

รายงานการวิจัย

จลนพลศาสตร์ของการเปลี่ยนก๊าซมีเทนเป็นสารไฮโดรคาร์บอน
โมเลกุลสูงภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง

*Kinetics of Methane Conversion to Higher
Hydrocarbons in an Electric Discharge*

โดย

สุเมธ ชวนเดช

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประเภทกำหนดเรื่อง ประจำปี 2540

TP359.M4

#469

2541

๑.2

จาก

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ธันวาคม 2541



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รายงานการวิจัย

จลนพลศาสตร์ของการเปลี่ยนก๊าซมีเทนเป็นสารไฮโดรคาร์บอน
โมเลกุลสูงภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง

Kinetics of Methane Conversion to Higher
Hydrocarbons in an Electric Discharge

โดย

สุเมธ ชวเดช

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประเภทกำหนดเรื่อง ประจำปี 2540

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จาก

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ธันวาคม 2541



	TP359.M4
	๙๕๖
Call No.
Acc.No.	2541 144
	A.2
	31 MAR 1999

ศูนย์บริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานการวิจัย

เรื่อง

จลนพลศาสตร์ของการเปลี่ยนก๊าซมีเทนเป็นสารไฮโดรคาร์บอน
โมเลกุลสูงภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง

Kinetics of Methane Conversion to Higher
Hydrocarbons in an Electric Discharge

ทุนอุดหนุนการวิจัย

จาก

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

อนุมัติโดย

หัวหน้าโครงการ

(ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ)

(รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช)

ผู้อำนวยการวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

4 ธันวาคม 2541

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4 ธันวาคม 2541

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ คณะวิจัยใคร่ขอขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการอำนวยความสะดวกตลอดจนการสนับสนุนด้านต่างๆ ในการดำเนินงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี สุดท้ายนี้คณะวิจัยใคร่ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ริชาร์ด จี แมลลินสัน มหาวิทยาลัยโอคลาโฮมา ที่ช่วยเหลือจัดหาวัสดุและอุปกรณ์บางส่วนในการจัดทำอุปกรณ์ทดลองนี้ และยังให้คำแนะนำด้วยดีตลอดโครงการวิจัยนี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย :

จลนพลศาสตร์ของการเปลี่ยนก๊าซมีเทนเป็นสารไฮโดรคาร์บอน
โมเลกุลสูงภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง

ชื่อผู้วิจัย :

รศ.ดร.สุเมธ ชวเดช

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพลวัตการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยตรงของมีเทนภายใต้สภาวะประจุไฟฟ้ากระแสสลับ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD โดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาถึงผลกระทบของอีเรนและโพรเพนต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของระบบอีกด้วย ความต่างศักย์ที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วงระหว่าง 4,350 โวลต์ถึง 6,250 โวลต์ โดยให้อัตราการไหลของก๊าซผ่านเครื่องปฏิกรณ์เคมีมีค่าอยู่ในช่วง 20 ถึง 80 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที โดยพบว่าการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของก๊าซมีเทนจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า หรือเมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักให้นานขึ้น การหลุดออกของไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาเริ่มต้นทั่วไป ซึ่งจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์หลักต่างๆ ได้แก่ อีเรน เอทิลีน และโพรพิลีน ซึ่งเกิดขึ้นในระบบมีเทนบริสุทธิ์ อีเรนบริสุทธิ์ และ โพรเพนบริสุทธิ์ ตามลำดับ ในสภาวะที่มีการผลิตไฮโดรเจนเป็นจำนวนมาก ผลิตภัณฑ์ลำดับที่สองซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการสูญเสียไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์ลำดับแรก จะเกิดได้ยากขึ้น ในสภาพที่มีอีเรนหรือโพรเพนร่วมกับมีเทนในระบบ อีเรนจะช่วยให้การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของมีเทนไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น ในขณะที่โพรเพนที่ผสมกับมีเทนในสารตั้งต้นจะทำหน้าที่เป็นสารยับยั้งการเปลี่ยนแปลงของมีเทน กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ไฟฟ้า อัตราการไหลของก๊าซ และส่วนประกอบของสารตั้งต้น เพราะว่ากลไกเป็นแบบผกผันกลับและสลับซับซ้อน ทำให้การหาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงทำได้ยาก สมการการยกกำลังถูกนำมาใช้หาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของสารตั้งต้นโดยการวิเคราะห์เชิงอนุพันธ์และการไหลแบบลูกสูบ โดยอันดับของปฏิกิริยามีค่าต่ำ ซึ่งทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มความดันย่อยของสารตั้งต้น แต่เมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์ของระบบ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นอย่างเด่นชัด

Project Title : Kinetics of Methane Conversion to Higher Hydrocarbons
in an AC Electric Discharge

Name of the Investigator: Assoc. Prof. Dr. Sumaeth Chavadej

ABSTRACT

The behavior of direct methane conversion in an applied AC electric discharge at ambient conditions was investigated using a Dielectric-Barrier Discharge (DBD) reactor. The main objective was to determine the effects of ethane and propane on methane conversion. The kinetics of the system were also studied. Input voltages were varied from 4,350 V to 6,250 V and total flow rates of 20 to 80 ml/min were employed. It was found that methane conversion increased both with increasing voltage and residence time. Hydrogen abstraction - the most common initiation reaction that occurred in the system - produced ethane, ethylene and propylene as the main products in the pure methane, ethane and propane systems, respectively. With higher amounts of H_2 produced, the secondary products that were produced from the dehydrogenation of primary products were limited. With ethane or propane present in the system, only ethane enhanced the methane conversion to higher hydrocarbons while propane acted as an inhibitor. The mechanisms of the reactions depended on the voltage, flow rate, and composition of reactants. Because of complicated reversible reactions, exact rate expressions could not be determined. Power law models were used to express the reaction rates in terms of the reactants using differential analysis and a plug flow model. The orders of reaction at the flow rates studied were found to be low allowing the conversion rate to increase slightly with an increase in the partial pressure of the reactants. At higher voltage, the values of the rate constants increased, resulting in a significant increase in reaction rate.

รายนามคณะวิจัย

หัวหน้าโครงการ

สุเมธ ชวเดช

งานทดลองและวิเคราะห์

ปีทมา พูนพัฒนปรีชา

จัดสร้างเครื่องมือ

จันดี รัตนโชติไพบุลย์

เขียนรายงาน

สุเมธ ชวเดช และ

จัดทำรายงาน

ปีทมา พูนพัฒนปรีชา

มาลินี ลีโทชวลิต

แวนเนตร แม้นศรีพัฒนกุล



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
รายนามคณะวิจัย	v
สารบัญเรื่อง	vi
สารบัญตาราง	viii
สารบัญภาพ	ix

บทที่

1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของมีเรน.....	3
2.2 พลาสมาในสถานะก๊าซสำหรับกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาของมีเรน.....	4
2.2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของพลาสมา.....	4
2.2.2 การเกิดพลาสมา.....	5
2.3 ชนิดของพลาสมาที่ไม่สมดุล.....	7
2.3.1 Radio frequency discharge (RFD).....	7
2.3.2 Microwave discharge.....	7
2.3.3 Glow discharge.....	7
2.3.4 Corona discharge.....	7
2.3.5 Dielectric-barrier discharge (DBD).....	8
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8
2.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีมีเรนภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง.....	9
2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....	9
2.5.2 การพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	12
3. วิธีการทดลอง.....	15
3.1 อุปกรณ์การทดลองและสารเคมี.....	15
3.1.1 ส่วนการเตรียมสารตั้งต้น.....	15

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.1.2 ส่วนการเกิดปฏิกิริยา.....	17
3.1.3 ส่วนผลิตภัณฑ์.....	17
3.2 วิธีทำการทดลอง.....	20
3.2.1 ระบบมีเทนบริสุทธิ์.....	21
3.2.2 ระบบก๊าซมีเทน-อีเทน.....	21
3.2.3 ระบบอีเทนบริสุทธิ์.....	22
3.2.4 ระบบมีเทน-โพรเพน.....	22
3.2.5 ระบบโพรเพนบริสุทธิ์.....	23
4. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	24
4.1 ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพระบบ DBD.....	24
4.1.1 ระบบมีเทนบริสุทธิ์.....	24
4.1.2 ระบบอีเทนบริสุทธิ์.....	26
4.1.3 ระบบมีเทน-อีเทน.....	28
4.1.4 ระบบ โพรเพนบริสุทธิ์.....	30
4.1.5 ระบบมีเทน-โพรเพน.....	30
4.2 จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....	33
4.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของระบบDBD.....	33
4.2.2 การคำนวณหาค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา.....	38
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	41
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	41
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	42
รายการอ้างอิง.....	43
ภาคผนวก.....	45

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 พลังงานพันธะ โดยเฉลี่ยของพันธะ โควาเลนต์ต่างๆ.....	3
2.2 ความต่างศักย์ในการแตกตัวเป็นประจุครั้งแรกของก๊าซต่างๆ.....	3
2.3 กลไกการชนกันของก๊าซ.....	6
3.1 คุณสมบัติของก๊าซที่ใช้ในการทดลอง.....	15
4.1 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและอันดับการเกิดปฏิกิริยาของระบบมีเทน-อีเทน และมีเทน-โพรเพน.....	38
4.2 ค่าทางจลพลศาสตร์ที่คำนวณได้จากระบบการไหลแบบลูกสูบ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V.....	39
ข.1 ระบบมีเทนบริสุทธิ์ที่ความต่างศักย์ 5,625 V.....	48
ข.2 ระบบมีเทนบริสุทธิ์ที่ความต่างศักย์ 6,250 V.....	48
ข.3 ระบบมีเทนบริสุทธิ์ที่อัตราการไหลโดยรวมของก๊าซ 40 ml/min.....	48
ข.4 ระบบมีเทน-อีเทนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และอัตราการไหลโดยรวมของก๊าซ 40 ml/min.....	49
ข.5 ระบบมีเทน-อีเทนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่อัตราส่วน ระหว่างมีเทน:อีเทนคงที่เท่ากับ 8:2.....	49
ข.6 ระบบมีเทน-อีเทนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่อัตราส่วน ระหว่างมีเทน : อีเทน เท่ากับ 2 : 8.....	49
ข.7 ระบบอีเทนบริสุทธิ์ที่ความต่างศักย์ 5,625 V.....	50
ข.8 ระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และอัตราการไหลก๊าซตั้งต้น 40 ml/min.....	50
ข.9 ระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 6,250 V และอัตราการไหลก๊าซตั้งต้น 40 ml/min.....	50
ข.10 ระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่อัตราส่วนระหว่างมีเทน:โพรเพนเท่ากับ 9 : 1.....	51
ข.11 ระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์เท่ากับ 5,625 V และที่อัตราส่วน ระหว่างมีเทน : โพรเพน คงที่ 65 : 35.....	51
ข.12 ระบบโพรเพนบริสุทธิ์ที่ความต่างศักย์ 5,625 V.....	51
ข.13 ระบบโพรเพนบริสุทธิ์ที่ความต่างศักย์ 6,250 V.....	52

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 วิธีต่างๆ ที่ทำให้เกิดอนุภาคที่มีประจุ.....	5
3.1 แผนภาพระบบการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD.....	16
3.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD.....	18
3.3 ระบบไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลอง.....	19
4.1 การเปลี่ยนแปลงมีเซนที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบมีเซนบริสุทรี ที่ความต่างศักย์ 5,625 V	25
4.2 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบมีเซนบริสุทรี ที่ความต่างศักย์ 5,625 V	25
4.3 การเปลี่ยนแปลงมีเซนที่ความต่างศักย์ต่างๆของระบบมีเซนบริสุทรี ที่เวลาเก็บกัก 5.8 min.....	27
4.4 การเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ความต่างศักย์ต่างๆของระบบมีเซนบริสุทรี ที่เวลาเก็บกัก 5.8 min.....	27
4.5 การเปลี่ยนแปลงอิเซนที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบอิเซนบริสุทรี ที่ความต่างศักย์ 5,625 V	27
4.6 สัดส่วนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบอิเซนบริสุทรี.....	29
4.7 การเปลี่ยนแปลงของมีเซนและอิเซนในสารตั้งต้นที่มีปริมาณมีเซนต่างๆ ในระบบมีเซน-อิเซน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min.....	29
4.8 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ปริมาณมีเซนต่างๆของระบบมีเซน-อิเซน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min.....	29
4.9 การเปลี่ยนแปลงโพรเพนที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบโพรเพนบริสุทรี.....	31
4.10 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบโพรเพนบริสุทรี ที่ 5,625 V.....	31
4.11 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบโพรเพนบริสุทรี ที่ 6,250 V.....	32
4.12 การเปลี่ยนแปลงมีเซนและโพรเพนที่ปริมาณมีเซนต่างๆของระบบ มีเซน-โพรเพน ที่ความต่างศักย์ 5,625 และ 6,250 V.....	32

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณมีเทนต่างๆในระบบมีเทน-โพรเพน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min.....	34
4.14 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณมีเทนต่างๆ ในระบบมีเทน-โพรเพน ที่ความต่างศักย์ 6,250 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min.....	34
4.15 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ มีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V.....	36
4.16 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ มีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 6,250 V.....	36
4.17 ปริมาณผลิตภัณฑ์ของระบบมีเทน-อีเทนที่มีปริมาณมีเทนในสารตั้งต้นต่างๆ กัน ที่ความต่าง 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.775 min.....	36
4.18 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ อีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V	37
4.19 ปริมาณผลิตภัณฑ์ของระบบมีเทน-โพรเพนที่มีปริมาณมีเทนในสารตั้งต้นต่างๆ กัน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.775 min.....	37
4.20 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ โพรเพนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 6,250 V.....	37

บทที่ 1

บทนำ

ก๊าซมีเทนเป็นองค์ประกอบหลักในก๊าซธรรมชาติ โดยปัจจุบันก๊าซมีเทนถูกใช้เป็นเชื้อเพลิง ทั้งนี้เนื่องจากมีราคาถูกและก่อปัญหาสิ่งแวดล้อมต่ำสุด มีความพยายามที่จะเปลี่ยนก๊าซมีเทนไปเป็นก๊าซไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ที่มีมวลโมเลกุลสูงขึ้นซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่ามีเทนให้สูงขึ้น การพัฒนาวิธีการเปลี่ยนแปลงก๊าซมีเทนเป็นสารอื่นๆ ที่ประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมนั้น มีรากฐานมาจากกระบวนการที่มีการทำปฏิกิริยาเคมีหลายขั้นตอน โดยเริ่มจากการทำปฏิกิริยากับไอน้ำ (Steam Reforming) ก๊าซธรรมชาติจะถูกผสมกับไอน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 425-550 °C จากนั้นจะผ่านเข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Reforming) ได้ก๊าซคาร์บอนออกไซด์ (CO₂ และ CO) และก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งเรียกว่า Synthesis gas ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และต้องการเชื้อเพลิงในปริมาณที่สูง ดังสมการ

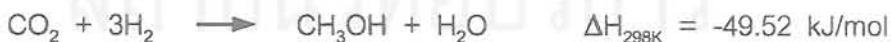
Steam Reforming of CH₄:



Water Gas Shift:



Synthesis gas นี้จะถูกนำไปใช้ต่อทันทีในอุตสาหกรรมการผลิตเมทิลแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบหลัก (Copper based catalyst) ที่ความดันต่ำ (5-25 MPa) และอุณหภูมิประมาณ 200-300 °C ดังสมการ



สองปฏิกิริยาแรกเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและมีปริมาตรลดลง ปกติแล้วปฏิกิริยาที่ 1 และ 3 นิยมใช้ในการผลิตเมทิลแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ Synthesis gas สามารถเปลี่ยนไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนเหลวด้วยวิธีที่เรียกว่าการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch (FT) synthesis)

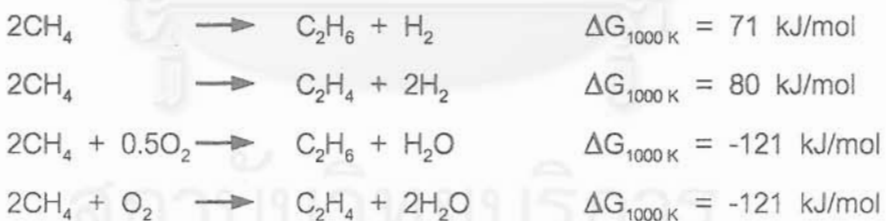
สารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่นเอทิลีน และโพรพิลีน สามารถผลิตได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลท์ (Zeolite) และใช้เมทิลแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น (Methanol-to-Gasoline (MTG) or Methanol-to-Olefins (MTO) reactions) โรงงานผลิตแก๊สโซลีนจากเมทานอล (MTG) เกิดขึ้นที่ประเทศนิวซีแลนด์ และโรงงานอุตสาหกรรม FT ได้สร้างในประเทศมาเลเซีย (Baerns, 1992)

โดยโรงงานดังกล่าวนี้ได้ทำการผลิตเป็นผลสำเร็จ แต่เนื่องจากราคาน้ำมันดิบและราคาผลิตภัณฑ์น้ำมันในตลาดโลกมีราคาตกต่ำมาก จึงทำให้ไม่คุ้มทุนในการดำเนินการผลิต

กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของมีเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ดังกล่าวมาข้างต้นนั้น จะเห็นได้ว่าต้องการพลังงานสูง ทำให้มีต้นทุนการผลิตสูง ดังนั้น วิธีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของมีเทนโดยตรงไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนมวลสูง จึงเป็นหัวข้อวิจัยที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งในปัจจุบัน ปฏิกริยาเปลี่ยนแปลงโดยตรงของมีเทน แบ่งเป็น 2 ปฏิกริยาได้แก่ Partial Oxidation of Methane (POM) to methanol และ Oxidative Coupling of Methane (OCM) to ethylene ซึ่งเมื่อเทียบกับกระบวนการที่ใช้ปฏิกริยาหลายขั้นตอนแล้ว 2 ปฏิกริยานี้มีประสิทธิภาพสูงกว่าและประหยัดพลังงานได้มากกว่า การเปลี่ยนมีเทนโดยตรงเป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลสูง รวมทั้งเมทานอล จะสามารถช่วยลดค่าใช้จ่ายในการขนส่งลงได้ และอีกเหตุผลหนึ่งคือ ทำให้สามารถหลีกเลี่ยงการวางท่อส่งก๊าซธรรมชาติจากแหล่งผลิตที่มีอยู่ห่างไกล จึงสามารถประหยัดเงินลงทุนการวางท่อก๊าซธรรมชาติและหลีกเลี่ยงผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากท่อส่งก๊าซธรรมชาติ (Chaumette และคณะ 1988) ในปฏิกริยา POM มีเทนจะถูกออกซิไดซ์ด้วยก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 350-500 °C และภายใต้สภาวะความดันสูง ซึ่งปฏิกริยาคายความร้อนที่เกิดขึ้นคือ



สำหรับปฏิกริยา OCM ก๊าซออกซิเจนจะถูกใช้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,600 K ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



ที่อุณหภูมิสูงผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่มีแนวโน้มที่จะทำปฏิกริยากับก๊าซออกซิเจนได้ดีกว่ามีเทน ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เสถียรส่วนใหญ่ทำปฏิกริยากลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (Deep Oxidation) การแก้ไขปัญหานี้ทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาบางชนิดบังคับให้มีเทนเกิดปฏิกริยาเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารที่ต้องการเพียงอย่างเดียว

