

## บทที่ 2

### ทฤษฎีสตีร์ฟอร์มมิง

#### 2.1 วัตถุดิบ (Raw Material) (5.6)

คุณสมบัติของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ เป็นวัตถุดิบมีดังนี้คือ

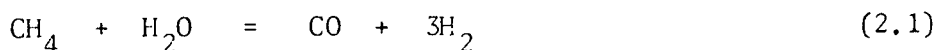
1. เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อึดตัว มีมวลโมเลกุลต่ำๆ ส่วนไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูงๆไม่ค่อยนิยมใช้ เพราะว่าต้องใช้พลังงานบางส่วนเพื่อเปลี่ยนสถานะของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากของเหลว เป็นก๊าซ และมีปัญหาเกิดคาร์บอนไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon Deposition) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อึดตัวไม่นิยมใช้ เพราะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงง่าย เช่นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation Reaction)

2. ไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ต้องบริสุทธิ์และไม่มีความเป็นพิษ (Poison) ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นมีสารประกอบกำมะถันหรือกำมะถันอิสระ (โดยมากมักเป็นสารประกอบพวกไฮโดรเจนซัลไฟด์) ถ้ามีสารเหล่านี้ปนอยู่ สารเหล่านี้จะไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเป็นสภาพ "ความเป็นพิษ" (Poison)

#### 2.2 เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง (Thermodynamics of Steam Reforming Reaction)

##### 2.2.1 สภาวะสมดุลของปฏิกิริยามี เอนสตีร์ฟอร์มมิง (5)

ลักษณะของปฏิกิริยามี เอนสตีร์ฟอร์มมิง เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ผลรวมของผลิตภัณฑ์มากกว่าผลรวมของสารเข้าทำปฏิกิริยา (Reactants) ดังนั้นความดันรวม (Total Pressure) จึงมีผลต่อสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ซึ่งแสดงได้ดังนี้



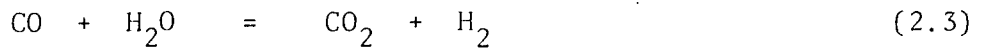
สารเข้าทำปฏิกิริยา      จำนวนโมลรวม      1 + 1 = 2

ผลิตภัณฑ์                      จำนวนโมลรวม      1 + 3 = 4

ผลต่างของจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์และสารเริ่มต้น  $4 - 2 = 2$

$$K_{MS}^T = \frac{(P_{CO})(P_{H_2})^3}{(P_{CH_4})(P_{H_2O})} \left(\frac{P}{\Sigma N}\right)^2 \quad (2.2)$$

ส่วนปฏิกิริยาอวอเดอริก๊าซซีฟ



สารเข้าทำปฏิกิริยา จำนวนโมลรวม  $1 + 1 = 2$

ผลิตภัณฑ์ จำนวนโมลรวม  $1 + 1 = 2$

ผลต่างของจำนวนโมลระหว่างผลิตภัณฑ์และสารเข้าทำปฏิกิริยา  $2 - 2 = 0$

ดังนั้น ปฏิกิริยานี้ความดันรวมไม่มีผลต่อสัดส่วนของผลิตภัณฑ์

$$K_{WGS}^T = \frac{(P_{CO_2})(P_{H_2})}{(P_{CO})(P_{H_2O})} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $K_{MS}^T$  เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยามีเทนสตีร์ฟอรัมมิง

$K_{WGS}^T$  เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาอวอเดอริก๊าซซีฟ

### 2.2.2 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ก๊าซผสม (3, 5, 7, 8, 9)

จากตารางที่ 1.1 จะเห็นว่าปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเตาปฏิกรณ์เคมี และปฏิกิริยาเหล่านี้มีทั้งปฏิกิริยาดูดความร้อนและคายความร้อน แต่สิ่งที่ต้องการคือ ต้องการให้ปฏิกิริยา (1.1) หรือ (1.2) เกิดขึ้นได้ดีและพยายามลดโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาอื่น เมื่อดูความสัมพันธ์เชิงปริมาณ การที่ทำให้ก๊าซสังเคราะห์เกิดได้ยากขึ้นต้องตั้งเงื่อนไขของปฏิกิริยาดังนี้

1. ความดันต่ำ
2. อุณหภูมิสูง
3. อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนสูง (Steam to Carbon Ratio) อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน ไดนิยามดังนี้คือ "อัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลของไอน้ำต่อจำนวนโมลของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน"

ในปัจจุบันนี้มีการศึกษาวิจัยพัฒนากระบวนการสตีร์ฟอรัมมิงเป็นอย่างมาก และได้มีการปรับปรุงสภาวะให้เหมาะสมยิ่งขึ้น ทั้งในแง่ประโยชน์ใช้งาน เศรษฐศาสตร์ และความเป็นไปได้ในแง่

ของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

1. ความดัน ในช่วงแรกปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง กระทำที่ความดัน 1 บรรยากาศ แต่เมื่อมีการศึกษามากขึ้น พบว่า ถ้ากระทำที่ความดันสูงขึ้นจะได้ประโยชน์มากขึ้น แต่มีข้อเสียคือเกิดก๊าซสังเคราะห์ลดลง ซึ่งข้อนี้ชดเชยได้โดยเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น

ข้อดีของการดำเนินการที่ความดันสูง

1. ก๊าซธรรมชาติที่ใช้เป็นวัตถุดิบส่วนใหญ่อยู่ในสถานะที่มีความดันสูงอยู่แล้วสามารถนำมาใช้ในกระบวนการนี้ได้เลยโดยไม่ต้องลดความดันลงก่อน

2. ก๊าซผลิตภัณฑ์จากกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง เพื่อนำไปป้อนกระบวนการอื่นที่ดำเนินการที่ความดันสูง เช่น กระบวนการผลิตแอมโมเนียซึ่งต้องการก๊าซไฮโดรเจนความดันสูงจากกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง จึงไม่ต้องมีคอมเพรสเซอร์อีก

3. การนำความร้อนในระบบกลับมาใช้ได้อีกทำได้ง่ายที่ระดับความดันสูง

4. ขนาดของเครื่องมือรวมถึงระบบท่อต่างๆมีขนาดเล็ก

5. ในแง่การนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนีย หน่วยเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO Converter) มีประสิทธิภาพสูงที่ความดันสูง

6. เช่นเดียวกัน กระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงถ้าความดันสูง

ข้อเสียของการดำเนินการที่ความดันสูง

1. การเปลี่ยนจากสารเข้าทำปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ลดลง

2. เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆต้องมีความแข็งแรงคงทนต่อแรงอัดและแรงดันของก๊าซ

3. ในกรณีที่กระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง เป็นหน่วยหนึ่งของกระบวนการผลิตแอมโมเนีย จำเป็นต้องเพิ่มหน่วยอัดอากาศเพื่อเพิ่มความดันของอากาศที่จะเข้าสู่เตาปฏิกรณ์รีฟอร์มเมอร์ชุดที่ 2 (Secondary Reformer) และต้องใช้พลังงานในการสูบน้ำส่งไปยังหม้อต้มน้ำกำลังไอน้ำ (Boiler) และการสูบล้างละลายที่ใช้ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

## 2. อุณหภูมิ

การดำเนินการที่อุณหภูมิสูง ช่วยทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้นรวมทั้งใช้ชุดเซลล์สภาพการดำเนินการที่ความดันสูง

## 3. อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน

โดยทั่วไปปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง มักใช้ปริมาณของไอน้ำมากเกินไปเพื่อป้องกันการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon Deposition) แต่ต้องไม่สูงเกินไปมิฉะนั้นแล้วประสิทธิภาพการถ่ายเทความร้อนในระบบ (Thermal Efficiency of Process) ลดลง

ในทางอุตสาหกรรม กระบวนการสตีร์ฟอร์มมิงกระทำที่อุณหภูมิประมาณ 730 - 930 องศาเซลเซียส ความดันอย่างน้อย 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนอย่างน้อย 1.8 (7)

ในตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่สภาวะความดันและอุณหภูมิต่างกัน เมื่ออัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเป็น 2:1

ตารางที่ 2.1 ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยามี เรนสตีร์ฟอร์มมิง ที่ความดันและอุณหภูมิต่างกัน เมื่ออัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน 2:1 (8)

