

## บทที่ 2

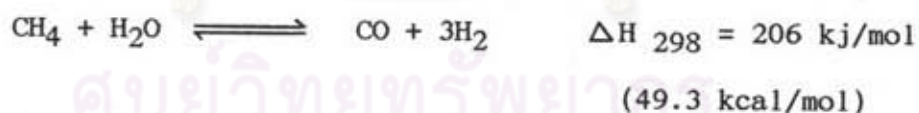
### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 กระบวนการปฏิริยาการรีฟอร์ม (1,2,3,4,5)

##### 2.1.1 ปฏิริยาการรีฟอร์ม

กระบวนการรีฟอร์มเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนแปลงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน คำว่า "การรีฟอร์ม" มักมีผู้เข้าใจผิดว่าเป็นกระบวนการเดียวกันกับ กระบวนการรีฟอร์มในอุตสาหกรรมน้ำมัน (Oil industry) ซึ่งเป็นกระบวนการเพิ่มเลขออกเทน (Octane number) ให้กับแก๊สโซลีน ส่วนในอุตสาหกรรมก๊าซ (Gas industry) กระบวนการรีฟอร์มเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าความร้อน (Heating value) สูง เป็นก๊าซผสมที่มีค่าความร้อนต่ำ

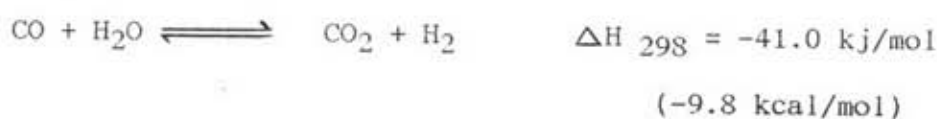
การผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาพื้นฐาน คือ การเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนด้วยไอออนตัวเร่งปฏิกิริยา



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนอย่างรุนแรงและปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลทางขวาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การที่จะเพิ่มเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมีเทนจะต้องทำให้กระบวนการมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 800 ถึง 900 องศาเซลเซียสและใช้ไอน้ำมากเกินไปที่ความดันบรรยากาศปริมาณไอน้ำที่มากเกินไปจะไม่มีสูงนักประมาณ 2:1 แต่ที่ความดันบรรยากาศสูง ๆ จะมีผลกระทบต่อสภาวะสมดุลและในกรณีนี้อัตราส่วนของไอน้ำกับก๊าซมีเทนโดยปริมาตรจะประมาณ 4:1

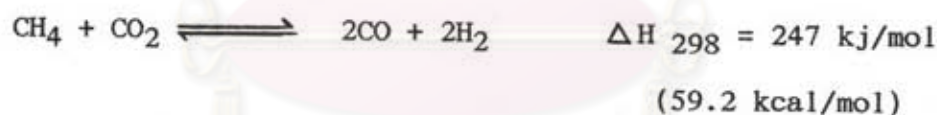
นอกจากการเปลี่ยนก๊าซมีเทนด้วยปฏิกิริยาข้างต้นแล้ว ยังมีการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอน

มอนอกไซด์โดยปฏิกิริยาอวอเตอร์ ก๊าซซิงค์ (Water-gas Shift Reaction)



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและจะเข้าสู่สภาวะสมดุลทางซ้ายมือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณไอน้ำที่มากเกินไปจะทำให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและองค์ประกอบของก๊าซที่จะได้ขึ้นอยู่กับ การเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา

การเปลี่ยนก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำจะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนสูงกว่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นอย่างมาก อัตราส่วนค่าสุทธระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จะเป็น 3:1 ในขณะที่ความต้องการที่จะนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์ปริมาณอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์จะอยู่ในช่วง 1:1 ถึง (2-2.3):1 การปรับอัตราส่วนในช่วงดังกล่าวอาจกระทำโดยใช้ไฮโดรคาร์บอนเหลวที่มีสูตรเอมไพริกัลเป็น  $(-\text{CH}_2-)$  หรือโดยการเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปด้วย เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนไปเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้เช่นกัน ดังสมการต่อไปนี้

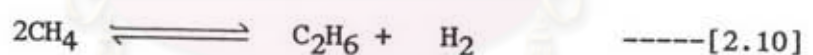
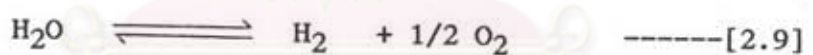
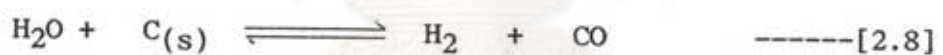
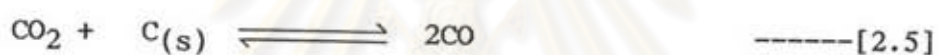
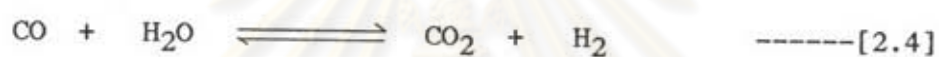
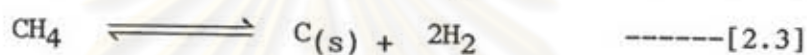
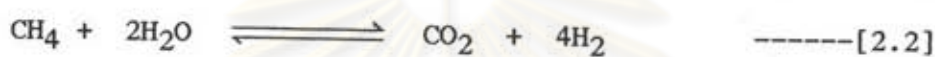
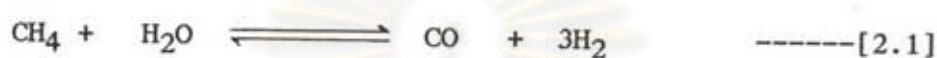


ปฏิกิริยานี้ดูดความร้อนและจะเข้าสู่สมดุลทางขวาเมื่ออุณหภูมิสูงอย่างเพียงพอ ปฏิกิริยานี้จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าปฏิกิริยาระหว่างก๊าซมีเทนกับไอน้ำ แต่จะให้อัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเป็น 1:1

ปฏิกิริยาทั้ง 3 เป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้น นอกจากนี้อาจมีปฏิกิริยาย่อย ๆ เกิดขึ้นได้อีกดังจะกล่าวรายละเอียดต่อไป

### 2.1.1.1 ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ

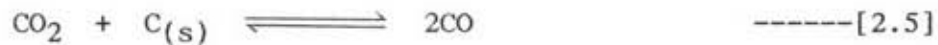
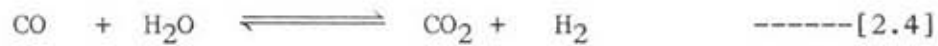
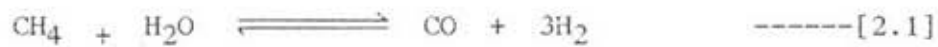
ในปี ค.ศ. 1944 Dodge (6) ได้ศึกษากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนรอยผ่านก๊าซมีเทนและไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Dodge ได้ศึกษาว่าก๊าซมีเทนมีปริมาณเพียงใดที่แตกตัวและก๊าซผลิตภัณฑ์มีองค์ประกอบอย่างไรบ้าง โดยให้ไอน้ำกับมีเทนในการทดลองเป็น 5 ต่อ 1 ผ่านบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 600 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ และอยู่ในภาวะสมดุล Dodge ได้เสนอปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นได้ รวบรวมไว้ดังนี้



จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นได้ว่าในกระบวนการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้มากมาย ทว่าหากศึกษาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อน แต่ทำให้ง่ายขึ้นโดยตัดปฏิกิริยา [2.2],[2.3],[2.7] และ [2.8] ทิ้งไป เพราะว่าทั้ง 4 ปฏิกิริยาเป็นการรวมกันเชิงเส้นของปฏิกิริยาอื่น ต่อจากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาที่เหลือด้วยค่าผลต่างพลังงานอิสระมาตรฐาน ( $\Delta G$ ) และพบว่าปฏิกิริยา [2.6],[2.9] และ [2.10] ตัดทิ้งได้เพราะค่า  $\Delta G$  เป็นค่าบวกมาก ๆ เมื่อปฏิกิริยา [2.10] หายไป อีเทนก็จะไม่เกิดขึ้นซึ่งมีผลทับปฏิกิริยาที่ [2.11] และปฏิกิริยาที่ตามมาอื่น ๆ ไม่เกิด ดังนั้นจะเหลือ 3 ปฏิกิริยาเท่านั้น ปฏิกิริยาที่ผ่านการพิจารณา



ข้างต้น มีดังนี้



ถึงตอนนี้จะสนใจเพียงปฏิกิริยา [2.1] และ [2.4] เท่านั้น และเมื่อใช้ความรู้ทางสมดุลคำนวณองค์ประกอบของก๊าซที่ได้หลังเกิดปฏิกิริยา ก็จะทำให้ทราบถึงปริมาณของก๊าซที่เป็นผลิตภัณฑ์ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น แต่ปัญหานี้ยังไม่สมบูรณ์ต้องกลับไปพิจารณาว่าการที่ปฏิกิริยา [2.5] ถูกละลายในตอนที่แรกนั้นถูกต้องหรือไม่ โดยจะใช้เงื่อนไขดังนี้

$$K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \quad \text{-----[2.12]}$$

และที่ 600 องศาเซลเซียส

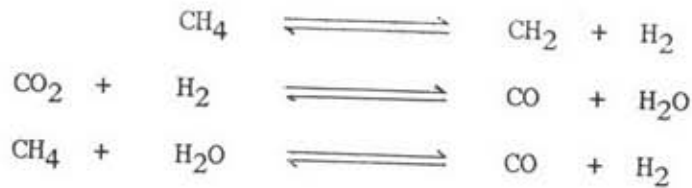
$$K_p = 0.086$$

ถ้า  $K_p < 0.086$  แล้ว จะไม่มีคาร์บอนเกิดขึ้น และในความเป็นจริงพบว่าหากมีคาร์บอนเกิดขึ้น จะถูกเข้าไปในปฏิกิริยา [2.5] เพื่อพยายามเพิ่มค่า  $K_p$  ให้เข้าใกล้สมดุลมากที่สุด ต่อมาในปี ค.ศ. 1965 Gerhard และ Moe(4) เสนอว่าปฏิกิริยา [2.4] หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยา วอเตอร์-ก๊าซ ชิฟท์ (water-gas shift reaction) ไม่เกิดสมดุลและอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และจากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยา [2.2] เกิดขึ้นภายหลังการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยา [2.4]

#### 2.1.1.2 ในกระบวนการรีฟอร์มมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาของ Sigov และ Absullaeva (7) ได้ศึกษาถึงกลไก

ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 800 องศาเซลเซียส โดยมีนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสองได้เสนอสมการเคมีที่เกิดขึ้น ดังนี้



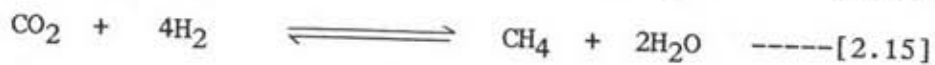
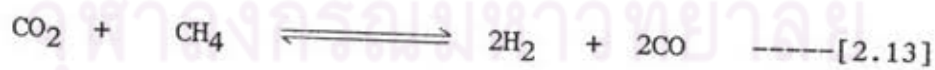
Kunugita (8) พบว่าในปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ จะเกิดน้ำขึ้นเล็กน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาย่อยเกิดขึ้น และที่อุณหภูมิสูงกับที่อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทนสูงๆ จะมีถ่านเรติกเกิดขึ้นเล็กน้อย ตัดทิ้งได้ ดังนั้นในระบบจะเหลือองค์ประกอบเพียง  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ส่วนที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดมีเทนขึ้นน้อย โดยเราคาดว่า จะเกิดปฏิกิริยาย่อยดังต่อไปนี้



สำหรับปฏิกิริยาที่ต้องพิจารณาโดยธรรมชาติ ก็คือปฏิกิริยาแวนเตอร์-ก๊าซ ชิพท์



ดังนั้นปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในระบบนี้มี 3 ปฏิกิริยา คือ



แต่ตามกฎของเพสมีเพียง 2 ปฏิกิริยาที่เป็นอิสระต่อกัน โดยปฏิกิริยาหนึ่งจะเป็นปฏิกิริยาหลัก อีกปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาย่อย จากผลการทดลองเขาพบว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 650

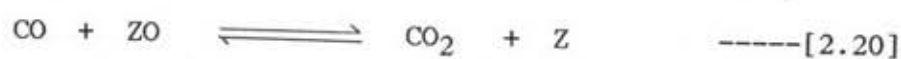
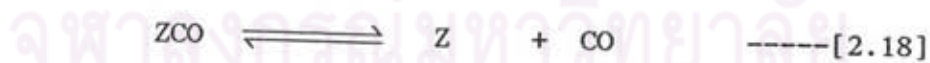
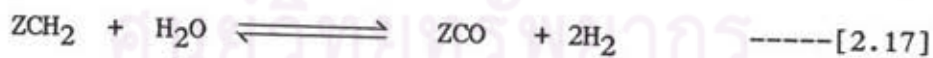
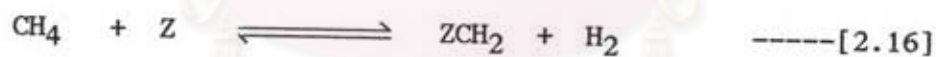
องศาเซลเซียส ปฏิกิริยา [2.15] เกิดขึ้นน้อยมากตัดทิ้งได้ กล่าวโดยสรุปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการรีฟอร์มมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ คือ ปฏิกิริยา [2.13] และ [2.14] เท่านั้น