ดังนั้นเพื่อป้องกันปัญหามีเทนถูกออกซิไดซ์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (Deep Oxidation) ซึ่งก่อให้เกิดการสูญเสียมีเทน งานวิจัยนี้จึงสนใจการเปลี่ยนแปลงมีเทนภายใต้สนามไฟฟ้า ความต่างศักย์สูงโดยไม่มีออกซิเจน โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกริยาการเปลี่ยนแปลงมีเทน และทำการศึกษาจลพลศาสตร์ของปฏิกริยานี้ด้วย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของมีเทน

มีเทนรู้จักกันทั่วไปว่าเป็นสารเชื้อเพลิงราคาถูกและไม่ก่ออันตรายต่อสิ่งแวดล้อม มีเทนเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่เล็กที่สุด ซึ่งโมเลกุลของมีเทนประกอบด้วยคาร์บอน 1 อะตอมและไฮโดรเจน 4 อะตอม มีเทนเป็นองค์ประกอบหลักในก๊าซธรรมชาติ เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลที่เบา และเป็นสารไม่มีขั้ว ทำให้มีเทนมีจุดเดือดค่อนข้างต่ำมาก ($-164\text{ }^{\circ}\text{C}$) ดังนั้นมีเทนจึงอยู่ในสถานะก๊าซภายใต้สภาวะปกติทั่วไปตามธรรมชาติ จึงทำให้การขนถ่ายก๊าซธรรมชาติมีความยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายสูง

ก๊าซมีเทนเป็นสารติดไฟได้ภายใต้บรรยากาศที่มีก๊าซออกซิเจน ทำให้อาจเข้าใจผิดว่ามีเทนเป็นสารเคมีที่สามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วและดี แต่จริงแล้วตามธรรมชาติมีเทนเป็นสารประกอบที่เกิดปฏิกิริยาได้ยาก ตารางที่ 2.1 และ 2.2 แสดงค่าเฉลี่ยของพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมภายในโมเลกุลของมีเทน และค่าโอกาสการแตกตัวเป็นประจุของก๊าซมีเทนเปรียบเทียบกับก๊าซอื่นๆ ซึ่งจะเห็นว่า ถึงแม้ว่าค่าโอกาสการแตกตัวเป็นประจุของมีเทนจะมีค่าใกล้เคียงกับ

ตารางที่ 2.1 พลังงานพันธะโดยเฉลี่ยของพันธะโควาเลนต์ต่างๆ

พันธะ	พลังงานพันธะ (kJ/mol)	พันธะ	พลังงานพันธะ (kJ/mol)
C-H	463	H-H	436
C-C	344	O-H	463
C=C	615	O-O	142
C-O	350	O=O	539

ตารางที่ 2.2 ความต่างศักย์ในการแตกตัวเป็นประจุครั้งแรกของก๊าซต่างๆ

Gas	Ionization Energy (eV)*	Gas	Ionization Energy (eV)
CH ₄	12.5	O ₂	12.2
H ₂	15.6	CO	14.1
N ₂	15.51	CO ₂	14.4
Li	5.39	Na	5.138
K	4.339	Cu	7.7

* $1\text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}\text{ J}$

ก๊าซอื่นๆ แต่ค่าพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมสูงเมื่อเทียบกับพันธะโควาเลนต์อื่นๆ จึงทำให้มีเทนเป็นสารที่เสถียรสูง

ในกรณีส่วนใหญ่ มีเทนจะทำปฏิกิริยาเคมีเฉพาะกับสารที่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายเช่นอนุภาคอิสระ ซึ่งเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง นอกเหนือจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างมีเทนกับก๊าซออกซิเจนเป็นวิธีหนึ่งซึ่งรู้จักกันดี ในการใช้เทคนิคอนุภาคอิสระสำหรับเปลี่ยนแปลงมีเทนให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์มากมายหลายชนิดขึ้นอยู่กับสถานะของปฏิกิริยา ซึ่งจะแตกต่างจากวิธีใช้ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับมีเทน ซึ่งผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะเป็นคาร์บอนออกไซด์และน้ำ

2.2 พลาสมาในสถานะก๊าซสำหรับกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาของมีเทน

พลาสมาในสถานะก๊าซ (gaseous plasma) จะประกอบด้วยประจุ อิเล็กตรอน และอนุภาคอิสระ ซึ่งสามารถกระตุ้นให้สารต่างๆ เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น ทำให้นักวิจัยหันมาศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของมีเทน โดยใช้พลาสมา

2.2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของพลาสมา

อธิบายอย่างง่าย ๆ ได้ว่าพลาสมาเป็นส่วนผสมของก๊าซที่มีทั้งอนุภาคที่มีค่าประจุเป็นลบ บวก และกลาง อนุภาคที่มีค่าประจุเป็นบวกคือ cations แต่อนุภาคที่มีค่าประจุเป็นลบอาจเป็นได้ทั้ง anions และอิเล็กตรอน ส่วนอนุภาคที่มีค่าประจุเป็นกลางอาจเป็นส่วนผสมของอนุภาคอิสระหรือก๊าซที่อยู่ในสถานะปกติต่างๆ คุณสมบัติสำคัญของพลาสมาที่ควรทราบคือ

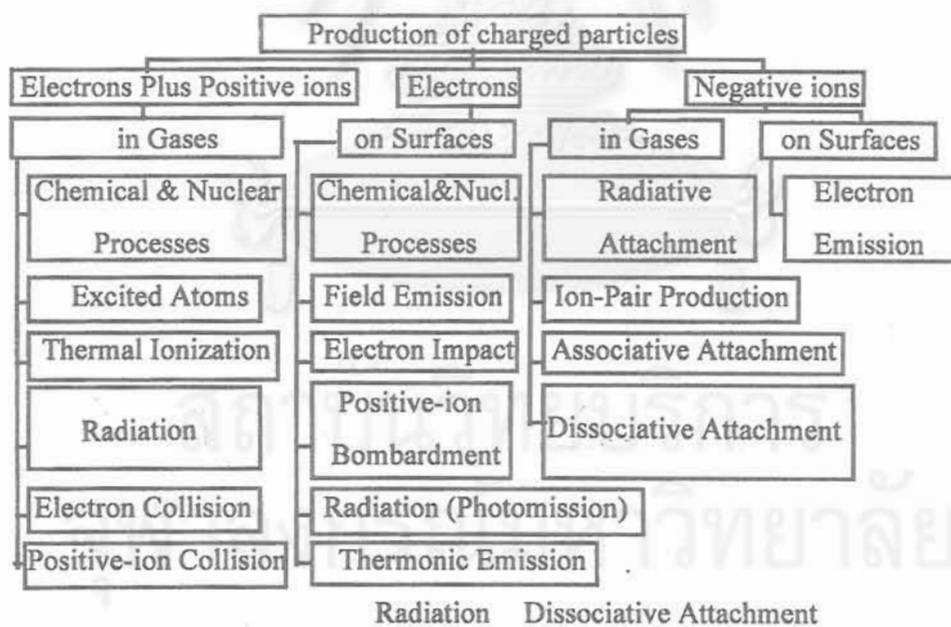
ก. คุณสมบัติ Quasi-Neutral ความหนาแน่นทั้งหมดของอนุภาคที่มีค่าประจุเป็นลบจะต้องเท่ากับความหนาแน่นทั้งหมดของอนุภาคที่มีค่าประจุเป็นบวก

ข. อันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กไฟฟ้า (Interaction with electromagnetic field) พลาสมาสามารถมีอันตรกิริยากับได้สถานะสนามแม่เหล็กไฟฟ้าได้เนื่องจากพลาสมาประกอบไปด้วยอนุภาคที่มีประจุ

โดยทั่วไปพลาสมาสามารถเกิดขึ้นได้ทุกสถานะ (Nasser, 1971) พลาสมาที่อยู่ในสถานะของแข็งจะถูกเรียกว่า solid-state plasma ในขณะที่พลาสมาที่เกิดขึ้นในของเหลวและก๊าซจะไม่มีชื่อเรียกเฉพาะ ในงานวิจัยนี้ได้นำพลาสมาในสถานะก๊าซ (หรือเรียกสั้นๆ ว่าพลาสมา) มาใช้กระตุ้นให้มีเทนมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา พลาสมาไม่เหมือนก๊าซโดยปกติทั่วไป กล่าวคือ พลาสมาจะมีลักษณะแตกต่างไปขึ้นกับความดัน ความหนาแน่นของประจุ ปริมาตร อุณหภูมิ เป็นต้น

2.2.2 การเกิดพลาสมา

การทำให้เกิดพลาสมาอาจทำได้หลายวิธี เช่น การชนกันระหว่างรังสีคอสมิกกับก๊าซที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งทำให้เกิดอิเล็กตรอนมากมายในโมเลกุลของก๊าซ และทำให้เกิดอนุภาคที่มีประจุ กระบวนการที่ดึงอิเล็กตรอนออกจากอนุภาคของก๊าซ ทำให้เกิดประจุบวก เรียกว่า ionization กระบวนการดึงอิเล็กตรอนออกจากอนุภาคของของแข็งเรียกว่า electron emission กระบวนการทั้งสองกระบวนการนี้มีความสำคัญพอกัน ในการทำให้เกิดพลาสมา อิเล็กตรอนและประจุที่เกิดขึ้นในวัฏภาคก๊าซจะถูกกระตุ้นด้วยคลื่นสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิดการชนกับผิวของของแข็งและได้อิเล็กตรอนตัวอื่นๆ หลุดออกมา ในเวลาเดียวกัน อิเล็กตรอนพวกนี้ก็สามารถชนกับโมเลกุลของก๊าซตัวอื่นๆทำให้เกิด ionization ได้ วิธีการอื่นๆ ที่ใช้สำหรับสร้างอนุภาคที่มีประจุสามารถแบ่งได้มากมายดังแสดงในรูปที่ 2.1 จากรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่า ประจุลบสามารถเกิดขึ้นได้จากอิเล็กตรอนอิสระที่รวมตัวกันเป็นกลาง (neutral atoms or molecules) ก๊าซที่ประกอบไปด้วยอิเล็กตรอน 1-2 ตัว จะมีช่องว่างในวงอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด ซึ่งง่ายในการชนกับอิเล็กตรอนอีกตัว เพื่อเติมลงไปในช่วงนั้นและทำให้เกิดประจุลบขึ้น ก๊าซพวกนี้ (เช่น ก๊าซออกซิเจน) จะรู้จักกันในนามของ electronegative gases



รูปที่ 2.1 วิธีต่างๆ ที่ทำให้เกิดอนุภาคที่มีประจุ (Nasser, 1971)

พลาสมาสามารถเกิดขึ้นได้จากการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซที่เป็นกลาง (เช่น ก๊าซมีเทน) และอิเล็กตรอนที่ปล่อยมาจากผิวของขั้วโลหะ (metal electrode) เนื่องจากสนามไฟฟ้า กระบวนการนี้เรียกกันทั่วไปว่า field emission process อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากผิวของขั้วโลหะจะถูกเร่งให้

เคลื่อนที่ทันทีในทิศทางของสนามไฟฟ้า และสามารถชนกับอนุภาคที่เป็นกลางเกิดเป็น ionized gases และอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้ อิเล็กตรอนจำนวนมาก อนุภาคก๊าซที่มีประจุ และอนุภาคอิสระ จะทำให้เกิดพลาสมาขึ้นได้ภายในช่วงเวลาสั้นๆ หลังจากเริ่มมีสนามไฟฟ้า ปฏิกริยาอื่นๆ ที่สามารถเกิดได้ภายใต้สภาวะพลาสมา นี้ ทั้งปฏิกริยาการรวมตัวเป็นผลิตภัณฑ์ และปฏิกริยาการแตกตัวเป็นอนุภาคต่างๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 กลไกการชนกันของก๊าซ (Nasser, 1971)

Collisions	
Elastic Collision	$e + A \rightarrow e + A$
Excitation	$e + A \rightarrow e + A^*$
Ionization	$e + A \rightarrow 2e + A^+$
Attachment	$e + A \rightarrow A^-$
Dissociative Attachment	$e + B_2 \rightarrow B^- + B$
Recombination	$e + B_2^+ \rightarrow B_2$
Detachment	$e + B_2^- \rightarrow 2e + B_2$
Ion Recombination	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
Charge Transfer	$A^\pm + B \rightarrow B^\pm + A$
Electronic Decomposition	$e + AB \rightarrow A + B + e$
Atomic Decomposition	$A^* + B_2 \rightarrow AB + B$

ขั้นตอนต่างๆ ของ field emission process ได้แก่ การชนกันระหว่างอนุภาคด้วยกันเอง และการชนกันระหว่างอนุภาคกับผิวของขั้วโลหะหรืออิเล็กตรอน รวมเรียกว่าปรากฏการณ์ประจุไฟฟ้า (electric discharge phenomena) ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานของงานวิจัยนี้

พลาสมาซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์นี้แบ่งได้เป็น 2 ชนิด ชนิดแรกคือ thermal plasma ซึ่งจะเกิดขึ้นในสภาวะที่อุณหภูมิของก๊าซสูงพอๆ กับอุณหภูมิของอิเล็กตรอน อาจเรียกได้ว่าพลาสมาสมดุล (equilibrium plasma) อีกชนิดหนึ่งคือ non-thermal plasma ซึ่งจะเกิดขึ้นในสภาวะที่อุณหภูมิของก๊าซต่ำแต่อุณหภูมิของอิเล็กตรอนสูง อาจเรียกได้ว่าพลาสมาที่ไม่สมดุล (non-equilibrium plasma) อิเล็กตรอนจะมีพลังงานอยู่ในช่วง 1-10 eV ซึ่งสามารถมีอุณหภูมิได้สูงถึง 10,000-100,000 องศาเคลวิน (Rosacha และคณะ 1993)

2.3 ชนิดของพลาสมาที่ไม่สมดุล

2.3.1 Radio frequency (RF) discharge

คลื่นความถี่สูงนี้ใช้ผลิตพลาสมาสำหรับการวัดการปลดปล่อยของแสงที่มองเห็นได้ ขั้วไฟฟ้าจะอยู่ภายนอกของส่วนที่จะเกิดพลาสมา เพื่อป้องกันการกัดกร่อนและการปะปนของพลาสมา สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะมีความยาวคลื่นสูงมากกว่าขนาดของหลอดทดลอง ทำให้พลาสมาที่เกิดขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous plasma) เทคนิคนี้จะใช้ได้ดีที่ความดันต่ำ และบางครั้งสามารถใช้ได้ที่ความดันบรรยากาศในการทำพลาสมาสมดุล

2.3.2 Microwave discharge

เทคนิคนี้ใช้คลื่นไมโครเวฟความถี่ประมาณ 0.3-10 GHz ผ่านลงไปหลอดทดลองโดยตรง โดยใช้ส่วนประกอบที่เรียกว่า resonant cavity มีการทดลองเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของมีเซนโดยตรงภายใต้อิทธิพลของเทคนิคนี้โดย Zerger และคณะ (1992) และ Huang และคณะ (1994) ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) พวก Li/MgO หรือ MoO₃ ช่วยในการทำปฏิกิริยาระหว่างมีเซนกับออกซิเจน

2.3.3 Glow discharge

พลาสมาชนิดนี้เกิดที่ความดันต่ำประมาณ 1-10 มิลลิบาร์ ระหว่างแผ่นขั้วอิเล็กโตรดซึ่งเคลื่อนอยู่ในหลอดทดลอง สามารถใช้เทคนิคนี้ได้กับไฟฟ้ากระแสตรงและไฟฟ้ากระแสสลับที่ความถี่ต่ำ เทคนิคนี้พบเห็นทั่วไปในอุตสาหกรรมผลิตหลอดฟลูออเรสเซนต์และหลอดนีออน แต่ไม่เหมาะสมกับอุตสาหกรรมผลิตสารเคมี

2.3.4 Corona discharge

สืบเนื่องจากเทคนิค glow discharge เมื่อทำที่ความดันสูงขึ้น พลาสมาจะไม่เสถียรและกลายเป็นประจุไฟฟ้าแรงสูงซึ่งยากที่จะควบคุม การใช้ขั้วโลหะ 2 แผ่น หรือ 2 จุด วางในตำแหน่งตรงกันข้ามกัน เป็นวิธีหนึ่งซึ่งช่วยให้พลาสมาในความดันสูงๆ มีความเสถียรขึ้น วิธีนี้คือ corona discharge ลักษณะของพลาสมาจะแตกต่างกันตามชนิดของขั้ว แต่เนื่องจากส่วนเกิดปฏิกิริยาขอบๆ ขั้วมีขนาดเล็กมาก ทำให้เทคนิคนี้ไม่เหมาะสมสำหรับผลิตสารเคมีที่เป็นก๊าซจำนวนมากในอุตสาหกรรม แต่อย่างไรก็ตาม หลักการของเทคนิคนี้สามารถนำไปใช้ในการตกตะกอนโดยใช้ไฟฟ้าได้

ในปี 1995 Lui และคณะ ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการทำปฏิกิริยาระหว่างมีเซนกับออกซิเจน (OCM) โดยใช้เทคนิคนี้ซึ่งมีขั้วเป็นขดลวด โดยศึกษาถึงอิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น Sr/La₂O₃ และ NaOH treated Y Zeolite ที่มีต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะเอทิลีนและอีเทน

2.3.5 Dielectric-barrier discharge

Dielectric-barrier discharge มีหลักการคือ ประจุไฟฟ้าจะเกิดในช่องว่างสำหรับทำปฏิกิริยา ซึ่งอยู่ระหว่างแผ่นขั้วโลหะที่สมมาตรกัน 2 แผ่น หรืออาจเป็นช่องว่างวงแหวนซึ่งอยู่ระหว่างขั้วทรงกระบอก 2 ขนาดซ้อนกัน ขั้วแผ่นโลหะทั้ง 2 แผ่นหรือแผ่นใดแผ่นหนึ่งจะมี dielectric layer คลุมอยู่ ซึ่งโดยปกติมักใช้กระจกแก้วใส เทคนิคนี้อาจรู้จักกันในชื่อที่ว่า silent electric discharge ซึ่งมีงานทดลองมากมายเกี่ยวกับพลาสมาแบบนี้ในการทำปฏิกิริยาเคมี (Nasser, 1971) เทคนิคนี้สามารถใช้ได้ทั้งที่ความดันบรรยากาศและที่ความดันไม่สูงมากนัก โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงที่ความถี่ 50 หรือ 60 Hz พลาสมาจะถูกผลิตออกมามากมายในสถานะก๊าซและถูกเรียกว่า micro-discharges ซึ่งกระจายทั่วช่องว่างระหว่างขั้วนั้น การแตกตัวเป็นประจุของก๊าซจะเกิดขึ้น (ionization) ประจุจะเคลื่อนย้ายและสะสมอยู่ที่ผิวของกระจกแก้วซึ่งจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้า ซึ่งมีทิศตรงกันข้ามกับสนามไฟฟ้าขาเข้า ไม่กี่วินาทีสนามไฟฟ้าทั้งสองจะเกิดการสมดุลและหักล้างกันไป และเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ให้สูงขึ้น micro-discharge จะเกิดขึ้นมาใหม่อีกครั้งทันทีที่มีสนามไฟฟ้าพอเหมาะในช่องว่างนั้น โดยสรุปแล้ว dielectric มีหน้าที่ 2 ประการคือ จำกัดการเคลื่อนย้ายของประจุไปยังขั้วไม่ให้มากจนเกินไป ซึ่งเป็นการป้องกันการลัดวงจร อีกประการคือ ช่วยกระจาย micro-discharge ให้ทั่วช่องว่างระหว่างขั้วนั้น เพื่อให้ไอเล็กตรอนมีโอกาสสัมผัสกับอนุภาคของก๊าซให้ได้มากที่สุด เทคนิคนี้ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตโอโซน และกำจัดสารพิษพวก NO_x และ SO_x ออกจากก๊าซจากการเผาไหม้ แต่สำหรับการเปลี่ยนแปลงของมีเทนโดยเทคนิคนี้ยังคงเป็นแค่งานวิจัยที่ต้องการการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้สามารถประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมในอนาคต

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของมีเทนโดยใช้วิธี Dielectric barrier discharge เริ่มจาก Mallinson และคณะ ในปีค.ศ. 1987 ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างมีเทนและก๊าซออกซิเจน โดยใช้ไฟฟ้ากระแสสลับที่ความดันบรรยากาศ ผลปรากฏว่ามีเทนสามารถทำปฏิกิริยาได้ 5-10% และได้เมทิลแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ 7-9% อัตราส่วนระหว่างมีเทนและออกซิเจนที่ใช้คือ 76 : 24 ที่ 68°C และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 12.5 sec และเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ มีเทนสามารถทำปฏิกิริยาได้สูงขึ้น

ต่อมา Bhatnagar (1993) ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลกระทบของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และความดันย่อยของสารตั้งต้นซึ่งก็คือมีเทนและออกซิเจน พบว่า ที่ความต่างศักย์ของระบบเท่ากับ 9 kV และที่อัตราการเคลื่อนที่ของก๊าซเท่ากับ 500 ml/sec เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างมีเทนต่อออกซิเจน มีเทนเกิดปฏิกิริยาได้ต่ำลง และคาร์บอนออกไซด์ก็จะเกิดขึ้นต่ำลงเช่นกัน และที่ความต่างศักย์ 18 kV

อัตราส่วนระหว่างมีเรนต์ออกซิเจน เท่ากับ 3 : 1 และอัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ 500 ml/sec ระบบสามารถให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของมีเรนต์ที่ 5.72% และได้เมทิลแอลกอฮอล์สูงสุดถึง 17.76% ถึงแม้ว่าสามารถทำให้มีเรนต์มีการเปลี่ยนแปลงได้มากกว่านี้ เมื่อลดอัตราส่วนระหว่างมีเรนต์ออกซิเจน แต่เมทิลแอลกอฮอล์ที่ได้กลับลดต่ำลงอย่างมาก เพราะมีเรนต์ส่วนใหญ่เกิดการเผาไหม้ไปเป็นก๊าซคาร์บอนออกไซด์ ในงานวิจัยนี้ยังมีการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีขั้นต้นด้วย

Shepelev และคณะ (1993) พยายามอธิบายผลกระทบของอีเรนต์ที่มีต่อปฏิกิริยาระหว่างมีเรนต์และออกซิเจน ผลที่ได้คล้ายคลึงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้ กล่าวคือ การเพิ่มความต่างศักย์ให้แก่ระบบจะทำให้เกิดคาร์บอนออกไซด์มากขึ้น และการทำปฏิกิริยาระหว่างมีเรนต์และออกซิเจนลดต่ำลง เมื่อเพิ่มอัตราการไหลก๊าซผสม ซึ่งทำให้ได้เมทิลแอลกอฮอล์สูงขึ้นและได้คาร์บอนออกไซด์ต่ำลง ผลผลิตภัณฑ์อื่นที่ตรวจพบได้แก่ formaldehyde และเอทิลีน ที่ความต่างศักย์ของระบบไม่สูงนัก

ต่อมาในปี 1996 ชันติ รัชโยติไพบูลย์ ได้ทำการทดลองเปลี่ยนแปลงมีเรนต์ภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูงโดยใช้ DBD reactor ภายใต้สถานะไม่มีออกซิเจน ทั้งนี้เพื่อเลี่ยงการเกิดก๊าซคาร์บอนออกไซด์ที่เป็นมลพิษและเป็นสารที่ไม่ต้องการ พบว่าการเปลี่ยนแปลงมีเรนต์เพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มความต่างศักย์สูงขึ้นและเมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักยาวนานขึ้น การเพิ่มสัดส่วนฮีเลียมช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงมีเรนต์ ผลผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นอีเรนต์ ซึ่งสรุปได้ว่าปฏิกิริยารวมตัว (Coupling) เกิดขึ้นเป็นส่วนใหญ่

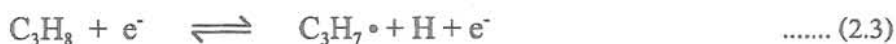
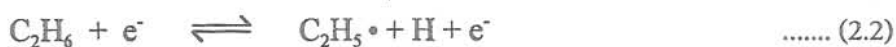
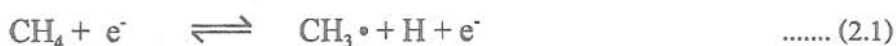
2.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีมีเรนต์ภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ที่อาจเกิดขึ้นได้ในระบบสนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกกระตุ้นและกลายเป็นโมเลกุลหรืออะตอมที่ว่องไวก่อนที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียรมากขึ้น โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะอยู่ในรูปของประจุหรืออนุภาคอิสระ สำหรับงานวิจัยนี้จะสมมุติให้ทุกปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากอนุภาคอิสระ เนื่องจากปฏิกิริยาส่วนใหญ่ผันกลับได้ ทำให้ยากในการคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริง การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมจึงถูกพิจารณาแทน โดยการคำนวณจากการเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้น ซึ่งวิธีการพิจารณาได้อธิบายไว้อย่างชัดเจนในส่วนนี้เช่นกัน

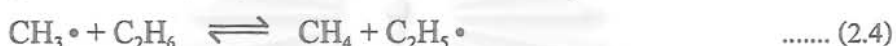
2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี

2.4.1.1 ปฏิกิริยาเริ่มต้น

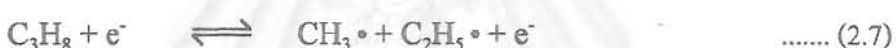
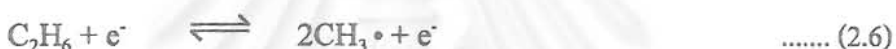
โมเลกุลของมีเทนจะถูกกระตุ้นด้วยประจุอิเล็กตรอนไปเป็นอนุภาคอิสระของมีเทนที่มีไฮโดรเจนลดลง โมเลกุลของอีเทนและโพรเพนก็ถูกกระตุ้นคล้ายคลึงกัน ดังแสดงในสมการเคมี



ไม่เพียงแต่ประจุอิเล็กตรอนที่สามารถกระตุ้นโมเลกุลของสารตั้งต้นได้ อนุภาคอิสระก็สามารถกระตุ้นได้เช่นเดียวกัน โดยเกิดปฏิกิริยาแทนที่ไฮโดรเจนซึ่งกันและกัน อนุภาคอิสระของมีเทนสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของอีเทนและโพรเพนไปเป็นอนุภาคอิสระได้



นอกจากนั้น ประจุอิเล็กตรอนสามารถทำให้พันธะ C-C ของอีเทนและโพรเพนแตกออกได้เช่นกัน

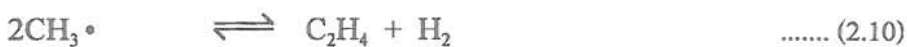
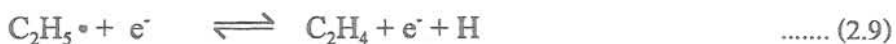
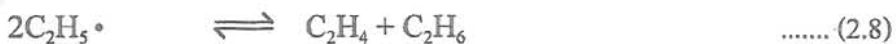


2.4.1.2 ปฏิกิริยาการเกิดผลิตภัณฑ์

อนุภาคอิสระของมีเทนจะทำปฏิกิริยากับอนุภาคอิสระตัวอื่นๆ ทำให้เกิดอีเทนและโพรเพนซึ่งเป็นการผันกลับของปฏิกิริยา (2.6) และ (2.7) และถ้ามีไฮโดรเจนอยู่มากในระบบ ปฏิกิริยา (2.1) (2.2) และ (2.3) จะเกิดการผันกลับได้เช่นกัน และทำให้การเกิดปฏิกิริยาเคมีของระบบสิ้นสุด นอกจากนี้อาจได้อีเทนและโพรเพนเป็นผลพลอยได้จากการเกิดของผลิตภัณฑ์ ดังเช่นในปฏิกิริยา (2.8) สำหรับผลิตภัณฑ์อื่นๆ อนุภาคอิสระจะทำปฏิกิริยากันดังต่อไปนี้

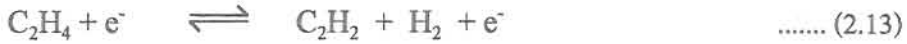
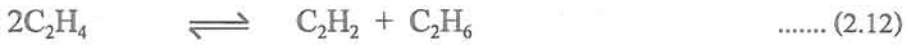
- การเกิดเอทิลีน

มี 4 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการผลิตเอทิลีนจากทั้งมีเทนและอีเทน 3 ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยารวมตัว (Coupling) ได้แก่ปฏิกิริยา (2.8) (2.10) และ (2.11) ส่วนปฏิกิริยา (2.9) และ (2.10) เป็นปฏิกิริยาการสูญเสียไฮโดรเจน (Dehydrogenation)



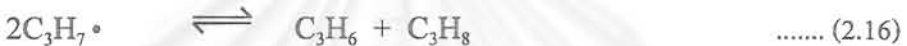
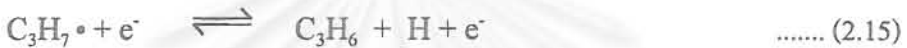
- การเกิดอะเซทิลีน

อะเซทิลีนสามารถเกิดจากเอทิลีนดังปฏิกิริยา (2.12) และ (2.13) โดยปฏิกิริยา (2.13) เป็นการสูญเสียไฮโดรเจน (Dehydrogenation)



- การเกิดโพรพิลีน

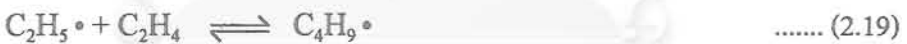
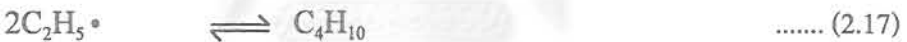
โพรพิลีนสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาการรวมตัว 2 ปฏิกิริยา ได้แก่ปฏิกิริยา (2.14) และ(2.16) ส่วน (2.15) เป็นปฏิกิริยาการสูญเสียไฮโดรเจน



ปฏิกิริยา (2.14) (2.15) สามารถผลิตโพรพิลีนได้มากในสภาวะแวดล้อมที่มีไฮโดรเจนในระบบน้อย แต่ถ้ามีไฮโดรเจนมากจะเกิดการผลิตโพรเพนแทนดัง ปฏิกิริยา (2.14) ปฏิกิริยา (2.3)

- การเกิดบิวเรน

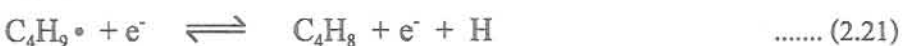
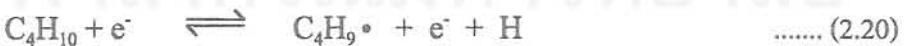
บิวเรนสามารถเกิดได้จากปฏิกิริยาการรวมตัว 3 ปฏิกิริยา ได้แก่



จากที่ได้อธิบายมาแล้วข้างต้น บิวเรนสามารถเกิดจากปฏิกิริยา (2.19) ได้มากในสภาวะที่มีไฮโดรเจนมาก

- การเกิดบิวรีน

ถ้าในระบบมีสภาวะเหมาะสมที่จะเกิดบิวเรน บิวเรนที่เกิดขึ้นจะถูกกระตุ้นให้เสียไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่องได้บิวรีนดังปฏิกิริยา (2.20) และ (2.21) หรืออาจเกิดปฏิกิริยารวมตัวของอนุภาคอิสระของบิวเรนดังปฏิกิริยา (2.22)



ถ้าในระบบไม่สามารถผลิตบิวเรนได้ บิวรีนที่เกิดขึ้นมักเกิดจากการรวมตัวของอนุภาคอิสระต่างๆ ดังปฏิกิริยา (2.23) และ (2.24) หรือเกิดจากปฏิกิริยา (2.19) ในสภาวะที่มีไฮโดรเจนในระบบน้อยดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจำพวกที่มีพันธะเดี่ยว (alkane, paraffin) มักเกิดจากปฏิกิริยารวมตัวกับไฮโดรเจน (Hydrogenation) และปฏิกิริยาการรวมตัว ในขณะที่ผลิตภัณฑ์พวกพันธะคู่หรือพันธะสาม (alkene, olefins หรือ alkyne) จะเกิดได้จากปฏิกิริยาการเสียไฮโดรเจนและปฏิกิริยาการรวมตัว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับสถานะของระบบ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับไฮโดรเจนมักจะเกิดในสถานะที่มีไฮโดรเจนอยู่มากซึ่งตรงข้ามกับปฏิกิริยาการเสียไฮโดรเจน และถ้าการเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้นค่อนข้างน้อย โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุภาคอิสระชนิดเดียวกันก็จะน้อยด้วย

2.5.2 การพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

รูปแบบของปฏิกิริยาทั้งหมดถูกพัฒนาสำหรับอธิบายพฤติกรรมของระบบที่ศึกษา ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าไม่ได้ออกแบบการทดลองไว้สำหรับคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นสมการการยกกำลังจึงถูกเลือกมาอธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของสารตั้งต้น

2.5.2.1 การวิเคราะห์เชิงอนุพันธ์

เนื่องจากการทดลองส่วนใหญ่ สารตั้งต้นมีการเปลี่ยนแปลงไม่ถึง 10% การวิเคราะห์เชิงอนุพันธ์จึงถูกเลือกมาใช้ รูปแบบของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับก๊าซผสม 2 ก๊าซมีดังนี้

$$R_{CH_4} = -\frac{dP_{CH_4}}{dt} = k_2 P_{CH_4}^{a_1} P_B^{b_1} \quad \dots\dots (2.26)$$

$$R_B = -\frac{dP_B}{dt} = k_2 P_{CH_4}^{a_2} P_B^{b_2} \quad \dots\dots (2.26)$$

เมื่อ R_{CH_4} = อัตราเร็วของปฏิกิริยาของมีเทน

R_B = อัตราเร็วของปฏิกิริยาของอีเทน, หรือ โพรเพน

P_{CH_4} = ความดันย่อยของมีเทนในสารตั้งต้น

P_B = ความดันย่อยของอีเทน, หรือ โพรเพน ในสารตั้งต้น

k_1 = ค่าคงที่

a_j, b_j = อันดับของมีเทน และอีเทนหรือ โพรเพน ตามลำดับ

t = เวลาในการทำปฏิกิริยา

ความดันย่อยของสารตั้งต้นแต่ละสารคำนวณจากค่าเฉลี่ยของสารนั้นระหว่างขาเข้าและขาออก ใช้โปรแกรม Solver ใน Excel หาค่าตัวแปรต่างๆ

2.5.2.2 การไหลแบบลูกสูบ

เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์เคมีมีขนาดใหญ่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยายาวนาน ทำให้วิธีวิเคราะห์เชิงอนุพันธ์ไม่เหมาะสมกับบางระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเกิน 10% ดังนั้นจึงใช้การไหลแบบลูกสูบมาอธิบายแทน กรณีนี้ก็เช่นเดียวกัน เริ่มจากปฏิกิริยาการยกกำลังของสารตั้งต้น เช่นเดียวกับสมการ (2.25) และ (2.26) จากนั้นทำการทดลองโดยเริ่มต้นด้วยให้ความดันย่อยของมีเทนในสารตั้งต้นสูงมากๆ จนถึงจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากหลังทำปฏิกิริยาและสมมติให้ความดันย่อยของมีเทนคงที่ตลอดการทดลองได้ ดังนั้นพจน์ของความดันย่อยของมีเทนสามารถรวมเป็นค่าคงที่ค่าหนึ่ง สมการ (2.26) จะเป็น

$$-\frac{dP_B}{dt} = k_2' P_B^{b_2} \quad \text{..... (2.27)}$$

$$\text{โดยที่ } k_2' = \text{ค่าคงที่ } \text{min}^{-1} \\ = k_2 P_{\text{CH}_4}^{a_2}$$

อินทิเกรตสมการข้างต้นจะได้

$$P_B = [k_2' (1-b_2) t + P_{Bi}^{(1-b_2)}]^{1/(1-b_2)} \quad \text{..... (2.28)}$$

โดยที่ P_{Bi} = ความดันย่อยเริ่มต้นของอีเทนหรือโพรเพนในสารตั้งต้น

ใช้โปรแกรม Excel แก่สมการหาค่าตัวแปร k_2' และ b_2 โดยข้อมูลที่ใช้สำหรับคำนวณจะได้จากการทำการทดลองที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน และอัตราส่วนของสารตั้งต้นแตกต่างกัน สมการ (2.25) สามารถเขียนได้เป็น

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{dt} = k_1' P_B^{b_1} \\ = k_1' [-k_2' (1-b_2) t + P_{Bi}^{(1-b_2)}]^{b_1/(1-b_2)} \quad \text{..... (2.29)}$$

$$\text{โดยที่ } k_1' = \text{ค่าคงที่ } \text{min}^{-1} \\ = k_1 P_{\text{CH}_4}^{a_1}$$

อินทิเกรตสมการข้างต้นจะได้

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{k_1'}{k_2'(b_1+1-b_2)} \left([-k_2'(1-b_2) t + P_{Bi}^{(1-b_2)}]^{(1+b_1)/(1-b_2)} - P_{Bi}^{(b_1+1-b_2)} \right) + P_{\text{CH}_4i} \quad \text{..... (2.30)}$$

โดยที่ P_{CH_4i} = ความดันย่อยเริ่มต้นของมีเทนในสารตั้งต้น

ตัวแปร k_1' และ b_2 จะหาได้จากการใช้โปรแกรม Excel เช่นเดียวกัน

การพิจารณาหาตัวกำลังของความดันย่อยของมีเทนต้องทำการทดลองเพิ่มเติม โดยใช้ฮีเทน หรือ โพรเพน ให้มีความดันย่อยสูงๆ ซึ่งเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงไปแล้วสามารถสมมติให้ความดันย่อยของสารคงที่ตลอดการทดลอง สมการ (2.25) และ (2.26) จะเขียนเป็น

$$-\frac{dP_{CH_4}}{dt} = k_1'' P_{CH_4}^{a_1} \quad \dots\dots (2.31)$$

$$-\frac{dP_B}{dt} = k_2'' P_{CH_4}^{a_2} \quad \dots\dots (2.32)$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } k_1'' &= \text{ค่าคงที่, } \text{min}^{-1} \\ &= k_1 P_B^{b_1} \\ k_2'' &= \text{ค่าคงที่, } \text{min}^{-1} \\ &= k_2 P_B^{b_2} \end{aligned}$$