Temp., °K	Temp., °C	Pressure, atm.	Composition of the mixture in equil. on dry basis, vol.-%			
			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1100	827	1	6.30	17.12	76.53	0.05
		10	7.00	15.48	74.43	3.09
		20	7.74	13.54	71.59	7.13
		30	8.19	12.14	69.21	10.46
		40	8.48	11.08	67.21	13.23
1200	927	1	4.94	18.82	76.23	0.006
		10	5.09	18.48	75.79	0.64
		20	5.40	17.73	74.79	2.08
		30	5.74	16.91	73.62	3.73
		40	6.02	16.14	72.52	5.32
1300	1027	1	4.00	20.00	76.00	0.002
		10	4.03	19.93	75.91	0.13
		20	4.10	19.74	75.66	0.50
		30	4.22	19.46	75.28	1.04
		40	4.34	19.15	74.83	1.68
1400	1127	1	3.33	20.84	75.83	0.000
		10	3.35	20.81	75.81	0.03
		20	3.36	20.78	75.74	0.12
		30	3.38	20.71	75.64	0.27
		40	3.42	20.61	75.50	0.47

จากตารางที่ 2.1 จะเห็นว่า ถ้าความดันเท่ากันเช่น เท่ากับ 1 บรรยากาศ ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปฏิกริยามีเทนสตีพอร์มิงจะเกิดได้ดีขึ้น (ดูปริมาณของ CO ที่เพิ่มขึ้นและ CH<sub>4</sub> ลดลง CO<sub>2</sub> ลดลง) แต่ในทำนองกลับกัน ถ้าอุณหภูมิเท่ากันเช่นเท่ากับ 827 องศาเซลเซียส ถ้าความดันเพิ่มขึ้นโอกาสที่เกิดปฏิกริยามีเทนสตีพอร์มิงลดลง (ปริมาณของ CO ลดลงและ CH<sub>4</sub> เพิ่มขึ้น)

2.2.3 การหาค่าประกอบของก๊าซผสมที่สภาวะสมดุล

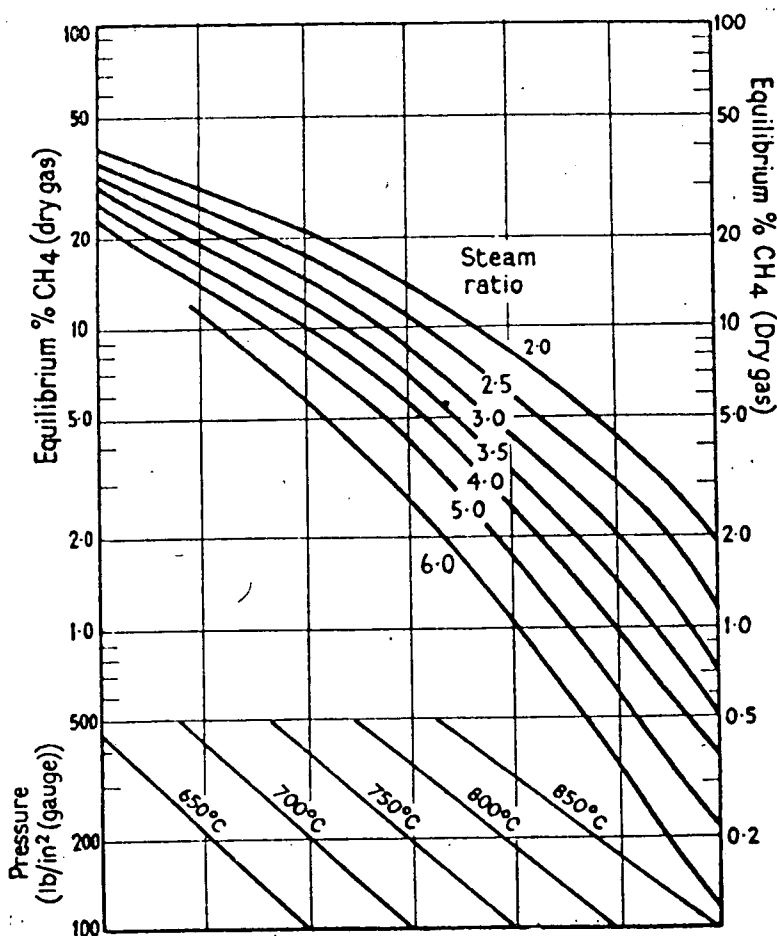
ในการหาค่าประกอบของก๊าซผสมมีวิธีหาได้ 2 วิธี

1. โดยวิธีกราฟ(5)

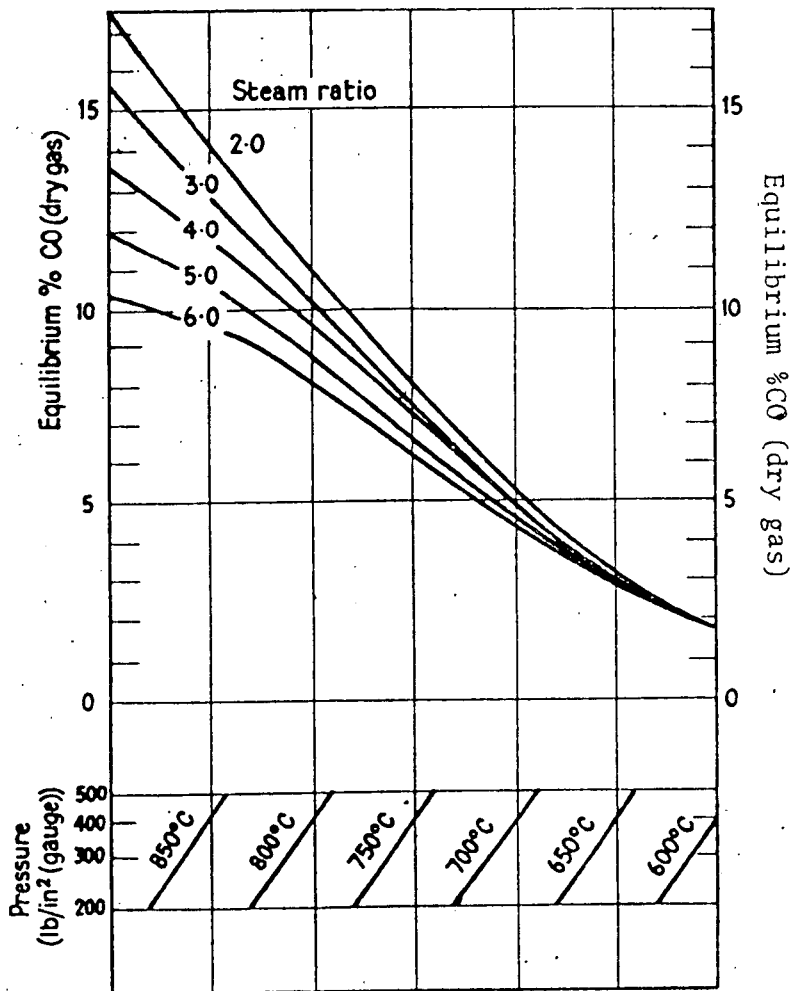
โดยที่ความเข้มข้นสมดุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์

ไฮโดรเจนและมีเทนที่ยังเหลืออยู่ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน การหา