Satayaprasert(9) ได้ทำการทดลองก๊าซมีเทนทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินาที่เตรียมเอง ในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 850 องศาเซลเซียส Satayaprasert สรุปว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีเพียงปฏิกิริยาเดียว คือ



### 2.1.1.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ

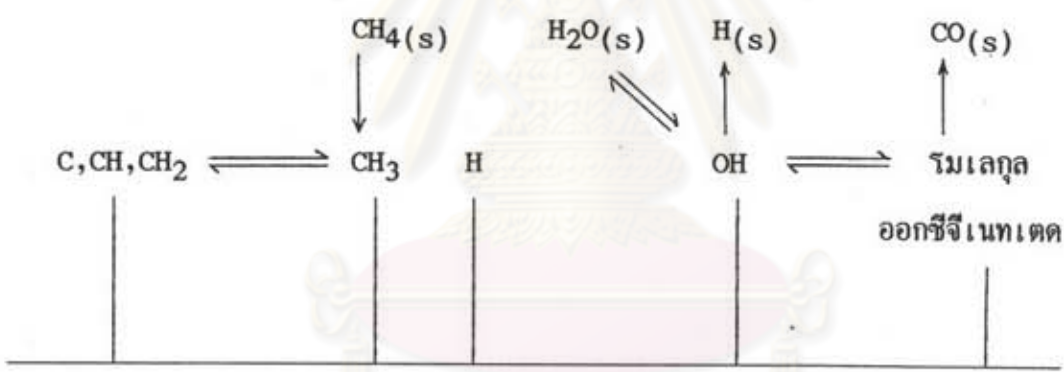
Bodrov(10) อธิบายว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซมีเทน กับไอน้ำ ก๊าซมีเทนจะแตกตัวให้เล็กลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็น  $\text{CH}_2$  ก่อน จากนั้นจึงเข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี แล้วจึงคลายตัวออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีในที่สุด สำหรับไอน้ำบางส่วนที่แตกตัวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เกิดอะตอมออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอธิบายได้ดังนี้



เมื่อ Z คือพื้นผิวบนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถดูดซับสารตั้งต้นเอาไว้ หรือ แอคทีฟไซต์ (Active site)

ZCH<sub>2</sub> , ZCO , ZO คือพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่ดูดซับ CH<sub>2</sub> , CO และ O เข้าไว้ ตามลำดับ

Ross และ Steel(11)ทำการศึกษาดังกล่าวการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีนิกเกิล/อลูมินา อธิบายว่าขณะที่มีเทนเข้าทำปฏิกิริยา มีเทนจะเกิดการแตกตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็น CH<sub>3</sub> และ H จากนั้น CH<sub>3</sub> จะแตกตัวต่อไปอีกจนเกิดเป็น CH<sub>2</sub> , CH หรือ C อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ OH ที่เกิดจากการแตกตัวของไอน้ำบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ซึ่งเรียกโมเลกุลที่เกิดขึ้นว่า โมเลกุลออกซิจีเนตเตด(oxygenated species) ซึ่งสามารถแตกตัวให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการแตกตัวและการทำปฏิกิริยาของมีเทนกับไอน้ำ

2.1.2 ประโยชน์ของก๊าซที่ได้จากปฏิกิริยาการรีฟอร์ม(1, 12, 13, 14, 15, 16)

2.1.2.1 ก๊าซสังเคราะห์

ผลิตภัณฑ์ขั้นต้น (Primary Products) ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา โดยก๊าซสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ แสดงไว้ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถนำไปใช้เป็น



วัตถุประสงค์ในการผลิต ผลิตภัณฑ์ประเภทอื่น ๆ ได้อย่างกว้างขวาง ดังรูปที่ 2.3 ก๊าซสังเคราะห์ เป็นวัตถุประสงค์ที่สำคัญในการผลิตสารเคมีอินทรีย์อื่น ๆ ได้อย่างมากมายซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นพวกสารปิโตรเคมี ในตอนต้นของทศวรรษที่ 1920 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน ได้ค้นพบว่าก๊าซสังเคราะห์สามารถเปลี่ยนไปเป็นเมธานอลได้เป็นอย่างดี โดยใช้ สังกะสี-โครเมียมออกไซด์ (Zinc-chromium oxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเปลี่ยนไปเป็น อัลเคน และ อัลกอฮอล์ ได้โดย ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโคบอลต์ที่มีเหล็กเป็นปรปรอมเตอร์ และตัวรองรับปฏิกิริยาที่เปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ให้เป็น อัลเคน และ อัลกอฮอล์ เป็นที่รู้จักกันทั่วโลกว่าปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปส์ช (Fischer-Tropsch reaction) จุดประสงค์ของปฏิกิริยานี้คือเพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลว (Liquid fuel) ซึ่งเป็นอัลเคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ ในเยอรมันช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 และปัจจุบันที่แอฟริกาใต้ โดยบริษัท South African Synthetic Oil Limited (SASOL) จำกัด

สำหรับการผลิตเมธานอลซึ่งได้รับการพัฒนาอย่างมากเมื่อไม่นานมานี้ โดยเฉพาะเรื่อง ตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าจะได้มีการค้นพบวิธีการสังเคราะห์เมธานอลจากก๊าซสังเคราะห์ เมื่อช่วงทศวรรษที่ 1920 ก็ตาม ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมธานอลนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูง บริษัท The Imperial Chemical Industries (ICI) ได้ปรับตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ในกระบวนการจากสังกะสีโครเมียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยทองแดงและสังกะสีออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมกว่า

เมธานอลที่ผลิตได้นอกจากจะนำไปใช้โดยตรงแล้ว ยังนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารปิโตรเคมีอื่น ๆ ได้อีกมากมาย เช่น พอร์มัลดีไฮด์ กรดอะซิติก เมซิลคลอไรด์ ฯลฯ เป็นต้นอนาคตรวมแล้ว (12) เมธานอลจะมีความสำคัญทั่วโลกโดยนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง และใช้ผลิตโปรตีนเซลล์เดียว (Single cell protein, SCP) นอกเหนือจากการใช้เป็นตัวเติม (Additive) ในก๊าซโซลีนในรูปของ เมซิลเทอร์เชียรรี-บิวทิลอีเธอร์ (MTBE) และเป็นแหล่งผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่สำคัญโดยขนส่งจากตะวันออกกลางในรูปของ เมธานอลเหลวไปแยกสลายเป็น ก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ยังบริเวณที่ต้องการใช้ไฮโดรเจน

นอกจากการนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวและ เมธานอลดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ก๊าซสังเคราะห์ยังสามารถเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารอื่น ๆ ได้อีกมาก เช่น ออกซิเจนอัลกอฮอล์ที่เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแชมพูและผงซักฟอก โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโอเล



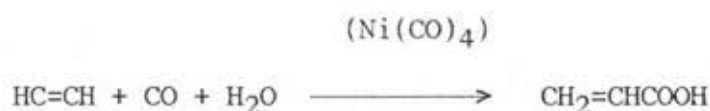
พินส์กับก๊าซสังเคราะห์ในอัตราส่วนที่เหมาะสม เอธิลีนโกลคอน พอสจิ้น ฯลฯ เป็นต้นหรือนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กกล้า แร่เหล็กที่ขุดได้จากเหมืองในตอนแรกจะเป็นเหล็กออกไซด์ เมื่อสัมผัสกับก๊าซสังเคราะห์ในอัตราที่เหมาะสมจะทำหน้าที่เป็นก๊าซรีดิวซ์ (Reducing gas) ขณะที่เหล็กออกไซด์ผ่านเตาหลอมเพื่อให้ออกซิเจนหลุดออกจากเหล็กออกไซด์เหล็กที่ถูกรีดิวซ์แล้ว เรียกว่าเหล็กสปองจ์ (Spongy iron) ซึ่งพร้อมที่จะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อให้ได้เป็นเหล็กกล้าตามต้องการ

#### 2.1.2.2 ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

นอกจากการใช้ประโยชน์ก๊าซสังเคราะห์ในลักษณะรวมแล้ว ยังจะสามารถแยกแต่ละก๊าซมาใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารเคมีตัวอื่นๆได้อีก จึงจำเป็นต้องพิจารณาถึงประโยชน์ของก๊าซแต่ละตัว เพื่อให้เห็นภาพรวมชัดเจนขึ้นเพื่อการศึกษาขั้นสูงขึ้นไป

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นก๊าซพิษที่ติดไฟได้ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดขึ้นได้จากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย จะถูกแยกออกจากก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซสังเคราะห์ได้โดยวิธีการดูดซับด้วยทองแดงเหลวและโดยการแยกโดยอาศัยคุณสมบัติของวัตถุที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็งของสาร (Cryogenic separation) โดยมากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นำไปใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาพื้นฐาน 2 ปฏิกิริยา คือ คาร์บอนิลเนชัน และไฮโดรฟอร์มิเลชัน (Hydroformylation) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มิเลชันอาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยาออกซอ (Oxo reaction)

ในกระบวนการโอเลฟินคาร์บอนิลเนชัน โดยทำปฏิกิริยากับน้ำ อัลกอฮอล์เอมีน และกรดคาร์บอกซิลิก โดยไซโคลเฮกซามีน VIII เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สารประกอบตัวใหม่ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ เช่น กรดอะคริลิก (Acrylic acid) โดยไซโคลเฮกซามีนทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำ โดยไซโคล  $\text{Ni(CO)}_4$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บาร์จะได้ปริมาณของกรดอะคริลิกมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ดังปฏิกิริยา



ในการผลิต กรดโพรพิโอนิกจากเอทิลีน สามารถทำได้โดยกระบวนการไฮดรอกซีคาร์บอนิลเลชัน (Hydroxycarbonylation) โดยใช้นิกเกิลโพรพิเนต (Nickel propionate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 ถึง 320 องศาเซลเซียส และความดัน 200 ถึง 300 บาร์ จะได้กรดโพรพิโอนิกมากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ ดังปฏิกิริยา



ในอุตสาหกรรมการผลิตฟอสจีน (Phosgene) โดยการนำคาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับคลอรีนที่มีถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 เคลวิน ฟอสจีนนี้จะใช้เป็นส่วนตั้งต้นในการผลิตทอลูอีนไดไอโซไซยาเนต (Touene diisocyanate) ต่อไป

ในการผลิตกรดอะเซติก จะเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับเมทานอล เดิมใช้โคบอลต์ที่ถูกปรปรณด้วยไอโรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ต้องทำที่สภาวะรุนแรง (220 องศาเซลเซียส และ 474 บรรยากาศ) ซึ่งจะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 60 เปอร์เซ็นต์ ต่อมาจึงเปลี่ยนมาใช้โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ยังคงมีไอโรเดียมเป็นปรปรณเตอร์ตามเดิมสภาวะของระบบลดลงเหลือ 175 ถึง 195 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 30 บรรยากาศ และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ 99 เปอร์เซ็นต์ (คิดเทียบกับเมทานอล)

ในอุตสาหกรรมผลิตนิกเกิลจะใช้คาร์บอนมอนอกไซด์ในการทำนิกเกิลบริสุทธิ์ โดยนิกเกิลทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์กลายเป็นนิกเกิลคาร์บอนิล ซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส และจะแตกตัวอย่างรวดเร็วที่นิกเกิลบริสุทธิ์และคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ยังสามารถนำคาร์บอนมอนอกไซด์ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ เช่น อุตสาหกรรม การผลิตอัลดีไฮด์ต่าง ๆ

### 2.1.2.3 ก๊าซไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมีอยู่มากมาย โดยใช้วัตถุดิบเริ่มต้นที่ต่าง ๆ กันซึ่งขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์และปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ต้องการผลิต ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่นด้วย อันได้แก่ ราคาและความเหมาะสมของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ง่าย ๆ คือการแยกสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Electrolysis of an aqueous solution) เช่น การแยกน้ำเกลือด้วยไฟฟ้า วิธีนี้จะใช้เมื่อต้องการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณไม่มากประมาณ 100 ถึง 500 ตันต่อปีหรือต้องการก๊าซไฮโดรเจนอย่างไม่ต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยการผ่านไอน้ำไปบนเหล็กสปองจ์ที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศและ ในปัจจุบันพบว่าก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากโรงผลิตกระแสไฟฟ้าด้วย พลังงานนิวเคลียร์ ส่วนในอุตสาหกรรมที่มีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นจะนิยมใช้กระบวนการรีฟอร์ม ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 2.1