วิธีพิจารณาค่าตัวแปรสามารถทำได้เหมือนที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น การพิจารณาหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา k_1 และ k_2 จะใช้ข้อมูลการทดลองที่มีมีเทนปริมาณมากๆ ซึ่งสมมติว่าคงที่ตลอดการทดลอง มาใช้คำนวณ จากนั้นอินทิเกรตสมการ (2.26) จะได้

$$P_B = [k_2' P_{CH_4}^{a_2} (1-b_2) \tau + P_{B1}^{(1-b_2)}]^{1/(1-b_2)} \quad \dots\dots (2.33)$$

$$\text{โดยที่ } k_2' = \text{ค่าคงที่, } \text{min}^{-1}$$

หลังจากแทนค่า a_2 และ b_2 ในสมการข้างต้นแล้ว ใช้โปรแกรม Excel หาค่าของ k_2 ได้ และเมื่อแทนสมการ (2.33) ลงในสมการ (2.25) แล้วอินทิเกรต จะได้ค่า k_1 จากการ ใช้โปรแกรม Excel เช่นเดียวกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ดังได้กล่าวมาแล้วงานวิจัยที่ผ่านมาจะเติมก๊าซออกซิเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ DBD พร้อมๆ กับมีเทน เพื่อทำให้มีเทนทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตาม ก๊าซออกซิเจนมีผลกระทบด้านลบ คือส่วนหนึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนออกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ในงานวิจัยนี้จึงใช้ก๊าซมีเทน อีเทน และ โพรเพน เป็นสารตั้งต้นเท่านั้น เพื่อหลีกเลี่ยงการสูญเสียมีเทนไปเป็นผลิตภัณฑ์คาร์บอนออกไซด์ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของอีเทนและโพรเพนที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน และพิจารณาถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของระบบ ตลอดจนการศึกษาจลพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น

3.1 อุปกรณ์การทดลองและสารเคมี

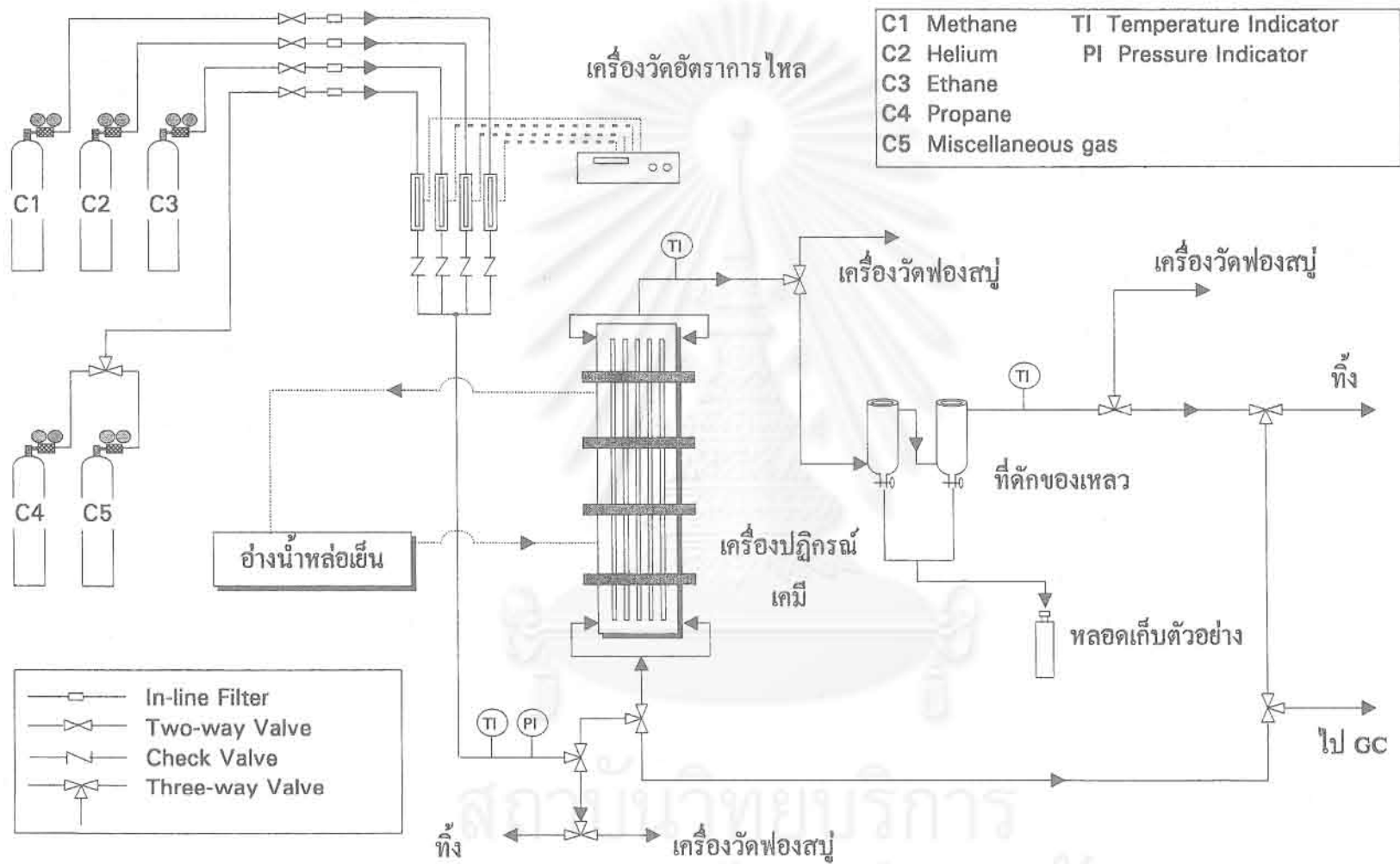
รูปที่ 3.1 แสดงระบบของเครื่องมือและเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ระบบถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนการเตรียมสารตั้งต้น ส่วนการเกิดปฏิกิริยา และ ส่วนผลิตภัณฑ์

3.1.1 ส่วนการเตรียมสารตั้งต้น

สารตั้งต้นทุกชนิดที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นก๊าซที่ได้จากบริษัท TIG (Thai Industrial Gases) คุณสมบัติของก๊าซแสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ก๊าซทุกชนิดนำมาใช้ทดลองโดยไม่ได้ทำให้บริสุทธิ์เนื่องจากไม่จำเป็น อัตราการไหลของก๊าซควบคุมโดยใช้ Mass flow controller ของ SIERRA[®] ซึ่งมีค่าความผิดพลาดน้อยกว่า 1%

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของก๊าซที่ใช้ในการทดลอง

Gas	Purity (%)
Methane	99.0
Ethane	99.5
Propane	99.5
Butane	99.5
Ethylene (N ₂ balance)	5.26
Propylene (N ₂ balance)	0.51
Helium	99.999



รูปที่ 3.1 แผนภาพระบบการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ Dielectric-Barrier Discharge (DBD)

ความดันขาออกจากถังก๊าซทุกถังถูกปรับความดันประมาณ 20-30 psi และมีวาล์วป้องกันการไหลย้อนกลับของก๊าซหลังจากผ่านเครื่องวัดอัตราไหลของก๊าซแล้ว โดยใช้วาล์วของ Swagelok® ท่อก๊าซทุกท่อจะรวมกันเป็นท่อเดียวก่อนไหลเข้าสู่ส่วนปฏิกิริยา และมีเครื่องวัดความดันของก๊าซร่วมเมื่อทำการทดลองที่ความดันบรรยากาศ เข็มจะชี้ที่เลขศูนย์ แต่ถ้ามีการรั่วไหลหรืออุดตันของระบบ ค่าความดันจะเปลี่ยนแปลงให้เห็น

3.1.2 ส่วนการเกิดปฏิกิริยา

ในส่วนนี้จะประกอบไปด้วยเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD (Dielectric Barrier Discharge) และเครื่องมืออื่นๆ ที่ต่อเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์นี้ ได้แก่ระบบน้ำหล่อเย็นและระบบไฟฟ้า

3.1.2.1 เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD

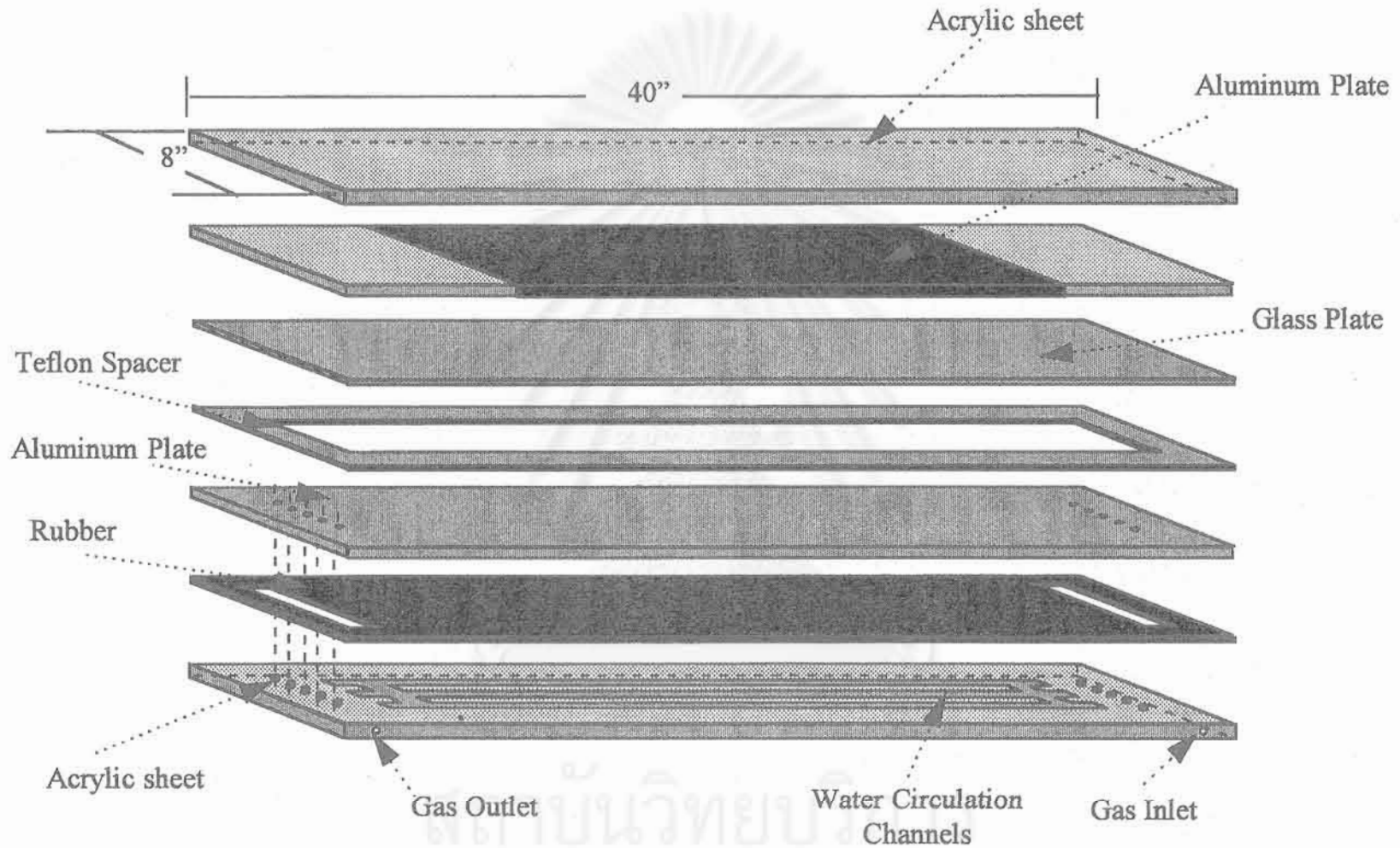
รูปที่ 3.2 แสดงถึงโครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์เคมีซึ่งประกอบด้วยขั้วโลหะ 2 ขั้ว เป็นแผ่นอะลูมิเนียม โดยที่แผ่นอะลูมิเนียมข้างหน้ามีกระจกหนาประมาณ 3 mm ประกบไว้ ซึ่งเป็นด้านที่กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าสู่ระบบ ในงานวิจัยนี้ใช้กรอบที่ทำจากแผ่นเทฟลอน (Teflon spacer) กั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้ว เพื่อให้เกิดช่องว่างสำหรับการเกิดปฏิกิริยาซึ่งมีปริมาตรประมาณ 231 ml โดยคำนวณจากความหนา ความกว้างและความยาวของกรอบด้านในของแผ่นเทฟลอน สำหรับด้านหลังของแผ่นอะลูมิเนียมอีกข้างซึ่งเป็นด้านที่กระแสไฟฟ้าไหลออกจากระบบ จะมีระบบน้ำหล่อเย็นอยู่เพื่อระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา อุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นควบคุมที่ 18 °C คงที่ตลอดการทดลอง

3.1.2.2 ระบบไฟฟ้า

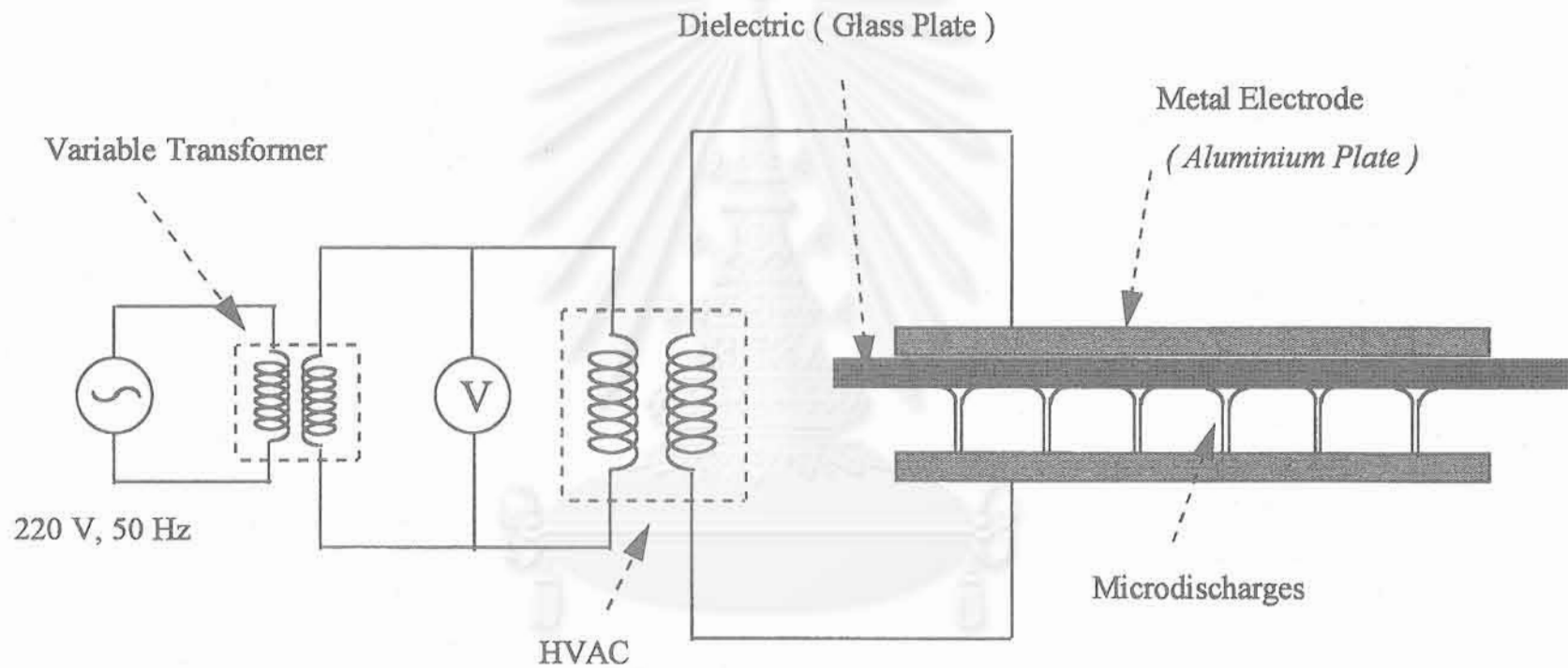
รูปที่ 3.3 แสดงระบบไฟฟ้าที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ไฟฟ้ากระแสสลับที่ใช้เข้ามีความต่างศักย์ 220 โวลต์ ที่ความถี่ 50 Hz โดยมีตัวปรับค่าความต่างศักย์ขาเข้าได้ตามต้องการก่อนผ่านเข้าสู่หม้อแปลง โดยหม้อแปลงนี้สามารถปรับความต่างศักย์ให้สูงขึ้น 125 เท่า ความต่างศักย์ก่อนเข้าหม้อแปลงสามารถอ่านจากโวลต์มิเตอร์

3.1.3 ส่วนผลิตภัณฑ์

อัตราการไหลของก๊าซทั้งขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมีสามารถตรวจสอบความถูกต้องโดยใช้เครื่องตรวจแบบฟองสบู่ (soap bubble meter) โดยในแต่ละการทดลองมีการเปลี่ยนไปน้อยมาก จึงสามารถสรุปได้ว่า อัตราการไหลของก๊าซคงที่ตลอดการทดลอง ก๊าซที่ไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมีไหลผ่านคอนเดนเซอร์เพื่อควบแน่นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวออก โดยอุณหภูมิของคอนเดนเซอร์ควบคุมอยู่ที่ -10 ถึง -20 °C โดยใช้น้ำแข็งแห้ง แต่ในงานวิจัยนี้ไม่พบผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวแต่อย่างไร



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 8.3 ระบบไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลอง

ก๊าซที่ไหลผ่านคอนเดนเซอร์ถูกนำไปตรวจวัดองค์ประกอบ โดยผ่านก๊าซเข้าเครื่องวิเคราะห์ GC (Gas Chromatography) ของ Perkin-Elmer โดยใช้เครื่องตรวจวัดเป็นแบบวัดการนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector, TCD) คอลัมน์ที่ใช้ Porapak-Q ซึ่งมีขนาด 12'x1/8" ซึ่งสามารถวิเคราะห์แยกสารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาออกจากกันได้ รวมทั้งแยกก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนด้วย

การวิเคราะห์ทางปริมาณใช้ค่าเปอร์เซ็นต์ทางปริมาตรเป็นตัวเปรียบเทียบโดยคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของสารที่วิเคราะห์ได้ด้วย GC จากนั้นจึงนำข้อมูลนี้ไปใช้ในการคำนวณเป็นข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองต่อไป

ในแต่ละครั้งการวิเคราะห์ด้วย GC ใช้เวลาประมาณ 10-15 นาที สภาวะการควบคุมเครื่อง GC มีดังต่อไปนี้

ระบบการฉีดสารตัวอย่าง	: ระบบวาล์วออกโตเมติกโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์
อุณหภูมิตรงที่ฉีดสารตัวอย่าง	: 160 °C
อุณหภูมิเตา	: 100° C 5 นาที เร่งด้วยอัตรา 27° C / นาที ไปที่ 140° C ทิ้งไว้ 4-8 นาที
วิธีตรวจวัด	: TCD
อุณหภูมิที่ใช้วิเคราะห์	: 180° C
ก๊าซอ้างอิง	: ฮีเลียม 99.999%
อัตราการไหลของก๊าซอ้างอิง	: 20 ml/min

3.2 วิธีทำการทดลอง

1. ผ่านก๊าซที่เป็นสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบ โดยกำหนดอัตราการไหลของก๊าซรวมตามต้องการ
2. ตรวจสอบความถูกต้องของปริมาณและอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเครื่อง GC และรอกจนได้ค่าการวิเคราะห์คงที่
3. ผ่านกระแสไฟฟ้าโดยปรับความต่างศักย์ตามต้องการ
4. รอกจนเข้าสู่สภาวะสมดุล โดยดูจากผลที่วิเคราะห์ทาง GC ก่อนข้างครั้งที่
5. ปิดกระแสไฟฟ้าและก๊าซที่เป็นสารตั้งต้น
6. ล้างระบบโดยใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ผ่านเข้าไป รอกจน GC วิเคราะห์แล้วไม่พบสารใดๆ เหลืออยู่
7. เปลี่ยนสภาวะใหม่ แล้วทำซ้ำข้างต้นทั้งหมด