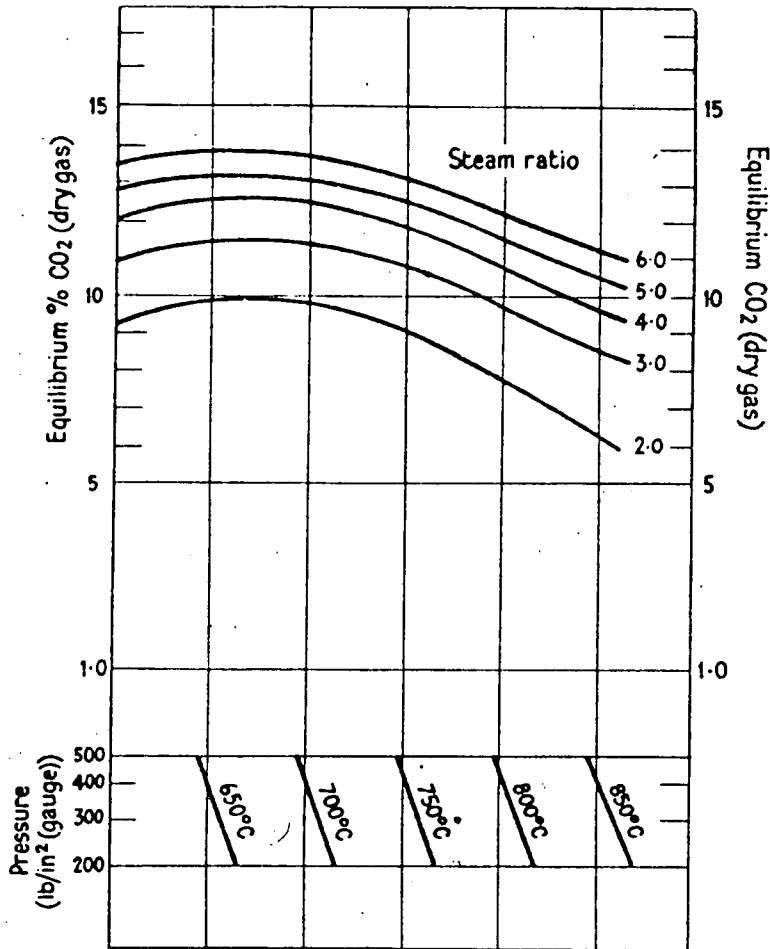
โดยวิธีนี้ความผิดพลาดไม่เกิน ±5% แสดงไว้ในรูปที่ 2.1-2.7



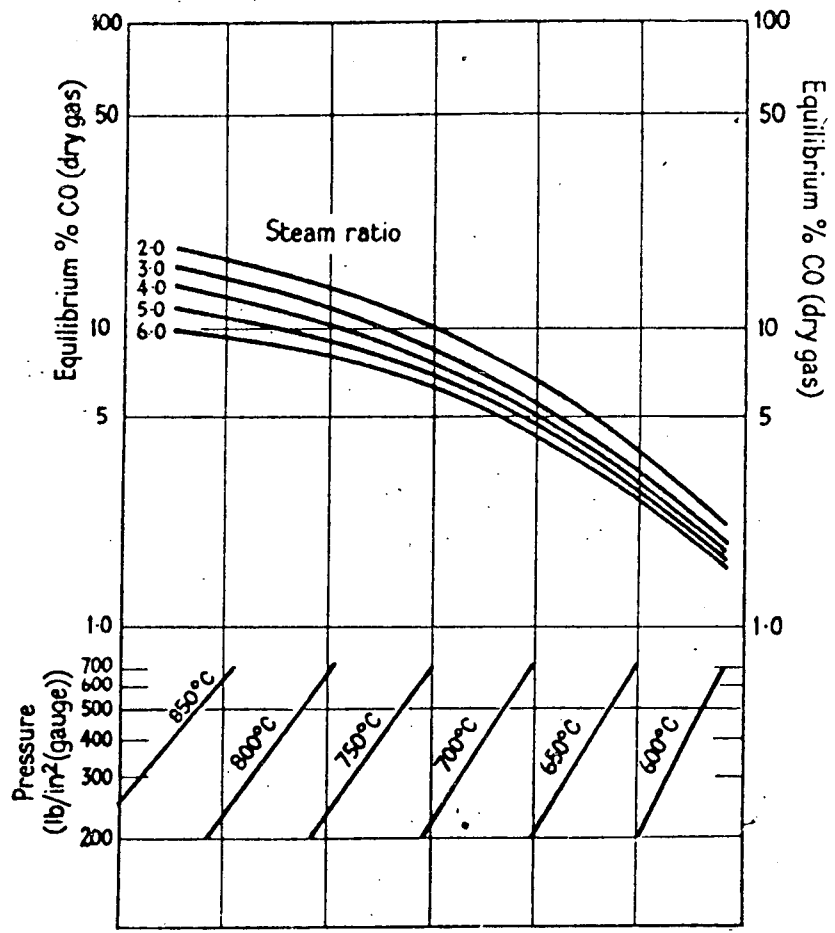
รูปที่ 2.1 ความเข้มข้นของมีเทน เมื่อเป็นฟังก์ชันกับ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนของมีเทน (5)



รูปที่ 2.2 ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อเป็นฟังก์ชันกับ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนของมีเทน (5)

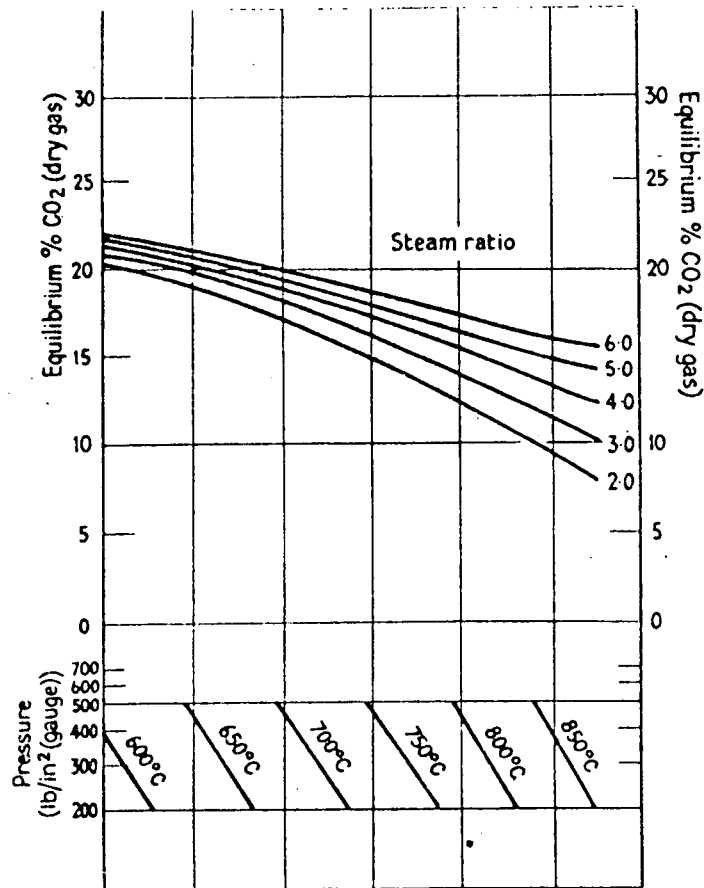


รูปที่ 2.3 ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนของมีเทน (5)