ในปัจจุบันการสังเคราะห์แอมโมเนียนิยมใช้กระบวนการฮาเบอร์ (Haber process) กันอย่างกว้างขวาง โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนและไนโตรเจนเป็นสารตั้งต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนโดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้องปกติ และจากหลักของเลอ ชาเตอลีเยร์ (LeChatelier' principal) ควรจะหาปฏิกิริยาที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ๆ นอกจากนี้ยังมีการใช้ปรอทหรือเหล็กออกไซด์ ( $Fe_2O_3$ ) ร่วมกับออกไซด์ของโลหะอื่น ๆ ในการเร่งปฏิกิริยาให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นดีขึ้น แอมโมเนียที่ผลิตได้ส่วนมากจะนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตปุ๋ยเคมีทั้งในรูปแบบของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์โดยตรงและในรูปแบบของสารประกอบแอมโมเนียอย่างเช่น แอมโมเนียมไนเตรด ยูเรียและแอมโมเนียม-ฟอสเฟต นอกจากนี้แอมโมเนียยังใช้ในการผลิตพลาสติก เรซิน โฟเบอร์และวัตถุระเบิดอื่น ๆ ได้ดีอีกด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ 2.1 แสดงวิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่าง ๆ (16)

Method	Temp.	Pressure	Catalyst	Remarks
1. Electrolysis of Brine	-	-	-	This method is employed where (100, 500) tons/ annum of gas are required
2. Reaction of steam with spongy iron.	650 c	atmospheric pressure		
3. Reaction of natural gas with steam	900 c		Ni Catalyst Promoted by magnesia or alumina	

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจนทั่วโลกปี ค.ศ.2000(15)

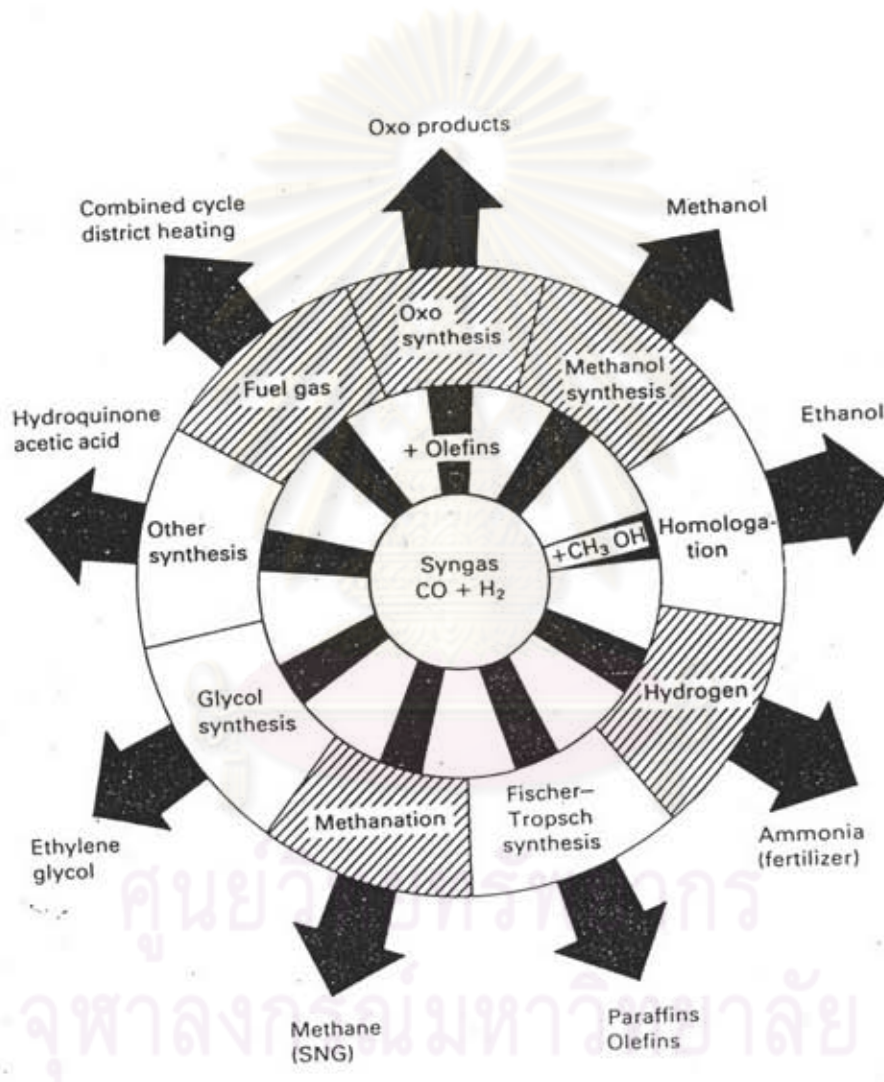
End use	Demand in year 2000			
	United States		Rest of the world	
	Low	High	Low	High
Anhydrous ammonia	2,460	4,490	7,200	12,700
Petroleum refining (e.g.Hydrocracking)	2,340	32,640	8,000	36,000
Other uses	1,450	24,660	2,000	25,000
Total	8,250	61,790	15,200	73,700

การนำก๊าซไฮโดรเจนไปใช้ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันและผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีอื่น ๆ โดยใช้ในกระบวนการไฮโดรซัลเฟอร์ไรซิง (Hydrosulfurizing) และกระบวนการไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking)

ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจะใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นตัวหล่อเย็นของเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสสลับ (Alternator) เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนมีอัตราการแพร่กระจายสูงทำให้เป็นตัวถ่ายเทความร้อนที่ดี

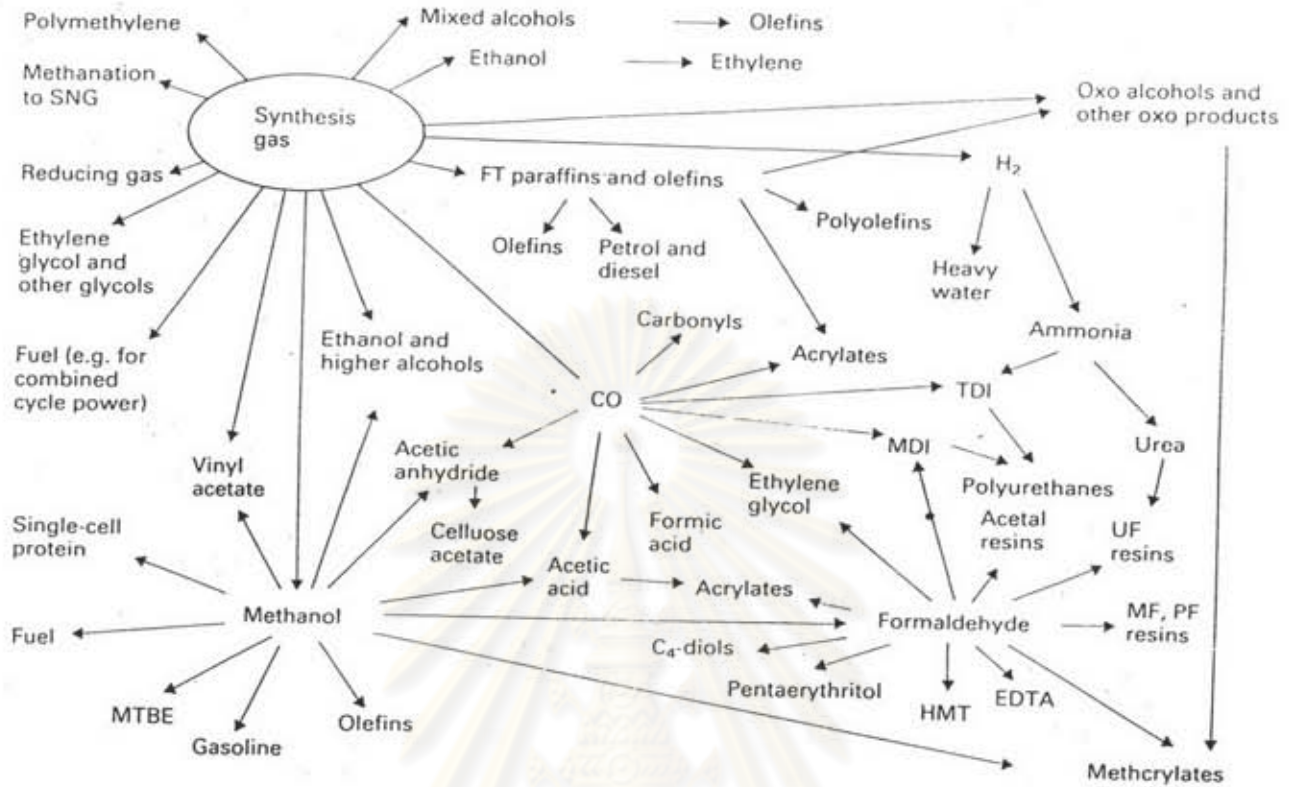
นอกจากนี้ก๊าซไฮโดรเจนยังมีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมประเภทอื่น ๆ อีกมาก เช่น สามารถใช้ในอุตสาหกรรมผลิตกรดไฮโดรคลอริก อัลดีไฮด์ อัลกอฮอล์ ฯลฯ หรือบทบาทอีกอย่างหนึ่ง คือ การนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอาหารเพื่อผลิตเนยเทียมจากน้ำมันพืชและ

น้ำมันสัตว์ที่ไม่อิ่มตัวด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ด้วยไฮโดรเจนจากส่ว  
ง่าย ๆ ได้ว่าก๊าซไฮโดรเจนสามารถใช้ประโยชน์ได้ในทุกอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรม  
อาหารที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน



รูปที่ 2.2 แสดงผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่ได้จากการใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ(1)





Existing and potential synthesis gas applications (FT = Fischer-Tropsch; TDI = toluene diisocyanate; MDI = diphenyl methane diisocyanate; UF resins = urea formaldehyde resins; MF resins = melamine formaldehyde resins; PF resins = phenol formaldehyde resins; EDTA = ethylene diamine tetra-acetic acid; HMT = hexamethylene tetramine; and MTBE = methyl tertiary butyl ether).

รูปที่ 2.3 แสดงการนำผลิตภัณฑ์ขั้นต้นมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ (1)

## 2.2 ทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reaction Rate) (17,18,19,20)

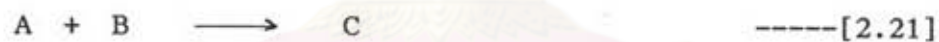
การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีนั้น มุ่งที่จะศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาว่าช้าหรือเร็วเพียงใด ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษานี้จะช่วยให้สามารถทำนายทิศทางของปฏิกิริยาเคมีได้ ซึ่งแตกต่างจากการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่กล่าวถึงการใช้พลังงานอิสระ เพื่อทำนายทิศทางของปฏิกิริยาว่าจะเกิดไปในทิศทางใด และมุ่งจะศึกษาค่าคงที่สมดุลเคมีของปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์เคมี ปฏิกิริยาต่างๆที่เกิดอาจจำแนกได้ ๒ ชนิด คือ

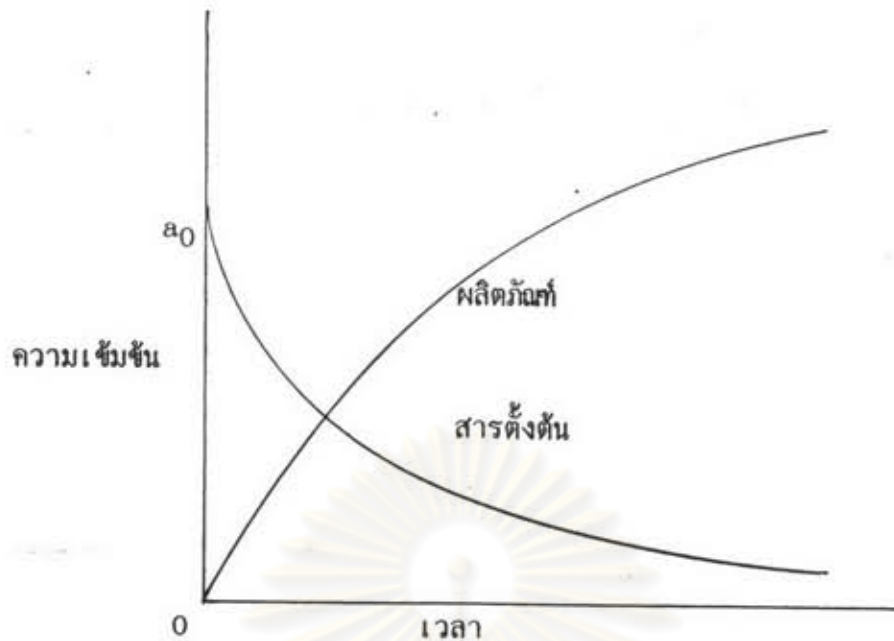
ก.) ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารทุกตัวอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน เช่น อาจจะเป็นก๊าซเหมือนกัน หรือไม่ก็เป็นสารละลายเหมือนกัน

