี, โมลต่อหน่วยเวลา



รูปที่ 2.5 สัญลักษณ์ลักษณะต่างๆสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

แทนค่าจากรูป จะได้

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dW \quad (2.17)$$

เนื่องจาก

$$dF_A = d(F_{A0}(1-X_A)) = -F_{A0}dX_A \quad (2.18)$$

แทนค่า (2.18) ใน (2.17) จะได้

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dW \quad (2.19)$$

จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) (Levenspiel, 1972)

จลนพลศาสตร์เคมี เป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไป และสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเร็วเพียงใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นโดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊สอาจวัดเป็นความดันย่อยที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยเวลาได้ จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ คุณสมบัติของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิของระบบ ความดันของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และจำนวนวัฏภาคในระบบ เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีจำแนกได้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่นิยมในทางจลนพลศาสตร์คือพิจารณาจากจำนวนและชนิดของวัฏภาค(phase) ซึ่งแบ่งได้เป็น

ก) ปฏิกิริยาเอกพันธ์(Homogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคเดียวหรือที่เป็นเนื้อเดียวกัน

ข) ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์(Heterogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในหลายวัฏภาคหรือที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

ในระบบเอกพันธ์ อุณหภูมิ ความดันและองค์ประกอบ(composition) มีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในระบบวิวิธพันธ์ จะมีเรื่องการถ่ายโอนมวลและความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ทำให้การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยายุ่งยากและซับซ้อนมากขึ้น

การหาสมการอัตราเร็วสำหรับระบบวิวิธพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยทั่วไปจากการทดลองจะวัดปริมาณการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของแก๊สสารตั้งต้น ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียล(differential flow reactor) ซึ่งจะพิจารณาว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะ

คงที่ทุกๆจุดในเครื่องปฏิกรณ์ และเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร ดังนั้นข้อสมมติ(assmption)นี้จะใช้ได้ดีเฉพาะเมื่อการเปลี่ยนแปลงน้อยๆ(small conversion) หรือเมื่อเครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเล็ก ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ดังนี้

$$F_{A0} dX = -r_A dW$$

ดังนั้นสามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับแต่ละการทดลองได้จาก

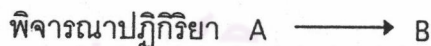
$$-r_A = dX / d(W / F_{A0}) \quad (2.20)$$

จากผลของแต่ละการทดลองจะได้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นทำการทดลองเช่นเดียวกันนี้อีกจะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาหลายๆค่า ซึ่งสามารถนำไปหาสมการอัตราเร็วต่อไปได้ ขั้นตอนในการทดลองเพื่อหาสมการอัตราเร็วในเครื่องปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียล(differential flow reactor) โดยทั่วไปเป็นดังนี้

- 1) กำหนดชุดการทดลองโดยแต่ละการทดลองให้มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นแตกต่างกันไป
- 2) จากผลการทดลองแต่ละการทดลองหาค่าการเปลี่ยน (conversion)
- 3) จากสมการ (2.20) คำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละการทดลอง
- 4) ซึ่งสุดท้ายจะได้ชุดของข้อมูลของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากข้อ 4) สามารถหาสมการอัตราเร็วได้จากวิธีอินทิกรัล หรือวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ซึ่งในการวางแผนการทดลองสามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการคือ

1. การวิเคราะห์หาสมการอัตราเร็วในรูปแบบเต็ม (Analysis of the Complete Rate Equation) ในวิธีดิฟเฟอเรนเชียล สรุปลงเป็นขั้นตอนต่างๆได้ดังนี้