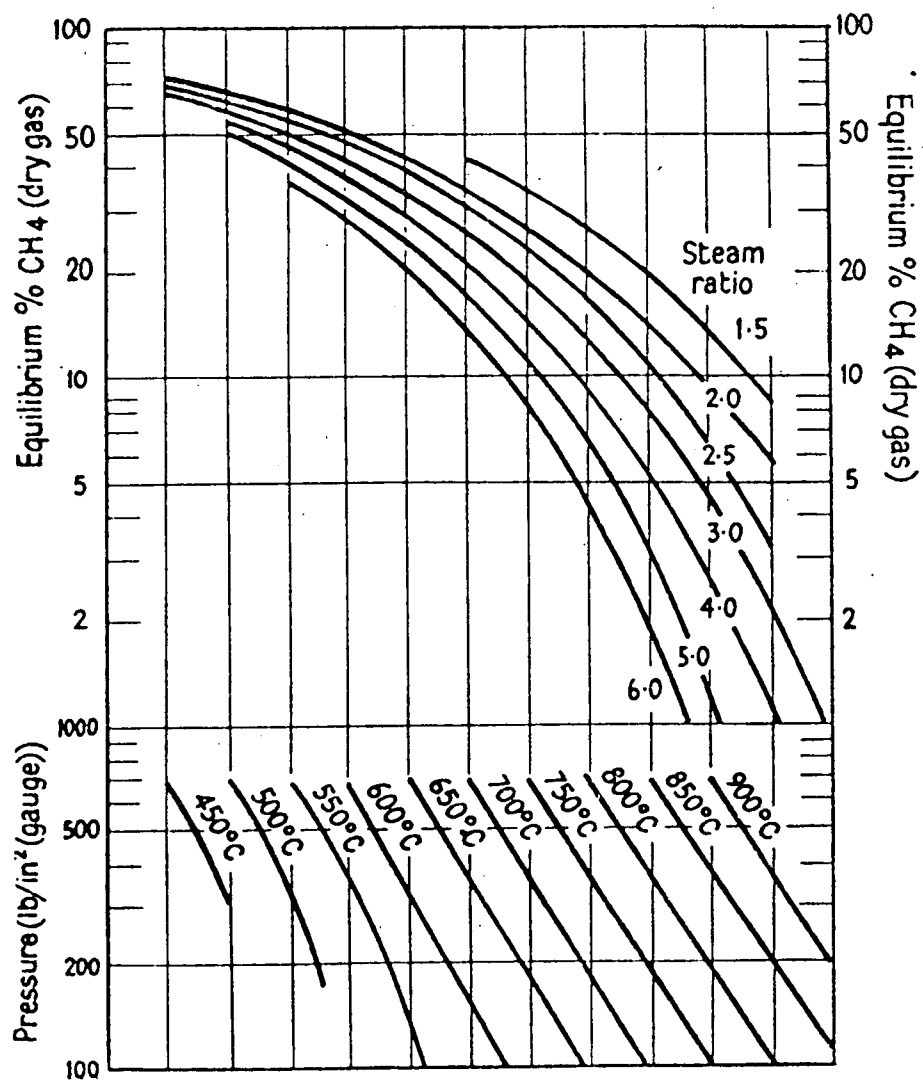


รูปที่ 2.4 ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์เมื่อ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อ คาร์บอนของแพธา (5)

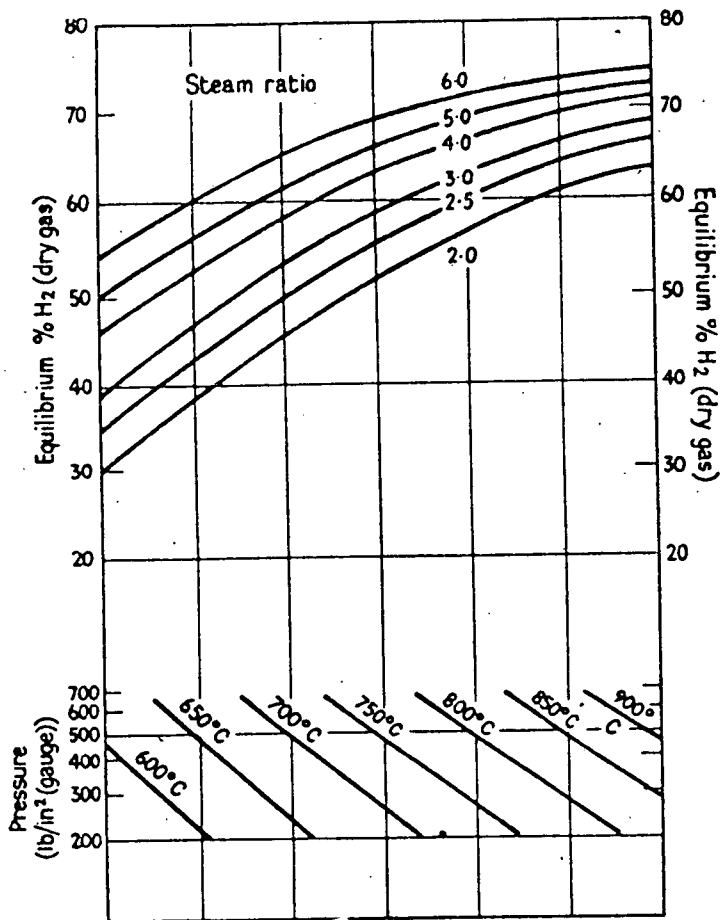




รูปที่ 2.5 ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนของแร่ธา (5)



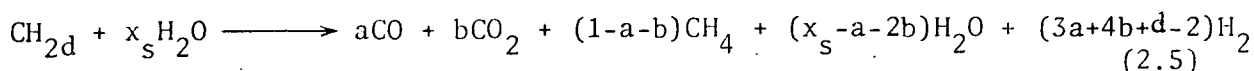
รูปที่ 2.6 ความเข้มข้นของมีเทนเมื่อเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนของ  
 แนนธา (5)



รูปที่ 2.7 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเมื่อเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนของแวนธา (5)

## 2. โดยวิธีการคำนวณ (5)

เมื่อทำสมดุลมวลแล้ว องค์ประกอบของก๊าซผสมที่สภาวะสมดุล สามารถแสดงได้ดังนี้



โดยถือว่าไม่มีการสะสมของคาร์บอน

สำหรับค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยามี เอนทัลปีรีฟอร์มมิงและวอ เดอร์ก๊าซซีฟ แสดงได้

ดังนี้

$$K_{\text{WGS}}^T = \frac{(P_{\text{CO}_2})(P_{\text{H}_2})}{(P_{\text{CO}})(P_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{b(3a+4b+d-2)}{a(x_s - a - 2b)} \quad (2.6)$$

$$K_{\text{MS}}^T = \frac{(P_{\text{CO}})(P_{\text{H}_2})^3}{(P_{\text{CH}_4})(P_{\text{H}_2\text{O}})} \left(\frac{P}{\Sigma N}\right)^2 = \frac{a(3a+4b+d-2)^3 \times P^2}{(1-a-b)(x_s - a - 2b)(x_s + 2a + 2b + d - 1)^2} \quad (2.7)$$

เมื่อ  $K_{\text{WGS}}^T, K_{\text{MS}}^T$  ขึ้นกับอุณหภูมิ ถ้ากำหนดอุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน ( $x_s$ ) และองค์ประกอบของวัตถุดิบ (ค่า  $2d$ ) จะมีตัวแปร 2 ตัวคือ  $a, b$  และ 2 สมการคือ (2.6), (2.7) การคำนวณค่า  $a, b$  ใช้วิธีลองถูกลองผิด (Trial and Error) แต่วิธีที่ดีที่สุดคือใช้คอมพิวเตอร์

### 2.2.4 การเข้าใกล้สมดุลของปฏิกิริยามี เอนทัลปีรีฟอร์มมิง (Approach to Equilibrium of Methane Steam Reforming) (5)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต่างกัน (Activity) การเข้าสู่สมดุล เป็นวิธีหนึ่งที่บอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาแค่ไหน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาใดก็ตามที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากย่อมให้สัดส่วนของก๊าซผสมตามสมการ (2.7) ที่ออกจากเตาปฏิกรณ์เคมีได้ใกล้เคียงค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมินั้นมาก ในทางตรงกันข้าม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจะให้สัดส่วนของก๊าซผสมตามสมการ (2.7) ไม่ใกล้ค่าคงที่สมดุล

การบอกการเข้าสู่สมดุล บอกเป็นค่าความแตกต่างของอุณหภูมิที่สภาพจริง ๆ ( $T_A$ ) และอุณหภูมิ ( $T_E$ ) ซึ่งถือว่าเสมือนก๊าซผสมอยู่ในสมดุล

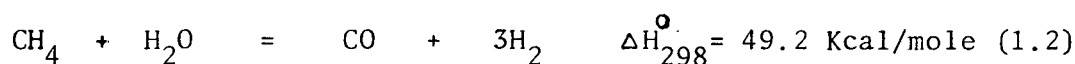
$\Delta T < 20$  องศาเซลเซียส ถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง

การเข้าใกล้สมดุลขึ้นอยู่กับ ความเร็วเชิงสเปส (Space Velocity) และอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเป็นอย่างมาก ส่วนอุณหภูมิ ความดัน ไม่มีผลมากนัก

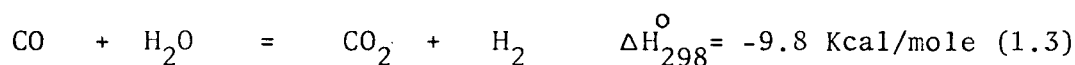
### 2.2.5 ความร้อนของปฏิกิริยา (5)

การเปลี่ยนแปลงค่าเอนทัลปี (Enthalpy Change) สำหรับปฏิกิริยาสตีมรีฟอร์มมิงเปลี่ยนแปลงตามสภาวะของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยามี เอนทัลปีฟอร์มมิง เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน



ปฏิกิริยาออกเตอร่าก๊าสซิฟ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน



แต่ปฏิกิริยารวมจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนหรือคายความร้อนขึ้นอยู่กับสภาวะของปฏิกิริยา ถ้าก๊าซผสมที่ออกมามีเอนทัลปีน้อย เกิดก๊าซไฮโดรเจนมาก และคาร์บอนเกือบทั้งหมดกลายเป็นออกไซด์ของคาร์บอน ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) ปฏิกิริยารวมจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน เช่นปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง แต่ถ้าก๊าซผสมมีเอนทัลปีอยู่มาก ปฏิกิริยารวมอาจเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนก็ได้ โดยเฉพาะถ้าทำที่อุณหภูมิต่ำ ตัวอย่างได้จากตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงค่าของเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงเมื่อสภาวะของปฏิกิริยาเปลี่ยนไป (5)

Conditions			Reaction	$\Delta H_{298}^\circ$ (Kcal/ mole $\text{CH}_{2.2}$ )
Pressure lb/in <sup>2</sup>	Temp. (°C)	Steam Ratio		
300	800	3.0	$\text{CH}_{2.2} + 3\text{H}_2\text{O} = 0.2\text{CH}_4 + 0.4\text{CO} + 0.4\text{CO}_2 + 1.94\text{H}_2 + 1.81\text{H}_2\text{O}$	+24.5
400	750	3.0	$\text{CH}_{2.2} + 3\text{H}_2\text{O} = 0.35\text{CH}_4 + 0.25\text{CO} + 0.4\text{CO}_2 + 1.5\text{H}_2 + 1.95\text{H}_2\text{O}$	+17.9
450	450	2.0	$\text{CH}_{2.2} + 2\text{H}_2\text{O} = 0.75\text{CH}_4 + 0.25\text{CO}_2 + 0.14\text{H}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	-11.4

## 2.2.6 การเกิดคาร์บอน (Carbon Formation or Coking) (1,4,5,10)

การเกิดคาร์บอนไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นปัญหาสำคัญในการดำเนินการมาก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมคุณภาพลง ความดันตกในระบบ (Pressure Drop) เพิ่มขึ้น ปัญหาข้อนี้พบได้เสมอ จึงจำเป็นต้องศึกษาเพื่อหาทางป้องกันไม่ให้เกิดขึ้น

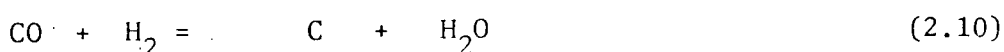
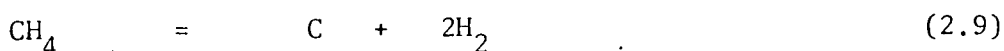
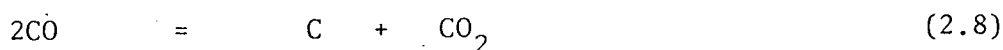
รูปร่างของคาร์บอนที่สะสม (Form of Carbon Deposit)

ที่สำคัญแบ่งออกเป็น 3 ชนิดตามวิธีการเกิด

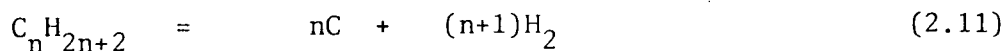
1. แบบเส้นบางๆ (Whisker like Carbon)
2. แบบหลอด (Encapsulating Carbon)
3. แบบเกิดจากการสลายตัวเนื่องจากความร้อน (Pyrolytic Carbon)

ลักษณะของคาร์บอนทั้ง 3 ชนิดรวบรวมในตารางที่ 2.3

ปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นได้



แต่ในแง่ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ใช่มีเทน



ตารางที่ 2.3 ชนิดของคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (1)

	Whisker carbon	Encapsulating polymers	Pyrolytic carbon
Formation	Diffusion of C through Ni-crystal: Nucleation and whisker growth with Ni-crystal at top	Slow polymerization of $C_nH_m$ radicals on Ni-surface, into encapsulating film	Thermal cracking of hydrocarbon: Deposition of C-precursors on catalysts
Effects	No deactivation of Ni-surface: Break-down of catalyst and increasing $\Delta p$	Progressive deactivation	Encapsulation of catalyst particle: Deactivation and increasing $\Delta p$
Temperature range; K	> 720	< 770	> 870
Critical parameters	High temperature Low $H_2O/C_nH_m$ No enhanced $H_2O$ adsorption Low activity Aromatic feed	Low temperature Low $H_2O/C_nH_m$ Low $H_2/C_nH_m$ Aromatic feed	High temperature High void fraction Low $H_2O/C_nH_m$ High pressure Acidity of catalyst

## 2.3 จลนพลศาสตร์และกลไกปฏิกิริยาสตีมนิฟอร์มมิง (Kinetic and Mechanism of Steam Reforming Reaction) (4,9)

มีการศึกษาทางจลนพลศาสตร์และกลไกของปฏิกิริยาสตีมนิฟอร์มมิงอย่างมากมาย บางท่านศึกษาหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic Parameters) และอัตราเร็วของปฏิกิริยา (Rate of Reaction) บางท่านศึกษาหาอินเทอร์มีเดียต (Intermediate) ของปฏิกิริยา ซึ่งการสร้างสมการทางจลนพลศาสตร์เคมีและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ จำเป็นต้องใช้คอมพิวเตอร์ช่วย ผลของการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาสตีมนิฟอร์มมิงรวบรวมในตารางที่ 2.4

### 2.3.1 จลนพลศาสตร์ของมีเทนสตีมนิฟอร์มมิง

จากตารางที่ 2.4 สมการจลนพลศาสตร์ของมีเทนสตีมนิฟอร์มมิงมีเทอม  $(1-K'/K)$  เกี่ยวข้อง เทอมนี้เป็นการบอก การเข้าใกล้สมดุล (Approach to equilibrium) ดังกล่าวมาแล้วในตอน 2.2:4 แล้ว  $(P_{CH_4})(1-K'/K)$  สามารถเขียนเป็น  $((P_{CH_4}) - (P_{CH_4})^*)$  เมื่อ  $(P_{CH_4})^*$  เป็นความดันย่อยของก๊าซมีเทนที่อยู่ในสภาวะสมดุลกับ  $(P_{CO})$ ,  $(P_{CO_2})$ ,  $(P_{H_2})$ ,  $(P_{H_2O})$  ที่ออกมาจากเตาปฏิกรณ์เคมี

#### งานวิจัยที่น่าสนใจ

- อัลเกอร์และแคม (Alkers and Camp) (4,11) ได้ศึกษาปฏิกิริยามีเทนสตีมนิฟอร์มมิง โดยกระทำที่อุณหภูมิ 637.7 องศาเซลเซียส (1180 องศาฟาเรนไฮต์) ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา (Nickel on Kieselguhr Catalyst) ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบอินทิกรัล (Integral Reactor) ซึ่งถูกออกแบบเพื่อลดปัญหาการถ่ายเทความร้อน (Heat Transfer Problem) ไว้แล้ว โดยมีการเปลี่ยนค่าเวลาสัมผัส (Contact Time) ของก๊าซมีเทนและไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนต่างกัน ไป โดยสมการจลนพลศาสตร์เคมีที่ได้คือ

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยา} = kP_{CH_4} \quad (2.12)$$

$$k = 0.95 \text{ กรัมโมลของมีเทนที่เปลี่ยนรูปไป/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา/ชั่วโมง/บรรยากาศที่ } 1180^{\circ}\text{F}$$

$$\text{พลังงานกระตุ้น} = 15,800 \text{ บีทียูต่อโมล}$$

ตารางที่ 2.4 จลนพลศาสตร์เคมีและกลไกปฏิกิริยาของปฏิกิริยาสตีลฟอร์มิง (๑)