ข.) ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีวัฏภาคต่างกัน อาจจะเป็นก๊าซกับสารละลาย หรือสารละลายกับของแข็ง

### 2.2.1 กฎอัตราเร็ว (rate law) พิจารณาปฏิกิริยาข้างล่างนี้



ในระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป สาร A และ สาร B จะทำปฏิกิริยากันเปลี่ยนไปเป็นสาร C เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของสาร A และ สาร B จะลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่สาร C ก็จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เช่นกัน ด้านความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์มาเขียนกราฟที่เวลาต่างๆ จะได้กราฟดังรูปที่ 2.4 โดยที่กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเริ่มต้นเป็น  $a_0$



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ

อัตราเร็วและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆจะทราบได้จากการวัดปริมาณสาร ณ ที่เวลานั้น ซึ่งส่วนใหญ่อัตราเร็วของปฏิกิริยามักจะบอกในเทอมของความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ ณ ที่เวลาใดเวลาหนึ่ง ในกรณีที่ต้องการบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสาร A และสาร B ในรูปของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ C ที่เกิดขึ้นใน 1 หน่วยเวลา จะเขียนได้เป็น :-

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= \frac{\text{ความเข้มข้นของสาร C ที่เปลี่ยนไป}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} \\ &= d[C]/dt \quad \text{-----}[2.22] \end{aligned}$$

อาจเขียนในรูปการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B ก็ได้ คือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -d[A]/dt = -d[B]/dt \quad \text{-----}[2.23]$$



อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ เวลาใดๆสามารถหาได้จากความชันของกราฟที่เวลาใดๆ ในรูป (2.4) ได้ และอัตราเร็วของปฏิกิริยานี้หมายถึงอัตราสุทธิ (net rate) ไม่ใช่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าอย่างเดียว เพราะอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วย และเมื่อใดที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ อัตราสุทธิจะเป็นศูนย์ หมายความว่าปฏิกิริยาล้มเหลวเรียกว่าสภาวะสมดุล จากรูป (2.4) จะเห็นได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาตอนต้นมีค่าสูง แล้วค่อยๆลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเมื่อตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่ามากอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็เร็วมาก ต่อมาความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะลดลงด้วย เพราะฉะนั้นเขียนได้ว่า

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} \propto [A][B] \quad \text{-----[2.24]}$$

จะนำความสัมพันธ์ของสมการ[2.22], [2.23] และ [2.24] เขียนได้เป็น

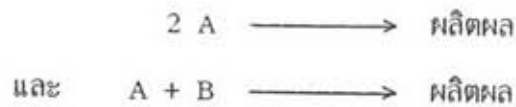
$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt \propto [A][B]$$

$$\text{จะได้} \quad -d[A]/dt = k [A][B] \quad \text{-----[2.25]}$$

สมการ[2.25] เรียกกฏอัตรา(rate law) หรือสมการอัตรา (rate equation) โดยที่ k เป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกว่า ค่าคงที่อัตราหรือค่าคงที่อัตราเฉพาะของปฏิกิริยา(specific reaction rate constant)

### 2.2.1.1 อันดับของปฏิกิริยา(order of reaction)

ในปฏิกิริยา[2.21] ถ้าศึกษาโดยการทดลองแล้ว พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A และ สาร B ตามสมการ [2.25] กรณีนี้เรียกว่าปฏิกิริยามีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ซึ่งอาจมี 2 ชนิดคือ สารตั้งต้นเหมือนกันหรือสารตั้งต้นต่างกัน



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -d[A]/dt = k[A]^2$$

หรือ 
$$= k[A][B]$$

ถ้าเขียนในรูปทั่วไป



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -d[A]/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad \text{-----}[2.26]$$

$$\text{กรณีนี้อันดับของปฏิกิริยา} = a+b+c+\dots$$

โดยสรุปแล้ว อันดับของปฏิกิริยาก็หมายถึง ผลบวกของเลขยกกำลังบนเทอมของความเข้มข้นในสมการอัตรานั่นเองและที่สำคัญจะต้องเป็นผลจากการทดลองเท่านั้น

#### 2.2.1.2 ค่าคงที่อัตราเร็ว (rate constant)

ค่าคงที่อัตราเร็วมีประโยชน์มากในการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากว่าค่าคงที่นี้จะคงที่เฉพาะปฏิกิริยาหนึ่งๆ และที่อุณหภูมิค่าเดียวเท่านั้น ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงหรือปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ค่าคงที่นี้จะเปลี่ยนแปลงด้วย และที่สำคัญหน่วยของค่าคงที่อัตราจะขึ้นอยู่กับอันดับของปฏิกิริยาด้วย ทราบให้ทราบได้ค่าอันดับของปฏิกิริยา ถ้าทราบค่าคงที่อัตราโดยพิจารณาจากหน่วยของค่าคงที่อัตรา

พิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-d[A]/dt = k[A] \quad \text{-----}[2.27]$$

อาจเขียนได้ว่า ความเข้มข้น/เวลา = k (ความเข้มข้น)  
 เพราะฉะนั้นหน่วยของ  $k = (\text{เวลา})^{-1}$

นั่นคือ ถ้าหน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว =  $(\text{เวลา})^{-1}$  แสดงว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง  
 พิจารณาปฏิกิริยาอันดับ n

$$-d[A]/dt = k[A]^n \quad \text{-----}[2.28]$$

หน่วยของค่า  $k = (\text{ความเข้มข้น})^{n-1} \cdot (\text{เวลา})^{-1}$

### 2.2.1.3 ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ได้แก่

ก. ความเข้มข้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือความดันย่อยในกรณีที่เป็นก๊าซมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีมาก กรณีที่ความเข้มข้นมากหรือความดันย่อยมากจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็ว ซึ่งเราสามารถติดตามความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาใดๆ เพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลานั้นได้

ข. อุณหภูมิ ในการทดลองเพื่อศึกษาปฏิกิริยาส่วนใหญ่ พบว่าที่อุณหภูมิปกติจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ แต่พอเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จะเพิ่มขึ้นในอัตราสูงมาก ซึ่งโดยทั่วไปค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น 10 องศาเซลเซียส

ค. ตัวเร่ง (Catalyst) หรือตัวขัดขวางปฏิกิริยา (Inhibitor) ปฏิกิริยาเคมีบางชนิดเกิดช้ามากที่อุณหภูมิปกติ จึงต้องหาวิธีทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นโดยใส่ตัวเร่งลงไปโดยที่ไม่ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปและบางครั้งมีปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมากต้องการทำให้ช้าโดยเติมตัวขัดขวางปฏิกิริยาลงไป ซึ่งรายละเอียดในเรื่องนี้จะกล่าวในหัวข้อต่อไป

ง. ธรรมชาติของสารตั้งต้น สารตั้งต้นบางชนิดทำปฏิกิริยาได้รวดเร็ว บางชนิดก็ทำปฏิกิริยาได้ช้าขึ้นอยู่กับธรรมชาติของมัน เช่น เหล็กทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ช้า แต่พอใส่กรดซัลฟิวริกสามารถติดไฟในอากาศได้ทันที

จ. ธรรมชาติของตัวทำละลาย กรณีที่ปฏิกิริยาเคมีเกิดในสาร



ละลาย ธรรมชาติของตัวทำละลาย เช่นความหนืด การนำไฟฟ้า หรือสมบัติทางเคมีบางอย่าง จะมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย

ฉ. ขนาดของอนุภาคนปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธ์การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเฉพาะที่ผิวของของแข็ง เพราะฉะนั้นอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิว ถ้าพื้นที่ผิวมากอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้น นั่นคือต้องทาห้อนุภาคมีขนาดเล็กมากๆ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว ถ้าอนุภาคขนาดใหญ่พื้นที่ผิวจะมีน้อยและทาให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

### 2.2.2 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีนั้น เราไม่มีวิธีการที่จะวัดอัตราเร็วได้โดยตรงด้วยวิธีการธรรมดา อดยปกติแล้วจะใช้วิธีการหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ณ ที่เวลาต่างๆ แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีการต่างๆซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 วิธี คือ

#### 2.2.2.1 วิธีการดิฟเฟอเรนเชียล(The differential method)

วิธีการนี้เริ่มศึกษาโดย วานท์ ฮอฟฟ์(Van't Hoff)เป็นการวัดความเข้มข้นที่เวลาต่างๆ แล้วนำมาเขียนกราฟจะได้กราฟเหมือนรูป 2.4 จากนั้นก็สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆได้ อดยคำนวณจากค่าความชัน(slope) ณ ที่เวลาที่ต้องการ พิจารณาปฏิกิริยา



อัตราการเกิดปฏิกิริยา สามารถเขียนให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเหมือนสมการ [2.25] ซึ่งอยู่ในรูปดิฟเฟอเรนเชียล ซึ่งอาจเรียกสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล(differential rate equation) หรือกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล(differential rate law)

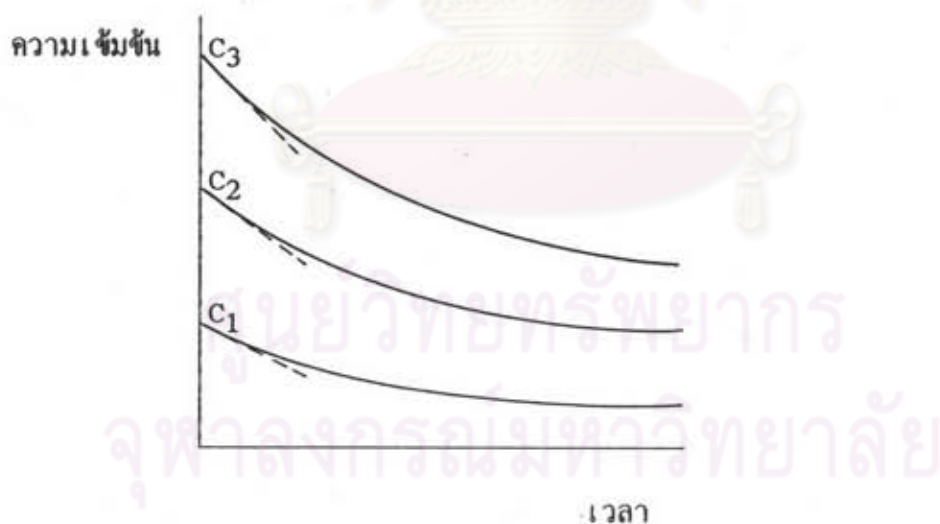
$$-d[A]/dt = r = kC_a^n \quad \text{-----}[2.29]$$

และที่  $r =$  อัตราการเกิดปฏิกิริยา  
 $k =$  ค่าคงที่อัตราเร็ว  
 $C_a =$  ความเข้มข้นของสารตั้งต้น  
 และ  $n =$  อันดับของปฏิกิริยา

ถ้า  $\log$  เข้าไปใน [2.29] จะได้เป็น

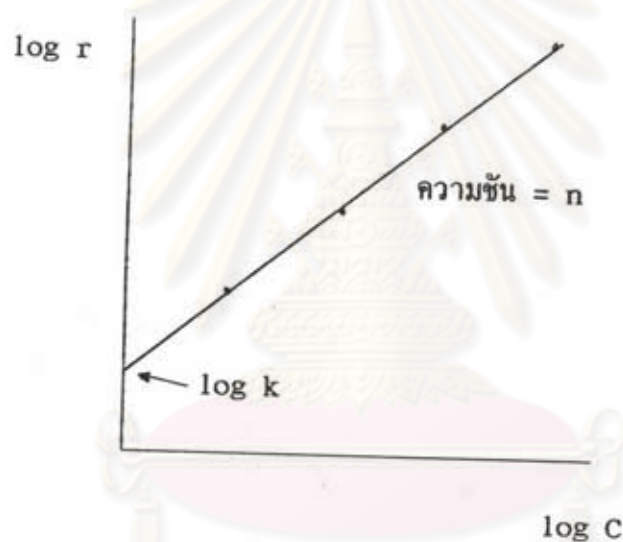
$$\log r = \log k + n \log C_a \quad \text{-----}[2.30]$$

ถ้าเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้น 3 ค่า คือ  $C_1, C_2$  และ  $C_3$  เขียนกราฟจะได้กราฟ 3 เส้นตามรูป 2.5 ซึ่งสามารถจะหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จุดเริ่มต้นได้ 3 ค่า เช่นกัน คือค่าความชัน ณ ที่เวลาเป็นศูนย์



