

116

จลนพลศาสตร์ของการรีฟอร์มแอลพีจีด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา

นางสาวภัทรานิษฐ์ ไวทยสุวรรณ



ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ.2539

ISBN 974-633-353-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

KINETICS OF STEAM - LPG REFORMING ON NICKEL/ALUMINA CATALYST



MISS PATRANIT WAITAYASUWAN

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the degree of Master of Science

Department of Chemical Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-633-353-4

ภัทรานิชฐ์ ไททยสุวรรณ : จลนพลศาสตร์ของการรีฟอร์มแอลพีจีด้วยไอน้ำบนตัวเร่ง-
ปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา (KINETICS OF STEAM - LPG REFORMING ON NICKEL/ALUMINA
CATALYST) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธราพงษ์ วิจิตตานต์ , 82 หน้า. ISBN 974-633-353-4

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการรีฟอร์มแก๊สแอลพีจีด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา
กระทำโดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 1023 องศาเซลวิน ภายใต้ความดันบรรยากาศ ในเครื่องปฏิกรณ์ทรง
กระบอกแบบเบดบรรจุขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 2.7 เซนติเมตร สูง 45 เซนติเมตร ภายในบรรจุตัว
เร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินา มีพื้นที่จำเพาะ 230 ตารางเมตรต่อกรัม ความหนาแน่น 1,610 กิโลกรัมต่อ
ลูกบาศก์เมตร ใช้แก๊สแอลพีจีที่มีโพรเพน 50.57 % บิวเทน 43.63 % เพื่อหาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา
ซึ่งนิยามโดยจำนวนโมลของแอลพีจีที่เข้าทำปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา
และศึกษากฎของอาร์เรเนียส โดยทำการทดลอง ที่อุณหภูมิ 973 ถึง 1123 องศาเซลวิน เพื่อหาค่าพลังงาน
กระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ ซึ่งจากการทดลองพบว่า อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (initial rate) ของ
แก๊สแอลพีจีเป็นอันดับ 1.9 ของแก๊สแอลพีจี และอันดับ 5.7 ของไอน้ำ ดังสมการ

$$-r_{LPG} = k [LPG]^{1.9} [H_2O]^{5.7}$$

$$k = 0.05 (-28,052/RT)$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต ภัทรานิชฐ์ ไททยสุวรรณ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C525726 MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: STEAM REFORMING / LPG / PROPANE / BUTANE / KINETICS
PATRANIT WAITAYASUWAN : KINETICS OF STEAM-LPG REFORMING
ON NICKEL/ALUMINA CATALYST. THESIS ADVISOR :
ASSIST. PROF. THARAPONG VITIDSANT, Ph.D. 82 pp.
ISBN 974-633-353-4

The kinetic of steam reforming of LPG over a Nickel/Alumina catalyst was investigated at 1,023 K under atmospheric pressure in a packed bed reactor. The reactor vessel, 2.7 cm. in inside diameter and 45 cm. high, was loaded with a Nickel/Alumina catalyst with a specific area of 230 m²/g and a density of 1,610 kg/m³. In the experiment, the LPG used contained 50.57% propane and 43.63% butane. This study proposed a rate equation, which is defined as moles of LPG reacted per unit mass of catalyst per time, and an Arrhenius equation. The activation energy and frequency factor were determined experimentally over the temperature range 973-1,123 K. The study found that the order of the initial rate equation was 1.9 and 5.7 with respect to LPG and steam, respectively. The rate equation was expressed as follows:

$$-r_{LPG} = k [LPG]^{1.9} [H_2O]^{5.7}$$
$$k = 0.05 (-28,052/RT)$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... Chemical Technology
สาขาวิชา..... Chemical Technology
ปีการศึกษา..... 2538

ลายมือชื่อนิสิต..... *ศันธรนิษฐ์ ไททองสรรรณ*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *2538*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตตศานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ช่วยให้คำปรึกษาและแนะนำในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ คุณสังข์ ชมชื่น ที่ช่วยสร้างและซ่อมเครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้จนสามารถดำเนินการวิจัยได้ดีตลอดมา ตลอดจนเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่กรุณาให้ความสะดวกในการใช้เครื่องมือและห้องปฏิบัติการ และขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและผู้อยู่เบื้องหลังทุกท่านที่เป็นกำลังใจสนับสนุน ช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

เนื่องจากทุนในการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย และทุนของศาสตราจารย์ ดร.ประสม สถาปิตานนท์ จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ท้ายที่สุดนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และพี่ๆ ที่เป็นกำลังใจและสนับสนุนการทำวิจัยนี้มาโดยตลอด



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญตารางประกอบ	ฉ
สารบัญรูปประกอบ	ญ
สัญลักษณ์	ฎ
บทที่	
1 บทนำ	1
2 วารสารปริทัศน์	3
แก๊สสังเคราะห์.....	3
1. กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์.....	3
2. การนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์.....	4
2.1 แก๊สสังเคราะห์.....	4
2.2 แก๊สไฮโดรเจน.....	6
2.3 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	6
ปฏิกิริยาการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ.....	6
1. ปฏิกิริยาการรีฟอร์มแก๊สแอลพีจีด้วยไอน้ำ.....	8
กลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มแก๊สแอลพีจีด้วยไอน้ำ.....	8
ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี	10
เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล.....	14
จลนพลศาสตร์เคมี.....	15
การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์.....	19
งานวิจัยในอดีต.....	23