Author	Hydro-carbons	Catalyst	Temperature(°C)	Pressure (Atm)	Rate Expression proportional to	Remark
Grover	CH <sub>4</sub>	Ni	500-900	1-15	$(P_{hc}) \left(1 - \frac{K'_A}{K_A}\right)$	Plant Design Model
Topsoe	CH <sub>4</sub>	Ni	500-900	1-15	$(P_{hc}) \left(1 - \frac{K'_B}{K_B}\right)$	Plant Design Model
Moe and Gerhardt	CH <sub>4</sub>	Ni	500-900	1-15	$(P_{hc}) (P_{H_2O})^2 \left(1 - \frac{K'_B}{K_B}\right)$	CO <sub>2</sub> from reaction (B) then reverse reaction(C)
Agranat and Leiburh	CH <sub>4</sub>	Industrial Ni (GIAP-3-6N)	500-800	21-41	$\frac{(P_{hc})}{(P_{H_2})} \left(1 - \frac{K'_A}{K_A}\right)$	Rate Constant Pressure dependent because of diffusion
Khomenko et al Agranat et al	CH <sub>4</sub>	Ni foil	470-800	1-41	$\frac{(P_{hc}) (P_{H_2O}) \left(1 - \frac{K'_A}{K_A}\right)}{(P_{H_2O})^2 + a(P_{H_2})^2 + b(P_{H_2})^3}$	Rate Constant Pressure dependent. Adsorption of hc. from=CH <sub>2</sub> , then reaction with gas phase H <sub>2</sub> O
Allen et al	CH <sub>4</sub>	Commercial Ni (Girdler G56B)	638	1-18	see text	R.D.S:desorption of CO and CO <sub>2</sub> after reaction CH <sub>4</sub> gas with adsorbed H <sub>2</sub> O
Raggio et al	CH <sub>4</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or SiO <sub>2</sub>	670-770	16-26	$(P_{hc}) (P_{H_2O})^2 \left(1 - \frac{K'_B}{K_B}\right)$	Rate Constant Pressure dependent because of diffusion E = 9.2-14.8 Kcal
Kikuchi et al	CH <sub>4</sub>	Rh, etc/ SiO <sub>2</sub>	350-600	1	$(P_{hc})^0 (P_{H_2O})^{0.5}$	Gaseous products at equilibrium for reactions (A), (C)



Author	Hydro-carbons	Catalyst	Temperature(°C)	Pressure (Atm)	Rate Expression proportional to	Remark
Moayeri and Trimm	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub> or C	500-750	1	$(P_{hc})^{0.75} (P_{H_2O})^{0.6}$	Two site mechanism :non dissociative hc adsorption E = 15.3 Kcal
Meschenko et al	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300-360	1	$\frac{(P_{hc})^0}{1+a(P_{H_2O})/(P_{H_2})}$	R.D.S:hc adsorption reaction via=CH <sub>2</sub>
Nazarova et al	nC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> etc	Ni	500-800	1-30	$(P_{hc})^0 (P_{H_2O})^0$	E = 11.0 Kcal
Kikuchi et al	nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550-800	1	-	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> > equilibrium (A); P <sub>CO</sub> > equilibrium (C) CH <sub>4</sub> direct from hc and from methanation, CO <sub>2</sub> from (C)
Takami et al	nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Rh/MgWO <sub>4</sub>	500	1	$\frac{(P_{hc})(P_{H_2O})}{1+a(P_{hc})}$	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> < equilibrium (A); P <sub>CO</sub> > equilibrium (C) Zero order for hc at high P <sub>hc</sub> , CO <sub>2</sub> Pri- mary product ? E = 18.7 Kcal
Komatsu and Yamaguchi	nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Ni/K polyaluminate	500-800	1-20	-	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> < equilibrium (A); P <sub>CO<sub>2</sub></sub> < equilibrium (C) at high P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /P <sub>hc</sub> ratio. CO primary product ?

Author	Hydro- carbons	Catalyst	Tempera- ture(°C)	Pressure (Atm)	Rate Expression proportional to	Remark
Traphy et al	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> etc	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or Mg silicate	450-500	1	-	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> < equilibrium(A); P <sub>CO<sub>2</sub></sub> > equilibrium(C); CO from reverse(C); CH <sub>4</sub> from reverse(A) and (B)
Rabino vich et al	Toluene	Rh /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	520	1	(P <sub>hc</sub> ) <sup>0</sup> (P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ) <sup>0</sup>	Two-site mechanism some gasification via dealkylation π-bonded ring and = CH <sub>2</sub>
Kiku- chi et al	Toluene	Rh /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-600	1	-	gasification via adsorbed 6-membered aromatic and CH <sub>x</sub> species
Ko- chloeff	Toluene	Rh/ α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	625	1-20	$\frac{(P_{hc})(P_{H_2O})}{(1+a(P_{hc})+b(P_{H_2O}))^2}$	single-site adsorp- tion R.D.S:sur face hc and H <sub>2</sub> O reaction E =27.5 Kcal

when hc = Hydrocarbon

(x) = Partial Pressure of Species X

a,b,c = Constant

R.D.S = Rate Determining Step

E = Activation energy

K = Equilibrium Constant

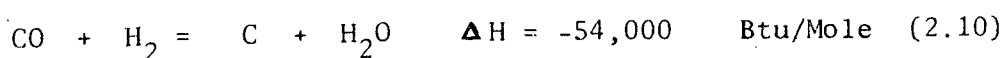
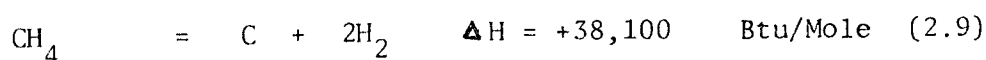
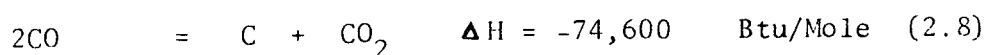
K = K calculated from non-equilibrium concentration

A Subscript for equation CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = CO + 3H<sub>2</sub> (A)

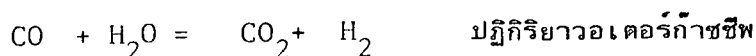
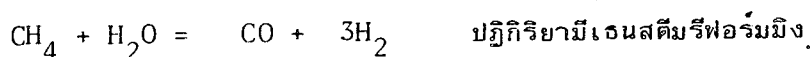
B Subscript for equation CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> (B)

C Subscript for equation CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (C)

ในการวิเคราะห์ข้อมูล อัลเกอและแคม ได้ศึกษาผลิตภัณฑ์แรกที่เกิดขึ้น และการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

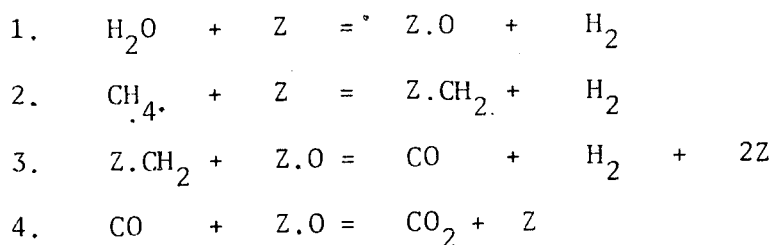


เมื่อรวมสมการต่อไปนี้ได้



โดยที่ทั้งสองได้สรุปว่า CO และ CO<sub>2</sub> เป็นผลิตภัณฑ์แรกที่ได้จากปฏิกิริยามีเอนสตีร์ฟอร์มมิง

- บอ์คروفและเพื่อน (Bodrov et al) (1,12,13) ได้เสนอบทความทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยามีเอนสตีร์ฟอร์มมิง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอะลูมินา โดยเสนอเป็น 2 ช่วง



และได้อัตราเร็วของปฏิกิริยา =  $kP_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$

และค่าพลังงานกระตุ้น 36.2 กิโลแคลอรี/โมล

เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 600 องศาเซลเซียส อิทธิพลของก๊าซไฮโดรเจนที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลงเริ่มมีผลน้อยลง และไม่มีผลเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 700 องศาเซลเซียสหรือมากกว่า

ช่วง 700-900 องศาเซลเซียส ได้เสนออัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็น

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยา} = \frac{kP_{\text{CH}_4}}{1+aP_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}+bP_{\text{CO}}} \quad (2.13)$$

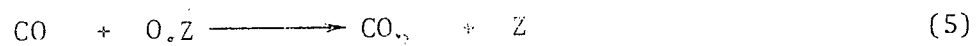
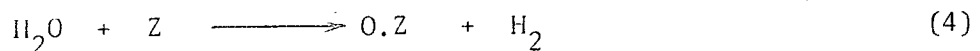
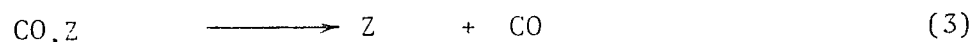
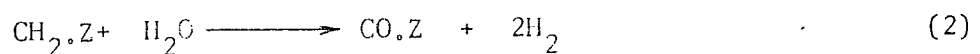
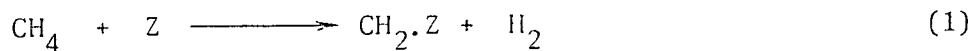
โดยที่ 700 °ซ a = 0.5 บรรยากาศ<sup>-1</sup> b = 1 บรรยากาศ<sup>-1</sup>