รูปที่ 2.5 กราฟระหว่างความเข้มข้นกับเวลาที่ความเข้มข้นต่างๆกัน

อัตราเร็วเริ่มต้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นตั้งต้นคือ  $C_1, C_2$  และ  $C_3$  ซึ่งหาได้จากความชันจะเห็นว่า ค่าความชันของกราฟที่ความเข้มข้น  $C_3$  สูงที่สุดและ  $C_1$  น้อยที่สุด เนื่องจากความเข้มข้น  $C_3 > C_2 > C_1$  ทำให้อัตราเร็วเริ่มต้นสูงกว่า  $C_2$  และ  $C_1$  ด้วย ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $\log r$  กับ  $\log C_a$  ในสมการ [2.27] โดยใช้ความเข้มข้น  $C_a$  3 ค่าคือ  $C_1, C_2$  และ  $C_3$  จะให้กราฟเส้นตรง โดยที่จุดตัดแกนตั้ง (intercept) คือ  $\log k$  และค่าความชันคือ  $n$  ตามรูป (2.6) จึงทำให้สามารถหาค่าคงที่อัตราและอันดับของปฏิกิริยาได้ด้วย เรียกวิธีนี้ว่า วิธีวัดอัตราเร็วเริ่มต้น (The initial rate method)



รูปที่ 2.6 กราฟระหว่าง  $\log C$  กับ  $\log r$

ข้อดีของวิธีดิฟเฟอเรนเชียลที่เหนือกว่าวิธีอินทิเกรต ก็คือ สามารถหาอัตราเร็วได้โดยไม่ต้องรู้อันดับของปฏิกิริยา แต่ข้อเสียก็คือ การวัดอัตราเร็วที่เวลาใดเวลาหนึ่งเพื่อให้ได้ค่าที่เที่ยงตรงจริงๆ ตามความหมายทางคณิตศาสตร์ ( $da/dt$ ) นั้นจะทำได้ยากมาก เพราะในทางปฏิบัติมีปัญหาในการวัดช่วงเวลาที่ยาวขึ้นเรื่อยๆ เป็นผลิตภัณฑ์ที่ละน้อย



### 2.2.2.2 วิธีการอินทิเกรต(The method of integration)

โดยปกติแล้ว การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ด้วยการวัดอัตราเร็วโดยตรงไม่กระทำกันเนื่องจากไม่ได้ค่าที่แม่นยำมากนัก ส่วนใหญ่นิยมวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีการอินทิเกรต นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาแปลงให้เป็นความเข้มข้นหรือความดันที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาขององค์ประกอบที่สนใจ แล้วมาดำเนินการตามขั้นตอนต่อไปนี้

1. สมมุติว่าเป็นสมการอัตราเร็วแบบใด เช่น อันดับศูนย์ อันดับหนึ่ง อันดับสอง เป็นต้น
2. จัดรูปสมการตามวิธีการทางคณิตศาสตร์แล้วอินทิเกรต
3. ทานายว่ากราฟระหว่างความเข้มข้นกับเวลาควรได้เป็นเส้นตรง
4. นำข้อมูลจากการทดลองมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ดังกล่าว ถ้าหากได้เป็นเส้นตรงก็แสดงว่าสมการอัตราเร็วที่สมมุตินั้นน่าจะได้ แต่ถ้าไม่ได้ก็ต้องสมมุติสมการอัตราเร็วใหม่

### 2.2.2.3 วิธีการไอโซเลต(The isolation method)(3)

วิธีการนี้เริ่มศึกษาโดย แฮร์คอร์ท(Har court) และ เอสสัน (Esson) โดยวิธีการที่ใส่สารตั้งต้นหลายตัว โดยทำให้ทุกตัวมีความเข้มข้นมากเกินพอยกเว้นไว้ตัวเดียว อันดับของปฏิกิริยาจะขึ้นกับตัวที่ยกเว้นไว้ตัวเดียว เรียกว่าสารตั้งต้นตัวหนึ่งถูกไอโซเลต(isolated)ออกจากระบบส่วนตัวอื่น ๆ ที่มีความเข้มข้นมากเกินพอ นั่นคือว่าความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา วิธีการนี้ได้ศึกษาโดย ออสท์ วาลด์(Ostwald) กรณีที่ปฏิกิริยาเป็นอันดับที่ a เมื่อเทียบกับสาร A เป็นอันดับ b เมื่อเทียบกับสาร B และเป็นอันดับ c เมื่อเทียบกับสาร C ตามสมการ



$$-d[A]/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad \text{-----}[3.31]$$

ถ้าทำให้ [B] และ [C] เข้มข้นมากๆจนถือว่าคงที่ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A เพียงตัวเดียว ซึ่งลงเขียนได้เป็น

$$-d[A]/dt = k \cdot k_1[A]^a \quad \text{-----}[3.32]$$

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

เพราะฉะนั้น สามารถหาอันดับของปฏิกิริยาได้เมื่อเทียบกับสาร A จากนั้นสามารถเปลี่ยนให้ความเข้มข้นของสาร A และ C มากเกินพอบ้าง อัตราการเกิดปฏิกิริยา ก็จะขึ้นกับสาร B เพียงตัวเดียวก็หา b ได้ จากนั้นก็หา c ได้โดยวิธีเดียวกัน ก็จะทราบอันดับของปฏิกิริยาทั้งหมดได้

### 2.2.3 กฎของอาร์เรเนียส(The Arrhenius law)

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นถ้าอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งหมายความว่า ค่าคงที่อัตราเร็วจะสูงขึ้นด้วย ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO<sub>2</sub> พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าคงที่อัตราเร็วเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา



อุณหภูมิ(K)	ค่าคงที่อัตรา(โมล.ลิตร/วินาที)
600	0.028
650	0.22
700	1.3
750	6.0
800	23.0

สำหรับปฏิกิริยาในสารละลายพบว่าส่วนใหญ่ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 10 องศาเซลเซียสจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นถึงสองเท่า ผู้ที่พบความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตรากับอุณหภูมิคนแรกคือ ฮูด(Hood) เขียนความสัมพันธ์ได้เป็นสมการ

$$\log k = B - A'/T \quad \text{-----}[2.33]$$

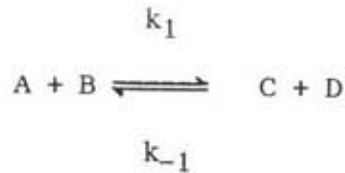
โดยที่  $A'$  และ  $B$  เป็นค่าคงที่  $T$  เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ และ  $k$  เป็นค่าคงที่อัตรา จะเห็นว่าค่าคงที่อัตราจะแปรตามอุณหภูมิสัมบูรณ์

ในปี ค.ศ.1884 วานท์ ฮอฟฟ์(Van't Hoff) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่สมดุลและผลอันนี้ได้แพร่หลายโดยอาร์เรเนียสนำไปประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาต่างๆ เขียนความสัมพันธ์ได้เป็น

$$d \ln K_c/dt = \Delta E/RT^2 \quad \text{-----}[2.34]$$



โดยที่  $K_c$  เท่ากับค่าคงที่สมดุลในเทอมของความเข้มข้นและ  $\Delta E$  เป็นพลังงานที่เปลี่ยนแปลง (The energy change) ถ้าเราพิจารณาภาวะสมดุลเป็นพลวัต (dynamic) ในปฏิกิริยา



ปฏิกิริยาอยู่ในภาวะสมดุล  $k_1$  และ  $k_{-1}$  เป็นค่าคงที่อัตราไปข้างหน้าและย้อนกลับตามลำดับ เพราะฉะนั้นที่ภาวะสมดุลจะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ นั่นคือ

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D] \quad \text{-----}[2.35]$$

และค่าคงที่สมดุล  $K_c = k_1/k_{-1}$

เพราะฉะนั้นจากสมการ [2.30] จะได้

$$[C][D]/[A][B] = k_1/k_{-1} = K_c \quad \text{-----}[2.36]$$

สมการ [2.34] จะกลายเป็น

$$(d \ln k_1 / dt) - (d \ln k_{-1} / dt) = \Delta E / RT^2 \quad \text{-----}[2.37]$$

ซึ่งอาจแยกเป็น 2 สมการ คือ

$$d \ln k_1 / dt = E_1 / RT^2 + I \quad \text{-----}[2.38]$$

และ  $d \ln k_{-1} / dt = E_{-1} / RT^2 + I \quad \text{-----}[2.39]$

โดยที่  $E_1 - E_{-1} = \Delta E$  และจากผลการทดลองพบว่า  $I$  เป็นศูนย์ ดังนั้นค่าคงที่อัตราจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ในลักษณะ

$$d \ln k / dt = \Delta E / RT^2 \quad \text{-----[2.40]}$$

$E$  เป็นค่าพลังงาน ซึ่งจะศึกษารายละเอียดต่อไปว่า คือ พลังงานที่อย่างน้อยปฏิกิริยาจะต้องมีจึงเกิดปฏิกิริยาได้ เราเรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy) นั้นเอง เพราะฉะนั้นเราจะใช้  $EA$  แทน  $\Delta E$  สมการ [2.40] เราเรียกสมการของอาร์เรเนียสหรือกฎของอาร์เรเนียส พิจารณาสมการ [2.34] และ [2.40] จะคล้ายกันต่างกันเพียงเทอมของค่าคงที่สมดุลกับค่าคงที่อัตรา สมการ [2.40] ถ้าอินทิเกรตแล้วจะได้

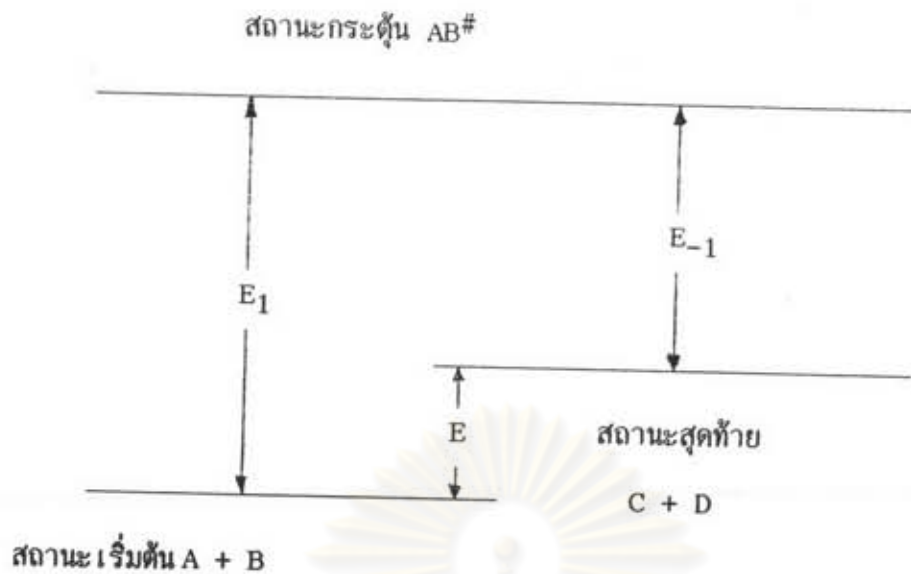
$$\ln k = -EA/RT + \text{ค่าคงที่} \quad \text{-----[2.41]}$$

ค่า  $EA$  จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ถ้าให้ค่าคงที่เท่ากับ  $\ln A$  สมการ [2.41] จะเขียนใหม่ได้เป็น

$$K = A \exp(-EA/RT) \quad \text{-----[2.42]}$$

#### 2.2.4 พลังงานกระตุ้น (Activation energy)

พิจารณาสมการ [2.38] และ [2.39] ค่า  $I$  ซึ่งเป็นค่าคงที่ของการอินทิเกรตนั้นปกติแล้วจะเป็นศูนย์แสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิจะต้องกระทบจากปัจจัยอื่นๆ บางอย่างอีกด้วย ในกรณีที่ค่า  $I$  เป็นศูนย์ เราสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาจาก  $A + B$  ไปเป็น  $C + D$  สามารถแยกออกเป็น 2 ส่วน โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะขึ้นกับค่า  $E_1$  และอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจะขึ้นกับค่า  $E_{-1}$  และในระหว่างสถานะเริ่มต้นกับสถานะสุดท้าย จะมีสถานะอินเตอร์มีเดียต (Intermediate state) ซึ่งจะเรียกสถานะกระตุ้น (Activated state) พิจารณารูป (2.7)



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานในสถานะเริ่มต้น, สถานะสุดท้าย และสถานะกระตุ้น

พลังงาน  $E_1$  เป็นพลังงานที่ต้องใช้ผ่านกรณีที่ปฏิกิริยาระหว่าง A + B จะผ่านสถานะเริ่มต้นไปเป็นสถานะกระตุ้น  $AB^{\#}$  ซึ่งเราเรียกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) และที่สถานะอินเตอร์มีเดียตั้น สาร A และ B อยู่ในสภาวะสมดุลเราเรียก แอคติเวเตดคอมเพลกซ์ (Activated Complex) เครื่องหมาย # จะใช้แทนสถานะกระตุ้น ดังนั้นพลังงานกระตุ้นจะเป็นตัวชี้ว่าสาร A และ B จะเกิดปฏิกิริยาไปเป็น C และ D ได้ต้องใช้พลังงานอย่างน้อยเท่ากับพลังงานกระตุ้น  $E_1$  สำหรับ  $E_{-1}$  เป็นพลังงานกระตุ้นที่อย่างน้อย C + D ต้องการในการเกิดย้อนกลับผ่านแอคติเวเตดคอมเพลกซ์แล้วไปเป็น A + B