1.1 จากกลไกที่สมมติขึ้น สามารถเขียนสมการอัตราเร็ว เมื่อค่าคงที่อัตราเร็วมีค่าคงที่ได้เป็น

$$-r_A = -d[A] / dt = kf(C) \\ = kC_A^n$$

1.2 นำข้อมูลของความเข้มข้นกับเวลาที่ได้จากการทดลองมาเขียนลงในกระดาษกราฟ

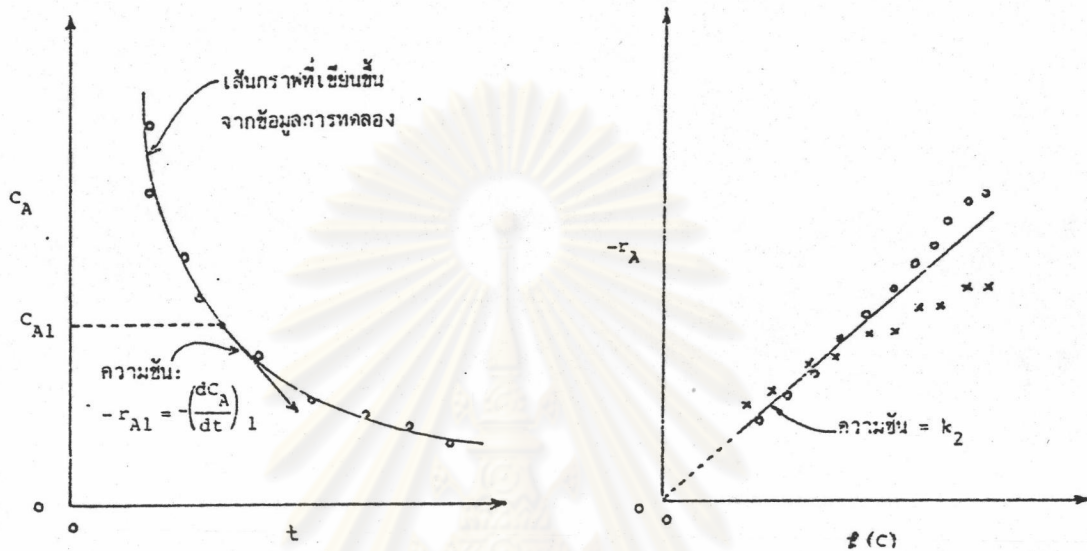
1.3 ลากเส้นผ่านข้อมูลที่ได้จากข้อ 1.2

1.4 หาความชันของเส้นกราฟที่ค่าความเข้มข้นต่างๆ ความชันต่างๆที่ได้ (dC_A / dt)

คือ อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ

1.5 หาค่า $f(C)$ ในแต่ละความเข้มข้น

1.6 เขียนกราฟระหว่าง (dC_A/dt) กับ $f(C)$ ถ้าได้เส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิดแสดงว่าสมการอัตราเร็วนั้นถูกต้อง แต่ถ้าไม่ได้ ก็ให้หาสมการอัตราเร็วใหม่

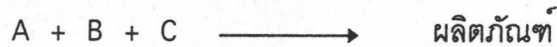


รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล

2. การวิเคราะห์หาสมการอัตราเร็วโดยแยกเป็นส่วนๆ (Partial Analysis of the Rate Equation) เนื่องจากการทดสอบในวิธีแรกมีความยุ่งยาก อาจใช้วิธีนี้แทนโดยทำการวางแผนการทดลองเพื่อที่จะหาสมการอัตราเร็วในแต่ละส่วนของสมการอัตราเร็ว แล้วนำมารวมกันจะได้สมการอัตราเร็วในรูปเต็ม ตามวิธีการดังต่อไปนี้

2.1 วิธีการไอโซเลต (method of isolation)

โดยวิธีการที่ถ้ำสารตั้งต้นหลายตัว โดยทำให้ทุกตัวมีความเข้มข้นมากเกินพอ ยกเว้นไว้ตัวเดียว อันดับของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับตัวที่ยกเว้นนั้นตัวเดียว เรียกว่าสารตั้งต้นตัวหนึ่งถูกไอโซเลตออกจากระบบ ส่วนตัวอื่นๆที่มีความเข้มข้นมากเกินพอนั้นถือว่าความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น พิจารณาปฏิกิริยา