800 °ซ a = 0.05 " b ไม่มีการหาไว้

แต่ถ้าใช้แผ่นนิกเกิลบางๆ (Nickel foil)

$$a = 0.5 \text{ บรรยากาศ}^{-1} \quad b = 2 \text{ บรรยากาศ}^{-1}$$

ซึ่งสมการ (2.13) ได้จาก



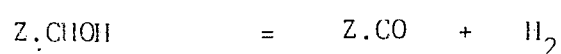
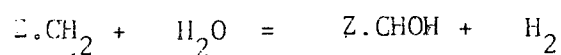
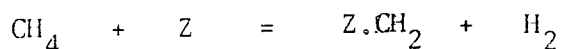
โดยถือว่าสมการ (1) (การดูดซับของมีเทนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา) เป็นขั้นที่สำคัญสำหรับหาอัตราเร็วของปฏิกิริยา(Rate Determining Step) และความเข้มข้นของ  $\text{CH}_2 \cdot \text{Z}$  มีค่าน้อยมาก

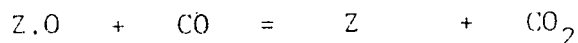
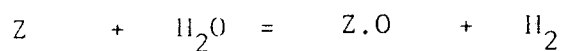
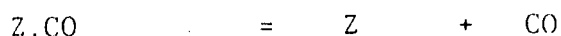
แต่ถึงอย่างไรก็ตามอุณหภูมิในช่วง 700-900 องศาเซลเซียส สมการทางจลนศาสตร์

สามารถเขียนได้ง่ายๆเป็น อัตราเร็วของปฏิกิริยา =  $kP_{\text{CH}_4}$  ได้เหมือนกัน

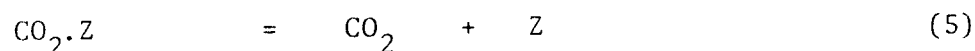
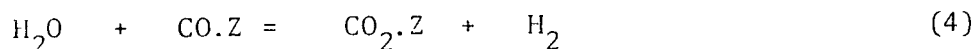
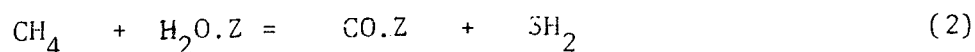
- โทเมนโกและเพื่อน (Khomenko et al) ได้ศึกษาปฏิกิริยามีเทนสตีร์ฟอร์มมิง

โดยใช้นิกเกิลแผ่นบางๆเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เสนอสมการของปฏิกิริยาคือ





- อัลเลนและเพื่อน (Allen et al)(14) ได้ศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็น 2 ช่วงคือ อัตราเร็วของการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยที่อัตราเร็วของการสลายตัวของมีเซนเท่ากับผลรวมของอัตราเร็วของการเกิดก๊าซทั้ง 2 โดยเขียนเป็นกลไกของปฏิกิริยาได้คือ



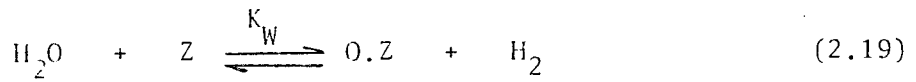
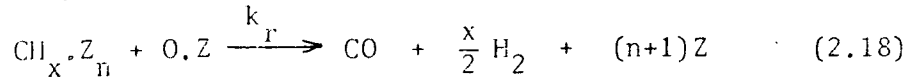
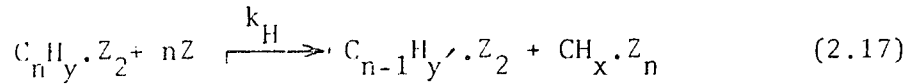
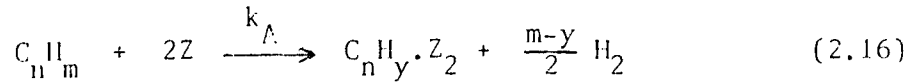
โดยที่ปฏิกิริยาขั้นมูลฐาน (elementary step) (3), (5) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดซ้ำที่สุด ส่วนปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ในสมดุล เขียนอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้คือ

$$r_{CO} = \frac{-k_3 (P_{CO} - K_P (P_{CH_4} P_{H_2O}^3 / P_{H_2}^3))}{1 + K_{P_1} P_{H_2O} + K_{P_1} K_{P_2} (P_{CH_4} P_{H_2O}^3 / P_{H_2}^3) + K_{P_1} K_{P_2} K_{P_4} (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 / P_{H_2}^4)} \quad (2.14)$$

$$r_{CO_2} = \frac{-k_5 (P_{CO_2} - K_P (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 / P_{H_2}^4))}{1 + K_{P_1} P_{H_2O} + K_{P_1} K_{P_2} (P_{CH_4} P_{H_2O}^3 / P_{H_2}^3) + K_{P_1} K_{P_2} K_{P_4} (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 / P_{H_2}^4)} \quad (2.15)$$

### 2.3.2 จลนพลศาสตร์ของไฮโดรคาร์บอนรีฟอร์มมิง (1,9)

ในการหาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาและจลนพลศาสตร์ของไฮโดรคาร์บอนรีฟอร์มมิงมักมีปัญหาเกี่ยวกับการหากลไกปฏิกิริยาที่แท้จริง ได้มีผู้เสนอแบบจำลองโดยถือว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ตำแหน่ง (Dual Site Mechanism) ดังต่อไปนี้



เมื่อ  $k_A$  ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสำหรับการดูดซับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

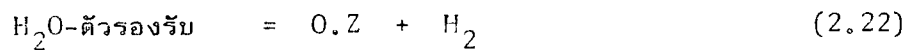
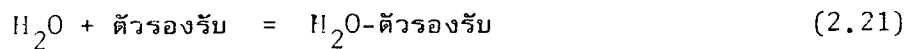
$k_H$  ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสำหรับการแตกตัวของแรดิคอลที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

$k_r$  ค่าคงที่ของปฏิกิริยาสำหรับขั้นการเกิดก๊าซซีไฟ

$K_W$  ค่าคงที่สมดุลสำหรับการดูดซับของไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา

$K_H$  ค่าคงที่สมดุลสำหรับการดูดซับของก๊าซไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

สมการ (2.19) ประกอบด้วย 2 ส่วนคือ



สมการ (2.21), (2.22) บอกถึงความสามารถของตัวรองรับต่างๆที่สามารถเพิ่มความสามารถของการดูดซับของไอน้ำ ก่อนที่จะถูกย้ายไปดูดซับบนนิเกิล อันตรกิริยา (Interaction) ที่แรงของตัวรองรับอาจเป็นเหตุให้น้ำเข้าปกคลุมพื้นผิวของนิเกิลได้โดยตรง

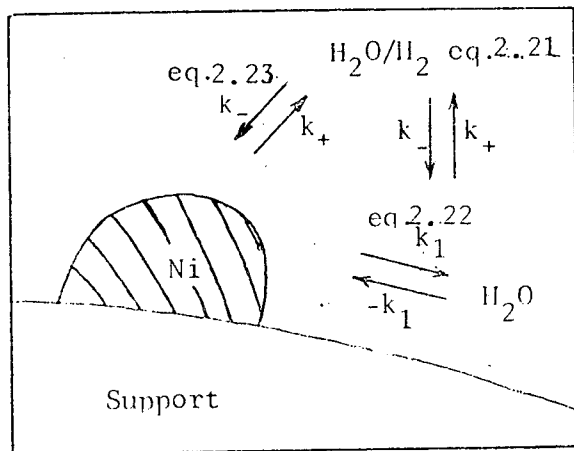


จากกลไกปฏิกิริยาเหล่านี้ สามารถเขียนอัตราเร็วของปฏิกิริยาคือ

$$\text{rate} = \frac{k_A P_{C_n H_m}}{(1 + (nk_A/k_r K_W) (P_{H_2}/P_{H_2O}) P_{C_n H_m} + K_W (P_{H_2O}/P_{H_2}) + \sqrt{K_H P_{H_2}})^{2n}} \quad (2.24)$$

$$\text{และ } K_W \text{ ในที่นี้มีค่า} = k_{2.21} \cdot \frac{k_{2.22}}{k_{-2.23}} \quad (2.25)$$

ตามแสดงในรูปที่ 2.8.



รูปที่ 2.8 อันตรกิริยาระหว่างไอน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่คงที่ตามสมการ (2.25) สำหรับ  $K_W$  (1)

จากสมการ (2.24) อันดับปฏิกิริยาของไอน้ำจะมีค่าตั้งแต่ ลบ ถึง 2 สำหรับอันดับสูงๆ ความว่องไวของปฏิกิริยาของน้ำจะต่ำ อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นกับความดันย่อยของไอน้ำ , อันดับศูนย์หมายถึงการดูดซับที่รุนแรงไอน้ำจะปกคลุมบนตัวรองรับสูง อันดับติดลบหมายถึงน้ำเป็นตัวหน่วงปฏิกิริยาและบางที่ต้องแข่งกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพื่อเกาะบนผิวของโลหะ ส่วนอันดับของปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนนั้น มีแต่มีค่าหนึ่ง ส่วนไฮโดรคาร์บอนอื่นจะมีแนวโน้มเข้าหาศูนย์ เพราะว่า มีลักษณะของการดูดซับที่รุนแรงและ เข้าปกคลุมพื้นผิวโลหะสูง

จากสมการ (2.24) มีผู้นำไปศึกษาปฏิกิริยาอีเทนสติมูฟอร์มมิงที่ 500 °ซ 1 บรรยากาศ โดยเสนอสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็น

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยา} = \frac{20P_{C_2H_6}}{(1 + 30P_{C_2H_6} (P_{H_2}/P_{H_2O}) + 1.26 \times 10^{-2} (P_{H_2O}/P_{H_2}))^2} \quad (2.26)$$

โดยที่อัตราเร็วของปฏิกิริยามีหน่วยเป็น โมล เมตร<sup>-2</sup>(Ni) ชั่วโมง<sup>-1</sup>

ความดัน

เมกะปาสคาล

ส่วนของเฮปเทน (n-heptane) ที่ 500 °ซ สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็น

$$\text{สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา} = \frac{2.4 \times 10^6 \exp(-8150/T) P_{C_7H_{16}}}{(1 + 252 P_{C_7H_{16}} (P_{H_2} / P_{H_2O}) + 0.08 (P_{H_2O} / P_{H_2}))^2} \quad (2.27)$$

นอกจากนี้ยังมีผู้ศึกษากลไกปฏิกิริยาที่ตั้งบนสมมติฐานอื่น เช่น มอริและเพื่อน (Mori et al) โดยถือว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและไอน้ำแย่งกันบนพื้นผิวนิเกิลเป็นกลไกปฏิกิริยาแบบตำแหน่งเดียว (Single-Site Mechanism) ทำให้ลักษณะกลไกปฏิกิริยาและอัตราเร็วปฏิกิริยาแตกต่างออกไปอีก แต่อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีการยืนยันว่า กลไกปฏิกิริยาของใครถูกต้องจนกว่าจะมีการพิสูจน์ให้เห็นจริง การศึกษาจลนพลศาสตร์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนรวบรวมในตารางที่ 2.4

การศึกษาจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ เป็นการช่วยให้เข้าใจลักษณะของกระบวนการได้ดีทีเดียว

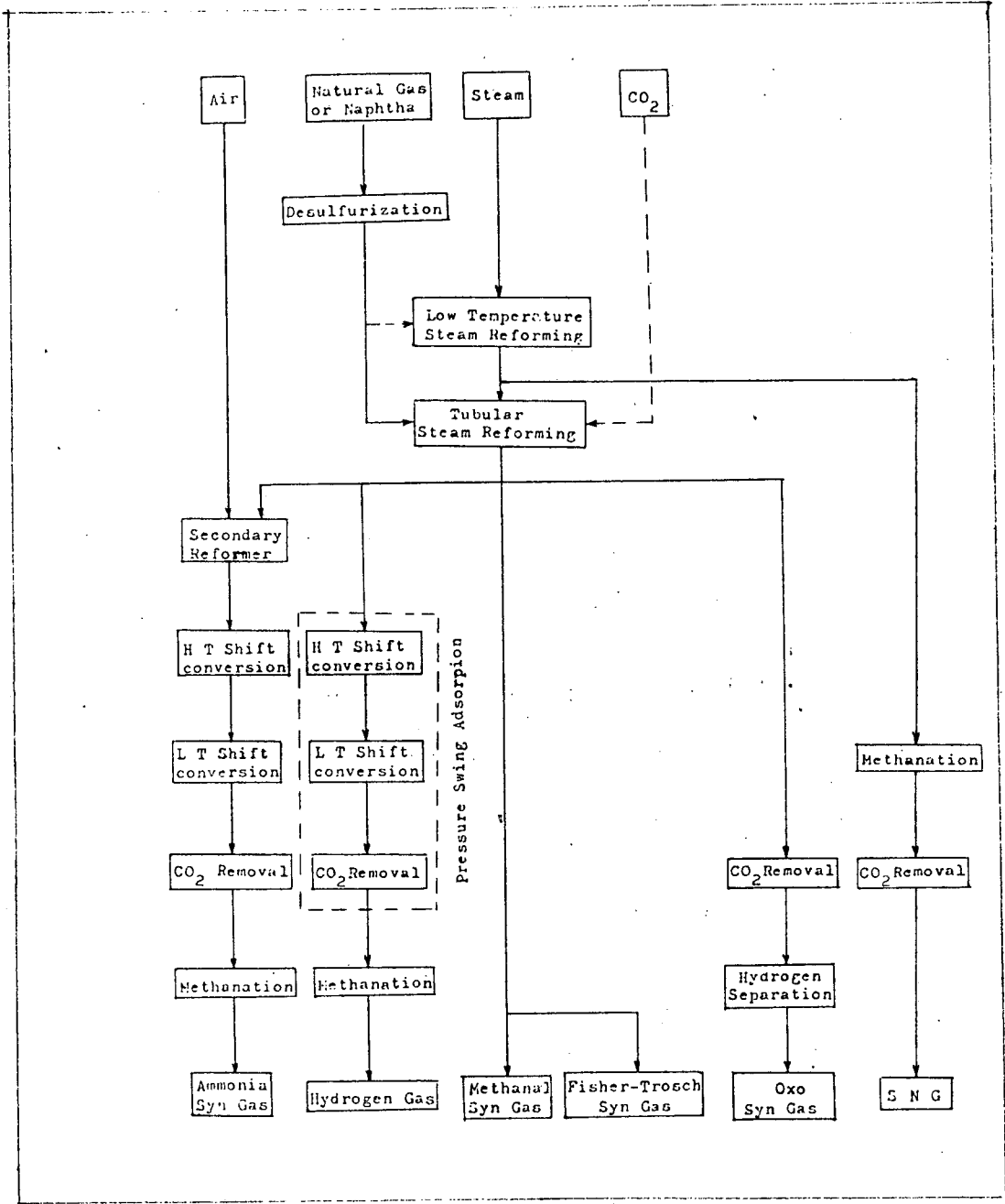
#### 2.4 กระบวนการสตีร์ฟอร์มมิงในอุตสาหกรรม

กระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง เป็นกระบวนการที่สำคัญในการผลิตก๊าซสังเคราะห์และก๊าซไฮโดรเจน เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์อื่นต่อไป ที่สำคัญคือ แอมโมเนีย, เมทานอล, อัลดีไฮด์ และ น้ำมันดิบสังเคราะห์

รูปที่ 2.9 จะแสดงถึงผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ได้จากกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง

จะเห็นว่า การศึกษากระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง อันเป็นกระบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์ เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์อื่นต่อไปนั้น เป็นการพัฒนาความรู้ เพื่อให้สามารถรองรับเทคโนโลยีทางก๊าซธรรมชาติซึ่งจะมีขึ้นในประเทศไทย





รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการผลิตก๊าซสังเคราะห์เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์อื่นต่อไป