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลตั้งแต่สองตัวขึ้นไปก่อนเกิดปฏิกิริยาจะต้องมีการชนกัน แต่การชนทุกครั้งไม่ได้หมายความว่าเกิดปฏิกิริยาทุกครั้งไป แต่ต้องชนในทิศทางที่เหมาะสมและต้องมีพลังงานที่เพียงพอคือต้องมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้นจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ เพราะฉะนั้นเราอาจพิจารณาว่าพลังงานกระตุ้นเป็นเสมือนกำแพงพลังงานที่ขวางกั้นการเกิดปฏิกิริยา เรียกว่าเป็น Potential energy barrier คือถ้าโมเลกุลใดมีพลังงานสูงเพียงพอที่จะก้าวผ่านยอดของกำแพง (Top of the barrier) ไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์และเลยไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ ถ้าปฏิกิริยามีพลังงานกระตุ้นต่ำก็เปรียบเสมือนมีกำแพงต่ำปฏิกิริยาก็เกิดได้เร็ว



อาจพิจารณาว่าค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาใดๆจะขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่าง คือ

1. ความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น
2. ค่าของพลังงานกระตุ้น

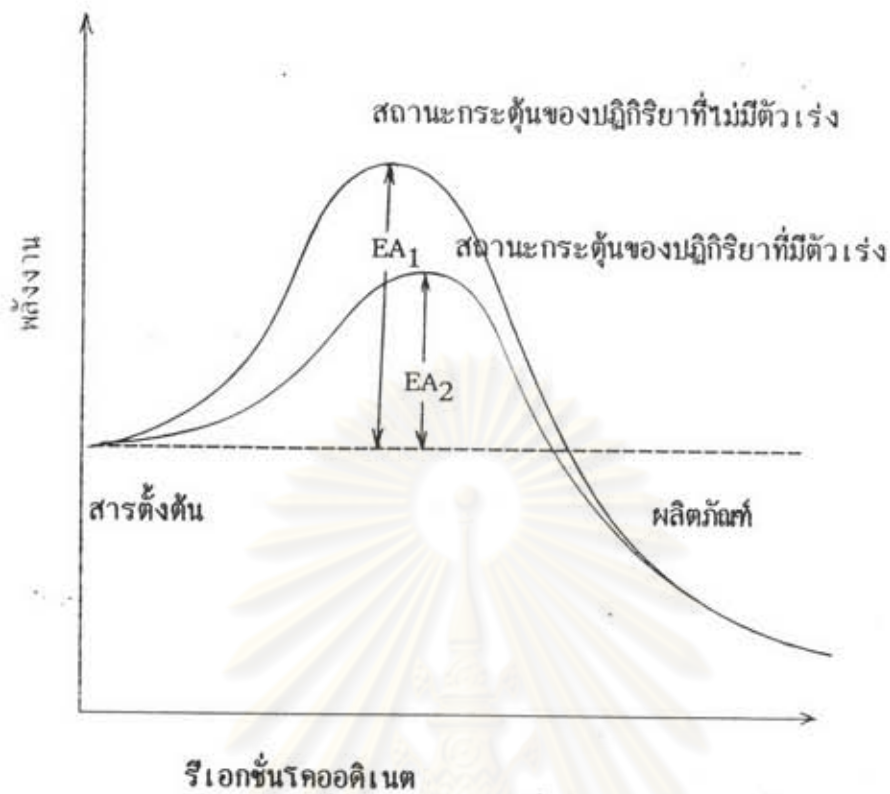
จากสมการของอาร์เรเนียส[2.42]

$$k = A \cdot \exp^{-EA/RT}$$

ค่า A ซึ่งเป็นค่าแฟกเตอร์ของความถี่ จะแปรผันตามค่า k โดยตรงและสัมพันธ์กับความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นเสมอ การคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นก็ทำได้ถ้าเราทราบค่า k ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำไปเขียนกราฟระหว่าง  $\log k$  กับ  $1/T$  ในสมการ [2.41] และจากกราฟยังสามารถหาค่า A ได้

### 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา(Catalyst)(21,22,23,24)

ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาหมายถึงปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวเร่ง(Catalyst)เข้าไปเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น แต่หลังจากปฏิกิริยาเกิดสิ้นสุดแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคืนมา ประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้กันมากในอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจากสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาและลดต้นทุนการผลิต ดังนั้นการค้นคว้าตัวเร่งใหม่ๆจึงมีอยู่เสมอแม้ว่าจะมีปฏิกิริยาหลายชนิดที่ยังไม่เข้าใจกลไกของมัน และยังมีตัวเร่งบางตัวที่เข้าสู่อุตสาหกรรมเป็นการค้นพบโดยวิธีสุ่ม(trial & error)มากกว่าจะเป็นการวิจัย การใส่ตัวเร่งลงไปบนปฏิกิริยาจะไม่ทำให้ค่าคงที่สมดุลเปลี่ยนแปลง เพียงแต่ทำให้ถึงสภาวะสมดุลเร็วขึ้น การที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าตัวเร่งเข้าไปทำให้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาลดต่ำลงจากเดิม โอกาสเกิดปฏิกิริยาจึงง่ายขึ้นเพราะกำแพงพลังงาน(energy barrier)ต่ำลงพิจารณารูป 2.8



รูปที่ 2.8 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง

จะเห็นว่าในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งพลังงานกระตุ้น  $EA_2$  จะน้อยกว่าพลังงานกระตุ้น  $EA_1$  ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยาย้อนกลับก็เกิดด้วยอัตราเร็วมากขึ้นเช่นกัน แต่ไม่ทำให้สภาวะสมดุลเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเพิ่มสัดส่วนที่เท่าเดิมเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาไปข้างหน้า สารบางชนิดเมื่อเติมเข้าปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงหรือหยุดยั้งปฏิกิริยาได้อย่างสิ้นเชิงเรียกสารพวกนี้ว่า ตัวยับยั้ง (inhibitor) ตัวยับยั้งไม่เพียงแต่สามารถเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่านั้น แต่สามารถเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบด้วย แสดงว่าตัวยับยั้งถูกทำให้เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาด้วย การที่เรียกตัวยับยั้งว่าเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบลบ (negative catalysts) จึงเป็นความเข้าใจผิด ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจำแนกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ โดยพิจารณาจากภูมิภาคของสาร คือ

- ก. ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)
- ข. ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)

### 2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)

เป็นปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้น ตัวเร่ง(catalyst) และตัวทำละลาย(solvent) (ถ้ามี) อยู่ในวัฏภาคเดียวกัน กรณีนี้ผนังของภาชนะจะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น การใส่สารที่เป็นของแข็งและไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาลงไปเพื่อเพิ่มอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรจะไม่ ทาให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง

### 2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)

มีปฏิกิริยาจำนวนมากที่เกิดขบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ผิวหน้าระหว่างวัฏภาคของระบบ ที่มีมากกว่าหนึ่งวัฏภาค เช่น ก๊าซ-ของแข็ง ของเหลว-ของแข็ง ซึ่งตัวเร่งที่ใช้นักเป็นของ แข็ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ตรงผิวรอยต่อ ตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภทนี้ ในกระบวนการอุตสาหกรรมใช้กันมาก

#### 2.3.2.1 กลไกของปฏิกิริยาของก๊าซ-ของแข็ง (Mechanism of gas-solid reactions)

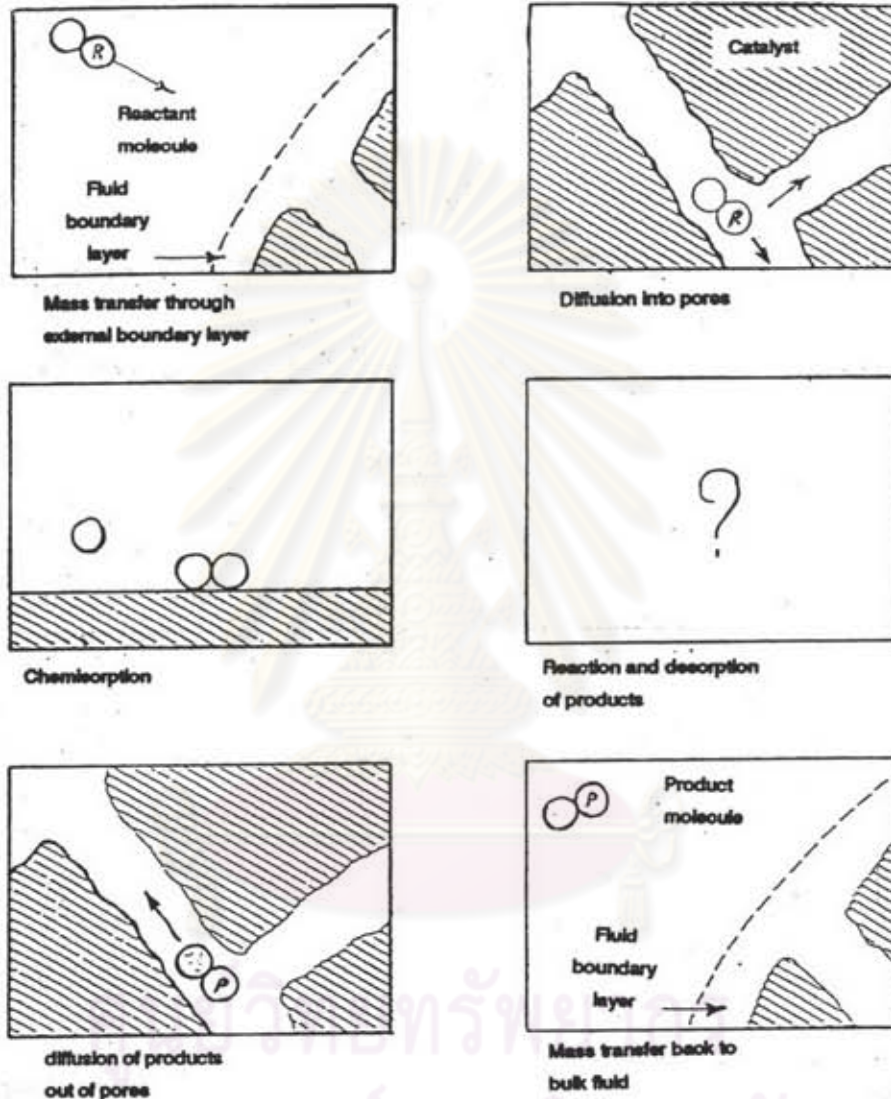
ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดระหว่างก๊าซกับของ แข็ง ขบวนการเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดที่ผิวหน้าระหว่างก๊าซกับของแข็ง (gas-solid interface) กลไกของปฏิกิริยาพวกนี้อาศัยทฤษฎีของ แลงเมียร์ (Langmuir) ที่กล่าวว่า

1. การเคลื่อนที่ของโมเลกุลก๊าซจะเข้าหาผิวหน้า (surface) โดยการแพร่ (diffusion)
2. จะเกิดการดูดซับ (adsorption) ในโมเลกุลตั้งต้นบนพื้นผิว โดยการดูดซับแบบเคมี (chemisorption) คือมีพันธะที่แข็งแรงโอกาสจะหลุดออกก็ยาก
3. ปฏิกิริยาปฏุมจะเกิดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (adsorped) กับโมเลกุลในสถานะก๊าซ
4. จะเกิดการคายออก (desorption) ของโมเลกุลของผลิตภัณฑ์หลุดออกจากผิวหน้า



5. การเคลื่อนที่ของโมเลกุลก๊าซจากผิวหน้าจะเกิดโดยการแพร่

(diffusion)



รูปที่ 2.9 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวีวทัศน์ซ์เข้ามาเกี่ยวข้อง

### 2.3.2.2 การดูดซับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm)

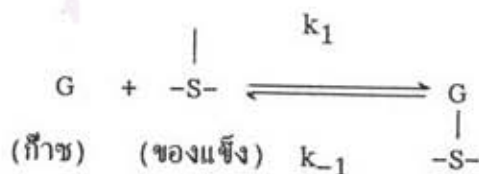
การที่จะศึกษาการดูดซับแบบเคมี (Chemisorption) จะต้องพิจารณาจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (adsorbed) ที่สภาวะสมดุล เนื่องจากมีตัวแปรมาก เพราะฉะนั้นถ้าให้อุณหภูมิคงที่จำนวนการดูดซับจะเป็นฟังก์ชันกับความดัน เรียกการศึกษานี้ว่า การดูดซับไอโซเทอร์ม (adsorption isotherm) การศึกษาวิธีของแลงเมียร์ (Langmuir)