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3	อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	25
	อุปกรณ์การทดลอง.....	27
	1. เครื่องปฏิกรณ์.....	28
	2. ชุดควบคุมอุณหภูมิ.....	30
	3. เครื่องผลิตไอน้ำ.....	31
	4. เครื่องวัดและควบคุมอัตราการป้อนแก๊สเข้าเครื่องปฏิกรณ์	32
	5. เครื่องแยกน้ำออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์.....	33
	6. เครื่องวัดความชื้นและที่เก็บตัวอย่างแก๊ส.....	33
	7. เครื่องวิเคราะห์แก๊ส.....	35
	7.1 แก๊สพา.....	35
	7.2 คอลลิมน์.....	36
	7.3 เครื่องตรวจวัด.....	37
	7.4 เครื่องบันทึก.....	38
	สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้.....	40
	การทดลอง.....	41
4	ผลการทดลอง	43
	การทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สแอลพีจีกับ	
	ความเข้มข้นของแอลพีจีและไอน้ำ.....	43
	การหาพลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่.....	54
	การหาสมการอัตราเร็วโดยวิธีไอโซเลต.....	59
5	วิจารณ์ผลการทดลอง.....	64
6	สรุปผลการทดลอง.....	67
	รายการอ้างอิง.....	70
	ภาคผนวก.....	72
	ประวัติผู้เขียน.....	83

สารบัญตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า
2.1	4
3.1	38
3.2	41
4.1	45
4.2	46
4.3	52
4.4	53
4.5	56
4.6	56
4.7	59
4.8	60
4.9	61
5.1	64
5.2	66

สารบัญรูปประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 การนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์	5
2.2 ขั้นตอนการแตกตัวและการทำปฏิกิริยาของมีเทนกับไอน้ำ	10
2.3 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี	11
2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี	13
2.5 ขั้นตอนการทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีดีฟเฟอเรนเชียล	17
2.6 สัญลักษณ์ต่างๆ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล	19
3.1 ขั้นตอนการทำงานและควบคุมในการทดลอง	27
3.2 กระบวนการรีฟอร์มแก๊สแอลพีจีด้วยไอน้ำ	28
3.3 เครื่องปฏิกรณ์	29
3.4 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์	30
3.5 เครื่องวัดและควบคุมอุณหภูมิ	31
3.6 เครื่องผลิตไอน้ำ	32
3.7 เบดบรรจุควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส	33
3.8 มาโนมิเตอร์สำหรับวัดแรงดัน	34
3.9 เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบท่อสองชั้น	35
3.10 อุปกรณ์แยกน้ำ	35
3.11 เครื่องวัดความชื้น	36
3.12 เครื่องวิเคราะห์แก๊ส	37
3.13 ภาพเครื่องวิเคราะห์แก๊ส	40
4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง A.....	48
4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง B	48
4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง C	49
4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง D	49
4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง E.	50
4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง F	50
4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง G	51

สารบัญรูปประกอบ (ต่อ)

4.8	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง H	51
4.9	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง I	52
4.10	ผลที่ได้จากโปรแกรม Multiple linear regression	54
4.11	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง W	57
4.12	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง X	57
4.13	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง Y	58
4.14	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $W/F_{0,LPG}$ และ X_{LPG} เพื่อหาค่า $-r_{LPG}$ ของการทดลอง Z	58
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/T$ กับ $\ln k$ เพื่อหา E_a และ k_0	59
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สแอลพีจี ($-r_{LPG}$) กับความเข้มข้นของแก๊สแอลพีจียกกำลังหนึ่ง	62
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สแอลพีจี ($-r_{LPG}$) กับความเข้มข้นของแก๊สแอลพีจียกกำลัง 2	62
4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สแอลพีจี ($-r_{LPG}$) กับความเข้มข้นของแก๊สแอลพีจียกกำลัง 2.2	63
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สแอลพีจี ($-r_{LPG}$) กับความเข้มข้นของแก๊สแอลพีจียกกำลัง 2.5	63
5.1	เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สแอลพีจีที่ได้จากการทดลองกับที่ได้จากวิธี Multiple linear regression	65

สัญลักษณ์

a	อันดับปฏิกิริยา a
[A]	ความเข้มข้นของสาร A
b	อันดับปฏิกิริยา b
[B]	ความเข้มข้นของสาร B
[C]	ความเข้มข้นของสาร C
C_A	ความเข้มข้นของสาร A
C_B	ความเข้มข้นของสาร B
C_D	ความเข้มข้นของสาร D
E_a	พลังงานกระตุ้น
F_A	อัตราการป้อนสาร A , โมลต่อหน่วยเวลา
k	ค่าคงที่อัตราเร็ว
k_0	ค่าแฟกเตอร์ความถี่
$[H_2O]$	ความเข้มข้นของไอน้ำ
[LPG]	ความเข้มข้นของแก๊สแอลพีจี
n	อันดับปฏิกิริยารวม
R	ค่าคงที่ของแก๊ส
$-r_A$	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A
t	เวลา
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์
W	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี
X_A	เศษส่วนการเปลี่ยน