กรณีที่ปฏิกิริยาเป็นอันดับ a เทียบกับสาร A เป็นอันดับ b เมื่อเทียบกับสาร B และเป็นอันดับ c เมื่อเทียบกับสาร C ตามสมการ

$$-d[A]/dt = k[A]^a [B]^b [C]^c$$

ถ้าทำให้ [B] และ [C] มีความเข้มข้นมากๆ จนถึงค่าคงที่ ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A เพียงตัวเดียว เขียนได้เป็น

$$-d[A]/dt = k \cdot k_1 [A]^a$$

$$k_1 = [B]^b [C]^c = \text{ค่าคงที่}$$

เพราะฉะนั้น สามารถหาอันดับของปฏิกิริยาได้เมื่อเทียบกับสาร A จากนั้นสามารถเปลี่ยนให้ความเข้มข้นของสาร A และ C มากเกินพอบ้าง สามารถหาอันดับ b ได้ และหาอันดับ c ได้โดยวิธีเดียวกัน ก็จะทราบอันดับของปฏิกิริยาทั้งหมดได้

2.2 วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (method of least squares) วิธีการนี้มีประโยชน์อย่างมากสำหรับการหาสมการ (2.21)

$$-d[A]/dt = k[A]^a [B]^b \dots \dots \dots \quad (2.21)$$

เมื่อ k, a, b, เป็นอันดับปฏิกิริยาที่ต้องการหาค่า โดยถ้าใส่ log สมการ (2.21) จะได้

$$\log(-d[A]/dt) = \log k + a \log [A] + b \log [B] + \dots \dots \dots$$

เขียนได้ในรูป

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

ซึ่งสามารถแก้สมการหาค่า $a_0 = \log k$, $a_1 = a$, $a_2 = b$ เป็นต้น

การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic analysis)

สำหรับระบบที่มีสภาวะการไหลคงที่ (steady-flow system) อัตราการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ดังนี้

$$F dX = -rdW \quad (2.22)$$

เมื่อ

F = อัตราการป้อนสารตั้งต้น ,โมล/หน่วยเวลา

X = การเปลี่ยน (conversion), โมลของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาต่อโมลของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

r = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น,โมลต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา

จัดรูปสมการ (2.22) ใหม่ จะได้

$$-r = dX/d(W/F) = dX/d(T.F.) \quad (2.23)$$

เมื่อ T.F คือ Time factor,น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อโมลของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า

ถ้าเขียนกราฟระหว่างการเปลี่ยน (conversion) กับ T.F. จะได้ความชันของ กราฟ คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา จะทำให้ความชันที่ได้นี้มีผลผิดพลาดได้ ดังนั้นจึงจะวิเคราะห์อัตราเร็วเริ่มต้น (initial rate) โดยหาความชันที่จุดเริ่มต้น ซึ่งเป็นค่าที่ถูกต้องกว่า

แก๊สแอลพีจี เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีองค์ประกอบส่วนใหญ่ คือ โพรเพน และ บิวเทน ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้แก๊สแอลพีจีมีโพรเพน 50.57 % และบิวเทน 43.63 % จากปฏิกิริยาการรีฟอร์มแก๊สแอลพีจีด้วยไอน้ำ เขียนสมการอัตราเร็วได้เป็น

$$-r_{LPG} = k[LPG]^a [H_2O]^b \quad (2.24)$$

โดยที่

$-r_{LPG}$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สแอลพีจี

[LPG] = ความเข้มข้นของแก๊สแอลพีจี

[H₂O] = ความเข้มข้นของไอน้ำ

a, b = อันดับของปฏิกิริยาคิดเทียบกับโพรเพนกับไอน้ำ ตามลำดับ

การหาอันดับของปฏิกิริยาโดยวิธี multiple linear regression
จากสมการ (2.24) ใส \ln ทั้งสองข้างจะได้