3.2.1 ระบบมีเรนบริสุทธิ

- สภาวะการทดลองชุดที่ 1

ความต่างศักย์	5,625 V
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20, 30, 40, 60 และ 70 ml/min
- สภาวะการทดลองชุดที่ 2

ความต่างศักย์	6,250 V
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20, 30, 40, 60 และ 70 ml/min
- สภาวะการทดลองชุดที่ 3

ความต่างศักย์	4,625 และ 5,125 V
ค่าอัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	40 ml/min

3.2.2 ระบบมีเรน-อีเรน

ค่าความต่างศักย์คงที่ตลอดทุกการทดลองที่ 5,625 V

- สภาวะการทดลองที่ 1

อัตราส่วนระหว่างมีเรน : อีเรน	9:1, 8:2, 7:3, 5:5, 3:7, 2:8 และ 1:9
ค่าอัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	คงที่ทุกการทดลองที่ 40 ml/min
- สภาวะการทดลองที่ 2

อัตราส่วนระหว่างมีเรน : อีเรน	- เลือกจากผลการทดลองชุดที่ 1
	- เลือกที่มีอัตราส่วนของมีเรนน้อยที่สุดแต่ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงหายไปหลังการทำปฏิกิริยา 1 ค่า
	- คงที่ค่านั้นไว้ทุกการทดลอง
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20-80 ml/min
- สภาวะการทดลองที่ 3

อัตราส่วนระหว่างมีเรน : อีเรน	- เลือกจากผลการทดลองชุดที่ 1
	- เลือกที่มีอัตราส่วนของอีเรนน้อยที่สุดแต่ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงหายไปหลังการทำปฏิกิริยา 1 ค่า
	- คงที่ค่านั้นไว้ทุกการทดลอง
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20-80 ml/min

3.2.3 ระบบอีเรนบริสุทธิ

ความต่างศักย์	5,625 V
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20, 25 และ 30 ml/min

3.2.4 ระบบมีเรน-โพรเพน

- สถานะการทดลองชุดที่ 1

ความต่างศักย์	5,625 V
อัตราส่วนระหว่างมีเรน:โพรเพน	9:1, 8:2, 7:3, 5:5, 3:7, 2:8 และ 1:9
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	40 ml/min

- สถานะการทดลองชุดที่ 2

ความต่างศักย์	6,250 V
อัตราส่วนระหว่างมีเรน:โพรเพน	9:1, 8:2, 7:3, 5:5, 3:7, 2:8 และ 1:9
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	40 ml/min

- สถานะการทดลองชุดที่ 3

ความต่างศักย์	5,625 V
อัตราส่วนระหว่างมีเรน:โพรเพน	- เลือกจากผลการทดลองชุดที่ 1 - เลือกที่มีอัตราส่วนของมีเรนน้อยที่สุดแต่ ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงหายไปหลังการทำ ปฏิกิริยา 1 ค่า - คงที่ค่านั้นไว้ทุกการทดลอง
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20-80 ml/min

- สถานะการทดลองชุดที่ 4

ความต่างศักย์	6,250 V
อัตราส่วนระหว่างมีเรน:โพรเพน	- เลือกจากผลการทดลองชุดที่ 2 - เลือกที่มีอัตราส่วนของโพรเพนน้อยที่สุด แต่ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงหายไปหลังการ ทำปฏิกิริยา 1 ค่า - คงที่ค่านั้นไว้ทุกการทดลอง
อัตราการไหลของก๊าซโดยรวม	20-80 ml/min

3.2.5 ระบบโพรเพนบริสุทธิ

- สถานะการทดลองที่ 1

ความต่างศักย์	5,625 V
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20, 25, 30, 35 และ 40 ml/min

- สถานะการทดลองที่ 2

ความต่างศักย์	6,250 V
อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้น	20, 25, 30, 35 และ 40 ml/min



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลของการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกจะอธิบายถึงผลกระทบของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงไปของมีเซนและการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ ส่วนที่ 2 แสดงผลการพิจารณาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา ภาคผนวก ก แสดงวิธีการคำนวณประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและการเกิดผลิตภัณฑ์ โดยข้อมูลการทดลองได้รวบรวมไว้ในภาคผนวก ข

4.1 ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพระบบ DBD

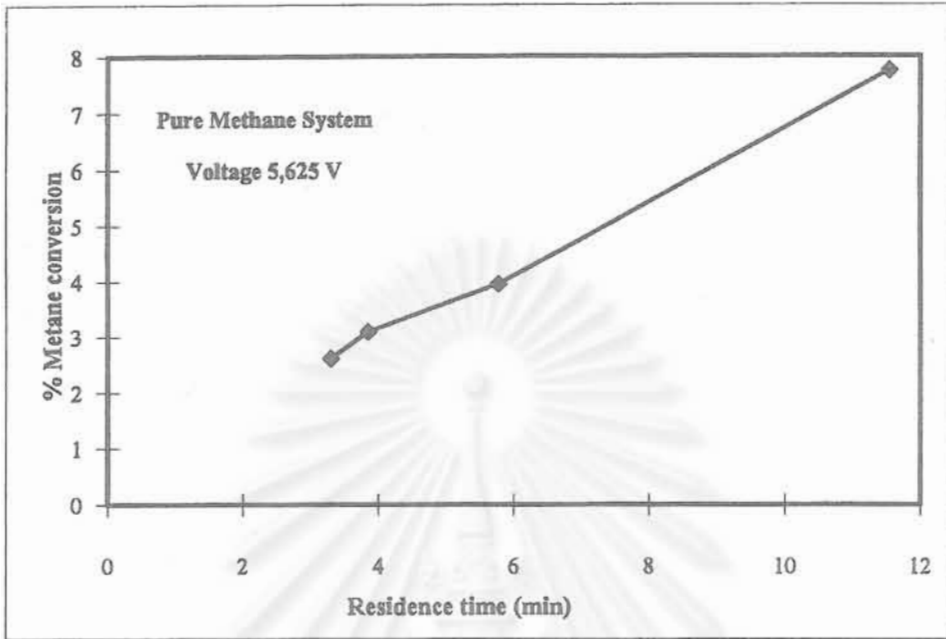
4.1.1 ระบบมีเซนบริสุทธิ์

4.1.1.1 ผลเวลาเก็บกักต่อการเปลี่ยนแปลงมีเซน

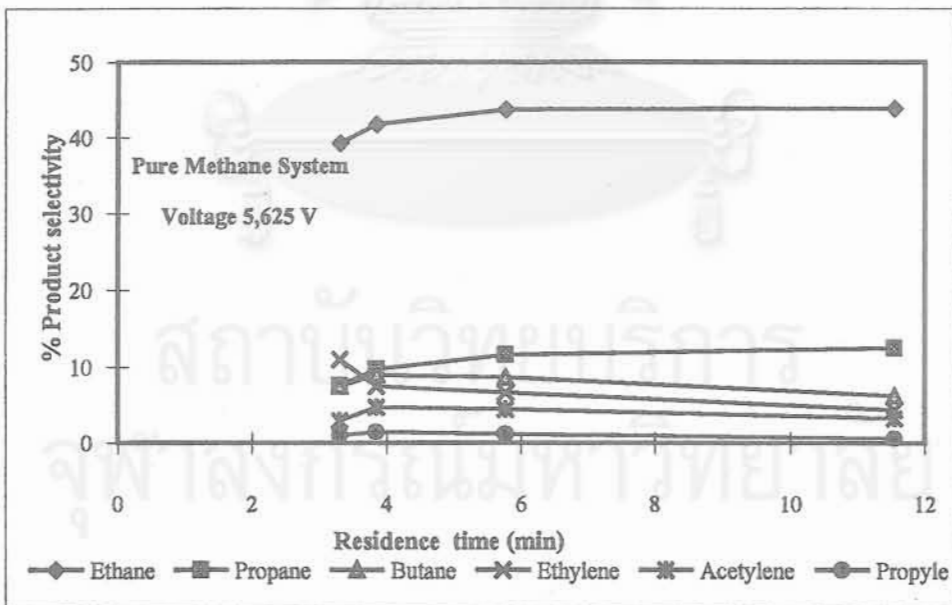
รูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า ที่ความต่างศักย์คงที่ที่ 5,625 V การเปลี่ยนแปลงมีเซนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักของก๊าซ เนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานขึ้น ทำให้โมเลกุลของมีเซนมีโอกาสชนกับประจุอิเล็กตรอนสูงขึ้น ทำให้การแตกตัวระหว่างพันธะ C-H ของมีเซนมีมากขึ้น จึงทำให้มีเซนเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ได้สูงขึ้น

4.1.1.2 ผลเวลาเก็บกักต่อการเกิดผลิตภัณฑ์

จะเห็นได้จากรูปที่ 4.2 เมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักของก๊าซที่ความต่างศักย์คงที่ (5,625 V) ผลิตภัณฑ์พวกอัลเคน (ไฮโดรคาร์บอนที่มีแต่พันธะเดี่ยว) ผลิตภัณฑ์พวกอัลคีน (ไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่) และพวกอัลไคน์ (ไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะสาม) ค่อนข้างคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง โดยไฮเซนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมากที่สุดในระบบในขณะที่โพรเพนเกิดขึ้นมากเป็นอันดับสอง ซึ่งอธิบายได้ว่ามีเซนส่วนใหญ่ทำปฏิกิริยากันเองไปเป็นสารอัลเคนและได้ผลพลอยได้เป็นไฮโดรเจนจำนวนหนึ่ง แต่เวลาเก็บกักยาวนานขึ้นพบว่าปริมาณไฮเซนและโพรเพนไม่ได้เพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากไฮเซนและโพรเพนเกิดปฏิกิริยาต่อโดยสูญเสียไฮโดรเจน (dehydrogenation) ไปเป็นเอทิลีนและโพรพิลีน แต่เอทิลีนและโพรพิลีนที่เกิดขึ้นไม่ค่อยเสถียรในสภาวะแวดล้อมที่มีไฮโดรเจนอยู่มาก ทำให้ง่ายต่อปฏิกิริยาการรวมตัวกับ



รูปที่ 4.1 การเปลี่ยนแปลงมีเทนที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบมีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V



รูปที่ 4.2 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบมีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V

ไฮโดรเจน (hydrogenation) กลับไปเป็นอัลเคน จึงทำให้ปริมาณเอธิลีน โพรพิลีนและอาเซทิลีนไม่สูงมากนักในระบบเมื่อเปรียบเทียบกับสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ

4.1.1.3 ผลของค่าความต่างศักย์ต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน

รูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นถึงผลกระทบของค่าความต่างศักย์ในระบบที่อัตราการไหลของก๊าซตั้งต้นคงที่ที่ 40 ml/min ที่เวลาเก็บกัก 5.8 min ซึ่งการเปลี่ยนแปลงไปของมีเทนเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ของระบบสูงขึ้น เป็นที่น่าสังเกตได้ว่าการเพิ่มขึ้นของการเปลี่ยนแปลงมีเทนสูงขึ้นเป็นเส้นตรง เมื่อความต่างศักย์เพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้เพราะว่าเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ของระบบ ทำให้ประจุอิเล็กตรอนเกิดมากขึ้น ซึ่งสามารถทำให้พันธะ C-H ของมีเทนแตกมากขึ้น

4.1.1.4 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์

จากรูปที่ 4.4 เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ของระบบ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดได้แก่กลุ่มอัลเคน อัลคีนและอัลไคน์ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก นั้นเป็นเพราะว่าเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น มีเทนจะมีการเปลี่ยนแปลงไปได้มากขึ้น ซึ่งจะทำให้มีไฮโดรเจนจำนวนมากสำหรับปฏิกิริยาการรวมตัวได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ แต่ในขณะเดียวกันผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นก็ถูกชนโดยอิเล็กตรอนแตกเป็นสารอื่นๆ นั่นคืออัตราเกิดและแตกสลายของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ เมื่อเพิ่มความต่างศักย์สูงขึ้นในช่วงที่ทำการศึกษา

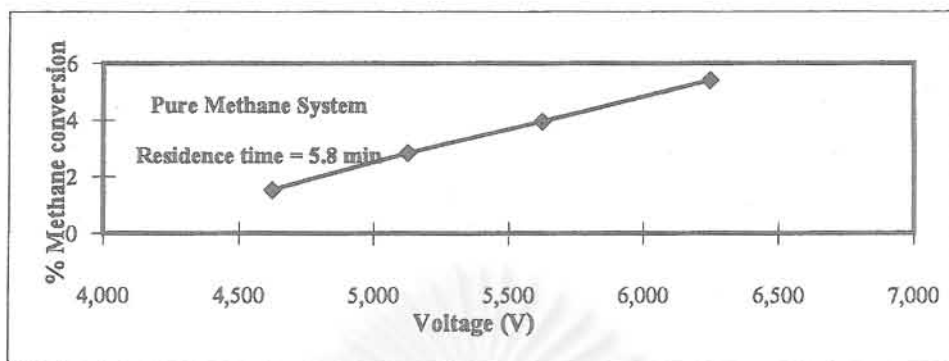
4.1.2 ระบบอีเรนบริสุทธิ

4.1.2.1 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเปลี่ยนแปลงของอีเรน

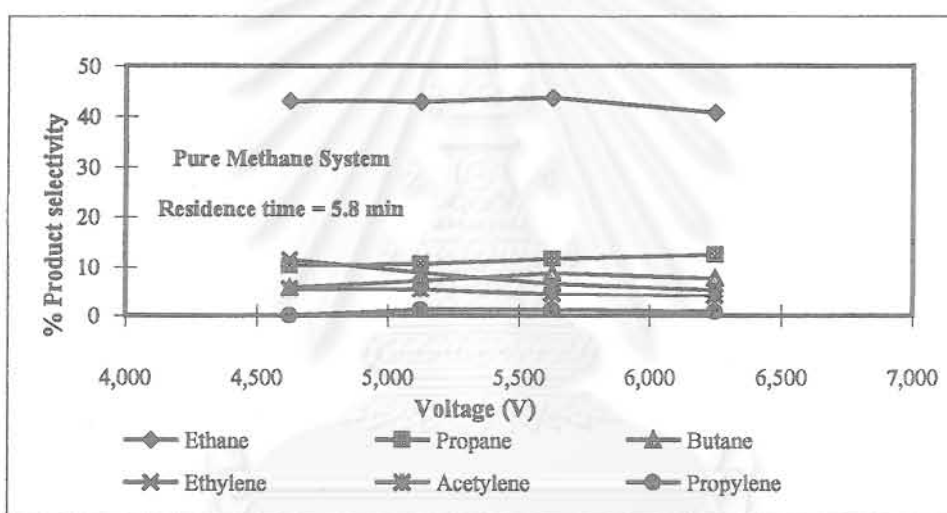
จะเห็นได้จากรูปที่ 4.5 เมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักสูงขึ้น ที่ความต่างศักย์คงที่ (5,625 V) การเปลี่ยนแปลงไปของอีเรนสูงขึ้นเกือบเป็นเส้นตรง ซึ่งผลคล้ายคลึงกับระบบมีเทนบริสุทธิ ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะเหตุผลเดียวกัน คือเมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักยาวนานขึ้น ทำให้เวลาทำปฏิกิริยายาวนานขึ้น โอกาสอิเล็กตรอนจะชนโมเลกุลอีเรนสูงขึ้น

4.1.2.2 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดผลิตภัณฑ์

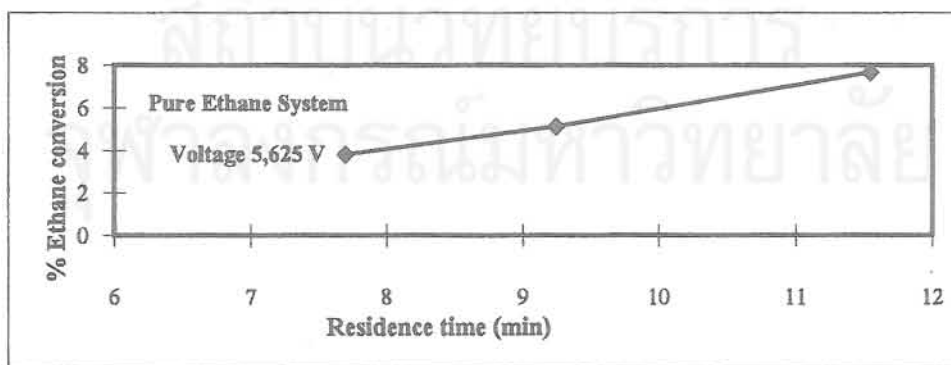
รูปที่ 4.6 แสดงการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เวลาเก็บกักต่างๆ ของระบบอีเรนบริสุทธิ โดยพบว่าเอธิลีนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มากเป็นอันดับหนึ่ง ตามมาด้วยบิวเทน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเอธิลีนเป็นผลิตภัณฑ์อันดับ 1 ที่เกิดขึ้นได้จากอีเรนโดยตรงจากปฏิกิริยาการสูญเสียไฮโดรเจน ซึ่งเกิดขึ้นมากกว่า



รูปที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆของระบบมีเทนบริสุทธิ์ ที่เวลาเก็บกัก 5.8 min



รูปที่ 4.4 การเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ความต่างศักย์ต่างๆของระบบมีเทนบริสุทธิ์ ที่เวลาเก็บกัก 5.8 min



รูปที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงอีเทนที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบอีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V

ปฏิกิริยาการรวมตัวของอีเรนไปเป็นบิวเรน จากปฏิกิริยาหลักทั้ง 2 ปฏิกิริยาทำให้เกิดไฮโดรเจนจำนวนมาก ซึ่งผลึกคั่นให้อีเรนเกิดการแตกตัวเป็นมีเทนซึ่งจะรวมตัวกับอีเรนไปเป็นโพรเพน

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงไปของอีเรนมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.6 ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีของระบบมีเรนบริสุทธิ์ กล่าวคือ อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ จะใกล้เคียงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกตัวของผลิตภัณฑ์ต่างๆ

4.1.3 ระบบมีเรน-อีเรน

4.1.3.1 ผลของอีเรนต่อการเปลี่ยนแปลงมีเรน

การทดลองระบบมีเรน-อีเรนดำเนินการที่ความต่างศักย์คงที่ 5,625 V และอัตราการไหลของก๊าซรวมคงที่เท่ากับ 40 ml/min เท่ากับเวลาเก็บกัก 5.8 min รูปที่ 4.7 แสดงประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงของมีเรนและอีเรนที่ความเข้มข้นมีเรนต่างๆ ของระบบก๊าซผสมมีเรนและอีเรน เมื่อเปอร์เซ็นต์มีเรนสูงขึ้นในก๊าซผสมเริ่มต้น การเปลี่ยนแปลงอีเรนสูงขึ้นในขณะที่การเปลี่ยนแปลงมีเรนลดลง ทั้งนี้เนื่องจากทั้ง โมเลกุลมีเรนและอีเรนสามารถถูกทำให้เปลี่ยนแปลงโดยการชนของอิเล็กตรอนได้ศัพอกัน ซึ่งเปรียบเทียบได้จากระบบมีเรนบริสุทธิ์และอีเรนบริสุทธิ์ ดังแสดงที่รูปที่ 4.1 และ 4.5