ซึ่งเป็นการเกิดการดูดซับที่ง่ายที่สุดโดยมีสมมติฐานว่า

1. การดูดซับโมเลกุลของก๊าซจะเกิดไปเรื่อยๆบนผิวหน้า (surface) จนกระทั่งเต็มแต่จะมีเพียงชั้นเดียว (Single layer or monolayer)
  2. การดูดซับจะถูกเคลื่อนย้ายได้ (localise)
  3. ไม่คิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ
- เพราะฉะนั้นความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ไม่ขึ้นกับเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered)

อัตราการดูดซับจะขึ้นกับ

1. อัตราการชนของโมเลกุลก๊าซกับผิวหน้าซึ่งเป็นสัดส่วนกับความดัน (P)
2. ถ้าให้  $\theta$  เป็นเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered) เพราะฉะนั้นโอกาสของโมเลกุลของก๊าซที่จะเข้าไปในตำแหน่งว่าง (vacant site) จะเท่ากับ  $(1-\theta)$
3. ถ้า  $E_A^\ddagger$  เป็นพลังงานกระตุ้นของการดูดซับ อัตราการดูดซับจะเป็นสัดส่วนกับ  $-E_A^\ddagger/RT$  พิจารณาการดูดซับและการคายออก (desorption) ข้างล่างนี้



ที่สภาวะสมดุล อัตราการดูดซับ = อัตราการคายออก (desorption)

$$k_1(1-\theta) = k_{-1}\theta$$

$$\theta / (1-\theta) = k_1 / k_{-1} \quad \text{-----[2.43]}$$

$$\theta / (1-\theta) = K_p \quad \text{-----[2.44]}$$

โดยที่  $K_p = k_1/k_{-1}$  จากสมการ [2.44] จะได้

$$\theta = K_p - K_p\theta$$

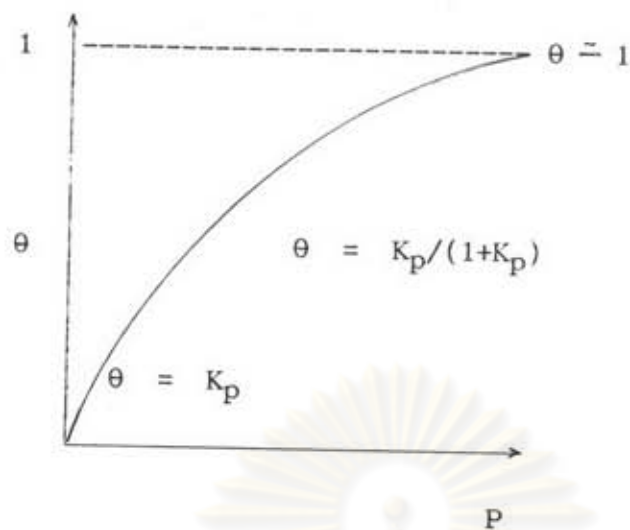
$$\theta(1+K_p) = K_p$$

$$\theta = K_p / (1+K_p) \quad \text{-----[2.45]}$$

สมการที่ [2.45] เป็นสมการการดูดซับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $\theta$  กับ  $P$  จะได้กราฟตามรูป (2.10)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered) กับความดัน

จะเห็นว่าที่ความดันต่างๆ  $\theta$  จะมีค่าประมาณเท่ากับ  $K_p$  แต่พอความดันสูงๆ  $\theta$  จะมีค่าประมาณเท่ากับ 1 หมายถึงผิวหน้า (surface) จะเต็มเกือบหมด

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนกับ  $\theta$  เพราะฉะนั้นถ้าเป็นปฏิกิริยาหนึ่งรวมเลกุล

$$r = -dP/dt = k\theta \quad \text{-----}[2.46]$$

กรณีที่ความดันต่างๆ  $\theta = K_p$  สมการอัตราจะเป็น

$$\begin{aligned} r &= kK_p \\ &= k'P \end{aligned} \quad \text{-----}[2.47]$$

กรณีความดันปกติ

$$\theta = K_p / (1 + K_p)$$

$$r = k[K_p/(1+K_p)] \quad \text{-----}[2.48]$$

และกรณีความดันสูงๆ  $\theta \approx 1$

$$r = k \quad \text{-----}[2.49]$$

กรณีสุดท้ายสมการที่ [2.49] จะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์

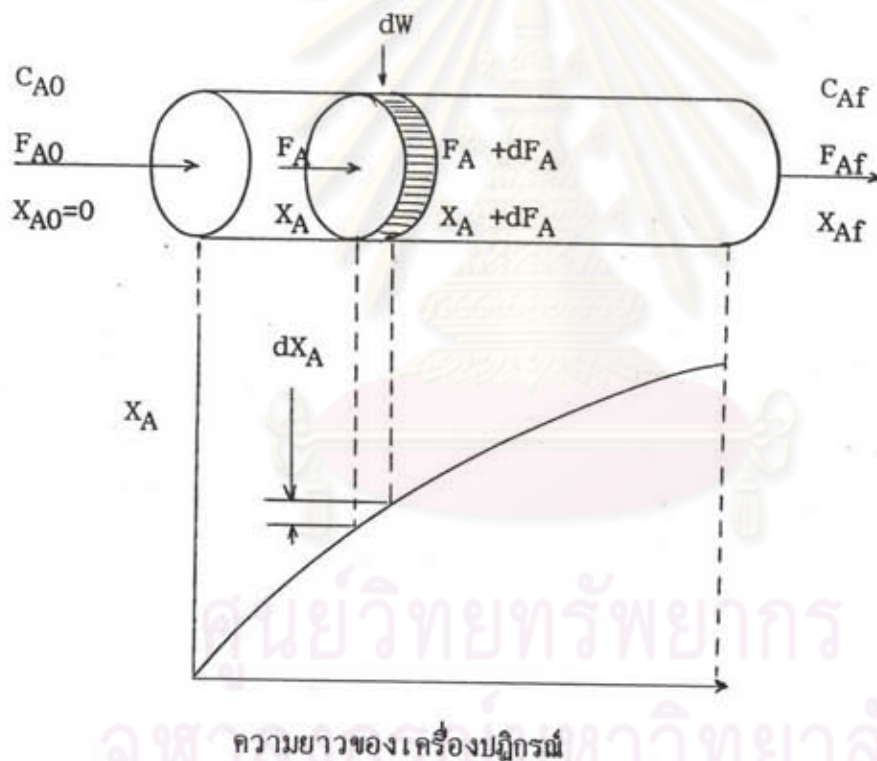


ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.4 จลนพลศาสตร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (17)

สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลสถานะคงที่ องค์ประกอบของของไหลจะเปลี่ยนจากค่าหนึ่งไปเป็นอีกค่าหนึ่งตามระยะทางการไหล การทำสมดุลมวลสารจึงต้องพิจารณาส่วนย่อยของปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์,  $dw$  สมการสมดุลมวลสาร เขียนได้เป็น

$$\left[ \begin{array}{l} \text{อัตราการไหลเข้า} \\ \text{ของสารตั้งต้น} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{อัตราการไหลออก} \\ \text{ของสารตั้งต้น} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{อัตราการหายไปของสารตั้งต้น} \\ \text{เนื่องจากปฏิกิริยาเคมี} \end{array} \right]$$



รูปที่ 2.11 แสดงสัญลักษณ์ต่างๆสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

พิจารณาที่ปริมาตร  $dw$

อัตราการไหลเข้า ของสาร A , โมล/วินาที  $= F_A$

อัตราการไหลออก ของสาร A , โมล/วินาที  $= F_A + dF_A$



อัตราการหายไปของสารตั้งต้น เนื่องจากปฏิกิริยาเคมี , รมล/วินาที

$$= (-r_A)dw = \text{จำนวนรมลของสาร A ที่เกิดปฏิกิริยาต่อหน้าหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อวินาที} \times \text{หน้าหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ } dw$$

สมการสมดุลมวลสารจึงเขียนได้เป็น

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dw$$

เนื่องจาก

$$dF_A = d[F_{A0}(1-X_A)] = -F_{A0}dX_A$$

จะได้ว่า

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dw$$

ซึ่งเป็นสมการที่คิดสำหรับสาร A ในส่วนย่อยของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าคิดสำหรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะต้องอินทิเกรตสมการดังกล่าว เนื่องจาก  $F_{A0}$  มีค่าคงที่ แต่  $r_A$  ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นหรือการเปลี่ยนแปลงของสาร A จัดรูปใหม่แล้วอินทิเกรตจะได้

$$\int_0^w \frac{dw}{F_{A0}} = \int_0^{w_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

$$\frac{w}{F_{A0}} = \tau / C_{A0} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad \text{เป็นสมการหลัก}$$

เมื่อ  $\tau$  คือ เวลาสเปซ(space time)หมายถึงเวลาที่สาร A ที่สภาวะที่กำหนด หนึ่งปริมาณ เครื่องปฏิกรณ์ถูกป้อนเข้าไปทำปฏิกิริยา

2.5 จลนพลศาสตร์ของการรีฟอร์มมีเทน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  
นิกเกิล/อลูมินา (25, 26)

ถ้าอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา,  $-r_{\text{methane}}$  คือจำนวนโมลของก๊าซมีเทนที่เข้าทำปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา ความสัมพันธ์สำหรับ steady-flow system ระหว่างการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการป้อนสารตั้งต้น จากสมการหลักแสดงได้ดังนี้

$$-F_{0,\text{methane}} dX_{\text{methane}} = -r_{\text{methane}} dW$$

เมื่อ

$F_{\text{methane}}$  = อัตราการไหลเข้าของก๊าซมีเทน , โมล/หน่วยเวลา

$X_{\text{methane}}$  = การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทน , โมลของก๊าซมีเทนที่เข้าทำปฏิกิริยาต่อโมลของมีเทนที่ไหลเข้า

$W$  = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กิโลกรัม)

$-r_{\text{methane}}$  = อัตราการเกิดปฏิกิริยา , โมลต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลาสมการนี้เขียนใหม่ได้เป็น

$$-r_{\text{methane}} = \frac{dX_{\text{methane}}}{d(W/F_{0,\text{methane}})} = [d(\text{CH}_4)/(\text{CH}_4)_F] / d(\text{TF.})$$

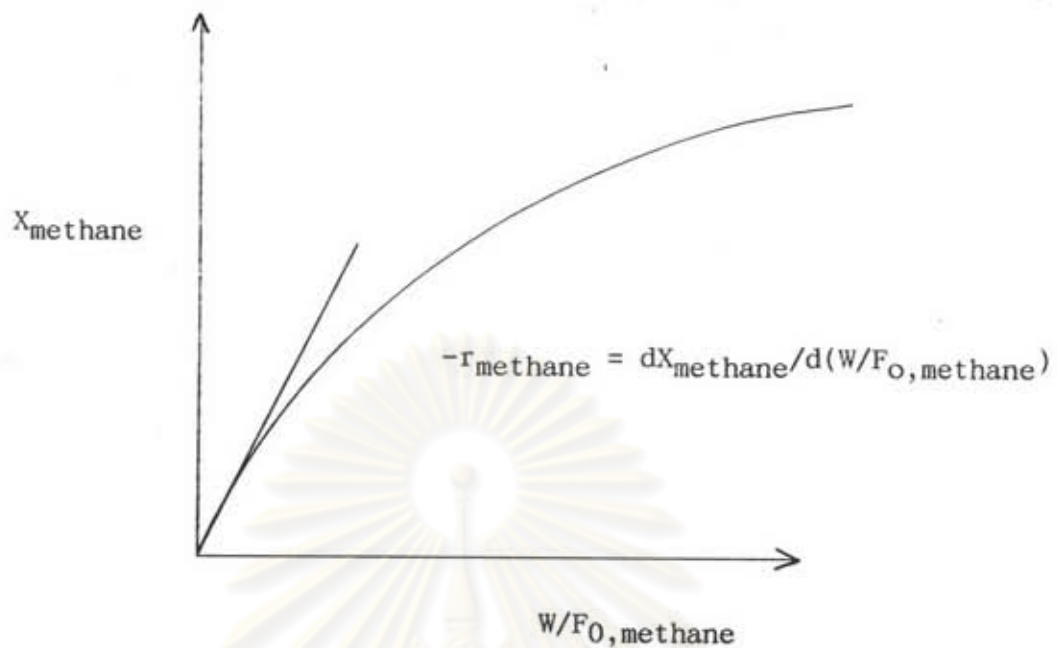
เมื่อ

TF. คือ Time factor

จากความสัมพันธ์ดังกล่าว ถ้าเขียนกราฟระหว่าง Time factor ,  $(W/F_{\text{methane}})$

กับ  $X_{\text{methane}}$  จะได้ว่า

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซมีเทนเท่ากับความชันของกราฟที่ได้ วิธีหาอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจากความชันนี้เป็นวิธีที่ง่ายและมีค่าผิดพลาดอยู่บ้าง แต่ความชันที่จุดเริ่มต้นจะเป็นค่าที่ถูกต้องสูง ความชันที่จุดนี้เป็นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่จุดเริ่มต้น (Initial rate of reaction)