$$\ln(-r_{LPG}) = \ln k + a \ln[LPG] + b \ln[H_2O]$$

เขียนในรูปอย่างง่ายได้เป็น

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

โดย $y = \ln(-r_{LPG})$

$$a_0 = \ln k$$

$$a_1 = a$$

$$a_2 = b$$

$$x_1 = \ln[LPG]$$

$$x_2 = \ln[H_2O]$$

จัดเข้าระบบเมตริก

$$\begin{bmatrix} n & \sum x_{1i} & \sum x_{2i} & \cdots & \sum x_{mi} \\ \sum x_{1i} & \sum x_{1i}^2 & \sum x_{1i}x_{2i} & \cdots & \sum x_{1i}x_{mi} \\ \sum x_{2i} & \sum x_{2i}x_{1i} & \sum x_{2i}^2 & \cdots & \sum x_{2i}x_{mi} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum x_{mi} & \sum x_{mi}x_{1i} & \sum x_{mi}x_{2i} & \cdots & \sum x_{mi}^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y_i \\ \sum x_{1i}y_i \\ \sum x_{2i}y_i \\ \vdots \\ \sum x_{mi}y_i \end{pmatrix}$$

สามารถหาอันดับของปฏิกิริยา คิดเทียบกับสารตั้งต้นแต่ละตัวได้โดยทำการทดลองที่
อุณหภูมิ และความดันค่าหนึ่ง ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแอลพีจี ไอน้ำ หลายๆค่าแล้ว
นำข้อมูลต่างๆมาทำการหาค่าตัวแปรตามวิธีการของ multiple linear regression ได้ค่าตัวแปร k
และ a, b ออกมา คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยา ตามลำดับ ถ้านำผลการทดลอง
มาหาอันดับของปฏิกิริยาโดยวิธี multiple linear regression แล้วค่ากำลังสองของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ฐานมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับข้อมูลทั้งหมด แสดงว่าสมการอัตราเกิดปฏิกิริยาของแอลพีจีอยู่ในรูป
ความสัมพันธ์กับอันดับของความเข้มข้นของแอลพีจี ไอน้ำ แน่นอน แต่ถ้าค่ากำลังสองของค่าเบี่ยง
เบนมาตรฐานไม่เป็นดังที่ กล่าวมาแล้ว แสดงว่าสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาของแอลพีจีไม่อยู่

ในรูปความสัมพันธ์กับอันดับความเข้มข้นของแอลพีจีกับไอน้ำ อาจอยู่ในรูปเอ็กโปเนนเชียล ของความเข้มข้นของแอลพีจีและไอน้ำก็ได้

จากนั้นหาค่าคงที่อัตราเร็ว(k) ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยให้อัตราส่วนความดันย่อยของแอลพีจีต่อไอน้ำคงที่ เปลี่ยนแปลงอัตราเร็วการป้อนสารตั้งต้น จะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นคือ ความชันของกราฟที่ได้จากสมการ (2.23) นำค่าที่ได้นี้ไปหาค่า k จากความสัมพันธ์

$$-r_{LPG} = k[LPG]^a[H_2O]^b$$

ค่าคงที่อัตราเร็วขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ แสดงได้ดังสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

$$d \ln k / dT = -E_a / RT^2$$

อินทิเกรตได้

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

เมื่อ

k = ค่าคงที่อัตราเร็ว

k_0 = แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor)

E_a = พลังงานกระตุ้น (activation energy)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

ใส่ ln ทั้งสองข้างจะได้

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$$

สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ ได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ตามลำดับ

เขียนสมการอัตราเร็วได้เป็น

$$-r_{LPG} = k_0 \exp(-E_a/RT)[LPG]^a[H_2O]^b$$

งานวิจัยในอดีต

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ

ค.ศ.1955 Akers และ Camp ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่อุณหภูมิ 337 ถึง 637 องศาเซลเซียส พบว่า อัตราการทำปฏิกิริยาของมีเทนจะเป็นอันดับหนึ่งของความดันย่อยของมีเทน และผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