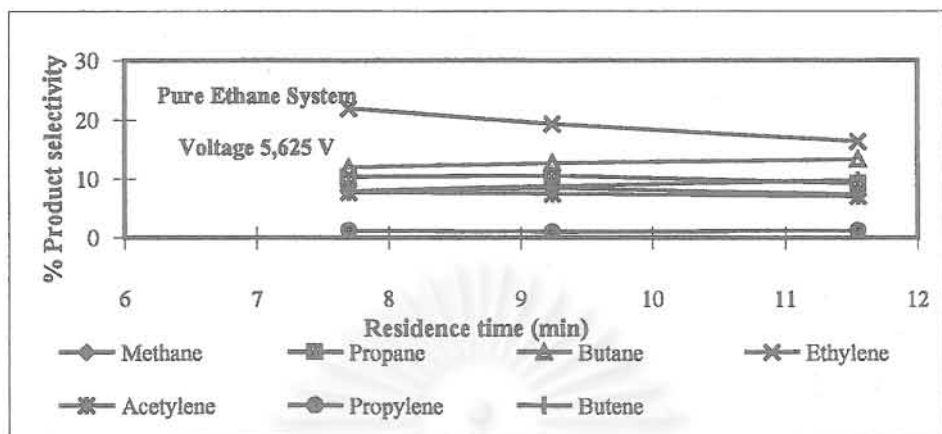
4.1.3.2 ผลของอีเรนต่อการเกิดผลิตภัณฑ์

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่า ที่อัตราส่วนระหว่างมีเรนกับอีเรนเป็น 1:1 จะได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ สูงสุด โดยได้โพรเพนและเอทิลีนสูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากโพรเพนเกิดจากการรวมตัวระหว่างมีเรนและอีเรนอย่างละหนึ่งโมเลกุล ในขณะที่เอทิลีนเกิดจากปฏิกิริยาการสูญเสียไฮโดรเจนของอีเรน เมื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ของระบบก๊าซผสมมีเรนอีเรนกับระบบอีเรนหรือมีเรนบริสุทธิ์ จะเห็นว่าระบบก๊าซผสมมีเรน-อีเรนให้ผลิตภัณฑ์รวมต่างๆ สูงกว่าระบบมีเรนและอีเรนบริสุทธิ์อย่างเห็นได้ชัด

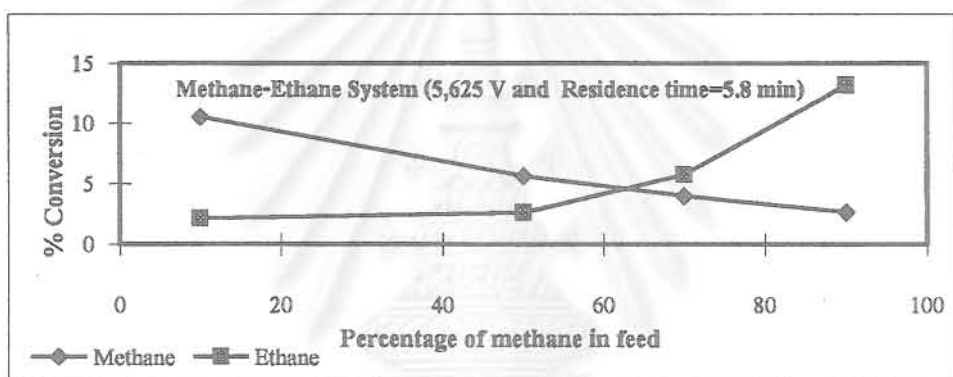
4.1.4 ระบบโพรเพนบริสุทธิ์

4.1.4.1 ผลของเวลาเก็บกักและความต่างศักย์ต่อการเปลี่ยนแปลงโพรเพน

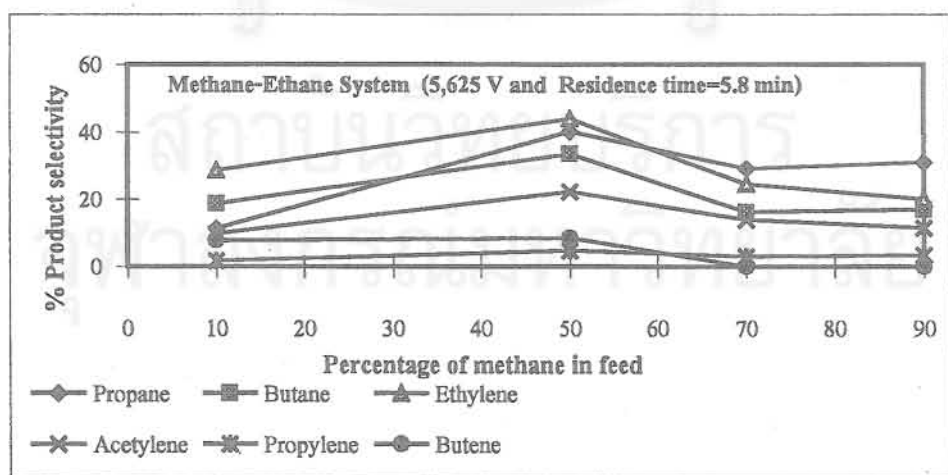
รูปที่ 4.9 แสดงอิทธิพลเวลาเก็บกักและความต่างศักย์ต่อการเปลี่ยนแปลงโพรเพน ซึ่งผลการทดลองนี้เหมือนระบบมีเรนและอีเรนบริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องด้วยการเพิ่มเวลาเก็บกักเท่ากับเป็นการ



รูปที่ 4.6 สัดส่วนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบเอเทนบริสุทธิ์



รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงของมีเทนและเอเทนในสารตั้งต้นที่มีปริมาณมีเทนต่างๆในระบบมีเทน-เอเทน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min



รูปที่ 4.8 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ปริมาณมีเทนต่างๆของระบบมีเทน-เอเทน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min

เพิ่มเวลาทำปฏิกิริยาให้ยาวนานขึ้น และการเพิ่มความต่างศักย์จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนมากขึ้น จึงทำให้โพรเพนเปลี่ยนแปลงมากขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟในรูปที่ 4.9 ที่ความต่างศักย์ 2 ค่าคือ 5,625 และ 6,250 V พบว่า ความต่างศักย์มีผลมากกว่าเวลาเก็บกักต่อการเปลี่ยนแปลง โพรเพน

4.1.4.2 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดผลิตภัณฑ์

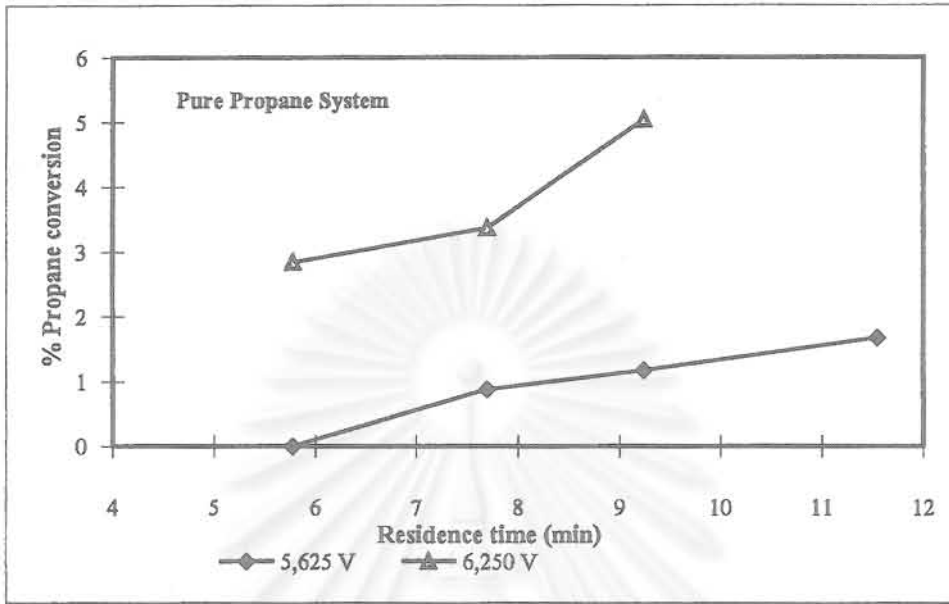
รูปที่ 4.10 และ 4.11 แสดงผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และ 6,250 V ตามลำดับ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และ 6,250 V พบว่า ผลิตภัณฑ์ทุกสารไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก ยกเว้นในกรณีของมีเทนเท่านั้น เมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักยาวนานขึ้น แต่ถ้าเพิ่มความต่างศักย์จาก 5,625 V เป็น 6,250 V พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีการเปลี่ยนสูงขึ้น โดยเฉพาะมีเทน การเพิ่มความต่างศักย์สูงขึ้นจะเป็นการเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนมากขึ้น ทำให้โมเลกุลโพรเพนและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเกิดการแตกตัวมากขึ้น โดยที่ความต่างศักย์ 5,625 V โมเลกุลโพรเพนส่วนใหญ่แตกตัวได้อีเทนและมีเทนก่อน แล้วอีเทนถูกดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้เอทีลีน และเอเซทีลีนเป็นส่วนใหญ่ แต่ที่ความต่างศักย์ 6,250 V โพรเพนแตกตัวให้มีเทน และเอทีลีนเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้โพรเพนส่วนหนึ่งสูญเสียไฮโดรเจนได้โพรพิลีน โดยผลิตภัณฑ์โพรพิลีนมีปริมาณสูงสุด

4.1.5 ระบบมีเทน-โพรเพน

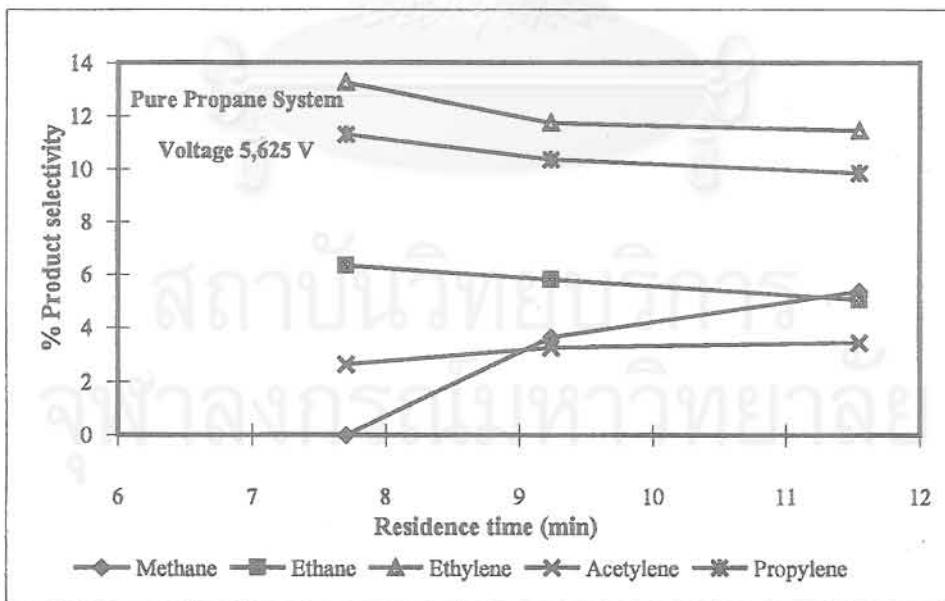
4.1.5.1 ผลของสัดส่วนสารตั้งต้นต่อการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น

รูปที่ 4.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงทั้งมีเทนและโพรเพนที่องค์ประกอบมีเทนต่างๆ ในสารตั้งต้นที่เวลาเก็บกัก 5.8 นาที และที่ความต่างศักย์ 5,625 และ 6,250 V โดยที่ความต่างศักย์ 5,625 V เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมีเทนสูงกว่า 50% พบว่า มีเทนมีการเปลี่ยนแปลงสูงขึ้นอย่างช้าๆ แต่โพรเพนมีการเปลี่ยนแปลงสูงขึ้นและมากกว่าการเปลี่ยนแปลงมีเทน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง เมื่อสารตั้งต้นมีโพรเพนและมีเทน ในส่วนของโพรเพนเมื่อแตกตัวจะได้มีเทนเพิ่มขึ้น ขณะที่ในส่วนของมีเทนมีการแตกตัวเช่นกัน แต่เมื่อรวมกับมีเทนที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของโพรเพน จึงทำให้การเปลี่ยนแปลงมีเทนเพิ่มขึ้นน้อยกว่าการเปลี่ยนแปลงโพรเพน

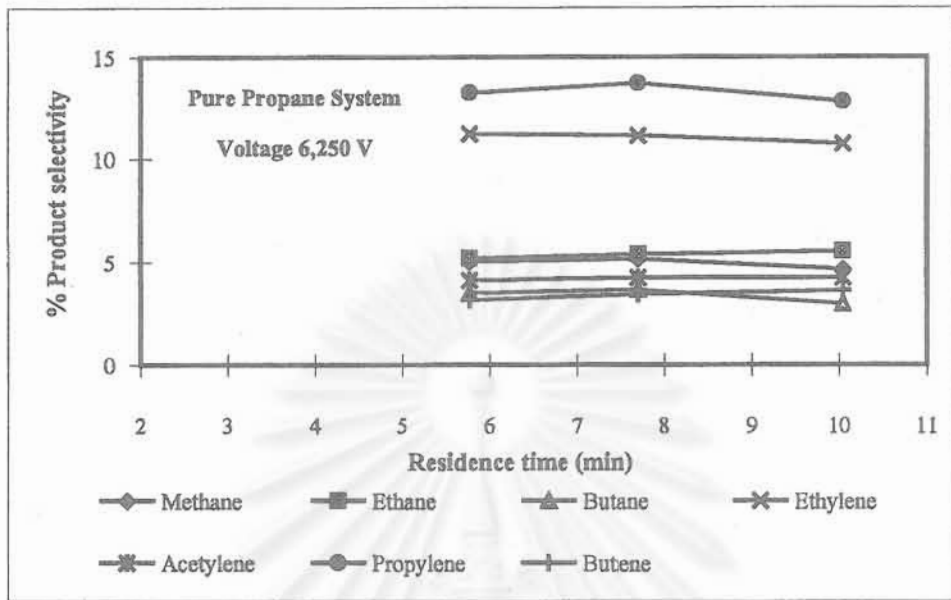
ในกรณีเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ของระบบเป็น 6,250 V ลักษณะการเปลี่ยนแปลงมีเทนและโพรเพนมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับในกรณีความต่างศักย์ 5,625 V แต่เมื่อเปรียบเทียบกับความต่างศักย์ทั้งสองค่า จะเห็นว่าความต่างศักย์สูงจะช่วยกระตุ้นให้มีเทนและโพรเพนเปลี่ยนแปลงได้สูงขึ้น



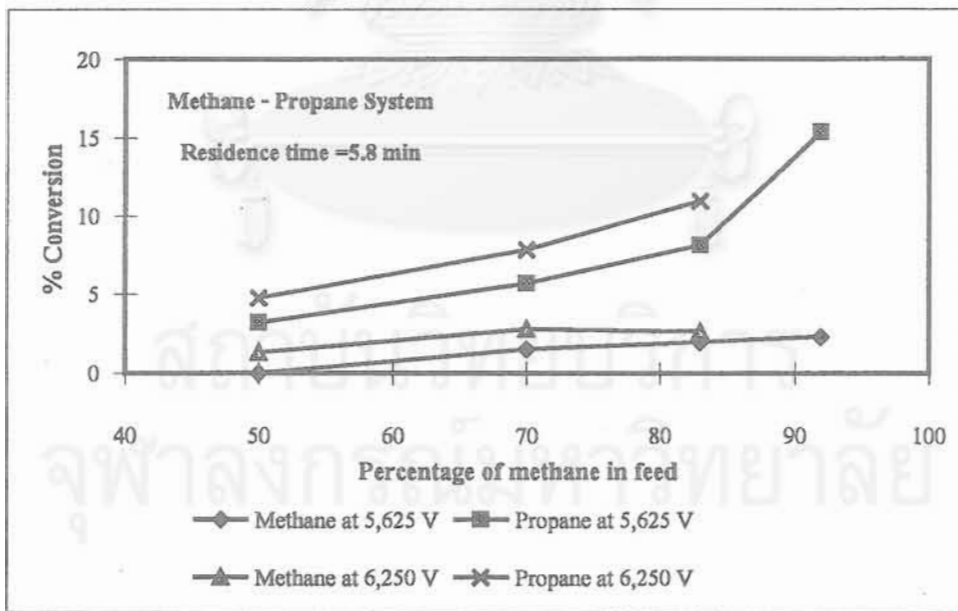
รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงโพรเพนที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบโพรเพนบริสุทธิ์



รูปที่ 4.10 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบโพรเพนบริสุทธิ์ที่ 5,625 V



รูปที่ 4.11 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เวลาเก็บกักต่างๆของระบบโพรเพนบริสุทธิ์ที่ 6,250 V



รูปที่ 4.12 การเปลี่ยนแปลงมีเทนและโพรเพนที่ปริมาณมีเทนต่างๆของระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 5,625 และ 6,250 V

4.1.5.2 ผลของอัตราส่วนสารเริ่มต้นต่อการเกิดผลิตภัณฑ์

รูปที่ 4.13 และ 4.14 แสดงผลของปริมาณมีเทนในสารเริ่มต้นของระบบมีเทน-โพรเพนต่อการเกิดของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เวลาเก็บกัก 5.8 min และที่ความต่างศักย์ 5,625 และ 6,250 V ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นอีเทน จะเห็นว่าการเกิดอีเทนเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมีเทนในสารเริ่มต้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการเกิดอีเทนมาจากการรวมตัวของสองโมเลกุลมีเทน ดังที่ได้อธิบายไปแล้วในระบบมีเทนบริสุทธิ์ และผลการทดลองระบบมีเทน-โพรเพน ก็ได้ผลเช่นกัน กล่าวคือ เมื่อเพิ่มสัดส่วนมีเทนในสารตั้งต้น ปริมาณอีเทนเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด การเกิดโพรพิลีนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโพรเพนในระบบ ซึ่งสามารถกล่าวได้เช่นเดียวกันว่า การเกิดโพรพิลีนจะขึ้นอยู่กับโพรเพนดังที่ได้อธิบายไปแล้วในระบบโพรเพนบริสุทธิ์

เป็นที่น่าสังเกตว่าจากรูปที่ 4.13 และ 4.14 กราฟของการเกิดผลิตภัณฑ์ทุกสารไม่พบจุดสูงสุดเหมือนระบบมีเทน-อีเทน นั่นเป็นเพราะผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เกิดจากมีเทนและอีเทนมากกว่าเกิดจากโพรเพน ทำให้ในระบบนี้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จึงเกิดได้มากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของมีเทนเพิ่มมากขึ้น ยกเว้นโพรพิลีนซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากโพรเพน

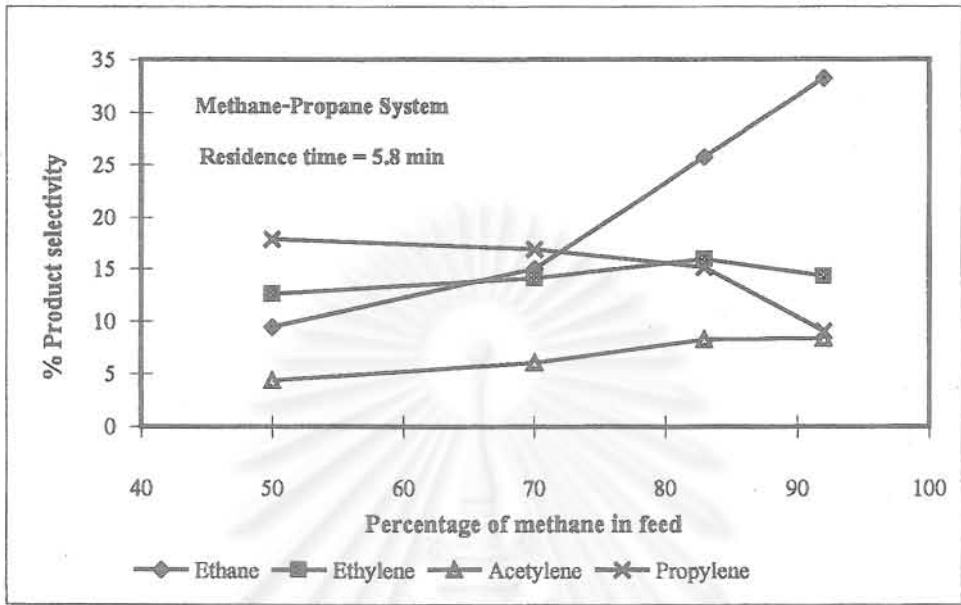
อนึ่งบิวเทนและบิวทีนจะพบในระบบที่มีความต่างศักย์สูง (6,250 V) ซึ่งคล้ายคลึงกับในระบบโพรเพนบริสุทธิ์ สำหรับในระบบนี้ บิวเทนกับบิวทีนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมีเทน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า บิวเทนและบิวทีนน่าจะเกิดจากการรวมตัวของอีเทนที่ได้จากมีเทนหรือโพรเพนมากกว่าจากการรวมตัวของมีเทนกับโพรเพน ด้วยเหตุนี้ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่ความเข้มข้นของมีเทนในสารตั้งต้นเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ผลิตภัณฑ์อีเทนเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก อีเทนเกิดจากการรวมตัวของสองโมเลกุลของมีเทนซึ่งจะทำให้เกิดไฮโดรเจนสูงตามมาด้วย ไฮโดรเจนที่มีมากในระบบจะทำให้อีเทนยากที่จะเกิดปฏิกิริยาการเสียไฮโดรเจนอีก จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นอีเทน แต่เมื่อเพิ่มความต่างศักย์สูงเป็น 6,250 V ทำให้ระบบมีพลังงานสูงขึ้นเพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลอีเทนสูญเสียไฮโดรเจน ทำให้ได้อนุภาคอิสระซึ่งจะเกิดการรวมตัวได้บิวเทนและบิวทีน

4.2 จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

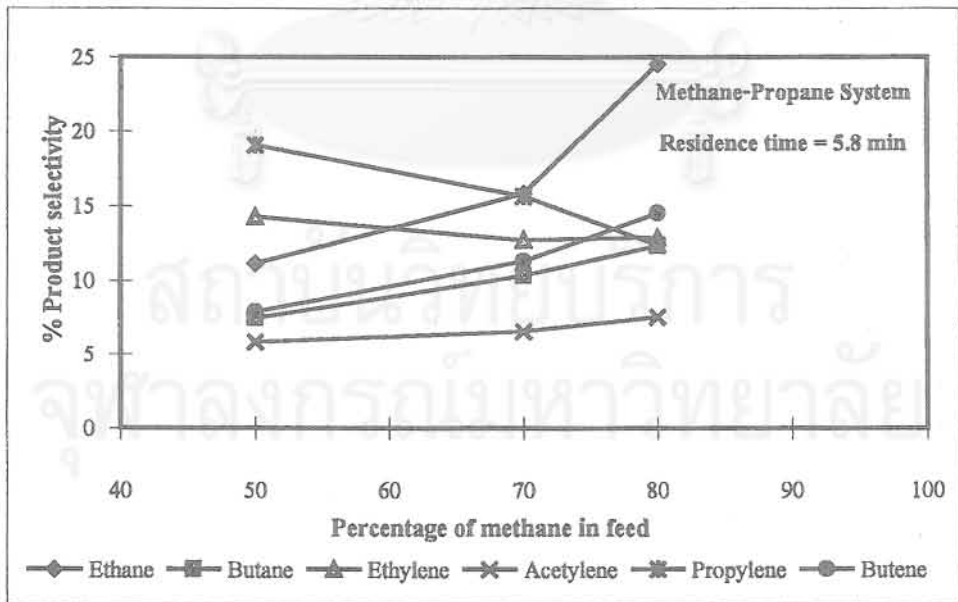
4.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของระบบ DBD

เนื่องจากสารตั้งต้นเกิดการเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากทุกระบบ ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ออกมาน้อย แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เกิดมากขึ้น ดังได้กล่าวในบทที่ 2 ปฏิกิริยาต่างๆ ที่อาจเกิดขึ้นได้ในระบบไฟฟ้าความต่างศักย์สูง ซึ่งจะแตกต่างกันไปในแต่ละระบบ ได้แก่ส่วนประกอบของสารตั้งต้นและค่าความต่างศักย์

TP 359. M4
2467
Call No. 2541
Acc. No. 2 144
31 MAR 1999



รูปที่ 4.13 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณมีเทนต่างๆในระบบมีเทน-โพรเพน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min



รูปที่ 4.14 ประสิทธิภาพการเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณมีเทนต่างๆในระบบมีเทน-โพรเพน ที่ความต่างศักย์ 6,250 V และเวลาเก็บกัก 5.8 min

4.2.1.1 ระบบมีเทนบริสุทธิ์

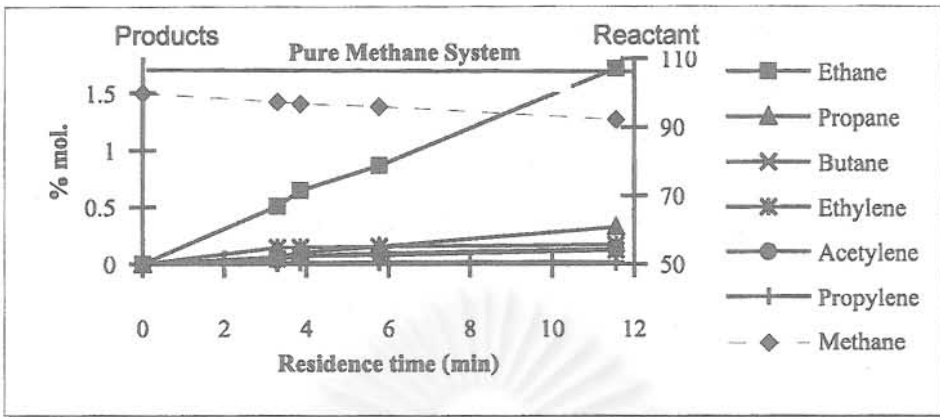
จะเห็นจากกราฟแสดงในรูปที่ 4.15 อีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมากที่สุด แสดงว่าอนุภาคอิสระของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยา (2.1) ส่วนใหญ่จะทำปฏิกิริยา (2.6) ต่อได้อีเทน อีเทนที่ได้สามารถถูกกระตุ้นเป็นอนุภาคอิสระเพื่อทำปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆต่อไป โพรเพนน่าจะถูกเกิดจากอนุภาคอิสระของอีเทนและมีเทนมาทำปฏิกิริยากันดังปฏิกิริยา (2.7) ส่วนผลิตภัณฑ์อื่นๆ นั้นยากจะบ่งชี้ได้ว่าเกิดจากอนุภาคอิสระชนิดใด เอทิลีนและโพรพิลีนเริ่มเกิดขึ้น เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานขึ้น ดังปฏิกิริยา (2.9) (2.10) และ (2.11) สำหรับเอทิลีน และปฏิกิริยา (2.14) และ (2.15) สำหรับโพรพิลีน เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟในรูปที่ (4.16) ซึ่งทำที่ความต่างศักย์สูงที่ 6,250 V เกิดอนุภาคอิสระของมีเทนมากขึ้น ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากกว่าที่ความต่างศักย์ต่ำ 5,625 V แต่การเพิ่มความต่างศักย์ทำให้ผลิตภัณฑ์พวกเอทิลีนและโพรพิลีนลดน้อยลง เนื่องจากมีไฮโดรเจนเกิดขึ้นมากมายในระบบจากปฏิกิริยา(2.1) ทำให้พันธะคู่หรือพันธะสามที่ไม่เสถียรรวมตัวกับไฮโดรเจนกลายเป็นผลิตภัณฑ์อัลเคนอื่นๆ

4.2.1.2 ระบบมีเทน-อีเทน

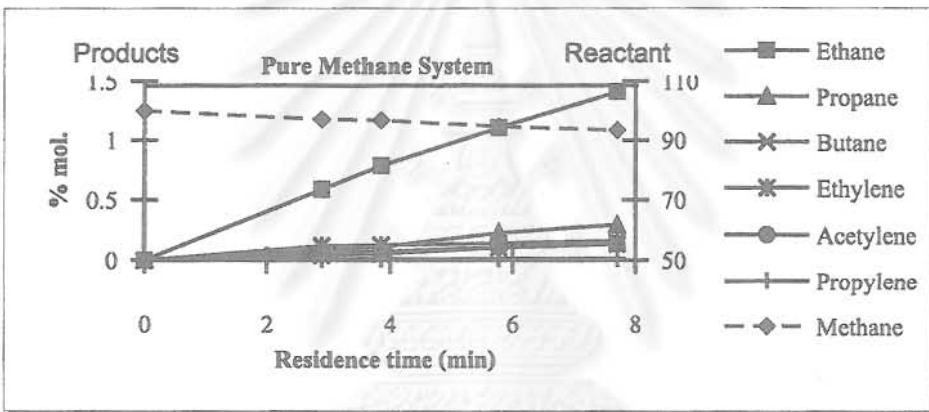
รูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมีเทนในสารตั้งต้นมากกว่า 50% เอทิลีนลดลงอย่างมาก ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า เอทิลีนส่วนใหญ่จะเกิดจากปฏิกิริยา (2.8) และ (2.9) มากกว่าปฏิกิริยา (2.10) และ (2.11) แต่ตรงกันข้ามเมื่อความเข้มข้นมีเทนเพิ่มสูงขึ้นในช่วงต่ำกว่า 50% เอทิลีนไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งอธิบายได้จากปฏิกิริยา (2.7) แสดงว่ามีเทนทำปฏิกิริยากับอีเทนไปเป็นโพรเพน ซึ่งเกิดขึ้นได้ดีกว่าอีเทนแตกตัวเป็นมีเทนแล้วค่อยทำปฏิกิริยารวมตัวกับอีเทนอีกครั้งเป็น โพรเพน

4.2.1.3 ระบบอีเทนบริสุทธิ์

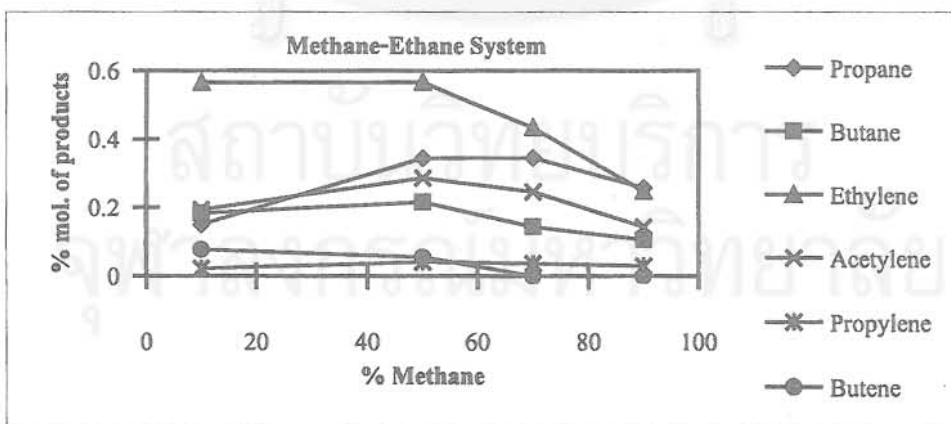
จากรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ได้แก่ เอทิลีนและมีเทน โดยมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้น อาจสรุปได้ว่า เกิดปฏิกิริยาสูญเสียไฮโดรเจน (Dehydrogenation) คือปฏิกิริยา (2.2) และ (2.9) จะเร็วกว่าปฏิกิริยา (2.6) เล็กน้อย ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแตกตัว ทำให้ได้เอทิลีนมากกว่าโพรเพน ผลการทดลองช่วงที่สำคัญ ได้แก่เมื่อทำปฏิกิริยาไปนานๆ โพรเพนลดลงเล็กน้อย ในขณะที่โพรพิลีนสูงขึ้นเล็กน้อย ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยา (2.15) จะเกิดขึ้นมากเมื่อเวลาทำปฏิกิริยายาวนานขึ้น



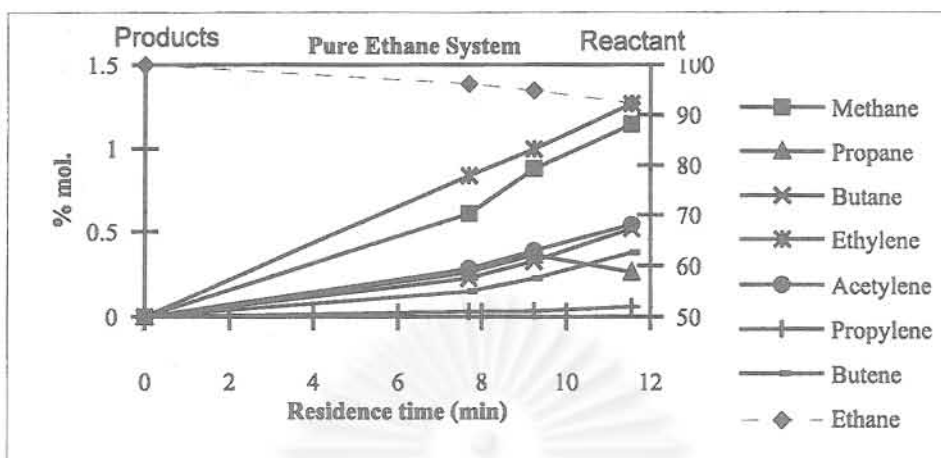
รูปที่ 4.15 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ มีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V



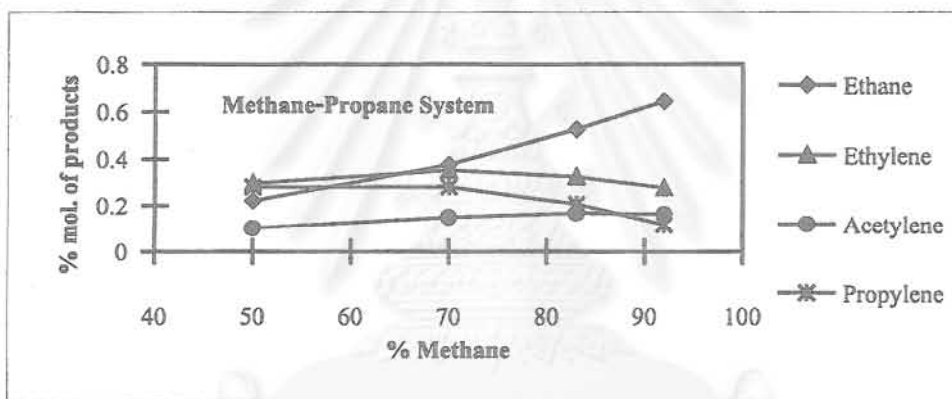
รูปที่ 4.16 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ มีเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 6,250 V



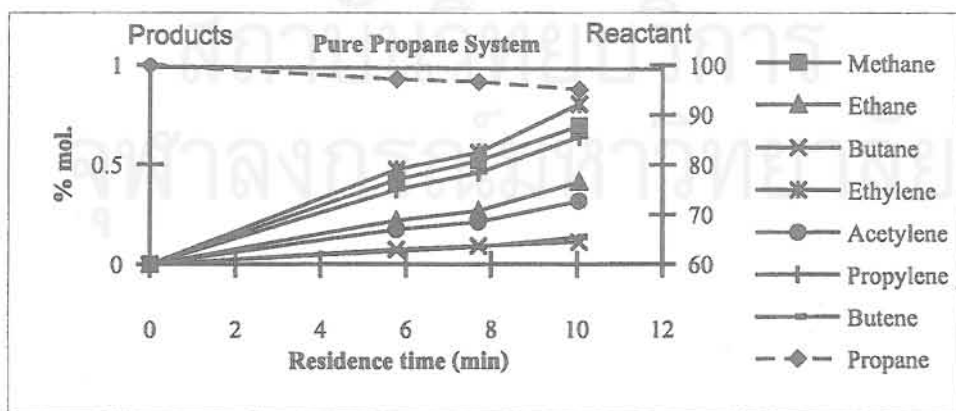
รูปที่ 4.17 ปริมาณผลิตภัณฑ์ของระบบมีเทน-อีเทนที่มีปริมาณมีเทนในสารตั้งต้นต่างๆ กัน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.775 min



รูปที่ 4.18 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ เอเทนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V



รูปที่ 4.19 ปริมาณผลิตภัณฑ์ของระบบมีเทน-โพรเพนที่มีปริมาณมีเทนในสารตั้งต้นต่างๆกัน ที่ความต่างศักย์ 5,625 V และเวลาเก็บกัก 5.775 min



รูปที่ 4.20 ปริมาณสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ โพรเพนบริสุทธิ์ ที่ความต่างศักย์ 6,250 V

4.2.1.4 ระบบมีเทน-โพรเพน

รูปที่ 4.19 แสดงให้เห็นว่า อีเทนเป็นผลิตภัณฑ์เดียวที่เพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณมีเทนในสารตั้งต้นเพิ่มสูงขึ้นที่ความต่างศักย์เท่ากับ 5,625 V ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาเกิดอีเทนส่วนใหญ่มาจากการรวมตัวของโมเลกุลของมีเทน (Coupling) ดังปฏิกิริยา (2.6) ส่วนผลิตภัณฑ์อื่น ซึ่ง ได้แก่ เอทิลีนและโพรพิลีน เกิดจากปฏิกิริยาสูญเสียไฮโดรเจน (Dehydrogenation) โดยน่าจะเกิดทั้งมีเทนและโพรเพนในเวลาเดียวกัน โดยเกิด Free radical ของ $\text{CH}_3\cdot$ จากปฏิกิริยา (2.1) และเกิด Free radical ของ $\text{CH}_3\cdot$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ จากปฏิกิริยา (2.7) จากนั้นเกิดเอทิลีนโดยปฏิกิริยา (2.9) และ (2.10) ส่วนการเกิดอะเซทิลีนมาจากปฏิกิริยา (2.12) และ (2.13) การเกิดของโพรพิลีนมาจากปฏิกิริยา(2.3)ก่อน ทำให้เกิด Free radical ของ $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยา (2.15) และ (2.16) ได้โพรพิลีนในที่สุด

4.2.1.5 ระบบโพรเพนบริสุทธิ์

รูปที่ 4.20 แสดงให้เห็นว่า ในระบบโพรเพนบริสุทธิ์ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเวลาเก็บกักหรือเวลาปฏิกิริยายาวนานขึ้น โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ ได้แก่ บิวเทน มีเทน และโพรพิลีน โดยโพรเพนแตกตัวเป็น Free radical ของ $\text{CH}_3\cdot$ และ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ตามปฏิกิริยา (2.7) มากกว่า ปฏิกิริยา (2.3) จากนั้นจะเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆโดยปฏิกิริยาต่างๆ ในกรณีบิวรีนเกิดจากปฏิกิริยา (2.9) (2.19) และ (2.21) ส่วนการเกิดมีเทนมาจากปฏิกิริยา (2.1)