รูปที่ 2.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_{\text{methane}}$  กับ  $W/F_{0, \text{methane}}$

อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่จุดเริ่มต้นจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า ที่อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารตั้งต้น

### 2.5.1 การหาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วย สารตั้งต้นถึงสามตัว รูปแบบของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ได้จากการทดลอง เช่น

ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนมีความสัมพันธ์กับอันดับของความเข้มข้นของ มีเทน ไอน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถเขียนสมการอัตราเร็วอยู่ในรูปทั่วไปคือ

$$-r_{\text{methane}} = k[\text{CH}_4]^m \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n \cdot [\text{CO}_2]^o$$



ถ้าทำการทดลองเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของมีเทน และกำหนดค่าให้ความเข้มข้นของ  
ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์มากเกินไปพอจนถือว่าคงที่และอุณหภูมิคงที่ จะได้

$$-r_{\text{methane}} = K [\text{CH}_4]^m$$

หรือ

$$\log[-r_{\text{methane}}] = \log K + m \log[\text{CH}_4]$$

นำค่า log ของ Initial rate ที่หาได้จากสมการหลักเขียนกราฟกับค่า log ของ  $\text{CH}_4$   
ค่า ความชัน ที่ได้คือ อันดับของปฏิกิริยา "m"

ถ้าทำนองเดียวกันโดยกำหนดค่าให้ความเข้มข้นของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์มากเกินไปพอ  
จนถือว่าคงที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของน้ำ เพื่อหาค่า n

หรือทำการทดลองโดยกำหนดค่าให้ความเข้มข้นของมีเทนและไอน้ำมากเกินไปพอจนถือว่าคงที่ เปลี่ยน  
แปลงความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อหาค่า o จะทำไม่ได้เพราะการให้ความเข้มข้น  
ของมีเทนมากเกินไปพอจนถือว่าคงที่ไม่สามารถหาการเปลี่ยนแปลงของมีเทนได้

ดังนั้นการหาอันดับ m n และ o จึงต้องใช้วิธีการทาง multiple linear  
regression

การหาอันดับของปฏิกิริยาโดยวิธี multiple linear regression(27)

จากสมการ

$$-r_{\text{methane}} = k[\text{CH}_4]^m[\text{H}_2\text{O}]^n[\text{CO}_2]^o$$

หรือ  $\ln(-r_{\text{methane}}) = \ln k + m \ln[\text{CH}_4] + n \ln[\text{H}_2\text{O}] + o \ln[\text{CO}_2]$

เขียนรูปแบบอย่างง่ายได้เป็น

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3$$



โดย  $y = \ln(-r_{\text{methane}})$

$$a_0 = \ln k$$

$$a_1 = m$$

$$a_2 = n$$

$$a_3 = 0$$

$$X_1 = \ln[\text{CH}_4]$$

$$X_2 = \ln[\text{H}_2\text{O}]$$

$$X_3 = \ln[\text{CO}_2]$$

จัดเข้าระบบเมตริก

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

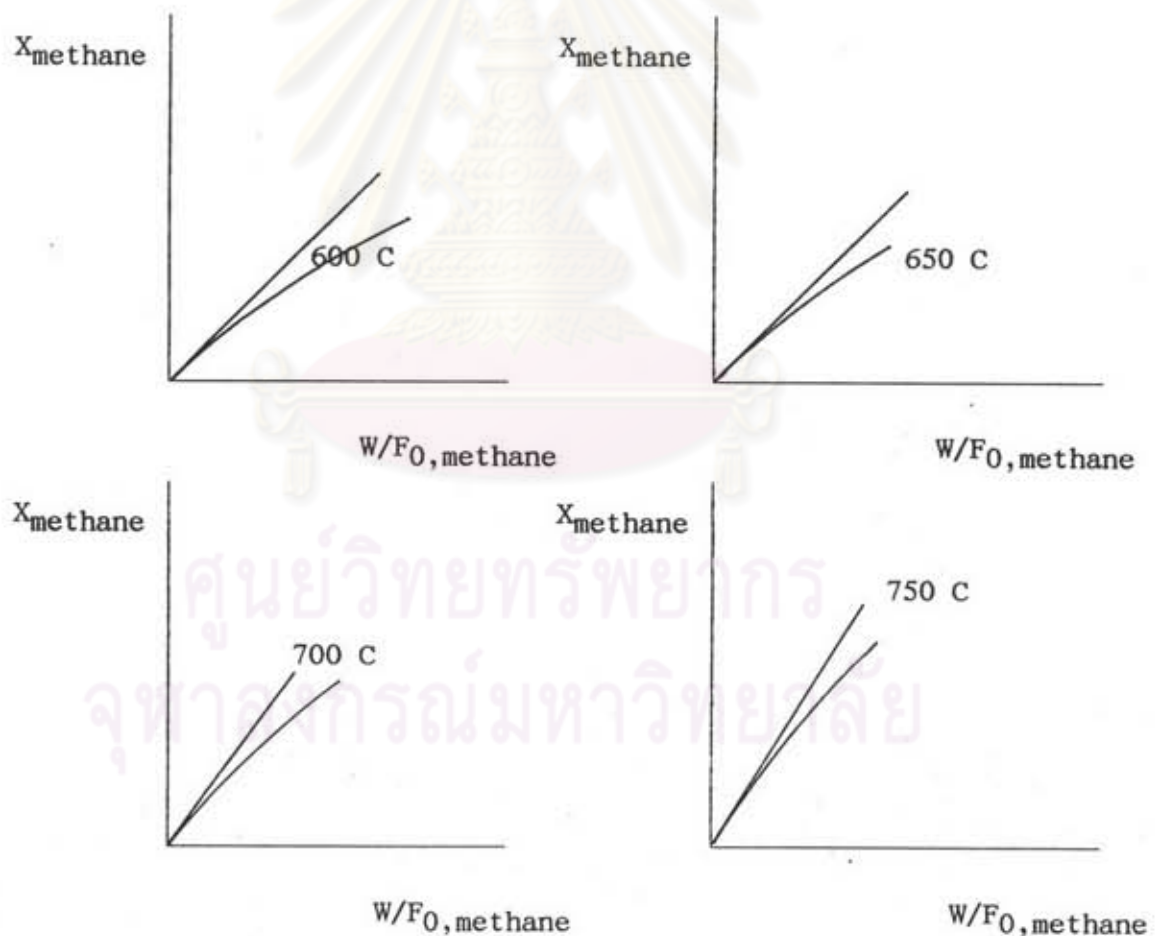
ทำการทดลองเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของมีเทน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ หลายค่าแล้วนำข้อมูลต่าง ๆ มาดำเนินการหาค่าตัวแปรตาม วิธีการของ Gauss-Jordan elimination ได้ค่าตัวแปร  $a_0, a_1, a_2$  และ  $a_3$  ออกมา คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยา  $m, n, o$  ตามลำดับ ด้านผลการทดลองมาหาอันดับของปฏิกิริยาโดยวิธี Multiple linear regression แล้วให้ค่ากำลังสองของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Variance) เข้าใกล้ศูนย์มาก ๆ แสดงว่าสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนอยู่ในรูปความสัมพันธ์กับอันดับของความเข้มข้นของมีเทน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์แน่นอน แต่ถ้าค่ากำลังสองของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Variance) ไม่เข้าใกล้ศูนย์ แสดงว่าสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนไม่อยู่ในรูปความสัมพันธ์กับอันดับของความเข้มข้นของมีเทน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ อาจจะอยู่ในรูปเอ็กโปเนนเชียล (exponential) ของความเข้มข้นของมีเทน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ก็ได้

ต่อไปทำการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ โดยกำหนดให้อัตราส่วนของความเข้มข้นของก๊าซมีเทนต่อไอน้ำต่อคาร์บอนไดออกไซด์คงที่ เปลี่ยนแปลงอัตราเร็วการป้อนสารตั้งต้น จากสมการหลักเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $W/F_{O, \text{methane}}$  กับ  $X_{\text{methane}}$  จะได้ความชันของเส้นกราฟเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของมีเทน ที่อุณหภูมินั้นๆ

แทนค่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของมีเทน ลงในสมการ

$$-r_{\text{methane}} = k[\text{CH}_4]^m \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n \cdot [\text{CO}_2]^o$$

สามารถหาค่า  $k$  ที่อุณหภูมินั้นๆ ได้



รูปที่ 2.13 การหา อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของมีเทน ที่อุณหภูมิต่างๆ

ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและองค์ประกอบของสารเขียนได้เป็น

$$r_A = f_1(\text{อุณหภูมิ}) \cdot f_2(\text{องค์ประกอบ})$$

กรณีอุณหภูมิตั้งที่

$$r_A = kf_2(\text{องค์ประกอบ})$$

โดยที่

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

ซึ่งได้มาจากกฎของอาร์เรเนียส (Arrhenius' law)

เมื่อ

$k$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็ว

$k_0$  คือ แฟกเตอร์ความถี่

$EA$  คือ พลังงานกระตุ้น

และ  $T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

จัดรูปสมการใส่  $\ln$  ทั้งสองข้างจะได้

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

ถ้าทำการเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ  $1/T$  กับ  $\ln k$  จะได้ความชันของเส้นกราฟเท่ากับ  $-EA/R$

และจุดตัดแกนตั้งเป็น  $\ln k_0$  สามารถคำนวณค่า  $k_0$  และ  $EA$  ได้

เขียนสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนได้เป็น

$$-r_{\text{methane}} = k_0 \exp.(-EA/RT) \cdot [\text{CH}_4]^m \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n \cdot [\text{CO}_2]^o$$



## 2.6 งานวิจัยในอดีต

ในปี ค.ศ.1955 Akers และ Camp(28)ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา ที่อุณหภูมิ 337 ถึง 637 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของความดันย่อยของก๊าซมีเทนและผลของอุณหภูมิจะเป็นไปตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

ในปี ค.ศ.1973 Ross และ Steel(11)ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 680 องศาเซลเซียส พบว่า ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นขั้นตอนที่ก๊าซมีเทนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ.1975 Rostrup-Nielsen(29)ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของโครงสร้างทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ โดยใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ใช้ตัวรองรับต่างชนิดกัน พบว่าเมื่อใช้ซิลิกา-อลูมินาหรือไทเทเนียมเป็นตัวรองรับจะให้แอกติวิตี้ของนิกเกิลที่สูงมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็ว

ในปี ค.ศ.1985 Murray และ Synder(26)ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ และสร้างแบบจำลองคณิตศาสตร์ในโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้ ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองได้ดี

ในปี ค.ศ.1988 Vitidsant(10)ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 850 องศาเซลเซียสพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซมีเทนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของก๊าซมีเทนและปฏิกิริยาอันดับศูนย์ของไอน้ำและผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบทิวปิวส์ และอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง 5-10:1

ในปี พ.ศ.2535 ลาวัลย์ เขียรถาวร(1)ทำการศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินาในเฟสไอโซเทอรัล พบว่า การใช้อินทรีย์และคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกันเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับก๊าซมีเทน จะช่วยปรับอัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ให้อยู่ในช่วงที่นำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้เป็นอย่างดีที่สภาวะอุณหภูมิ 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส ในการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เปรียบเทียบกับผลการทดลอง พบว่า แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา เป็นดังนี้



จลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ นักวิจัยหลายท่านได้ทำการศึกษา พบว่าสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จะมีรูปแบบแตกต่างกันไป แต่มีข้อสรุปร่วมกันว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order) ของความดันย่อยของก๊าซมีเทน และมีขั้นตอนกำหนดอัตรา (rate limiting step) เป็นขั้นตอนดูดซับมีเทนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 รูปแบบของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของมีเทนกับไอน้ำ

ผู้วิจัย	สมการการเกิดปฏิกิริยา	ค่าคงที่ต่างๆ
Akers และ Camp (27)	$-\text{r}_{\text{CH}_4} = k_0 e^{-EA/RT} P_{\text{CH}_4}$	$k_0 = 127$ $EA = 8778$
Rostrup-Nielsen (28)	$-\text{r}_{\text{CH}_4} = k_0 e^{-EA/RT} \cdot [P_{\text{CH}_4} - (1 - (Q_r/K_p))]$	$k_0 = 2.19 \times 10^7$ $EA = 20000$
Murray และ Synde (25)	$-\text{r}_{\text{CH}_4} = k_0 e^{-EA/RT} \cdot (P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CH}_4,E})$	$k_0 = 100 - 1 \times 10^5$ $EA = 10000 - 26000$
Vitidsant (10)	$-\text{r}_{\text{CH}_4} = k_0 e^{-EA/RT} \cdot C_{\text{CH}_4}$	$k_0 = 1531 \text{ m}^3/\text{kg}/\text{s}$ $EA = 52.4 \text{ kJ}/\text{mol}$

หมายเหตุ  $k_0$  ในหน่วย บอนต์/มอล/บอนต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี/บรรยากาศ/ชั่วโมง

$EA$  ในหน่วย แคลอรี/มอล