ค.ศ.1973 Ross และ Steel ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 680 องศาเซลเซียส พบว่า ขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นขั้นตอนดูดซับมีเทนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

ค.ศ.1985 Marry และ Synder ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ และสร้างแบบจำลองคณิตศาสตร์ในโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้ ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองได้ดี

ค.ศ. 1988 Vitidsant ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มแก๊สมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 850 องศาเซลเซียส พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สมีเทนจะเป็นอันดับหนึ่งของแก๊สมีเทนและเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ของไอน้ำ และอัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง 5-10:1

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ

ค.ศ.1973 Rostrup-Nielsen ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของโครงสร้างทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ โดยใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ใช้ตัวรองรับต่างชนิดกัน พบว่า เมื่อใช้ซิลิกา-อลูมินาหรือไทเทเนียมเป็นตัวรองรับ จะให้แอคติวิตีของนิกเกิลสูงมาก ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว

ค.ศ. 1989 Soomro และ Kazi ศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มแก๊สมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 500 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล พบว่าเมื่ออัตราส่วนของไอน้ำเพิ่มขึ้น ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนในแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลง ส่วนไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มแอลพีจีด้วยไอน้ำ

พ.ศ.2533 นครินทร์ สุรพงศ์ประภา ทำการศึกษาการควบคุมอุณหภูมิในฟลูอิดไธเซเบดด้วยไมโครคอมพิวเตอร์ ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มแอลพีจีด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา โดยการควบคุมแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน ซึ่งพันรอบเครื่องปฏิกรณ์ ด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PPI และ PID ปรากฏว่าทั้งสามโปรแกรมสามารถควบคุมเบดให้คงที่ได้เมื่อทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส ภายใต้การกำหนดค่าคงที่ของการควบคุมที่เหมาะสม

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทน ไอน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์

พ.ศ.2537 ชัยวัฒน์ ธานีรัตน์ ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของการรีฟอร์มมีเทน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนจะเป็นอันดับ 1.119 ของความดันย่อยของมีเทน

นักวิจัยหลายท่าน ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง(first order) ของความดันย่อยของมีเทน และมีขั้นกำหนดอัตราเป็นขั้นดูดซับมีเทนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

ผู้วิจัย	สมการการเกิดปฏิกิริยา	ค่าคงที่ต่างๆ
Aker และ Camp (1955)	$-r_{CH_4} = k_0 e^{-E_a/RT} P_{CH_4}$	$k_0 = 127$ $E_a = 8778$
Rostrup-Nielsen (1975)	$-r_{CH_4} = k_0 e^{-E_a/RT} [P_{CH_4}(1-(Q_r/K_p))]$	$k_0 = 2.19 \times 10^7$ $E_a = 20000$
Murray Snyder (1985)	$-r_{CH_4} = k_0 e^{-E_a/RT} [P_{CH_4} - P_{CH_4,E}]$	$k_0 = 100 - 1 \times 10^5$ $E_a = 10000 - 26000$
Vitidsant (1988)	$-r_{CH_4} = k_0 e^{-E_a/RT} C_{CH_4}$	$k_0 = 1531 \text{ m}^3/\text{kg/s}$ $E_a = 52.4 \text{ kJ/mol}$
ชัยวัฒน์ (2537)	$-r_{CH_4} = k_0 e^{-E_a/RT} C_{CH_4}^{1.19} C_{H_2O}^{0.385} C_{CO_2}^{-1.311}$	$k_0 = 55.23 \text{ mol/m}^3/\text{kg/s}$ $E_a = 15149 \text{ cal/gmol}$

หมายเหตุ k_0 ในหน่วย ปอนด์โมล/ปอนด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี/บรรยากาศ/ชั่วโมง

E_a ในหน่วย แคลอรี/ปอนด์โมล