4.2.2 การคำนวณหาค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

4.2.2.1 การวิเคราะห์เชิงอนุพันธ์

จากที่ได้กล่าวแล้วในบทที่ 2 การวิเคราะห์หาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยาสามารถดำเนินการได้โดยค่าต่างๆ ที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งเป็นค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยาของระบบมีเทน-อีเทนและมีเทน-โพรเพน

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและอันดับการเกิดปฏิกิริยาของระบบมีเทน-อีเทน และมีเทน-โพรเพน

ระบบ	$k_i \text{ min}^{-1}$	a_i	b_i	r^2
มีเทน - อีเทน				
RCH_3	0.000085	0.57	0.29	0.9868
RC_2H_5	0.000050	0.17	0.38	0.9971
มีเทน - โพรเพน				
RCH_3	0.000022	0.87	-0.20	0.9908
RC_2H_5	0.000030	-0.21	0.17	0.8819

จากตาราง 4.1 จะเห็นว่า มีเทนมีอิทธิพลมากกว่าอีเทนและโพรเพนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสังเกตได้จากอันดับของปฏิกิริยาของมีเทนที่สูงกว่ามาก แต่เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์เคมีมีขนาดค่อนข้างใหญ่ จึงทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยานานเกินไปที่จะพิจารณาด้วยวิธีนี้ ทำให้วิธีนี้ไม่เหมาะสมในบางระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้นมากกว่า 10% ดังนั้นจึงมีการพิจารณาด้วยระบบการไหลแบบลูกสูบอีกด้วย

4.2.2.2 การวิเคราะห์ที่ใช้ระบบการไหลแบบลูกสูบ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V

จากสมการกล่าวในบทที่ 2 ใช้การวิเคราะห์เชิงเส้นตรงโดยใช้โปรแกรม Excel ในการคำนวณหาค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา ตารางที่ 4.2 แสดงค่าต่างๆ ที่คำนวณได้อันดับการเกิดปฏิกิริยาของความดันย่อยของแต่ละสารตั้งต้นก่อนข้างต่ำในแต่ละระบบ ซึ่งทำให้การเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นไม่มาก เมื่อเพิ่มความดันย่อยของสารตั้งต้นในระบบ แต่เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ของระบบ จะสามารถเพิ่มค่าคงที่ของปฏิกิริยาของระบบได้ และทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นได้มาก

ตารางที่ 4.2 ค่าทางจลนพลศาสตร์ที่คำนวณได้จากระบบการไหลแบบลูกสูบ ที่ความต่างศักย์ 5,625 V

ระบบ	อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี	r^2
มีเทนบริสุทธิ์	$-\frac{dP_{CH_4}}{dt} = 0.0073 P_{CH_4}^{0.47}$	0.9829
อีเทนบริสุทธิ์	$-\frac{dP_{C_2H_6}}{dt} = 0.006 P_{C_2H_6}^{0.71}$	0.9953
โพรเพนบริสุทธิ์	$-\frac{dP_{C_3H_8}}{dt} = 0.00134 P_{C_3H_8}^{0.5}$	0.9990
มีเทน - อีเทน	$-\frac{dP_{CH_4}}{dt} = 0.0019 P_{CH_4}^{0.75} P_{C_2H_6}^{-0.2}$	0.9937
	$-\frac{dP_{C_2H_6}}{dt} = 0.0172 P_{CH_4}^{0.35} P_{C_2H_6}^{0.89}$	0.9520
มีเทน - โพรเพน	$-\frac{dP_{CH_4}}{dt} = 0.0029 P_{CH_4}^{0.4} P_{C_3H_8}^{0.26}$	0.9930
	$-\frac{dP_{C_3H_8}}{dt} = 0.0085 P_{CH_4}^{0.31} P_{C_3H_8}^{0.4}$	0.9827

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

เครื่องปฏิกรณ์แบบ Dielectric-Barrier Discharge ถูกกำหนดใช้ในการทดลองนี้ เพื่อกระตุ้นโมเลกุลของมีเทนให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง ปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงซึ่งปล่อยออกจากขั้วโลหะ กับโมเลกุลของมีเทนภายในช่องว่างสำหรับทำปฏิกิริยา กลายเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีการเติมอีเทนและโพรเพนในสารตั้งต้นด้วย จากผลการทดลองได้ข้อสรุปดังต่อไปนี้

- การเพิ่มความต่างศักย์ทำให้อิเล็กตรอนในระบบมีมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการชนกับโมเลกุลของสารตั้งต้นมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น
- การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้น (เวลาที่เก็บก๊าซยาวนานขึ้น) สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยาไปได้มากขึ้น
- เมื่อใช้มีเทนและอีเทนเป็นสารตั้งต้น อีเทนถูกกระตุ้นและสามารถกระตุ้นโมเลกุลมีเทนได้ดีกว่าประจุอิเล็กตรอนกระตุ้น ซึ่งทำให้การเติมอีเทนในมีเทนเป็นการช่วยให้มีเทนเกิดการเปลี่ยนแปลงไปได้มากขึ้น
- ในทางกลับกัน โพรเพนที่เติมในมีเทนจะไปยับยั้งการเปลี่ยนแปลงของมีเทน เนื่องจากการแตกตัวของโพรเพนไปเป็นมีเทนและอีเทนเกิดขึ้นเร็วกว่าการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนไปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ
- ในระบบมีเทนบริสุทธิ์ การรวมตัวของมีเทนจะทำให้เกิดอีเทนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นโพรเพนได้ โดยจะได้ไฮโดรเจนมาส่วนหนึ่งเป็นผลพลอยได้ ซึ่งไฮโดรเจนนี้จะทำให้โอกาสการเกิดผลิตภัณฑ์จำพวกอัลคีนและอัลไคน์เป็นไปได้ยาก
- ในระบบอีเทนบริสุทธิ์และโพรเพนบริสุทธิ์ ปฏิกิริยาการสูญเสียไฮโดรเจนทำให้ได้เอทิลีนและโพรพิลีนเป็นผลิตภัณฑ์อันดับหนึ่งของแต่ละระบบตามลำดับ ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องสำหรับผลิตภัณฑ์
- ไม่พบสารไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า 4 ตัวในระบบที่ศึกษา

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า การเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้นค่อนข้างต่ำ ดังนั้นจึงควรมีการพัฒนาประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD นี้ให้ใช้ได้อย่างคุ้มค่า โดยการประยุกต์ใช้สารเร่งปฏิกิริยาควบคู่กับการใช้กระแสไฟฟ้าความต่างศักย์สูง

อีกจุดที่น่าสนใจ คือ ควรทดลองเพิ่มเติมเพื่อหาทางที่จะควบคุมกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะนำไปสู่ประสิทธิภาพในการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนที่ต้องการต่างๆ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- Bhatnagar, R. A Study of Partial Oxidation of Methane under the Influence of an AC Electric Discharge. M.Sc. Thesis, University of Oklahoma, 1993.
- Casey, P.S., McAllister, T. and Foger, K. Selective Oxidation of Methane to Methanol at High Pressures. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 33 (1994) : 1120-1125.
- Chen, S. Y. and Willcox, D. Transient Kinetic Studies of the Partial oxidation of Methane on V_2O_5/SiO_2 . Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 33 (1994) : 832-839.
- Fonda, S.A., Galuszka, J. and Sekhar, M. Liquid Fuels and Petrochemicals From Natural Gas : A Canadian Perspective. Society of Petroleum Engineers SPE 26202 (1993) : 651-657
- Gesser, H. D., Hunter, N. R. and Prakash, C. B. The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation. Chem. Rev. Vol. 85 (4) (1985) : 235-244.
- Huang, J., Badani, M. V., Suib, S. L., Harrison, J. B. and Kablauoi, M. Partial Oxidation of Methane to Methanol through Microwave Plasmas. Reactor Design to Control Free-Radical Reactions. J. Phys. Chem. 98 (1994) : 206-210.
- Lesueur, H., Czernichowski, A. and Chapeele, J. Electrically Assisted Partial Oxidation of methane Int.J.Hydrogen Energy Vol. 19 No. 2 (1994) : 139-144
- Liu, C., Marafee, A., Hill, B., Xu, G., Mallinson, R. G. and Lobban, L. Oxidative Coupling of methane with ac and dc Corona Discharges. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 35 (10) (1996) : 3295-3301.
- Mallinson, R. G., Braun, R. L., Westbrook, C. K. and Burnham, A. K. Detailed Chemical Kinetics Study of the Role of Pressure in Butane Pyrolysis. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 31 (1) (1992) : 38-40.

- Mallinson, R.G., Slipceovich, C. M. and Rusek, S. Methane Partial Oxidation in Alternating Electric Field. Preprints of the 194th National Meeting of The ACS, Section of Fuel Chemistry New Orleans, Louisiana Vol.32 (3) No. 266 (1987)
- Morinaga, K. and Suzuki, M. The Chemical Reaction in Silent Electric Discharge I. Bull. Chem. Soc. of Japan 34 (1961) : 157-161.
- Nasser, E. Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics. USA: John Wiley & Sons Inc, 1971.
- Shepelev, S. S., Gesser, H. D. and Hunter, N. R. Light Paraffin Oxidative Conversion in a Silent Electric Discharge. Plasma Chemistry and Plasma Processing. Vol. 13 No. 3 (1994) : 479-488
- Thanyachotpaiboon, K. Direct Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons under Dielectric-Barrier Discharge Influence. M.Sc. Thesis, Chulalongkorn University, 1996.
- Walsh, D. E., Martenak, D. J., Han, S. and Palermo, R. E. Direct Oxidative Methane Conversion at Elevated Pressures and Moderate Temperatures. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 31 (1992) : 1259-1262.
- Yarlagadda, P. S., Morton, L. A., Hunter, N. R. and Gesser, H. D. Direct Catalytic Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons. Fuel Science & Technology Int'l. 5 (2) (1987) : 169-183.
- Zanthoff, H. and Baerns, M. Oxidative Coupling of Methane in the Gas Phase. Kinetic Simulation and Experimental Verification. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 29 (1990) : 2-10



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

สมมติฐาน และวิธีการคำนวณ

เพื่อความง่ายในการคำนวณค่าต่างๆ จึงมีการตั้งสมมติฐานดังต่อไปนี้

1. ก๊าซทุกชนิดประพฤติตัวตามก๊าซอุดมคติ
2. ความดันต่างของระบบมีค่าน้อยมากจนสามารถกำหนดได้ว่าไม่มีความดันต่าง
3. ความดันในระบบเท่ากับความดันบรรยากาศ
4. อุณหภูมิในระบบมีความต่างน้อยมากจนสามารถตัดทิ้งได้ และอุณหภูมิของระบบเท่ากับอุณหภูมิห้อง
5. อัตราการไหลของก๊าซตลอดทั้งระบบเปลี่ยนแปลงเนื่องจากส่วนประกอบของก๊าซเปลี่ยนแปลงไป มีค่าน้อยมากจนสามารถกำหนดไว้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง

การคำนวณอัตราการไหลโดยโมลโดยรวมของก๊าซสามารถหาได้จากสมการข้างล่างนี้

$$N = q (P/RT)$$

เมื่อ q = อัตราการไหลโดยปริมาตรโดยรวมของก๊าซ (พิจารณาจากเครื่องวัดฟองสบู่)

P = ความดันของระบบ (1 บรรยากาศ)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ ($82.051 \text{ atm ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = อุณหภูมิสมบูรณ์ของระบบ (298 K)

จากนั้น สามารถหาค่าอัตราไหลโดยโมลของแต่ละส่วนประกอบได้โดยหาร้อยละของส่วนประกอบนั้นที่หาได้จาก GC มาคูณกับค่าอัตราไหลโดยโมลโดยรวมของก๊าซนี้

สำหรับค่าการเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้นสามารถคำนวณได้จาก

$$\% \text{ Conversion} = \frac{(\text{Mole reactant in} - \text{Mole reactant out}) \times 100}{\text{Mole reactant in}}$$

สัดส่วนการเกิดผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด อธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลงไปของจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์นั้นๆ ซึ่งสามารถหาได้จากสมการข้างล่างนี้

$$\% C_p \text{ Selectivity} = \frac{P \times \text{Mole of } C_p \text{ produced} \times 100}{R \times \text{Mole of } C_R \text{ converted}}$$

เมื่อ P = จำนวนคาร์บอนอะตอมในผลิตภัณฑ์

R = จำนวนคาร์บอนอะตอมในสารตั้งต้น

C_p = ผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน P อะตอม

C_R = สารตั้งต้นที่มีคาร์บอน R อะตอม



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ข.1 ระบบมีเซนบรีสุทรีที่ความต่างศักย์ 5,625 V

Flow rate (ml/min)	Conv. (%)	% Selectivity					
		Ethane	Propane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene
20	7.752	43.927	12.457	6.214	4.335	3.294	0.600
40	3.952	43.758	11.550	8.660	6.591	4.404	1.184
60	3.090	41.806	9.750	8.932	7.495	4.657	1.427
70	2.607	39.276	7.520	7.455	10.989	2.931	0.985

ตารางที่ ข.2 ระบบมีเซนบรีสุทรีที่ความต่างศักย์ 6,250 V

Flow rate (ml/min)	Conv. (%)	% Selectivity					
		Ethane	Propane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene
30	6.554	42.895	13.413	8.180	4.909	4.087	0.691
40	5.415	40.771	12.524	7.684	5.232	4.053	0.738
60	3.349	47.557	10.026	6.421	7.559	4.364	0.968
80	2.879	40.462	9.189	5.464	8.349	4.741	1.206

ตารางที่ ข.3 ระบบมีเซนบรีสุทรีที่อัตราการไหลโดยรวมของก๊าซ 40 ml/min

Voltage (V)	Conv. (%)	% Selectivity					
		Ethane	Propane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene
4,625	1.512	43.086	10.197	5.808	11.458	5.571	0.000
5,125	2.834	42.897	10.580	7.117	8.780	5.356	1.133
5,625	3.952	43.758	11.550	8.660	6.591	4.404	1.184
6,250	5.415	40.771	12.524	7.684	5.232	4.053	0.738

ตารางที่ ข.4 ระบบมีเทน-อีเทนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และอัตราการไหลรวมของก๊าซ 40 ml/min

Ratio M:E	%Met. conv.	%Mth. conv.	% Selectivity compared with ethane					
			Propane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene	Butene
9:1	2.634	13.190	31.139	17.059	19.953	11.553	3.483	0.000
7:3	3.998	5.735	29.331	16.228	24.444	13.879	3.049	0.000
1:1	5.602	2.606	40.192	33.507	43.998	22.232	4.737	8.505
1:9	10.523	2.140	11.402	18.631	28.682	9.830	1.605	7.789

ตารางที่ ข.5 ระบบมีเทน-อีเทนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่อัตราส่วนระหว่างมีเทน:อีเทน
คงที่เท่ากับ 8 : 2

Flow rate (ml/min)	% Met. conv.	% Eth. conv.	% Selectivity compared with ethane				
			Propane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene
20	7.052	2.691	202.577	93.225	87.058	67.250	15.933
40	1.662	12.055	19.382	9.999	13.608	8.613	1.961
60	1.585	7.287	20.203	13.155	18.746	9.575	2.988
80	1.388	3.040	35.470	25.380	39.323	19.736	3.886

ตารางที่ ข.6 ระบบมีเทน-อีเทนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่อัตราส่วนระหว่างมีเทน:อีเทน
เท่ากับ 2 : 8

Flow rate	%Met. conv.	%Eth. conv.	% Selectivity compared with ethane					
			Propane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene	Butene
20	4.648	5.460	16.338	19.434	23.093	10.477	2.032	14.370
25	3.170	5.161	14.651	16.770	24.490	9.707	1.733	13.396
30	1.070	4.703	13.674	16.553	20.826	8.984	1.771	13.785
40	-	3.814	12.437	15.662	22.578	9.533	1.966	13.359

ตารางที่ ข.7 ระบบอิเล็กโทรไลซิสที่ความต่างศักย์ 5,625 V

Flow rate	Conv. (%)	% Selectivity						
		Meth.	Propane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene	Butene
20	7.675	7.404	9.293	13.404	16.384	7.022	1.143	9.741
25	5.131	8.513	10.543	12.665	19.295	7.522	1.000	8.794
30	3.813	7.965	10.348	11.952	21.963	7.742	1.215	7.920

ตารางที่ ข.8 ระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และอัตราการไหลก๊าซตั้งต้น 40 ml/min

Ratio M:P	% Met. conv.	% Prop. conv.	% Selectivity compared with propane			
			Ethane	Ethylene	Acetylene	Propylene
50:50	-	3.162	9.427	12.574	4.354	17.837
70:30	1.513	5.680	15.024	14.123	6.028	16.922
83:17	1.956	8.126	25.728	15.930	8.224	15.160
92:08	2.278	15.373	33.259	14.300	8.353	9.036

ตารางที่ ข.9 ระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 6,250 V และอัตราการไหลก๊าซตั้งต้น 40 ml/min

Ratio M:P	%Met conv.	%Prop. conv.	% Selectivity compared with propane					
			Ethane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene	Butene
8:2	2.599	10.990	24.529	12.352	12.923	7.54	12.378	14.541
7:3	2.771	7.858	15.814	10.318	12.716	6.559	15.666	11.340
1:1	1.295	4.769	11.132	7.465	14.291	5.845	19.023	7.875

ตารางที่ ข.10 ระบบมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่อัตราส่วนระหว่างมีเทน:โพรเพน เท่ากับ 9 : 1

Flow rate (ml/min)	% Met. conv.	% Prop. conv.	% Selectivity compared with propane			
			Ethane	Ethylene	Acetylene	Propylene
50	2.102	14.464	27.212	12.585	6.639	8.628
60	1.590	12.802	23.116	12.797	6.160	9.342
70	1.222	10.495	26.251	13.319	6.072	9.993
80	0.851	9.925	26.406	13.579	5.144	9.254

ตารางที่ ข.11 ระบบก๊าซมีเทน-โพรเพนที่ความต่างศักย์ 5,625 V และที่อัตราส่วนระหว่าง มีเทน : โพรเพนเท่ากับ 65 : 35

Flow rate (ml/min)	% Met. conv.	% Prop. conv.	% Selectivity compared with propane			
			Ethane	Ethylene	Acetylene	Propylene
40	1.606	6.603	12.737	11.330	5.522	13.795
50	1.273	4.773	12.349	12.802	6.204	15.719
60	1.069	3.361	15.831	15.887	6.992	20.676
70	0.972	2.166	15.227	18.824	7.485	26.151

ตารางที่ ข.12 ระบบโพรเพนบริสุทธิ์ที่ความต่างศักย์ 5,625 V

Flow rate (ml/min)	Conv. (%)	% Selectivity				
		Methane	Ethane	Ethylene	Acetylene	Propylene
20	1.680	5.380	5.074	11.443	3.462	9.845
25	1.180	3.639	5.816	11.735	3.258	10.345
30	0.884	-	6.348	13.254	2.642	11.311
40	0.000	-	-	-	-	-

ตารางที่ ข.13 ระบบโพรเพนบริสุทธิ์ที่ความต่างศักย์ 6,250 V

Flow rate	Conv. (%)	% Selectivity						
		Meth.	Ethane	Butane	Ethylene	Acetylene	Propylene	Butene
23	5.033	4.646	5.524	2.974	10.750	4.267	12.820	3.622
30	3.368	5.166	5.379	3.650	11.162	4.241	13.731	3.457
40	2.834	5.023	5.179	3.499	11.252	4.118	13.257	3.155



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย