การผลิตมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

นางสาววรรณิตา ทศไชย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

METHANE PRODUCTION FROM HYDROGENATION OF MIXED CO AND CO_2
USING Ni CATALYST

Miss Wannita Thodsachai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล
โดย	นางสาววรรณิตา ทศไชย
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา)

....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. สุชาดา บุตรนาค)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

วรรณิตา ทศไชย : การผลิตมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (METHANE PRODUCTION FROM HYDROGENATION OF MIXED CO AND CO_2 USING Ni CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ประพันธ์ คูชลธารา, หน้า.

แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลประกอบไปด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และแก๊สอื่นๆ งานวิจัยนี้ได้สนใจการผลิตมีเทนจากแก๊สสังเคราะห์ผ่านกระบวนการมีเทเนชันหรือไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 10 บนแกมมาอะลูมินา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ 1 ต่อ 3 1 ต่อ 1 และ 3 ต่อ 1 และเปรียบเทียบผลกับกรณีของไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3 ต่อ 1 และ 4 ต่อ 1 ผลจากการทดลองพบว่าไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 4 ต่อ 1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ ให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่สูงคือ 99.7 และ 84 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับกรณีของไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงอย่างเดียว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต ....

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ....

ปีการศึกษา 2557

5472089523 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY
KEYWORDS: HYDROGENATION / METHANATION / SYNGAS

WANNITA THODSACHAI: METHANE PRODUCTION FROM HYDROGENATION OF MIXED CO AND CO_2 USING Ni CATALYST. ADVISOR: ASST. PROF. PRAPAN KUCHONTHARA, pp.

Synthetic gas (syngas) from gasification of biomass mostly contains CO, CO_2, H_2,CH_4 and some of particulates. An upgrading process of converting the syngas to synthetic natural gas (SNG) is presently interesting. It can be achieved by concentrating the methane content through methanation process or hydrogenation of CO or CO_2. A number of literatures have been published in this subject but most of them had considered hydrogenation of pure CO or pure CO_2, individually. This work was focused on the hydrogenation of mixed CO/CO_2 and H_2 using 10% NiO/γ-Al_2O_3 as a catalyst. The effect of CO/CO_2 ratio as well as operating temperature and pressure were investigated on CO conversion and CH_4 selectivity. Experiments were conducted at the temperature range of 400 to 600°C and pressure of 1 and 8 bar. The ratio of H_2/(CO+CO_2) were 4/1 and 3/1. The ratio of CO/CO_2 were 1/3, 1/1 and 3/1. It was found that the hydrogenation of mixed CO/CO_2. H_2/CO+CO_2 ratio of 4/1 and CO/CO_2 of 3/1 at the temperature of 500 °C and the pressure of 8 bar gave high CO conversion and CH_4 selectivity of 99.7 and 84 respectively. The result was comparable to the case of the hydrogenation of pure CO.

Department: Chemical Technology
Field of Study: Fuel Technology
Academic Year: 2014

Student's Signature ....
Advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งท่านได้ให้คำปรึกษาที่ดีและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมาและท่านยังช่วยเหลือในการแก้ไขงานวิจัยให้มีความสมบูรณ์ที่สุด รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ดร.สุชาดา บุตรนาค กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้างและซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการและขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่คอยให้กำลังใจ คอยช่วยเหลือเมื่อเกิดปัญหาในการทดลอง และให้คำปรึกษาที่ดีเสมอมา

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้กำลังใจที่ดีตลอดเวลาและที่สำคัญท่านได้ให้การสนับสนุนค่าเล่าเรียนจนสำเร็จการศึกษา และสุดท้ายนี้ขอขอบคุณญาติพี่น้อง เพื่อนสนิท ที่ให้ความช่วยเหลือเวลามีปัญหาก็คอยอยู่ข้างๆให้คำปรึกษาที่ดีมาโดยตลอด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย....................ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.................... จ

กิตติกรรมประกาศ.................... ฉ

สารบัญ.................... ช

สารบัญรูป 1

สารบัญตาราง.................... 6

บทที่ 1 9

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ 9

1.2 วัตถุประสงค์ 10

บทที่ 2 12

2.1 แก๊สธรรมชาติ 12

2.1.1 องค์ประกอบของแก๊สธรรมชาติ 12

2.1.2 คุณสมบัติของแก๊สธรรมชาติ 13

2.1.3 ศักยภาพแก๊สธรรมชาติในประเทศไทย 14

2.2 กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ 15

2.3 กระบวนการแกซิฟิเคชัน 17

2.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน 18

2.3.1.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง.................... 18

2.3.1.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว.................... 18

2.3.1.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส.................... 19

2.4 กระบวนการไฮโดรจิเนชัน 19

2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อไฮโดรจิเนชัน.................... 21

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้า

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalyst) 22
2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) 22
2.5.1.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity) 23
2.5.1.2 ความเสถียร (stability) 23
2.5.1.3 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst selectivity) 23
2.5.2 การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา 24
2.5.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous catalyst) 24
2.5.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) 24
2.5.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา 26
2.5.3.1 สปีชิส์ที่ว่องไว (active species) 26
2.5.3.2 ตัวรองรับ (support) 26
2.5.3.2.1 ตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3) 27
2.5.3.3 โลหะนิกเกิล 27
2.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 28
2.5.4.1 วิธีการตกตะกอน (precipitation method) 28
2.5.4.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา 28
2.5.4.1.2 การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) 29
2.5.4.1.3 ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 29
2.5.4.2 วิธีการเคลือบผิว (impregnation method) 29
2.5.4.2.1 วิธีการเคลือบผิวชนิดเปียก (wet impregnation) 29
2.5.4.2.2 วิธีการเคลือบผิวชนิดแห้ง (dry impregnation or incipient wetness impregnation) 29
2.5.4.2.3 ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับมีดังต่อไปนี้ 30

หน้า

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 31
บทที่ 3 34
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง 34
3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt Ni/γ-Al_2O_3 34
3.1.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) 34
3.1.3 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (gas chromatograph) 36
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี 36
3.3 วิธีการทดลอง 37
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาโดยเทคนิคเคลือบฝังแบบเอิบชุ่มพอดี (incipient wetness impregnation method) 37
3.3.2 ภาวะและตัวแปรในกระบวนการไฮโดรจิเนชัน 38
3.3.3 ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรจิเนชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 38
บทที่ 4 41
4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ 42
4.1.1 วิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDS 42
4.2 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ 43
4.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 45
4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 46
4.2.3 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 46
4.2.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ 47

หน้า

4.3 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 50

4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 53

4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 54

4.3.3 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 54

4.3.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO_2) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 55

4.4 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ 58

4.4.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 3/1 64

4.4.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 3/1 65

4.4.3 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 3/1 66

4.4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 4/1 73

4.4.5 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 4/1 73

4.4.6 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 4/1 74

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้า

4.4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 3/1 และ 4/1 74

บทที่ 5 76

5.1 สรุปผลการทดลอง 76

5.2 ข้อเสนอแนะ 78

ภาคผนวก 79

ภาคผนวก ก 80

ภาคผนวก ข 82

ภาคผนวก ค 85

ภาคผนวก ง 103

รายการอ้างอิง 113

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 115

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 การใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นสุดท้ายของประเทศไทย เดือน ม.ค.-เม.ย. 2557 14

รูปที่ 2.2 ปริมาณการใช้พลังงานทดแทนของประเทศไทย 2555 15

รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์จากชีวมวล 16

รูปที่ 2.4 แผนผังการนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้งาน 16

รูปที่ 2.5 โซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซิฟิเคชัน 17

รูปที่ 2.6 ขั้นตอนต่างๆในแกซิฟิเคชันชีวมวล 20

รูปที่ 2.7 แผนภาพเปรียบเทียบพลังงานปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งและมีพลังงานก่อกัมมันต์สูง และ ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ 22

รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 35

รูปที่ 3.2 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 35

รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ 36

รูปที่ 3.4 แสดงการศึกษาตัวแปรต่างๆในกระบวนการไฮโดรจิเนชัน 38

รูปที่ 4.1 ผลของการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS 42

รูปที่ 4.2 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 43

รูปที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดัน 8 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 44

รูปที่ 4.4 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 44

รูปที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 45

รูปที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1 48

รูปที่ 4.7 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1 48

รูปที่ 4.8 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1 49

รูปที่ 4.9 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1 49

รูปที่ 4.10 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 51

รูปที่ 4.11 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 52

รูปที่ 4.12 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 52

รูปที่ 4.13 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 53

รูปที่ 4.14 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 55

รูปที่ 4.15 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 56

รูปที่ 4.16 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 56

รูปที่ 4.17 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1 57

รูปที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับ

คาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 58

รูปที่ 4.19 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 59

รูปที่ 4.20 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 59

รูปที่ 4.21 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 60

รูปที่ 4.22 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 60

รูปที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 61

รูปที่ 4.24 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 61

รูปที่ 4.25 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 62

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 4.26 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 62

รูปที่ 4.27 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 63

รูปที่ 4.28 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 63

รูปที่ 4.29 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1 64

รูปที่ 4.30 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 67

รูปที่ 4.31 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 67

รูปที่ 4.32 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 68

รูปที่ 4.33 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 68

รูปที่ 4.34 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 69

รูปที่ 4.35 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 69

รูปที่ 4.36 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 70

รูปที่ 4.37 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 70

รูปที่ 4.38 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 71

รูปที่ 4.39 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 71

รูปที่ 4.40 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 72

รูปที่ 4.41 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1 72

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบโดยทั่วไปของแก๊สธรรมชาติ 13

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผิวและการตกตะกอน 31

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ 36

ตารางที่ 3.2 อัตราการไหลที่ใช้ในการทดลอง 39

ตาราง ค1 ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard) 85

ตาราง ค2 ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด 86

ตาราง ค3 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด 86

ตาราง ค4 ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard) 91

ตาราง ค5 ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด 92

ตาราง ค6 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด 92

ตาราง ค7 ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard) 97

ตาราง ค8 ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด 98

ตาราง ค9 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด 98

ตาราง ง1 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt $NiO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนออกไซด์ 103

ตาราง ง2 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt $NiO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 4/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนออกไซด์ 104

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ง3 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 105

ตาราง ง4 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 106

ตาราง ง5 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ 107

ตาราง ง6 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ 108

ตาราง ง7 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ 109

ตาราง ง8 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ 110

ตาราง ง9 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1 และอัตราส่วนของ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

คาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ
คาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ 111

ตาราง ง10 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt
NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของ
คาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1 และอัตราส่วนของ
คาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ
คาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ 112

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานของประชากรสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องประกอบกับปริมาณพลังงานสำรองจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil) ที่ลดลงอย่างมาก ทำให้พลังงานมีแนวโน้มขาดแคลนในอนาคต นอกจากนี้การใช้พลังงานฟอสซิลเป็นต้นเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปล่อยแก๊สเรือนกระจกในปริมาณมากซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญของภาวะโลกร้อน ดังนั้นพลังงานทดแทนหรือพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) จึงเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับแก๊สธรรมชาติ กล่าวได้ว่าเป็นพลังงานที่สะอาดเนื่องจากมีการปลดปล่อยมลพิษสู่สิ่งแวดล้อมน้อยกว่าพลังงานจากฟอสซิล ซึ่งในแก๊สธรรมชาติมีมีเทนเป็นสารประกอบหลักสูงกว่าร้อยละ 70 และมีค่าความร้อนสูง จึงได้มีการศึกษากระบวนการสังเคราะห์มีเทนจากแก๊สสังเคราะห์ผ่านกระบวนการมีเทเนชัน

มีเทเนชัน (methanation) โดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาหลักคือ คาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO hydrogenation) และคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน (CO_2 hydrogenation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ (CO CO_2 และ H_2) เป็นมีเทน โดยทั้ง 2 ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย มีเทนที่ผลิตได้มีค่าความร้อนสูงสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง กระบวนการนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากแกซิฟิเคชันของชีวมวล ซึ่งมีคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน เป็นองค์ประกอบหลักเพื่อเพิ่มค่าความร้อนของแก๊สสังเคราะห์ได้

งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่มุ่งไปที่การศึกษาการดำเนินงานของคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชันและคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันในภาวะการทดลองที่แยกกัน โดยพบว่าในการดำเนินงานจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล อย่างเช่น Rh และ Ru ร่วมด้วย เพื่อให้คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์สลายตัวอย่างสมบูรณ์ แต่โลหะเหล่านี้มีราคาแพงและไม่มีเสถียรภาพต่อความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเมื่อมีการใช้งานเป็นระยะเวลานาน ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสถียรต่อความร้อนที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาและมีความจำเพาะต่อมีเทเนชัน ซึ่งนิกเกิล (Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากมีราคาถูกและหาได้ง่าย

อย่างไรก็ตามที่ผ่านมายังมีการศึกษาการผลิตมีเทนจากแก๊สผสมของคาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์น้อย

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การศึกษาและพัฒนาการผลิตมีเทนจากแก๊สผสมของคาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์และใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นและการเลือกเกิดมีเทน ซึ่งผู้วิจัยคาดหวังว่าองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปผลิตมีเทนที่มีคุณภาพดีและมีปริมาณเพียงพอเพื่อนำไปใช้ทดแทนเชื้อเพลิงจากฟอสซิล หรือแก๊สธรรมชาติได้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษากระบวนการผลิตมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล
2. ศึกษาผลของปัจจัยดำเนินงานที่มีต่อการผลิตมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยในการดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ และปริมาณไฮโดรเจนที่เหมาะสมในการผลิตมีเทนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล
2. วิเคราะห์ผลกระทบของตัวแปรดำเนินการต่างๆ ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดมีเทน

1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. ทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/γ-Al_2O_3 และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. จัดเตรียมเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงระดับห้องปฏิบัติการ
4. ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาด้วยเทคนิคความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (TPR)

5. ศึกษาปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงคุณภาพและปริมาณด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ (EDS)

6. ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และปัจจัยดำเนินการต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการโดยตัวแปรที่ใช้ศึกษามีดังต่อไปนี้.

- อุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรจิเนชัน 400 – 600 องศาเซลเซียส
- ความดันของกระบวนการไฮโดรจิเนชัน 1 และ 8 บาร์
- อัตราส่วนระหว่าง CO/CO_2 เท่ากับ 1/0, 3/1, 1/1, 1/3 และ 0/1 และอัตราส่วน $H_2/(CO+CO_2)$ เท่ากับ 3/1 และ 4/1

7. หาภาวะดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดของแต่ละกระบวนการโดยเปรียบเทียบจากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (CO/CO_2) และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ($H_2/CO+CO_2$) โดยพิจารณาร่วมกับความสามารถในการเกิดมีเทน

8. วิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

9. วิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลอง โดยเทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) และเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

10. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 แก๊สธรรมชาติ

แก๊สธรรมชาติ (natural gas) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนที่เกิดจากการทับถมของซากพืชซากสัตว์ประเภทจุลินทรีย์ที่มีอายุหลายร้อยล้านปี แล้วแปรสภาพอยู่ในรูปที่เรียกว่า “ฟอสซิล” และเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสภาพความร้อนและความกดดันของผิวโลกจึงกลายมาเป็นแก๊สธรรมชาติ ซึ่งแก๊สธรรมชาติประกอบด้วยมีเทนเป็นส่วนใหญ่คือร้อยละ 70

2.1.1 องค์ประกอบของแก๊สธรรมชาติ

โดยทั่วไปแก๊สธรรมชาติประกอบด้วยแก๊สมีเทนเป็นส่วนใหญ่คือร้อยละ 70 ขึ้นไป แก๊สพวกนี้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งสิ้นเมื่อจะนำมาใช้ต้องแยกแก๊สออกจากกันก่อนจึงจะใช้ประโยชน์ได้เต็มที่นอกจากสารไฮโดรคาร์บอนแล้ว แก๊สธรรมชาติยังประกอบด้วยแก๊สอื่นๆ อาทิ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไนโตรเจน และน้ำ เป็นต้น สารประกอบเหล่านี้สามารถแยกออกจากกันได้โดยนำมาผ่านกระบวนการแยกที่โรงแยกแก๊สธรรมชาติ แก๊สที่ได้แต่ละตัวนำไปใช้ประโยชน์ต่อเนื่องได้อีกมากมาย [1]

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบโดยทั่วไปของแก๊สธรรมชาติ [2]

ชื่อ	**สูตรเคมี**	**สัดส่วนในแก๊สธรรมชาติ**
Methane มีเทน	CH_4	70 - 90%
Ethane อีเทน	C_2H_6	0 - 20%
Popane โพรเพน	C_3H_8	
Butane บิวเบน	C_4H_{10}	
Carbon Dioxide คาร์บอนไดออกไซด์	CO_2	0 - 8%
Oxygen ออกซิเจน	O_2	0 - 0.2%
Nitrogen ไนโตรเจน	N_2	0 - 0.5%
Hydrogen Sulfide ไฮโดรเจนซัลไฟด์	H_2S	0 - 5%
แก๊สอื่นๆ	Ar,He,Ne,Xe	เล็กน้อย

2.1.2 คุณสมบัติของแก๊สธรรมชาติ

- เป็นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมชนิดหนึ่ง เกิดจากการทับถมของสิ่งมีชีวิตนับล้านปี

- เป็นเชื้อเพลิงสะอาด เผาไหม้สมบูรณ์กว่า จึงส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมประเภทอื่น

- เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ประกอบด้วยแก๊สมีเทนเป็นหลัก

CHULALONGKORN UNIVERSITY

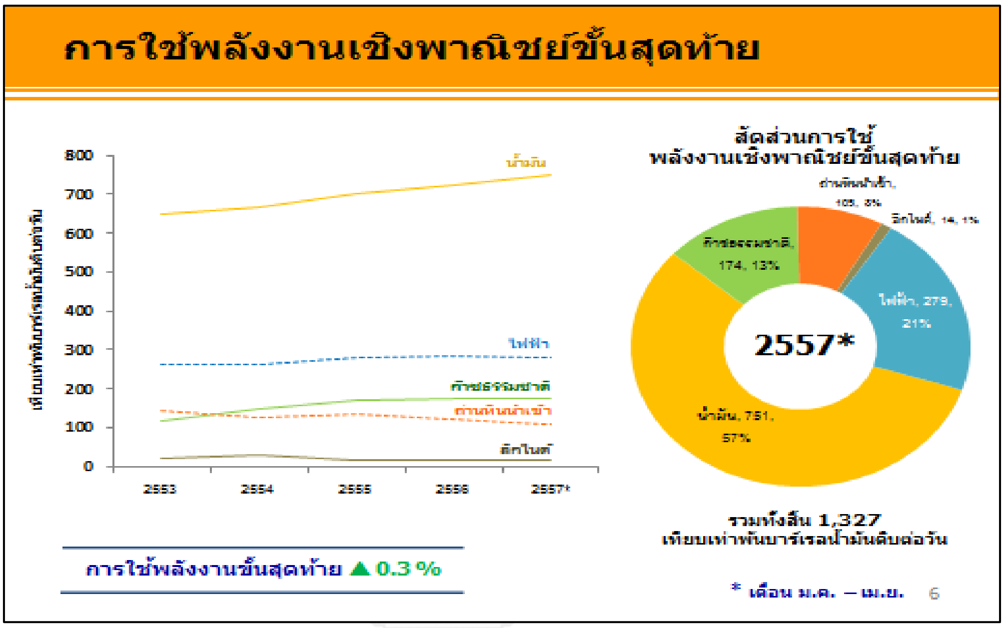
- ไม่มีสีและไม่มีกลิ่น ดังนั้น ในการขนส่งหรือในกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติจึงต้องมีการเติมสารที่มีกลิ่นลงไป เพื่อความปลอดภัยในการใช้งาน

- เบากว่าอากาศ มีค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) ประมาณ 0.6-0.8 เมื่อรั่วไหลจะลอยขึ้นสู่ที่สูงและฟุ้งกระจายไปในอากาศอย่างรวดเร็ว

- ติดไฟได้ โดยมีช่วงของการติดไฟที่ 5-15 % ของปริมาตรในอากาศและอุณหภูมิที่สามารถติดไฟได้เองคือ 537-540 องศาเซลเซียส

2.1.3 ศักยภาพแก๊สธรรมชาติในประเทศไทย

จากข้อมูลการใช้พลังงานเดือนมกราคมถึงเดือนเมษายนปี 2557 ประเทศไทยมีการใช้พลังงานเชิงพาณิชย์มากขึ้น ซึ่งใช้พลังงานรวมทั้งสิ้น 1,327 เทียบเท่าพันบาร์เรลน้ำมันดิบต่อวัน โดยพบว่าน้ำมันนั้นเป็นเชื้อเพลิงที่มีการใช้มากที่สุด



รูปที่ 2.1 การใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นสุดท้ายของประเทศไทย เดือน ม.ค.-เม.ย. 2557 [3]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

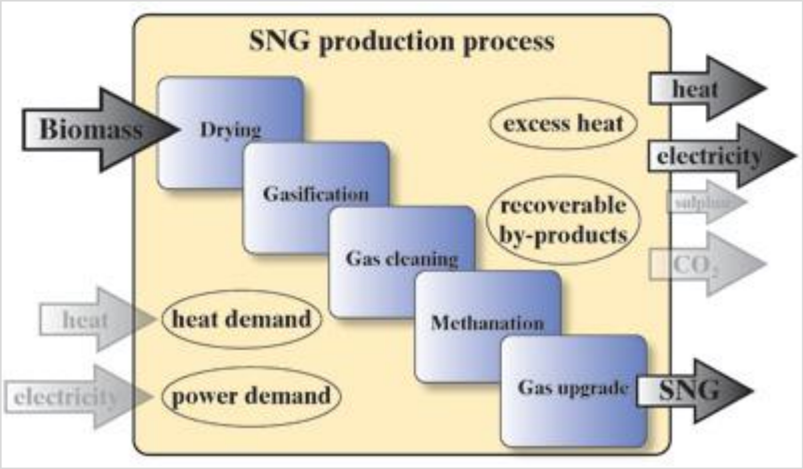
จากการที่มีการใช้พลังงานที่เพิ่มสูงขึ้น ทางรัฐบาลจึงมีนโยบายการใช้พลังงานทดแทน พลังงานทดแทนที่ได้ในประเทศประกอบด้วย พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ ชีวมวล แก๊สชีวภาพ ขยะและเชื้อเพลิงชีวภาพ (เอทานอล และไบโอดีเซล) โดยได้มีการปรับปรุงแผนพัฒนาและส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทน 15 ปี เป็นแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือกร้อยละ 25 ใน 10 ปี (2555-2564) เพื่อผลักดันมีการใช้พลังงานทดแทนเพิ่มขึ้น ได้ส่งผลให้ใช้พลังงานทดแทนในรูปไฟฟ้า ความร้อน และเชื้อเพลิงชีวภาพ ในปี 2555 เพิ่มขึ้นจากปีก่อน ร้อยละ 14.3 คิดเป็นอัตราส่วนร้อยละ 9.9 ของการใช้พลังงานทั้งหมดพบว่าแก๊สธรรมชาติมีปริมาณการใช้ที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับพลังงานทดแทนชนิดอื่น เพราะแก๊สธรรมชาติใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

การใช้พลังงานทดแทน	ปริมาณ (พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ)			อัตราการเปลี่ยนแปลง (ร้อยละ)
	2553	2554	2555 P	2555P
1. ไฟฟ้า (แสงอาทิตย์ ลม น้ำ ชีวมวล ขยะ และก๊าซชีวภาพ)	304	372	455	22.3
2. ความร้อน (แสงอาทิตย์ ชีวมวล ขยะ และก๊าซชีวภาพ)	4,443	5,129	5,718	11.5
3. เชื้อเพลิงชีวภาพ				
- เอทานอล	329	331	364	10.0
- ไบโอดีเซล	475	547	755	38.0
รวม	5,551	6,379	7,292	14.3
4. การใช้พลังงานขั้นสุดท้าย	70,248	70,562	73,316	3.9
5. สัดส่วนการใช้พลังงานทดแทน	7.9	9.0	9.9	-

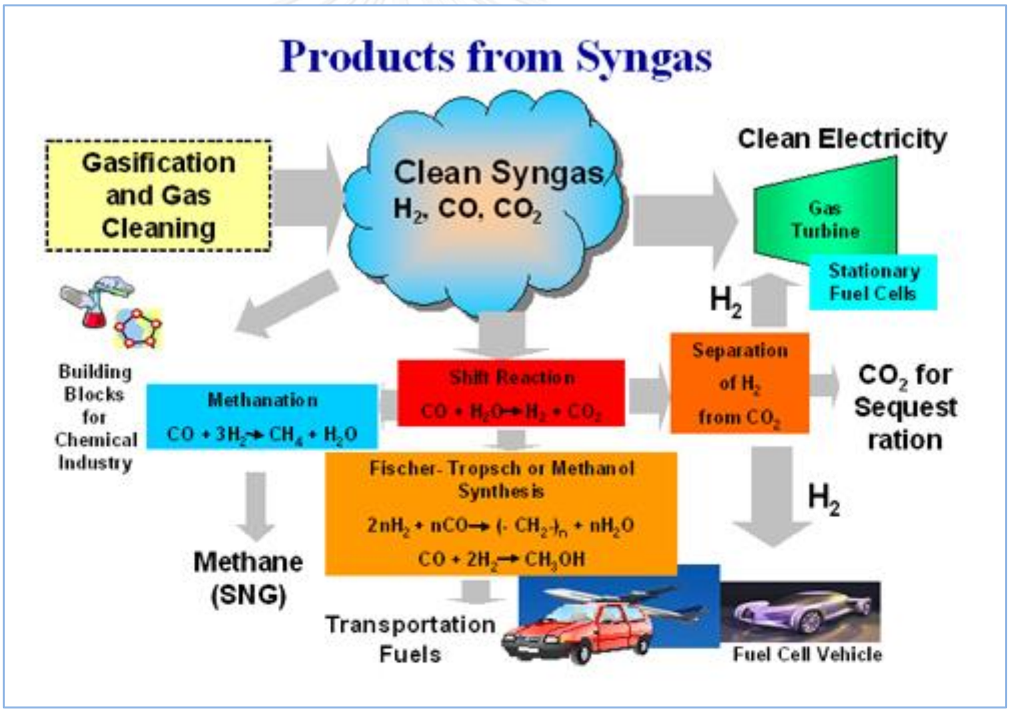
รูปที่ 2.2 ปริมาณการใช้พลังงานทดแทนของประเทศไทย 2555 [3]

2.2 กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์

กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ [4] (synthetic natural gas; SNG production) นั้นผลิตจากเชื้อเพลิงแข็ง ได้แก่ ชีวมวล หรือถ่านหิน เป็นต้น โดยมีขั้นตอนการผลิต แสดงดังรูปที่ 2.3 กระบวนการจะเริ่มจากการนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการทำให้แห้ง (drying) เพื่อลดความชื้นของชีวมวลและปรับสภาพให้ชีวมวลมีคุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่ดีขึ้น จากนั้นจึงนำชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทำให้แห้งแล้ว มาผ่านกระบวนการแกซิฟิเคชัน เพื่อผลิตเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากนั้นนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาผ่านกระบวนการทำความสะอาดแก๊ส (gas cleaning) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการผลิตมีเทน (methanation) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเกิดมีเทนเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ ก่อนนำไปใช้งานต้องนำไปผ่านกระบวนปรับปรุงคุณภาพของแก๊ส (gas upgrade) อีกครั้งหนึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ สามารถเป็นสารตั้งต้นและนำไปใช้งานเพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงได้หลากหลายรูปแบบ เช่น กระบวนการมีเทเนชัน (methanation) เป็นต้น ดังรูปที่ 2.4



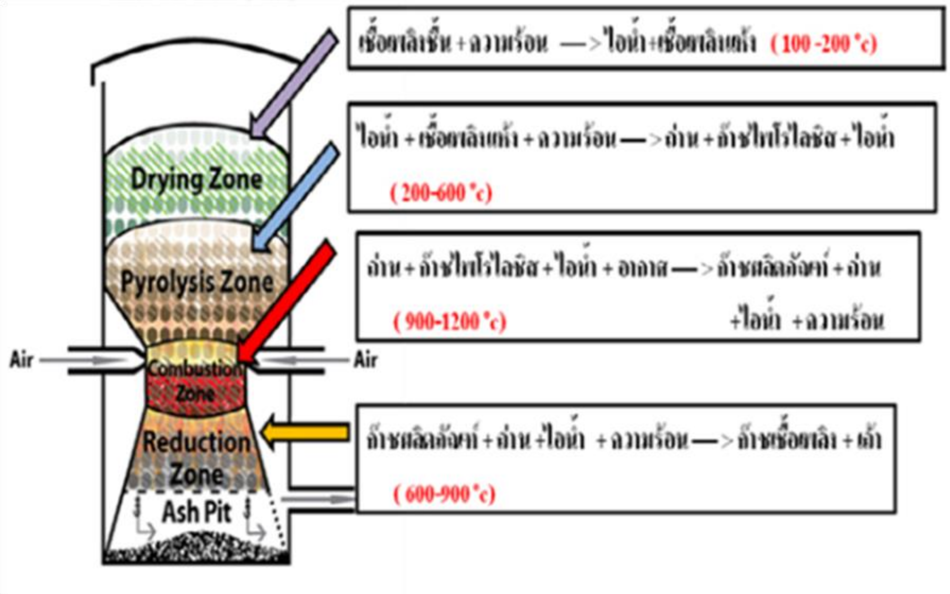
รูปที่ 2.3 แผนผังกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์จากชีวมวล [5]



รูปที่ 2.4 แผนผังการนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้งาน [4]

2.3 กระบวนการแกซิฟิเคชัน

กระบวนการแกซิฟิเคชัน [6] เป็นกระบวนการเปลี่ยนชีวมวล ของเสียอินทรีย์ ถ่านหิน วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบโดยอาศัยปฏิกิริยาการเผาไหม้ของชีวมวล ให้อยู่ในรูปของแก๊สสังเคราะห์ (synthetic gas) หรือแก๊สชีวมวล ซึ่งประกอบไปด้วยไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) มีเทน (CH_4) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ซับซ้อน (complex hydrocarbons) เช่น C_2H_2 C_2H_4 รวมกันประมาณร้อยละ 38 และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ร้อยละ 11 ส่วนที่เหลืออีกประมาณร้อยละ 51 คือไนโตรเจน (N_2) แก๊สสังเคราะห์ หรือแก๊สชีวมวลมีค่าความร้อนแตกต่างกันตามชนิด และคุณสมบัติของวัตถุดิบ ความร้อนที่เกิดขึ้นนี้จะเร่งปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์อื่นๆ การเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซิฟิเคชัน แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซิฟิเคชัน [4]

2.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันจำแนกได้เป็น 3 ประเภทคือ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว และผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมีต่อไป

2.3.1.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

จะมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน และแอนทราซีน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน (ถ่านไร้ควัน) เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี ยกตัวอย่างเช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหม้อไอน้ำ ใช้ในการเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ รวมไปถึงการใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดงเพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2.3.1.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบไปด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวกวงแหวนแนพทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C_5 –C_6 ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิดโดยแบ่งออกได้ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เบนซิน เบนโซลดิบ โทลูอีน เอทิลเบนซีน ไซลีน

- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟีนอล ไพริดีน

- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 องศาเซลเซียส ได้แก่ ไดเมททิล แนพทาลีน

- น้ำมันแอนทาซีน (anthracence) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีแนพทีน

- พิทช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไข ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

2.3.1.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอนินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้ เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้า

2.4 กระบวนการไฮโดรจิเนชัน

กระบวนการไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาที่ดำเนินไปข้างหน้าและย้อนกลับ และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำที่ภาวะอุณหภูมิต่ำประมาณ 300-350 องศาเซลเซียส ที่ความดันสูง ปัจจุบันน้ำมันดิบมีปริมาณลดลง ทำให้มนุษย์สนใจที่จะนำพลังงานทางเลือกมาใช้ทดแทนน้ำมันดิบ พลังงานทางเลือก ได้แก่ พลังงานจากลม พลังงานจากแสงอาทิตย์ พลังงานจากชีวมวล และพลังงานจากแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น การใช้แก๊สธรรมชาติเป็นพลังงานทางเลือกที่ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน แต่เนื่องจากแก๊สธรรมชาติเป็นพลังงานที่สามารถใช้แล้วหมดไป จึงมีการศึกษาการผลิตแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ (synthesis natural gas) จากแก๊สผสมที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification) ของชีวมวล ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไนโตรเจน เป็นต้น กระบวนการของการเปลี่ยนชีวมวลเป็นแก๊สธรรมชาติสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.6

รูปที่ 2.6 ขั้นตอนต่างๆในแกซิฟิเคชันชีวมวล [7]

การผลิตแก๊สธรรมชาติมี 2 ปฏิกิริยาหลัก คือปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO hydrogenation) และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 hydrogenation) [8] ตามสมการที่ 1 และ 2

CO hydrogenation ;

$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ $\Delta H° = -206.1$ kJ/mol (1)

CO_2 hydrogenation ;

$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ $\Delta H° = -165.0$ kJ/mol (2)

ในขณะเดียวกันมีปฏิกิริยาย่อยเกิดขึ้น 6 ปฏิกิริยา

Boudouard reaction :

$2CO \leftrightarrow C + CO_2$ $\Delta H° = -172.4$ kJ/mol (3)

Water-gas shift :

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H° = -41.2$ kJ/mol (4)

Reverse water-gas shift :

$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ $\Delta H° = 41.2$ kJ/mol (5)

Methane cracking :

$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C$ $\Delta H° = 74.8$ kJ/mol (6)

Carbon monoxide reduction :

$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$ $\Delta H° = -131.3$ kJ/mol (7)

Carbon dioxide reduction :

$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$ $\Delta H° = -90.1$ kJ/mol (8)

2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อไฮโดรจิเนชัน

ปัจจัยที่มีผลต่อไฮโดรจิเนชันได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา เวลาในการดำเนินปฏิกิริยา และ gas hour space velocity (GHSV)

Gas hour space velocity คือ ปริมาตรแก๊สขาเข้าทั้งหมดที่สภาวะ 25 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ต่อปริมาตรของเตาปฏิกรณ์ หรือต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

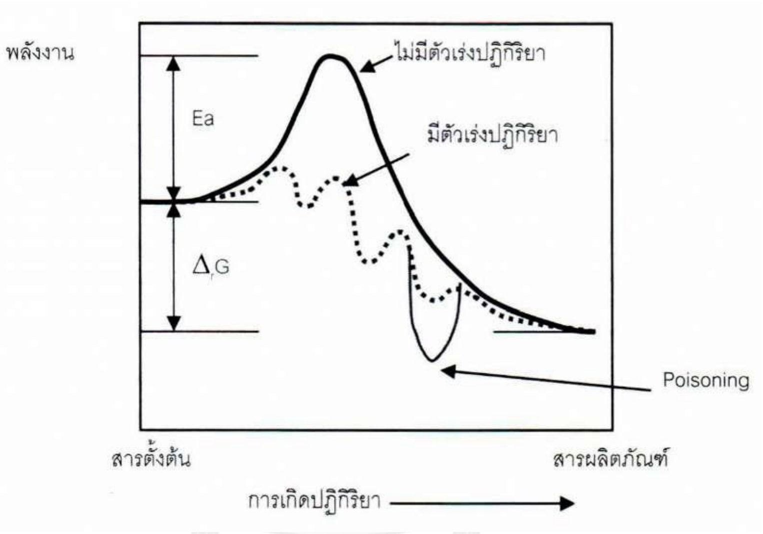
$$GHSV = \nu_0 / V$$

ν_0 คือ Gas volumetric flow rate

V คือ Reactor volume

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalyst)

2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) [9] หมายถึงสารที่สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในปฏิกิริยาเคมีใดๆได้โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้นั้นเนื่องมาจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้โมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเทียบเท่าพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้นปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดได้เร็ว แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แผนภาพเปรียบเทียบพลังงานปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งและมีพลังงานก่อกัมมันต์สูง และปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ [10]

จากกราฟจะเห็นว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา แต่พลังงานของปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง ไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลง

ในการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาควรใช้เพียงเล็กน้อย ถ้าหากใช้มากเกินไป ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจกลายเป็นสารตั้งต้นสารหนึ่งที่เข้าทำปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ในปฏิกิริยาหนึ่งอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่าหนึ่งชนิด และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่ง อาจใช้เร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิดเช่นเดียวกัน

คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้เร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีค่าความว่องไว (activity) ที่สูง มีความเสถียร (stability) ที่ดี และมีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (selectivity) ที่ต้องการสูง ตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมีความหลากหลายมาก แต่ที่พบมากที่สุดเป็นโลหะทรานซิชัน ได้แก่ แพลทินัม รูทีเนียม เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล เป็นต้น

2.5.1.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity) แสดงถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ โดยความว่องไวนี้ไม่เพียงขึ้นกับธรรมชาติของสารเคมีนั้นๆ แต่ยังขึ้นกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (modifiers) ตัวส่งเสริม (promoter) หรือตัวยับยั้ง (inhibitors) ซึ่งสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยตัวปรับแต่งเหล่านี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

2.5.1.2 ความเสถียร (stability)

ความเสถียร (stability) หรือ อายุการใช้งาน (lifetime) คือเวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนที่มันจะเสื่อมสภาพ เนื่องมาจากการสูญเสียความว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยที่ไม่เสื่อมสภาพ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรคำนึงถึงความเสถียร เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถกลับมาใช้งานได้อีก

2.5.1.3 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst selectivity)

สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst Selectivity) คือความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาในเส้นทางหนึ่ง (reaction pathway) มากกว่าเส้นทางอื่นๆทั้งหมดโดยจะเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการมากที่สุด และให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) น้อยที่สุด การที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจะเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งสำหรับคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.5.2 การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำแนกได้เป็น 2 ประเภท โดยพิจารณาจากเฟส (phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น

2.5.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว

2.5.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มักจะอยู่ในสถานะของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นมักจะอยู่ในสถานะแก๊สหรือของเหลว ซึ่งตัวเร่งชนิดนี้นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากทนความร้อนและแรงกระทบได้ดีการเก็บรักษาและการนำไปใช้งานง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ เพราะไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้มีค่าใช้จ่ายต่ำ

ประเภท	ปฏิกิริยา	ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะ	ไฮโดรจิเนชัน ดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) ไฮโดรจิโนไลซิส (hydrogenolysis) ออกซิเดชัน*	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
ออกไซด์และซัลไฟด์ ของสารกึ่งตัวนำ	ออกซิเดชัน ดีไฮโดรจิเนชัน ดีซัลเฟอไรเซชัน (desulphurization) ไฮโดรจิเนชัน*	NiO, ZnO, MnO_2, Cr_2O_3, Bi_2O_3,MoO_3
ออกไซด์ของสารฉนวนไฟฟ้า	ดีไฮเดรชัน (dehydration)	Al_2O_3, SiO_2, MgO
กรด**	แครกกิงอัลคิเลชัน	SiO_2-Al_2O_3, Zeolites

* ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้แต่ไม่ดีนัก

** กรดที่เป็นของเหลว ได้แก่ $HgPO_4$ และ H_2SO_4 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและไอโซเมอไรเซชัน

แสดงให้เห็นถึงประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ประเภทที่เป็นของแข็ง โดยแบ่งตามชนิดของของแข็งหรือตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับระบบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวต้องเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (adsorption) เท่านั้น [12]
สำหรับข้อสังเกตที่ได้จากตารางที่ 2.2 อาจสรุปการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นข้อๆ ดังนี้

1. โลหะแทรนซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับอะตอมไฮโดรเจนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน สาเหตุเนื่องจากโลหะส่วนใหญ่ถูกออกซิไดซ์ได้ ยกเว้นโลหะมีตระกูล (metal nobel) ซึ่งได้แก่ โลหะพาราเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) และเงิน (Ag) ซึ่งโลหะมีตระกูลเหล่านี้ถูกออกซิไดซ์ได้ยาก ดังนั้นโลหะมีตระกูลจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่ดี

2. ออกไซด์ของโลหะหลายชนิด ส่วนมากทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ยกเว้นสารประกอบคอปเปอร์โครไมท์ ($CuCr_2O$) สาเหตุเนื่องจากโลหะในสารประกอบออกไซด์ของโลหะชนิดนี้สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและดีไฮโดรจิเนชันซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ด้วยไฮโดรเจน สำหรับสารประกอบซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ

3. ออกไซด์ที่เป็นอะลูมินา (alumina) ซิลิกา (silica) และแมกนีเซีย (magnesia) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยออกซิเจนได้แต่เกิดได้ไม่ดี สารประกอบเหล่านี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แย่มาก แต่จะเป็นสารประกอบดูดซับน้ำได้ดีมาก ดังนั้นสารประกอบออกไซด์เหล่านี้จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ดี

4. กรดแก่และสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) เป็นสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแตกตัว (cracking) โดยนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี แบบเนื้อผสมนี้เนื่องจากความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นผิวต่อปริมาตรมากโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบบนวัสดุ (support) ที่มีรูพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่ใช้ไปช่วงระยะเวลา

หนึ่งจะเสื่อมสภาพลงจึงต้องมีกระบวนการปรับสู่สภาพเดิมอีกเป็นระยะ ๆ เรียกว่า activation สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง (high porosity)

2.5.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิดแบ่งออกได้ดังนี้

2.5.3.1 สปีชิส์ที่ว่องไว (active species)

ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำจะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

2.5.3.2 ตัวรองรับ (support)

ตัวรองรับเป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมากระจายอยู่บนตัวมัน ทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทั้งหมดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนใหญ่ตัวรองรับมักเป็นสารที่มีรูพรุน (porous) จำนวนมากและพื้นที่ผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุนส่วนพื้นที่ข้างนอกของตัวรองรับจะมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้นและตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น ซึ่งตัวรองรับสามารถมีรูพรุนได้ตั้งแต่ 1-1,000 ตารางเมตรต่อกรัม (m^3/g) บางทีอาจอยู่ในรูปเม็ด (pellet) หรือผง (powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมได้แก่ Al_2O_3, SiO_2, activated carbon

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้าที่ของตัวรองรับมีดังนี้

1. ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (metal active site)
2. เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
3. เพื่อความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (active site)
4. เพิ่มความสามารถในการต้านสภาวะการรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน

การเลือกตัวรองรับใช้เกณฑ์ดังต่อไปนี้

1. เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรง หรือทนต่อแรงกด
3. เสถียรภายใต้สภาวะของปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้เมื่อนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่
4. ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล
5. มีรูพรุน ประกอบด้วยรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน

6. ราคาถูก

2.5.3.2.1 ตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่ถูกใช้งานมากที่สุด เนื่องจากราคาที่ไม่สูงมากนัก มีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูง (จุดหลอมเหลวสูงเกินกว่า 2000 องศาเซลเซียส) โครงสร้างที่สำคัญของอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือเฟสแกมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง เฟสอีตาอะลูมินา (η-Al_2O_3) เป็นอีกโครงสร้างหนึ่งที่เคยได้รับความนิยมมาก่อน แต่ในปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้กันเนื่องจากมีความเป็นกรดสูงกว่าแกมมาอะลูมินา อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาบางอย่างที่ต้องการสภาพที่เป็นกรดของตัวรองรับในการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยารีฟอร์มิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มแรกจะเกิดขึ้นบนโลหะ จากนั้นสารผลิตผลระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนตัวมาทำปฏิกิริยาต่อบนพื้นผิวของตัวรองรับที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จึงเรียกว่า bi-functional catalyst หมายถึง ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจุบันการเพิ่มความเป็นกรดของแกมมาอะลูมินาทำโดยการเติมไอออน เช่น คลอไรด์หรือฟลูออไรด์เข้าไปในโครงสร้าง

แกมมาอะลูมินาเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง (ส่วนมากอยู่ในช่วง 250-300 m^2/g) แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิสูงถึง 850 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเดลตา (δ) และที่อุณหภูมิสูงเกิน 1100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเธตา (θ) และกลายเป็นรูปแบบแอลฟา (α) ในที่สุด ซึ่งในระหว่างนี้โครงสร้างจะเกิดการพังตัวเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้นและมีพื้นที่ผิวลดลง สำหรับปฏิกิริยาทั่วไปอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามักจะไม่เกินช่วง 500-600 องศาเซลเซียส แต่ในช่วงระหว่างการ regenerate (เช่นการเผาโค้ก) อาจมีอุณหภูมิสูงเกินกว่าปกติได้

2.5.3.3 โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกันกับโลหะมีตระกูล เช่น พาราเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) 28 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 58.69 นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนแข็งไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟได้เอง ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลสามารถติดไฟได้เองเมื่อสัมผัสกับอากาศ โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) หรือกำจัด

ไฮโดรเจน (dehydrogenation) อย่างแพร่หลายในกระบวนการผลิตมีเทน เพราะนิกเกิลมีคุณสมบัติที่เป็นเบส และสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดำเนินไปข้างหน้า (methanation) และปฏิกิริยาย้อนกลับ (steam reforming) ได้ มีราคาถูกและสามารถหาได้ง่าย จึงเหมาะสมที่นำมาใช้ในกระบวนการไฮโดรจิเนชัน จึงได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา (Ni/Al_2O_3) ต่อกลไกการเกิดมีเทนจากคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

CO + *	$\longleftrightarrow$	CO*	(CO adsorption)
H_2 + 2*	$\longleftrightarrow$	2H*	(H_2 adsorption)
CO* + *	$\longleftrightarrow$	C*+O*	(CO dissociation)
CH* + H*	$\longleftrightarrow$	CH_2* + *	(Hydrogenation of surface CH)

(* = vacant sites, CO*, H* = intermediate)

2.5.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาสูงและสามารถควบคุมไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมมีหลายวิธี แต่วิธีที่ใช้ทั่วไป [13] มีดังนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.5.4.1 วิธีการตกตะกอน (precipitation method) เป็นการผสมสารละลาย 2 ชนิดหรือมากกว่าทำให้เกิดการตกตะกอนแล้วตามด้วย การกรอง การล้าง การทำให้แห้ง การจัดรูปร่างและการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นสารเนื้อเดียวกันและเกิดสารประกอบขึ้นโดยการแพร่กระจายของความร้อน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบตกตะกอน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีคือ

2.5.4.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา เป็นการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงในสารละลายพวกอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ (alkaline hydroxide) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (ammonium carbonate) จะทำให้เกิดการตกตะกอนในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ และให้ความร้อนเปลี่ยนตะกอนให้อยู่รูปโลหะออกไซด์ (metal oxide)

2.5.4.1.2 การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) เป็นการเตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิด เช่น การเตรียมโลหะบนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือแมกนีเซียมก่อน จากนั้นเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (precipitation agent) เช่น โลหะอัลคาไลน์คาร์บอเนต ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (catalyst precursor) และให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสลายตัวได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่ต้องการ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ และอะลูมินา เป็นต้น

2.5.4.1.3 ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ก) ควบคุมสภาวะในการเตรียม เช่น ความเป็นกรด-เบส (pH) อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน เป็นต้น ซึ่งตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

ข) การเลือกเกลือโลหะเริ่มต้นจะต้องเป็นประเภทที่หาง่ายและละลายน้ำได้ดี บางกรณีต้องหลีกเลี่ยงการใช้ธาตุที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คลอไรด์ เนื่องจากกรดที่มาจากการเผาคลอไรด์ที่อุณหภูมิสูงมีฤทธิ์กัดกร่อน หรือโซเดียม ซึ่งสารประกอบโซเดียมจะทำให้เกิดการรวมตัวที่อุณหภูมิสูงได้

2.5.4.2 วิธีการเคลือบผิว (impregnation method) วิธีการเคลือบผิวเป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับเช่น อะลูมินาในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้เกลือโลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบผิวสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีคือ

2.5.4.2.1 วิธีการเคลือบผิวชนิดเปียก (wet impregnation) วิธีนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นจะทราบปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้ เมื่อทราบปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม คือปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับซึ่งวิธีนี้ไม่สะดวกสำหรับการเตรียมในห้องปฏิบัติการ

2.5.4.2.2 วิธีการเคลือบผิวชนิดแห้ง (dry impregnation or incipient wetness impregnation) เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในการเตรียมในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณของ

องค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณและการกระจายตัวของเกลือโลหะบนพื้นที่ผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ปริมาณ และการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะของการดูดซับของเกลือเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับในขั้นตอนแรก การกระจายตัวของเกลือโลหะยังไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงต้องปล่อยทิ้งไว้ในภาชนะปิดที่มีความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัวอย่างน้อย 1 ชั่วโมง จะทำให้การกระจายตัวของเกลือโลหะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งในตอนแรกปริมาณการดูดซับจะขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของสารละลาย และเมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นจะไม่มีผลต่อการดูดซับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วจะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาอบแห้ง เพื่อเป็นการกำจัดตัวทำละลาย การอบแห้งจะมีการให้ความร้อนอย่างช้า เพื่อให้การระเหยเป็นไปอย่างช้า (เนื่องจากตัวรองรับมีขนาดรูพรุนต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า จะระเหยไปเนื่องจากความดันจะผลักให้สารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า)

2.5.4.2.3 ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับมีดังต่อไปนี้ [11]

ก) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย ปลอดภัย และราคาถูก

ข) สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้โดยการกรอง

ค) อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระ เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่

ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ด้วย ส่วนข้อดีอื่นๆขึ้นกับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆและระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวรองรับ เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผิวและการตกตะกอน

แบบเคลือบผิว	แบบตกตะกอน
1. เตรียมง่าย สะดวกและสามารถควบคุมสภาวะการทดลองได้ง่าย 2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้จำกัดขึ้นอยู่กับปริมาณของรูพรุนของตัวรองรับ 3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมโดยคุณสมบัติของตัวรองรับเช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ	1. เตรียมยาก ควบคุมสภาวะการทดลองก็ยากกว่า 2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้ตามต้องการ 3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อยู่ที่การควบคุมสภาวะระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhao และคณะ [14] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) บนตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) สำหรับมีเทเนชัน และผลของการเติมแมงกานีส (Mn) ที่ใช้เป็นตัวโปรโมเตอร์ ด้วยวิธีเคลือบฝังร่วม โดยใช้แมงกานีส (Mn) ในช่วงร้อยละ 1 ถึง 3 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมแมงกานีส (Mn) ใน Ni/Al_2O_3 สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดของรูพรุน แต่จะลดขนาดโครงสร้างผลึกของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) เล็กน้อย เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง BET และ XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แมงกานีส (Mn) เป็นตัวโปรโมเตอร์นั้นจะให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพในคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทเนชันที่ดีกว่า เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้แมงกานีส (Mn) เป็นตัวโปรโมเตอร์

Tada และคณะ [15] ศึกษาผลของความว่องไวและความสามารถในการเกิดมีเทนของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์มีเทเนชัน (CO_2 methanation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน ตัวรองรับที่ใช้คือ CeO_2 Al_2O_3 TiO_2 และ MgO จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 มีร้อยละการลดลงของคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดและมี

ความสามารถในการเกิดมีเทนมากกว่าตัวอื่น จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี CO_2-TPD พบว่าที่พื้นที่ผิวบางส่วนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 มีการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเมื่อดูดซับมากจะมีคาร์บอนที่พื้นผิวมาก ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยามีเทเนชันมากด้วย จึงเป็นสาเหตุให้ร้อยละการลดลงของคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น

Kang และคณะ [16] ศึกษามีเทเนชันร่วมของ CO และ CO_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni_x-Fe_{1-x} บนตัวรองรับอะลูมินา(Al_2O_3) และผลของปริมาณเหล็ก (Fe) โดยที่ x คืออัตราส่วนของ Ni/(Ni+Fe) ในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วน 0.1, 0.3, 0.5, 0.7และ 0.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก โดยให้องค์ประกอบของโลหะร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni_{0.7}$ $Fe_{0.3}$ บนตัวรองรับอะลูมินาให้ประสิทธิภาพของการเปลี่ยนโครงสร้างคาร์บอนและการเลือกเกิดมีเทนสูงที่สุด การเพิ่มปริมาณเหล็กทำให้การเปลี่ยนโครงสร้างของคาร์บอนและการเลือกเกิดมีเทนลดลง สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (water- gas shift)

Panagiotopoulou และคณะ [17] ศึกษามีเทเนชันของ CO, CO_2 มีเทเนชันร่วมของ CO และ CO_2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะบนตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) โดยโลหะที่ใช้ ได้แก่ Ru, Rh, Pt และ Pd จากการทดลองพบว่าโลหะ Ru และ Rh มีความว่องไวมากกว่า Pt และ Pd และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันขึ้นกับชนิดของโลหะที่ใช้ สำหรับคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน การเลือกเกิดมีเทนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ การเติมน้ำเข้าไปในระบบส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ Rh ลดลง ในขณะที่ของ Ru ไม่เปลี่ยนแปลง สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันจะเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์เนื่องจากปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (reverse water-gas shift) ส่วนไฮโดรจิเนชันร่วมของ CO/CO_2 นั้น CO_2 จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงจนกว่าค่าการเปลี่ยนของ CO จะอยู่ที่ค่าสูงสุด ค่าการเลือกเกิดของมีเทนจะเพิ่มจากร้อยละ 70 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 100 เมื่อเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงของ CO_2 การใส่ไอน้ำเข้าไปร้อยละ30 ไม่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Ru และ Rh ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน แต่จะทำให้มีเทเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดช้าลง

Jiménez และคณะ [18] ได้พัฒนาต่อจากงานวิจัยของ Panagiotopoulou และคณะ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษามีเทเนชันของ CO, CO_2 และมีเทเนชันร่วมของ CO และ CO_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียม (Ru) บนคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ที่แตกต่างกัน 3 แบบ ได้แก่ platelet ribbon และ fishbone จากการทดลองพบว่ามีเทเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดได้สมบูรณ์และค่าการเปลี่ยน

ของคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อนข้างจะสูง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/platelet สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับชนิดของคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันร่วมของ CO/CO_2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดค่อนข้างต่ำเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟท์ อย่างไรก็ตาม การใส่ไอน้ำร้อยละ 30 สามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟท์ได้ และทำให้ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกระบวนการไฮโดรจิเนชัน พบว่าปัจจัยที่ใช้ดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมล และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีผลอย่างมากต่อร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน และงานวิจัยส่วนใหญ่ได้ทำการศึกษาการผลิตมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะการทดลองที่แยกกันซึ่งผลการทดลองที่ได้จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นที่สูง และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่สูงเช่นกัน แต่การที่นำคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันมาแยกจากกันนั้นทำให้สิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก ฉะนั้นงานวิจัยนี้จึงได้สนใจที่จะศึกษาเกี่ยวกับการผลิตมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเป็นตัวเร่งที่มีราคาไม่แพง มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดี และให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนเป็นส่วนใหญ่

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt Ni/γ-Al_2O_3

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ เตรียมโดยวิธีฝังเปียกแบบพอดีเอิบชุ่ม (incipient wetness impregnation) มีวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

1. บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 มิลลิลิตร
2. เตาอบ (oven) Binder model
3. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) ยี่ห้อ Carbolite
4. เครื่องกวนและให้ความร้อนแบบแผ่น (hot plate and stirrer)
5. ช้อนตักสาร
6. หลอดหยด (dropper)
7. ถ้วยกระเบื้อง (crucible)
8. ปิเปตต์ (pipette) ขนาด 10 มิลลิลิตร
9. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ยี่ห้อ Heidolph

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.1.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

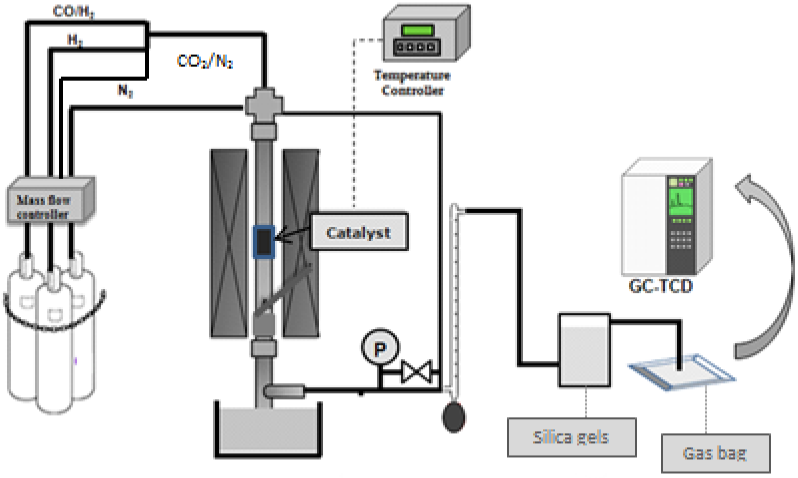
1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ทำจากเหล็กทนความร้อนสูง (stainless) 56.0 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 12.5 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 14.5 มิลลิเมตร โดยที่บริเวณกึ่งกลางมีการคอดแก้วเพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

2. อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller) ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและไนโตรเจน โดยควบคุมอัตราการไหลรวมให้คงที่ เท่ากับ 120 มิลลิลิตรต่อนาที

3. เทอร์โมคัพเพิล (thermocouple) ชนิด K

4. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
5. เตาเผา (tube furnace)
6. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล
7. อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (bubble flow) ของแก๊สขาออก
8. อุปกรณ์ควบคุมความดันของแก๊สในเตาปฏิกรณ์
9. ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร

รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง



รูปที่ 3.2 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

3.1.3 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (gas chromatograph)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC- 2014 ดังรูปที่ 3.3 สำหรับใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเตาปฏิกรณ์ โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

แก๊สพา (carrier gas)	อาร์กอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	unibeads C packed column
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	60, 120 และ 140 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. นิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรท $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ จากบริษัท QReC

2. แกมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ขนาด 1 มิลลิเมตร KHD-12,Sumitomo chemical Co.,Ltd.,Japan

3. ไนโตรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 จากบริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

4. แก๊สผสมคาร์บอนมอนอกไซด์ กับ ไฮโดรเจน สัดส่วนร้อยละ 48.6 กับร้อยละ 48.6 จากบริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

5. แก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์ กับ ไนโตรเจน สัดส่วนร้อยละ 50 กับร้อยละ 50 จากบริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

6. ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 จากบริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาโดยเทคนิคเคลือบฝังแบบเอิบชุ่มพอดี (incipient wetness impregnation method)

1. อบตัวรองรับอะลูมินาในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 3 ชั่วโมงในอากาศเพื่อไล่ความชื้น

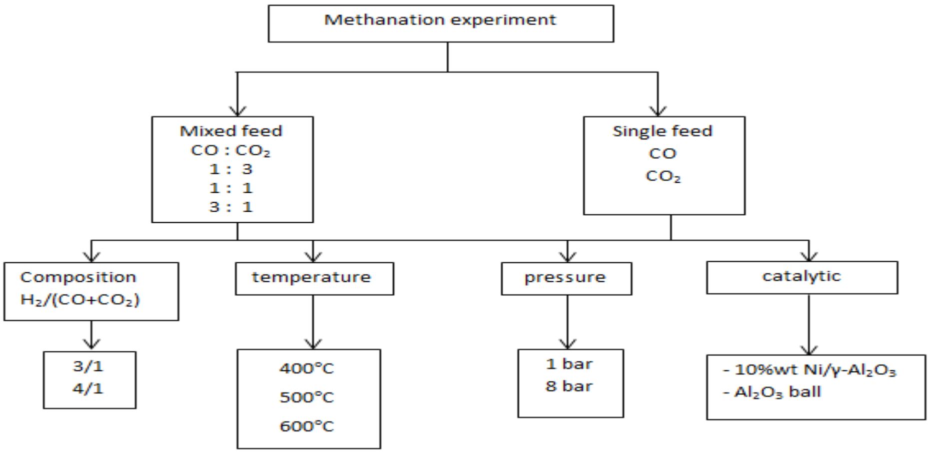
2. เตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรทเข้มข้นโมลต่อลิตรในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที

3. หยดสารละลายนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรทลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

4. ระเหยน้ำออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดันสูญญากาศที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 500 องศาเป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา [19]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.3.2 ภาวะและตัวแปรในกระบวนการไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ 3.4 แสดงการศึกษาตัวแปรต่างๆในกระบวนการไฮโดรจิเนชัน

3.3.3 ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรจิเนชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม
2. ใส่ quartz wool ไว้ตรงบริเวณส่วนตรงกลางท่อปฏิกรณ์
3. ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะมีความสูงเท่ากับ 5 เซนติเมตร
4. ประกอบท่อปฏิกรณ์ แล้วนำไปใส่ลงในเตาเผา ตามลักษณะที่ได้ออกแบบไว้ดังรูปที่ 3.1
5. เปิดไนโตรเจน ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหลดังตาราง 3.2

ตารางที่ 3.2 อัตราการไหลที่ใช้ในการทดลอง

Condition (mL/min)	CO hydrogenation		CO_2 hydrogenation	
	3/1	4/1	3/1	4/1
N_2	60	60	60	60
H_2	45	48	45	48
CO	15	12	-	-
CO_2	-	-	15	12

Condition (mL/min)	Hydrogenation of mixed CO and CO_2					
	3/1			4/1		
	1:3	1:1	3:1	1:3	1:1	3:1
N_2	60	60	60	60	60	60
H_2	45	45	45	48	48	48
CO	3.75	7.5	11.25	3	6	9
CO_2	11.25	7.5	3.75	9	6	3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

6. เมื่อได้อัตราส่วนของแก๊สตามที่ต้องการ ทำการเปิดสวิทซ์ของเตาเผา ปรับอุณหภูมิให้ได้ตามที่ต้องการ ซึ่งในการทดลองนี้จะศึกษาอุณหภูมิในช่วง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส

7. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงสภาวะที่กำหนดแล้ว เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 120 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊สขนาด 2 ลิตร แล้วนำแก๊สที่ได้ไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

8. เมื่อทำการทดลองครบ 120 นาที ทำการปิดเตาให้ความร้อน และปิดแก๊สไนโตรเจน ไฮโดรเจน ไฮโดรเจน/คาร์บอนมอนอกไซด์ และไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์

9. เมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียส แล้วทำการเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดลองเพื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) และเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ศึกษาการผลิตมีเทนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (10 wt% NiO/Al_2O_3) เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ และอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 conversion) และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน (CH_4 selectivity) นอกจากนี้ยังวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ (EDS) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (XRD) ความสามารถในการรีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (TPR) รวมทั้งทำการทดสอบเสถียรภาพ (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา [20]

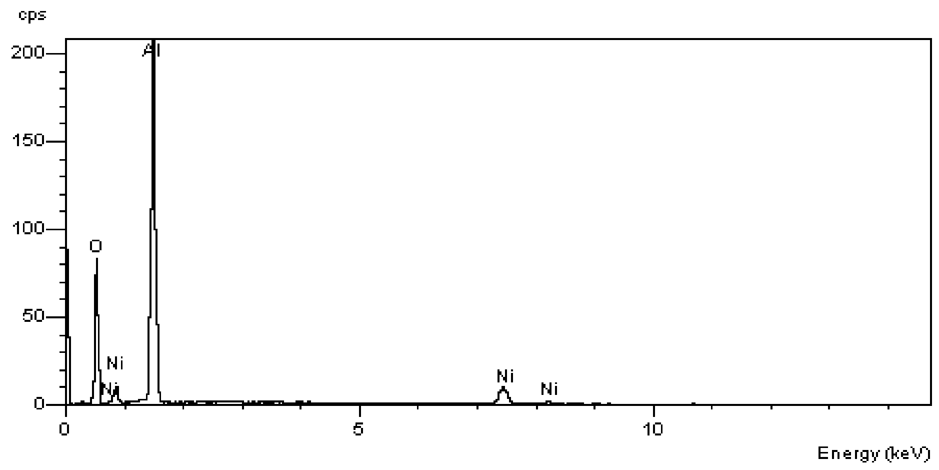
โดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา10 wt% NiO/γ-Al_2O_3 ก่อนใช้ด้วยเทคนิค EDS 10 wt% NiO/ γ-Al_2O_3 ก่อนทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPR ส่วนที่ 2 คือผลตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนที่ 3 คือผลตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนที่ 4 คือผลตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในส่วนที่ 2 3 และ 4 ประกอบด้วย 4 ส่วนย่อย ดังนี้

- ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3
- ผลของอุณหภูมิที่ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส
- ผลของความดันที่ 1 และ 8 บาร์
- ผลของอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 และ 4/1 ตามลำดับ

4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้

4.1.1 วิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDS

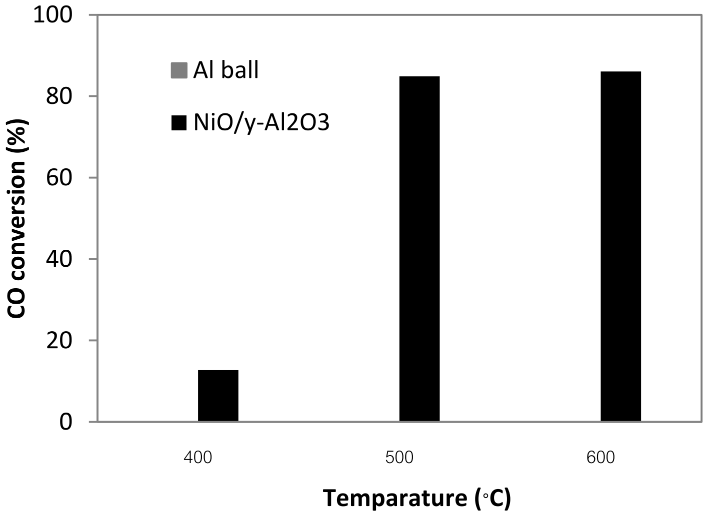
การวิเคราะห์ปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแกมมาอะลูมินาด้วยเครื่อง energy dispersive x-ray spectrometer (EDS) แสดงดังรูปที่ 4.1พบว่าปรากฏพีคของนิกเกิลและอะลูมินา และปริมาณของธาตุนิกเกิลจากการสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแกมมาอะลูมินา มีปริมาณธาตุนิกเกิลร้อยละ 10.66 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณนิกเกิลที่คำนวณก่อนทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา



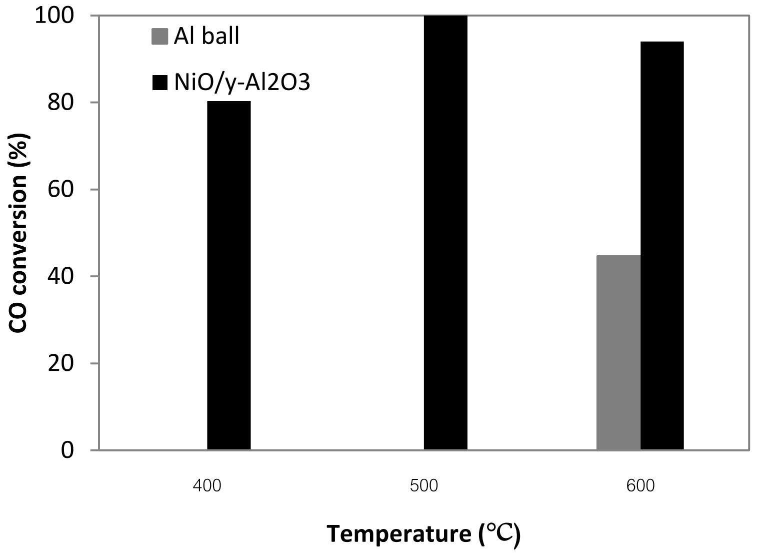
รูปที่ 4.1 ผลของการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS

4.2 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

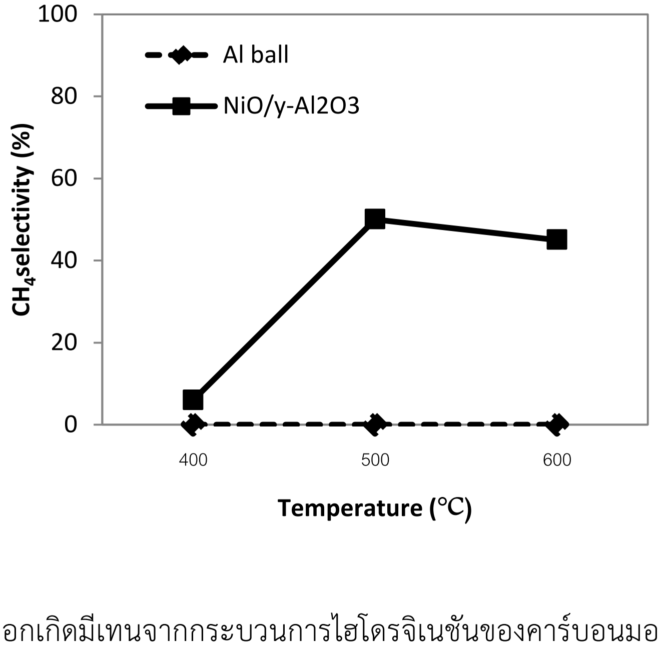
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยการป้อนไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงอย่างเดียว ที่อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากับ 120 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 3/1 โดยที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนเท่ากับ 45 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 15 มิลลิลิตรต่อนาที โดยดำเนินการที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส และความดัน 1 และ 8 บาร์ โดยผลของอุณหภูมิที่ความดันต่างๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.2 ถึง 4.5 และผลของอุณหภูมิที่ความดันต่างๆ ต่อร้อยละการเลือกเกิดมีเทนแสดงดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.9



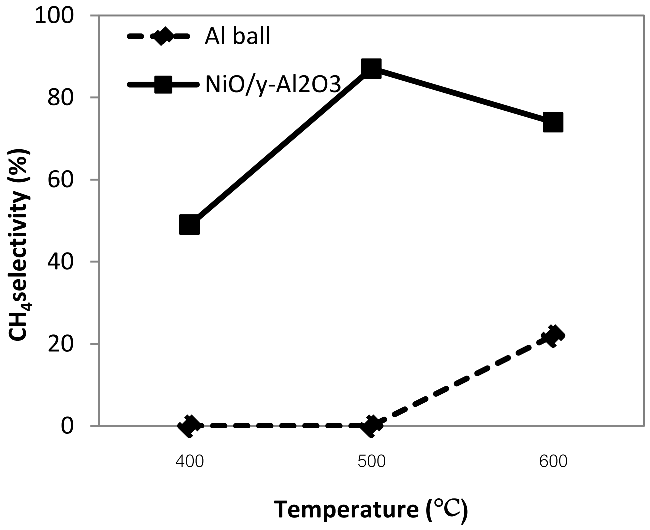
รูปที่ 4.2 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดัน 8 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.4 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

4.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลระหว่างการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 พบว่าเมื่อพิจารณากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.4 แต่ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ ให้ค่าการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และหากพิจารณาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับพบว่าสามารถให้ค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน

เมื่อพิจารณาผลของร้อยละการเลือกเกิดมีเทน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งทุกกรณีแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา

นี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจำเพาะให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทน ขณะเดียวกันมีคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำเป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์

4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนตามสมดุลสมการทางเคมี ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส และความดัน 1 และ 8 บาร์ แสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์นั้นให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์แล้วแต่ยังไม่สูงมากนัก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากจนถึง 100 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิส่งผลอย่างมากต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนและปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดได้อย่างสมบูรณ์ซึ่งก็หมายความว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้ามาถูกเปลี่ยนให้เป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมด แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 600 องศาเซลเซียส กลับพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนลดลงซึ่งก็เป็นไปตามหลักอุณหพลศาตร์ เพราะปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนฉะนั้นจึงเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อมาพิจารณาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสก็เป็นเพราะว่าตามหลักของจลนพลศาสตร์อุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียสนั้นยังไม่เพียงพอที่จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วพอ

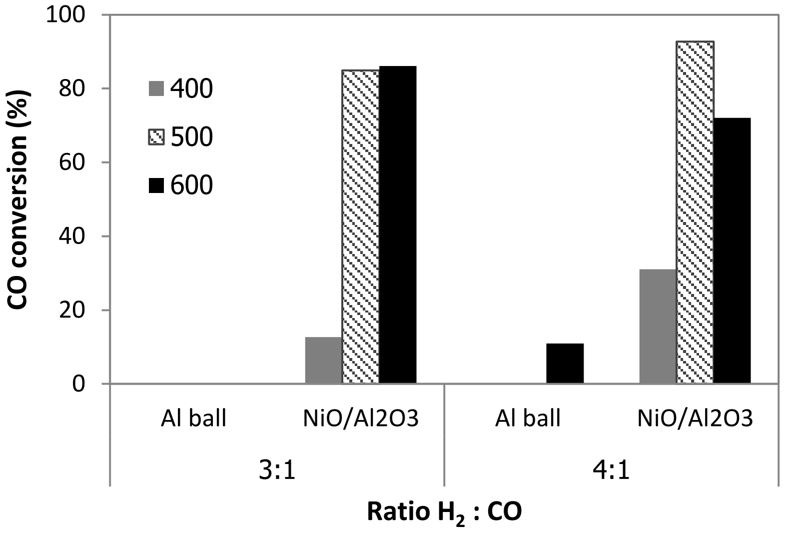
4.2.3 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1

เมื่อพิจารณาผลของความดันที่ 1 และ 8 บาร์ ที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความดันค่าร้อยละการ

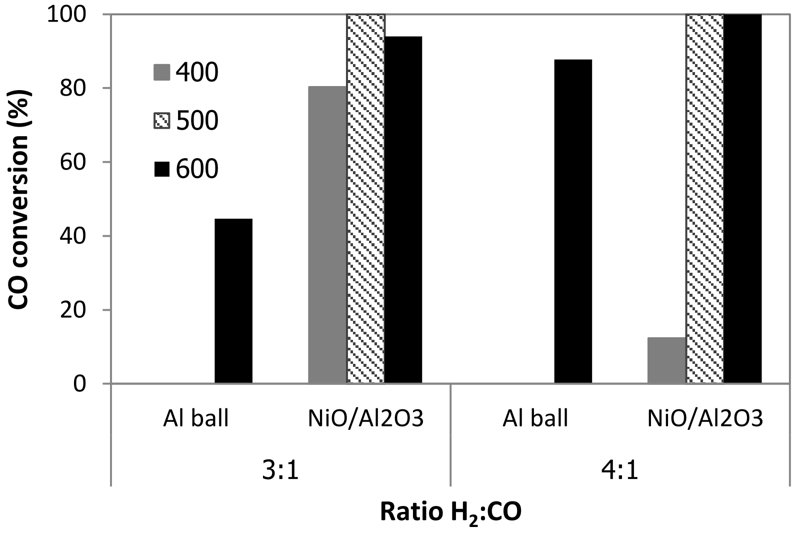
เปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดทั้งในกรณีการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 และยังพบว่าที่ ความดัน 8 บาร์ คาร์บอนมอนอกไซด์สามารถเกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่ความดัน 8 บาร์ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ดังแสดงได้ในรูปที่ 4.3 และ 4.5 นอกจากนี้ผลของร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ยังมีแนวโน้มเดียวกับค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ คือเมื่อความดันเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แสดงให้เห็นว่าความดันส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เพราะเมื่อทำการเพิ่มความดันปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะดำเนินไปข้างหน้าได้ดี

4.2.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

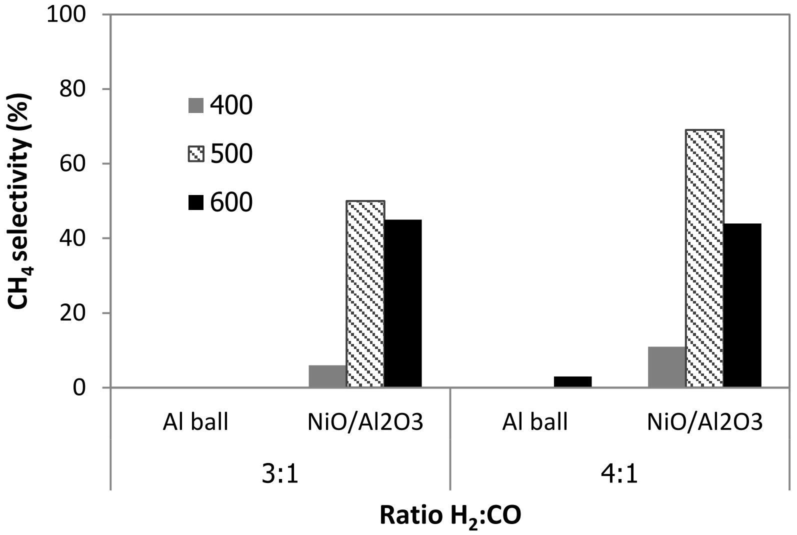
จากงานวิจัยที่ผ่านมาการศึกษาอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) ในการทำปฏิกิริยานั้นยังมีน้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วนโดยโมลตามสมการเคมี คือ 3/1 และศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นได้จริงจากงานวิจัยที่ผ่านมา คืออัตราส่วน 4/1 ที่ความดัน 1 และ 8 บาร์ ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงในรูป 4.6 ถึง 4.9



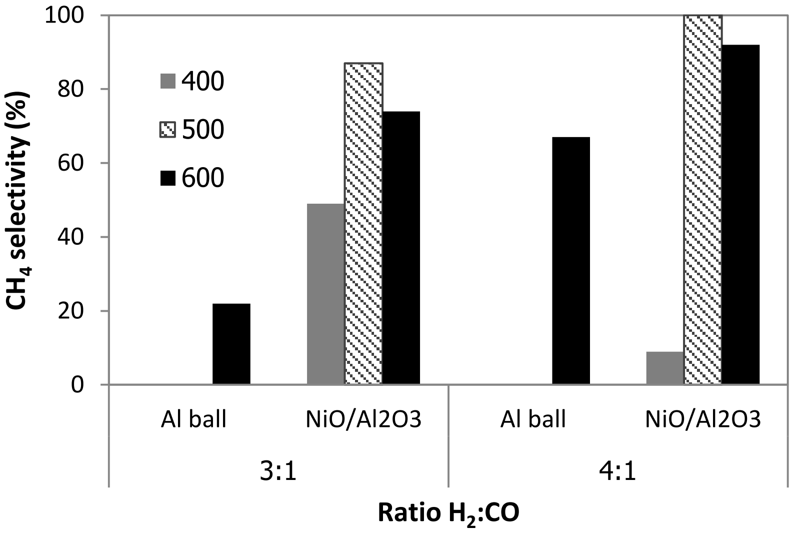
รูปที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.7 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.8 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.9 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO เท่ากับ 3/1 และ 4/1

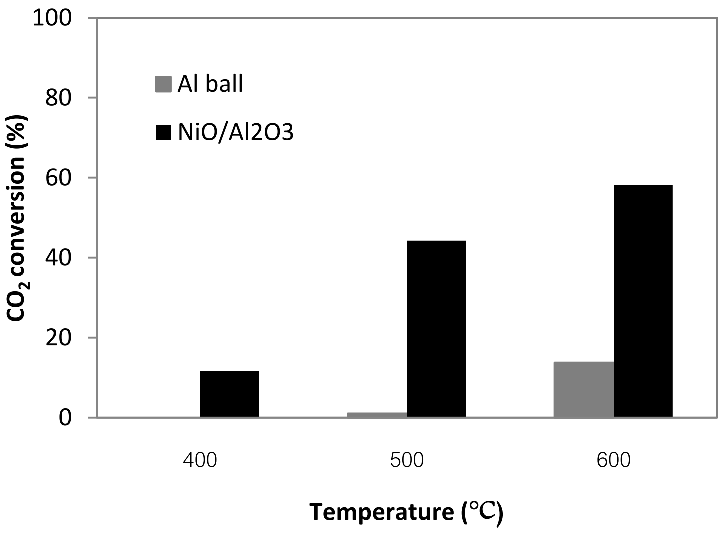
จากรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดัน 1 บาร์ พบว่าในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ไม่มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน 3/1 ส่วนที่อัตราส่วน 4/1 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นความแตกต่างได้อย่างชัดเจน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วน 4/1 สูงกว่าอัตราส่วน 3/1 เพราะว่าปริมาณของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้าไปที่อัตราส่วน4/1 มีค่ามากกว่าทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าที่อัตราส่วน 3/1 และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อเพิ่มความดันเป็น 8 บาร์พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าใกล้เคียงกันทั้งอัตราส่วน 4/1 และ 3/1 ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียสในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 นิกเกิลบนแกมมาอะลูมินา มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 3/1 และ 4/1 กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความดัน 1 บาร์แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่าเท่ากับ 0 แต่ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 นิกเกิลบนแกมมาอะลูมินาทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มสูงขึ้นและที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ พบว่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนของอัตราส่วน 4/1 มีค่ามากกว่า 3/1 แต่ที่ภาวะความดันสูงอาจทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและค่าใช้จ่ายเพื่อเป็นการลดต้นทุนในโรงงานอุตสาหกรรม จึงเลือกภาวะดำเนินการในงานวิจัยที่ความดัน 1 บาร์ สำหรับกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงในการเลือกเกิดมีเทน ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้ความดันสูงในการทำปฏิกิริยา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงสามารถให้ค่าร้อยละการสลายตัวของสารตั้งต้นและค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่ใกล้เคียงกับกรณีที่ดำเนินการที่ความดันสูงเช่นเดียวกัน

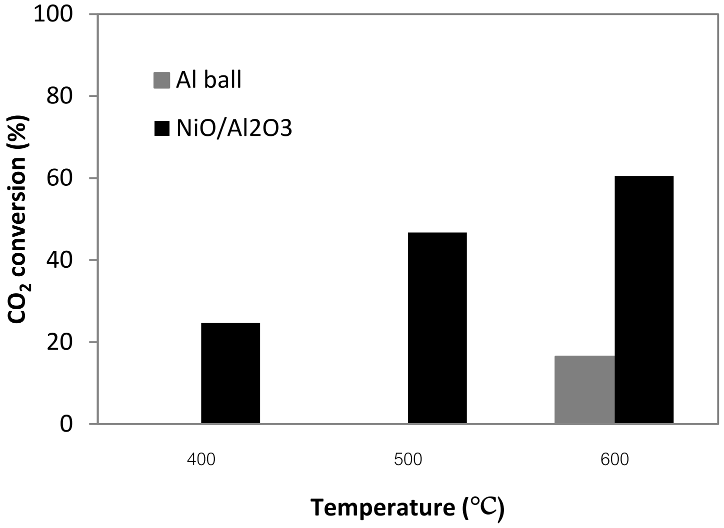
4.3 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยการป้อนไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงอย่างเดียวแล้วยังได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยการป้อนไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว เพื่อศึกษาเป็น

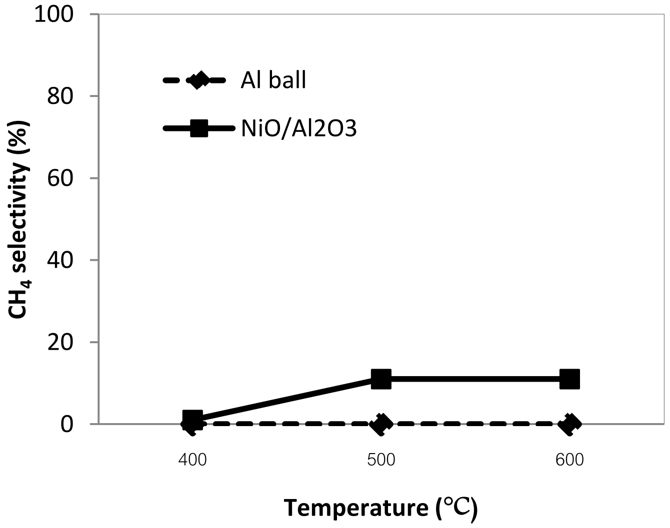
แนวทางในการทดลองไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ในขั้นต่อไป อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากันคือ 120 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 4/1 ที่อัตราการไหลของไฮโดรเจนเท่ากับ 48 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 12 มิลลิลิตรต่อนาที โดยดำเนินการที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ โดยผลของตัวแปรต่างๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงที่รูป 4.10 ถึง 4.13 และผลของตัวแปรต่างๆ ต่อร้อยละการเลือกเกิดมีเทนดังรูปที่ 4.14 ถึง 4.17



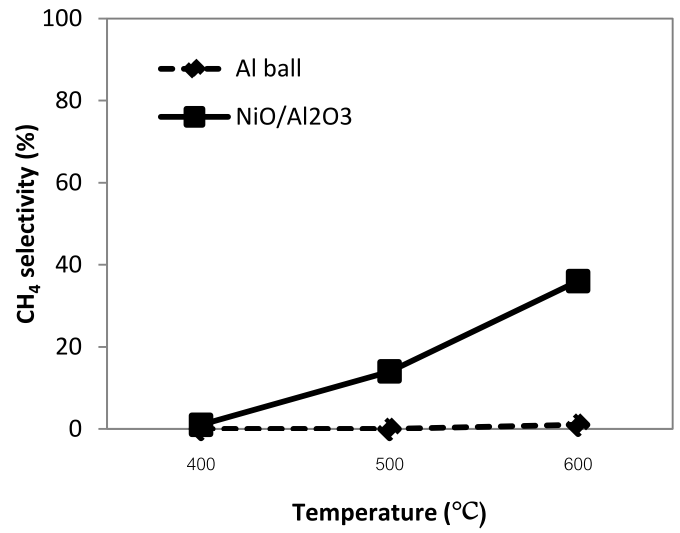
รูปที่ 4.10 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.11 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.12 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.13 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ทีอัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

ได้ทำการศึกษาผลของการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 เพื่อทำการเปรียบเทียบอิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์แทบจะไม่เกิด และที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน และที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาดำเนินข้างหน้าได้ดีกว่ากรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ ดังแสดงในรูป 4.13 พบว่ากรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมากกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการ

เร่งปฏิกิริยาจำเพาะให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนได้ดีกว่าปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (water-gas shift) และ ปฏิกิริยาบาวดาร์ด (Boudouard)

4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

พิจารณาผลของอุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมล H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1 และความดัน 1 และ 8 บาร์ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 จนถึง 600 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามผลการทดลองทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จะมีค่ามากที่สุดไม่ถึง 100 สาเหตุเป็นเพราะแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นส่วนประกอบดังสมการการสลายตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ จึงส่งผลต่อการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้พบว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน เมื่อพิจารณากลไกการเกิดปฏิกิริยาตามสมการข้างล่างนี้ จะเห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จำเป็นต้องใช้พลังงานที่มาก เป็นการกระตุ้นการทำลายพันธะคู่ 2 พันธะของคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเกิดปฏิกิริยา

$$2CO_2 \rightarrow 2CO^* + 2O^*$$
$$2CO^* \rightarrow 2C^* + 2O^*$$
$$2CO^* \rightarrow C + CO_2$$
$$C^* + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

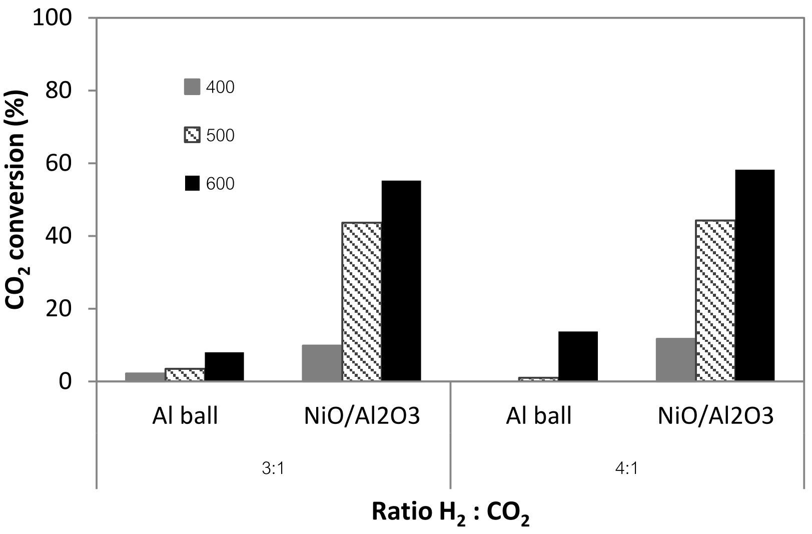
4.3.3 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 4/1

จากรูปที่ 4.10 และ 4.11 พบว่าที่ 400 องศาเซลเซียส กรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการเพิ่มความดันไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ แต่การเพิ่มความดันที่ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น และจากรูปที่ 4.12 และ 4.13 พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่าเท่ากับศูนย์ในทุกๆ ความดัน ทั้งในกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่จะเริ่มสังเกตเห็นผลของความดันที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นว่าการเพิ่มความดันทำให้ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเท่ากับ 11 และที่ความดัน 8 บาร์ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเท่ากับ 36 จึงสรุปได้ว่า

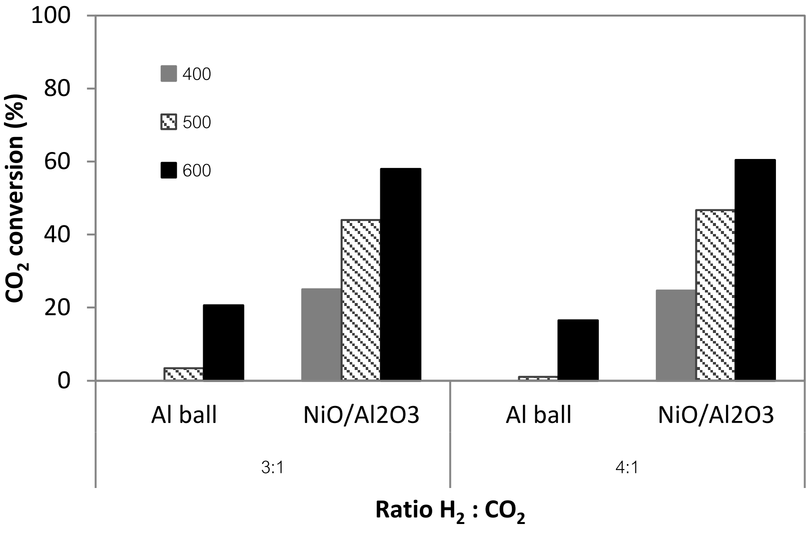
การเพิ่มความดันส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มความดันปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ดำเนินไปข้างหน้าได้ดี

4.3.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO_2) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

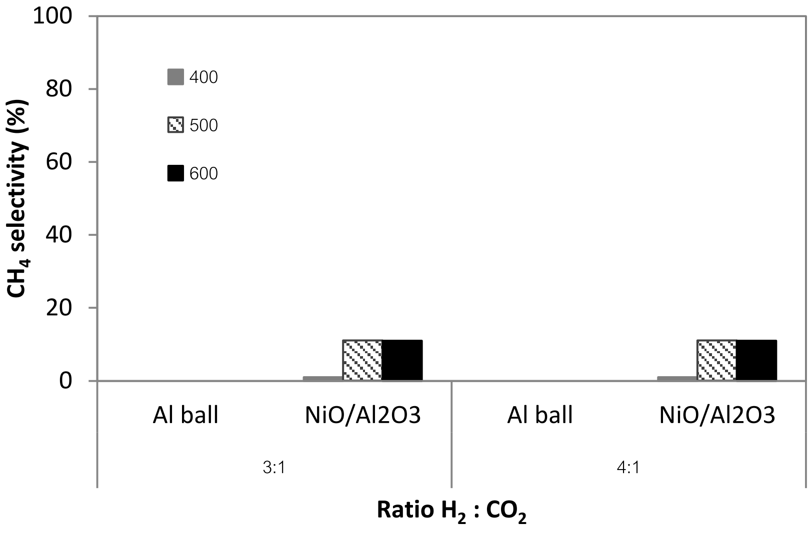
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ (H_2/CO_2) โดยเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วนโดยโมลตามสมการเคมี คือ 4/1 และศึกษาอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ที่ความดัน 1 และ 8 บาร์ อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.14 ถึง 4.17



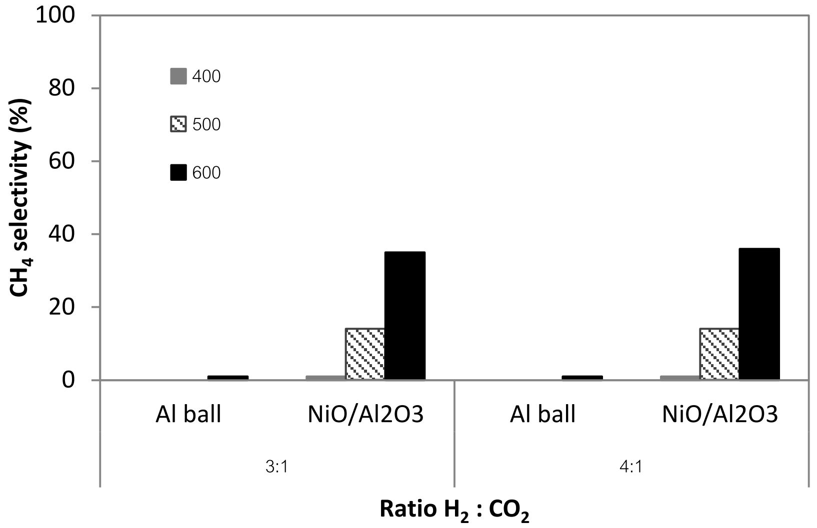
รูปที่ 4.14 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.15 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



รูปที่ 4.16 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1



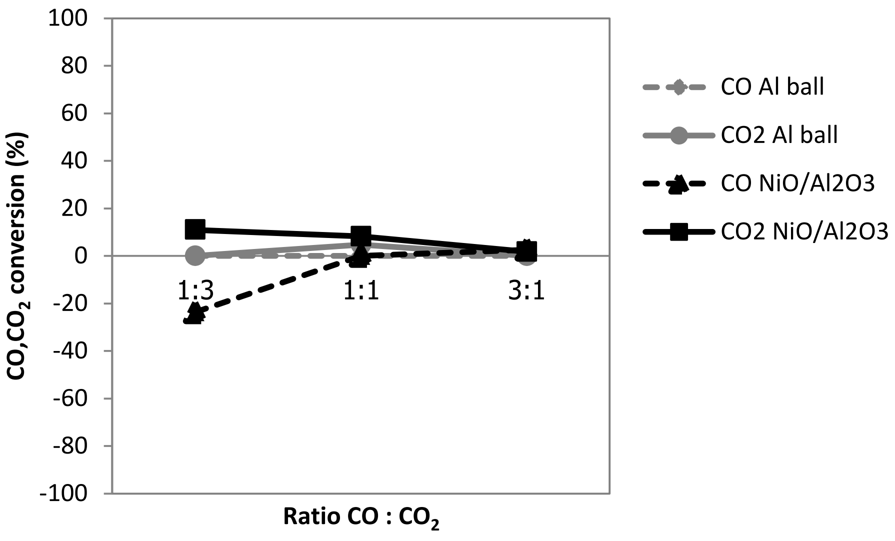
รูปที่ 4.17 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 และ 4/1

จากรูปที่ 4.14 และ 4.15 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าน้อยมากและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 600 องศาเซลเซียส เกิดค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นมาเล็กน้อย ส่วนในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเกิดค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 60.48 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ที่อัตราส่วน 4/1 และหากเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วน 3/1 ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีค่าใกล้เคียงกัน และที่อัตราส่วน 4/1 มากกว่าเล็กน้อยเป็นเพราะว่า อัตราส่วน 4/1 เป็นอัตราส่วนที่เป็นไปตามสมการสมดุลเคมี

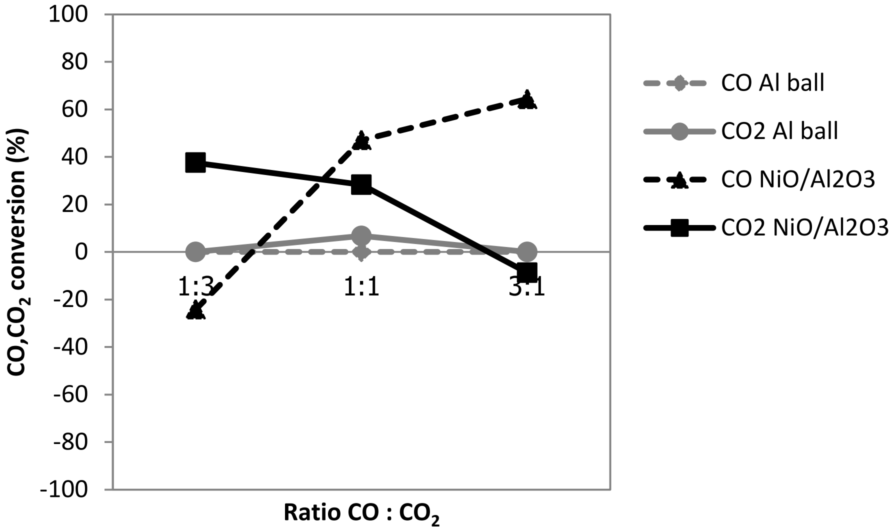
รูปที่ 4.16 และ 4.17 แสดงให้เห็นว่าในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเกิดขึ้นน้อยมาก ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียสมีค่าเท่ากับ 0 ส่วนในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า สามารถให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนได้สูงสุดเท่ากับ 36 ทีอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วน 4/1 และมีค่ามากกว่าที่อัตราส่วน 3/1 เล็กน้อย แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี และจากการทดลองก็เป็นไปตามสมดุลสมการเคมี คือต้องมีปริมาณไฮโดรเจนเพียงพอที่เข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์

4.4 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

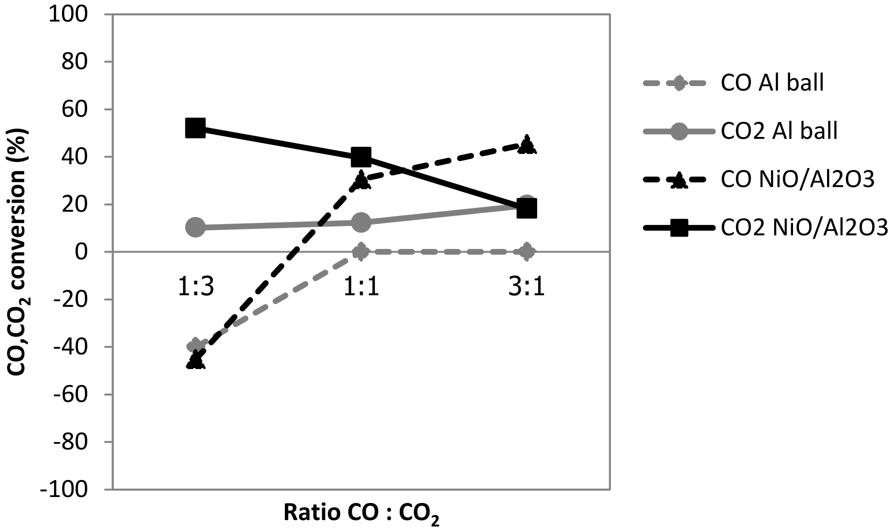
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงอย่างเดียวหรือไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวแล้วยังได้ศึกษาการนำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มาผสมกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์[21] เพื่อศึกษาผลของค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าการเลือกเกิดมีเทน ที่อัตราไหลของแก๊สรวมเท่ากันคือ 120 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 3/1 และ 4/1 และอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดอกไซด์เท่ากับ 1/3 1/1 และ 3/1 โดยดำเนินการที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 และ 8 บาร์ โดยผลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.18 ถึง 4.23 และผลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดอกไซด์ต่อร้อยละการเลือกเกิดมีเทนแสดงดังรูป 4.24 ถึง 4.29



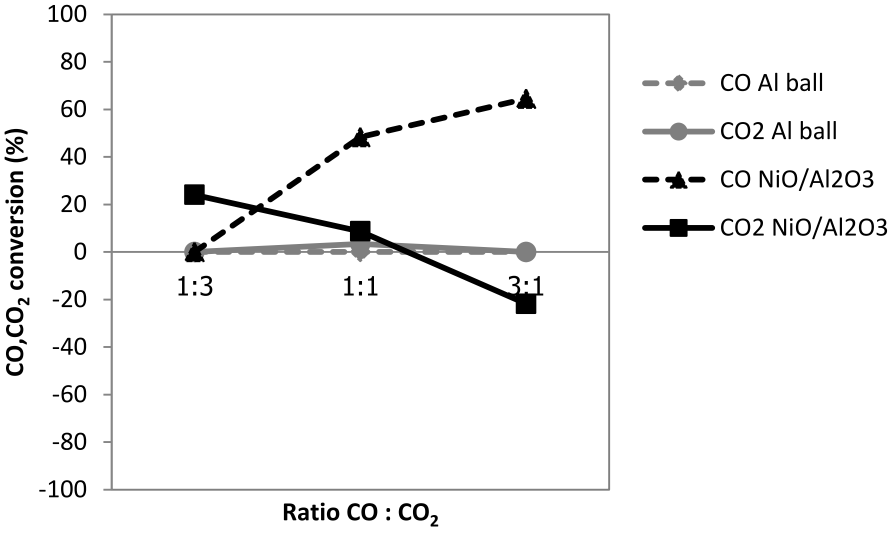
รูปที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



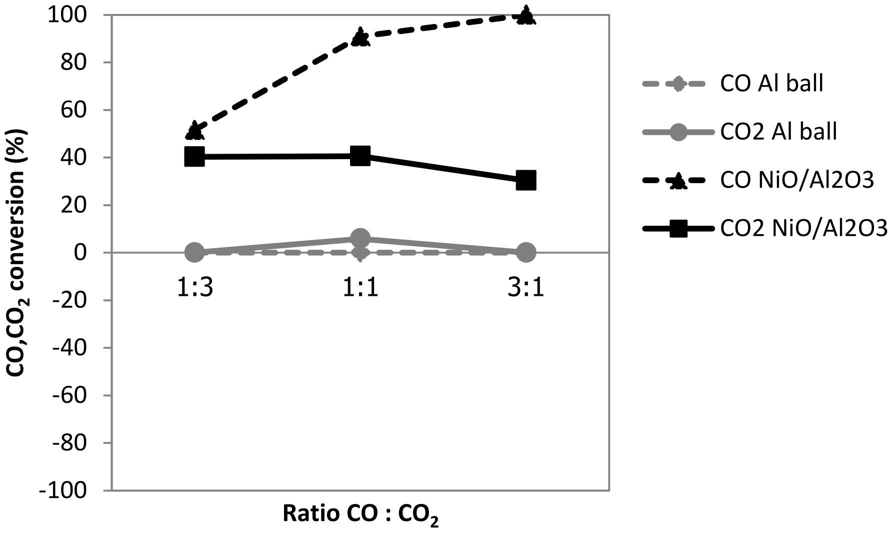
รูปที่ 4.19 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



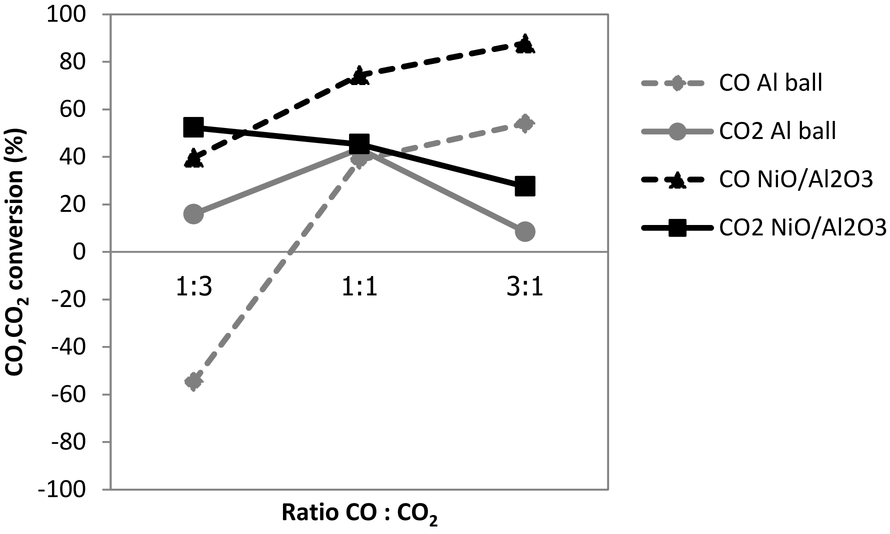
รูปที่ 4.20 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



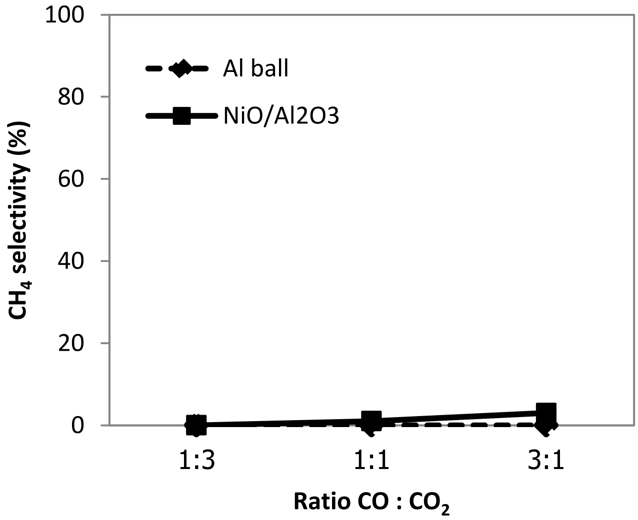
รูปที่ 4.21 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



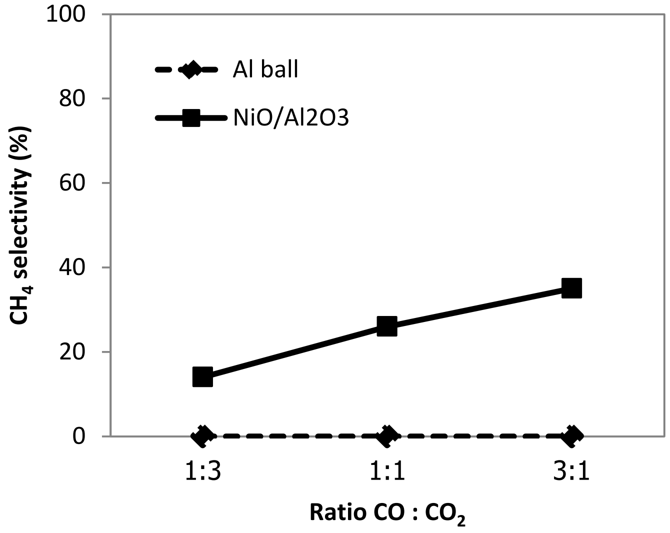
รูปที่ 4.22 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



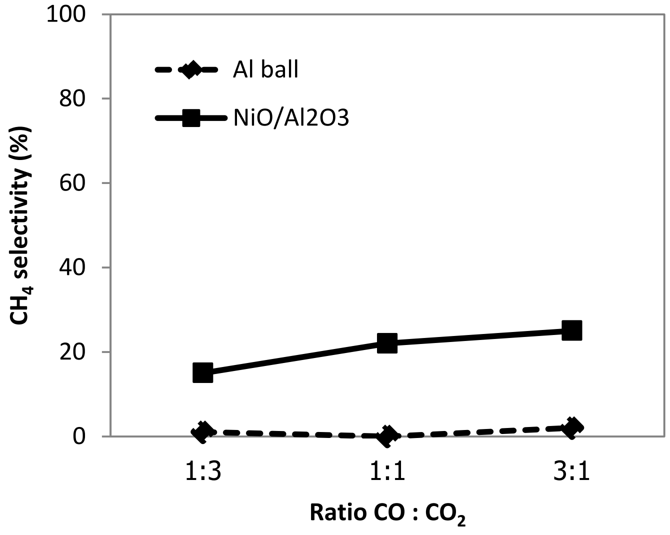
รูปที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



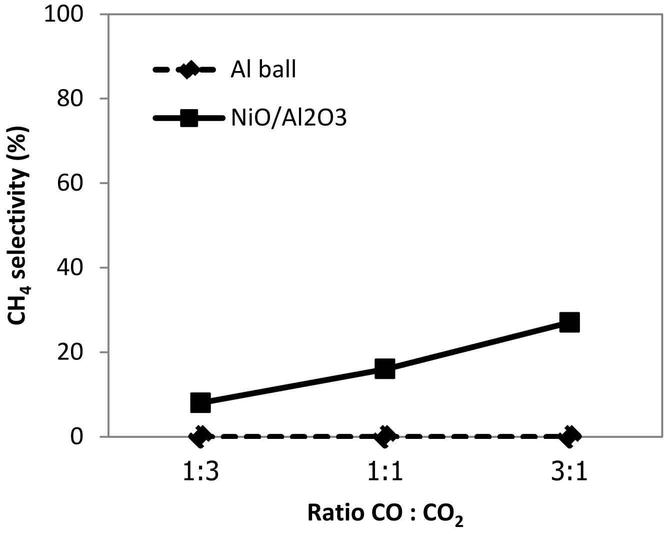
รูปที่ 4.24 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



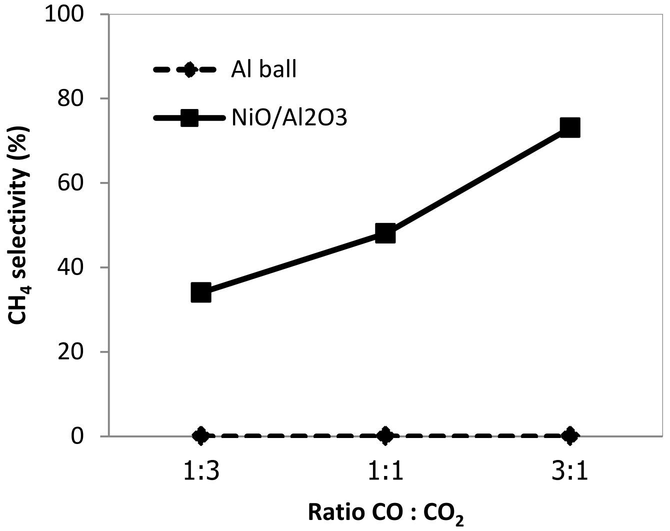
รูปที่ 4.25 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



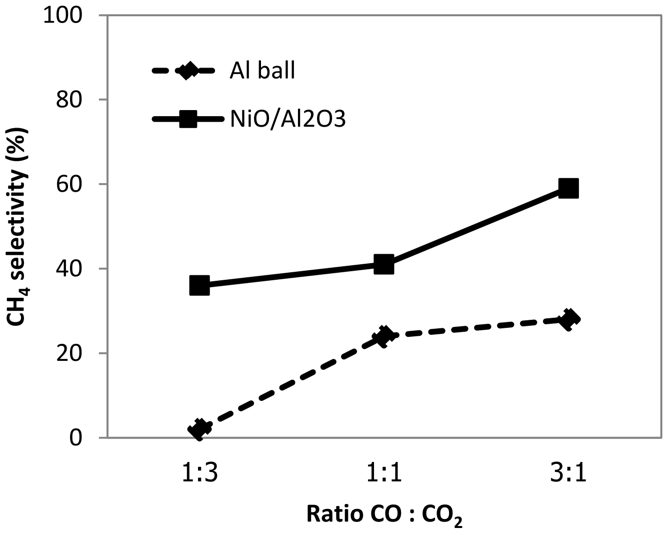
รูปที่ 4.26 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.27 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.28 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1



รูปที่ 4.29 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 3/1

4.4.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 3/1

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา พิจารณาที่กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเกิดได้น้อยและที่อัตราส่วนโดยโมลคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิสูงค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าติดลบ และในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นและค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 100 ที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์แสดงดังรูปที่ 4.22 ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 58 ที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์แสดงดังรูปที่ 4.23 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 นิกเกิลบนแกมมาอะลูมินาสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดีและมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากรูปที่ 4.24 ถึง 4.29 พบว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเกิดขึ้นน้อยมาก ที่อุณหภูมิและความดันต่ำนั้นมีค่าเท่ากับ 0 แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มสูงขึ้นตามอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจำเพาะให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนได้ดีกว่าปฏิกิริยาวอร์เตอร์แก๊สชีฟ (water gas shift) และปฏิกิริยา รีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชีฟ (reverse water gas shift)

4.4.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/(CO:CO_2) เท่ากับ 3/1

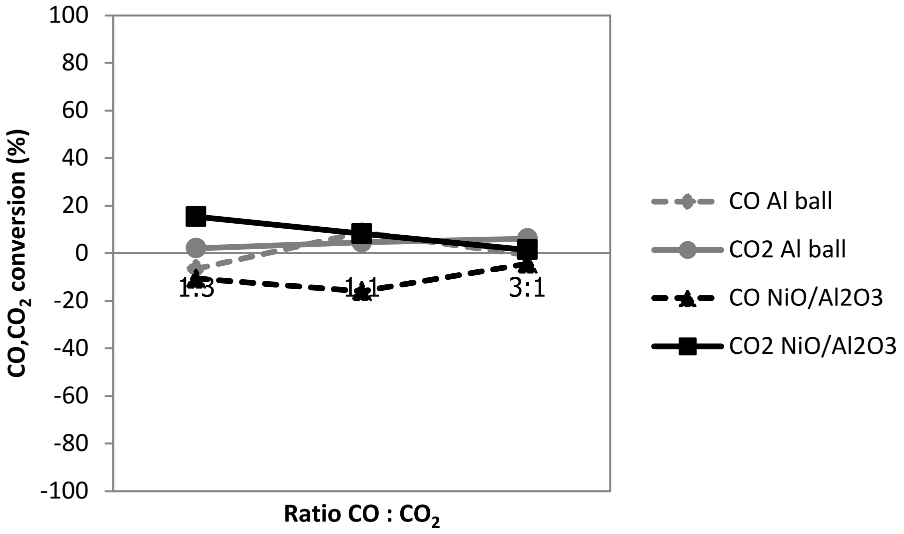
พิจารณาผลของอุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียสพบว่าที่ความดัน 1 บาร์แสดงดังรูปที่ 4.18 นั้นเกิดค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์น้อยมาก แต่ที่ความดัน 8 บาร์พบว่าที่อัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 นั้นทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างมาก ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์กลับมีค่าติดลบเนื่องมาจากเกิดการแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดการแตกตัวได้ง่ายกว่าเพราะจับกันด้วยพันธะคู่เพียงแค่ 1 พันธะ และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ดังรูปที่ 4.22 นั้นพบว่าให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงเท่ากับ 100 ซึ่งเมื่อเพิ่มอุณภูมิถึง 600 องศาเซลเซียสความดัน 8 บาร์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเพียงเล็กน้อยแสดงดังรูปที่ 4.23 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากรูปที่ 4.24 ถึง 4.29 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อค่าการเลือกเกิดมีเทน เพราะในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จำเป็นต้องใช้พลังงานสูงในการสลายพันธะคู่ 2 พันธะของคาร์บอนไดออกไซด์

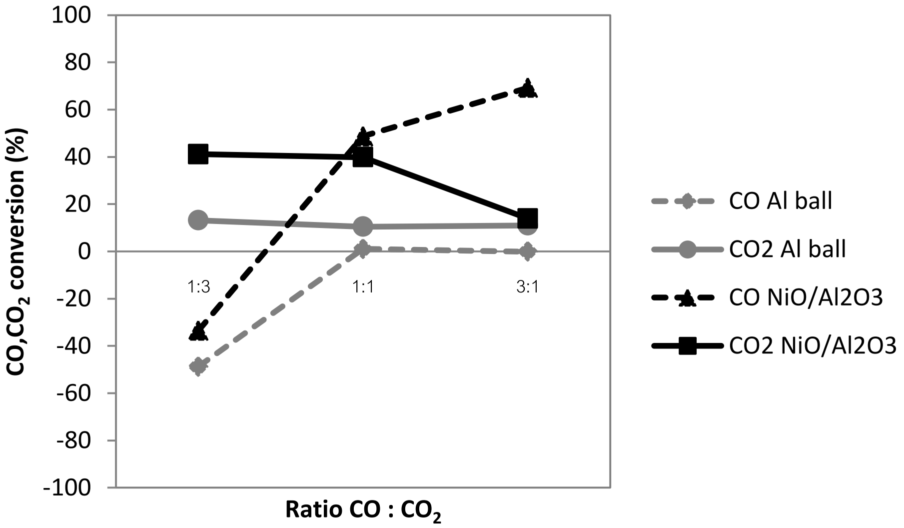
4.4.3 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 3/1

พิจารณาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์นั้นเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อทำการเพิ่มความดันเป็น 8 บาร์พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้นมาก และที่อัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์แสดงดังรูปที่ 4.22 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 100 ในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ติดลบที่ความดัน 1 บาร์ แต่เมื่อเพิ่มความดันเป็น 8 บาร์ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ในส่วนของค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนก็เช่นกันเมื่อเพิ่มความดันเป็น 8 บาร์ทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดันส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มความดันจะส่งผลให้ปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดไปเป็นมีเทนได้มากกว่าที่ความดันบรรยากาศ ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ความดันไม่ค่อยมีอิทธิพลมากนัก

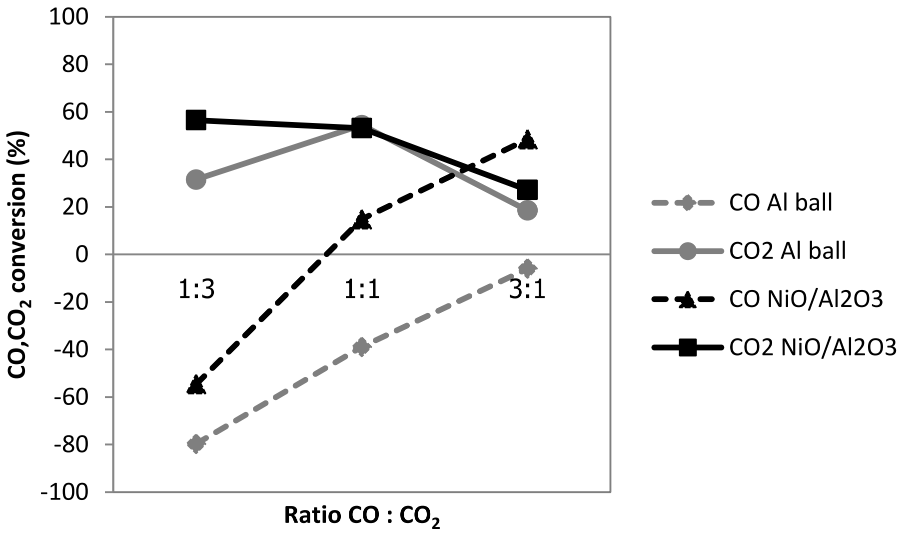
จากการศึกษาอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 แล้ว รูปที่ 4.30 ถึง 4.41 ได้แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีอิทธิพลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน ที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราส่วนเท่ากับ 4/1



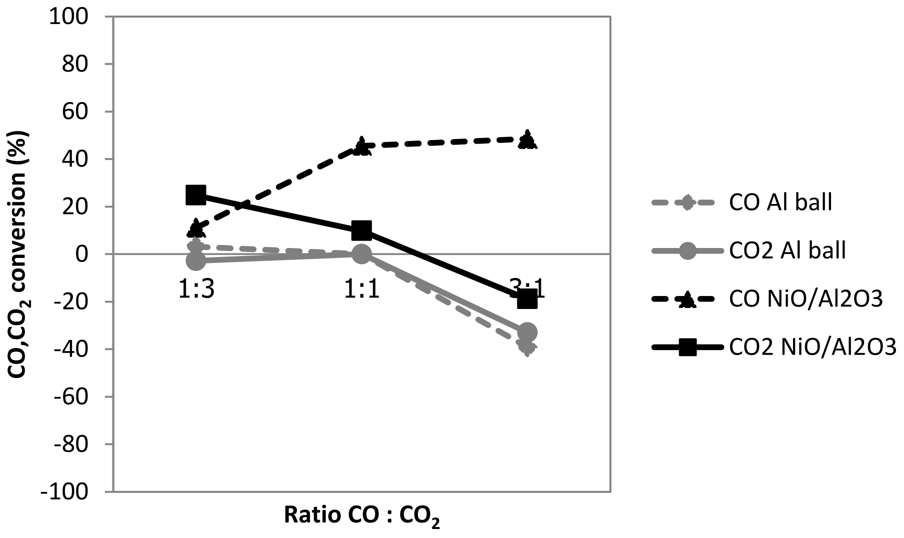
รูปที่ 4.30 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/(CO:CO_2)เท่ากับ 4/1



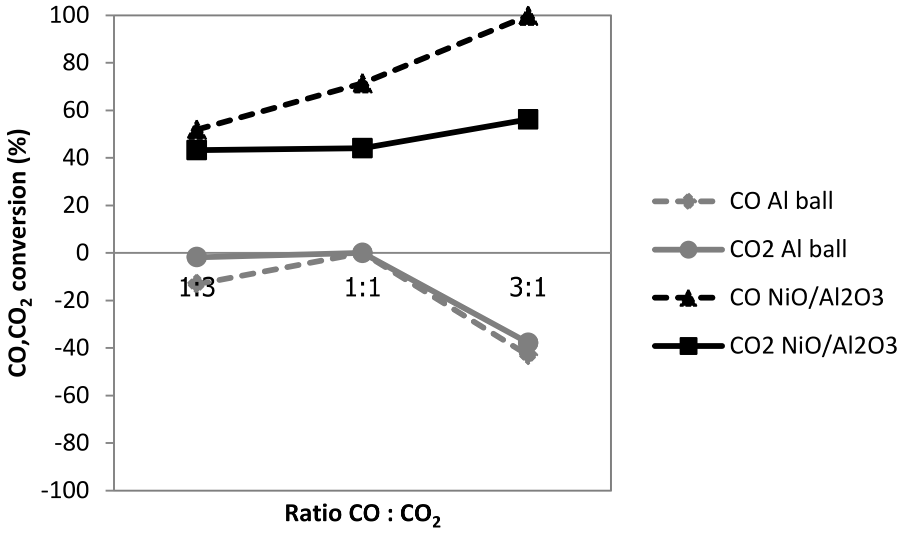
รูปที่ 4.31 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ H_2/(CO:CO_2)เท่ากับ 4/1



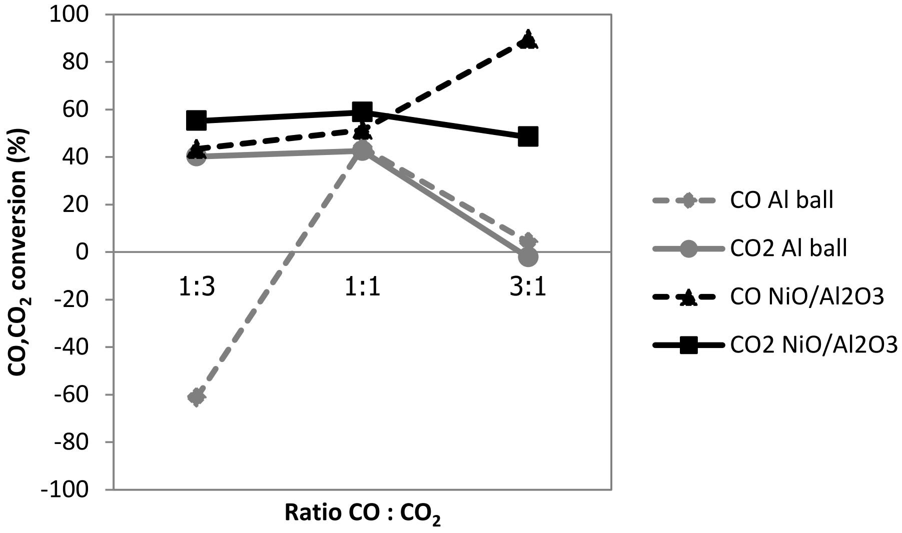
รูปที่ 4.32 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



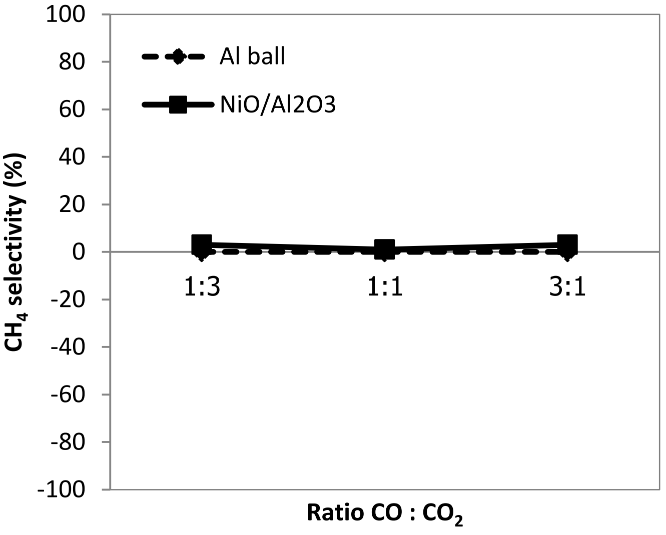
รูปที่ 4.33 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



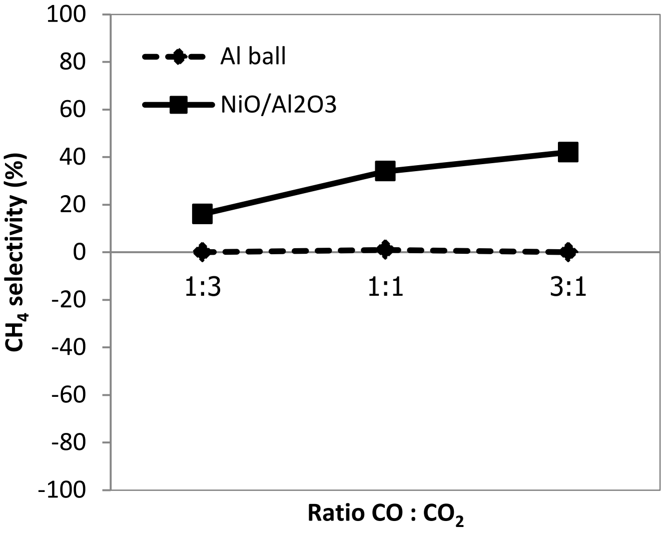
รูปที่ 4.34 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



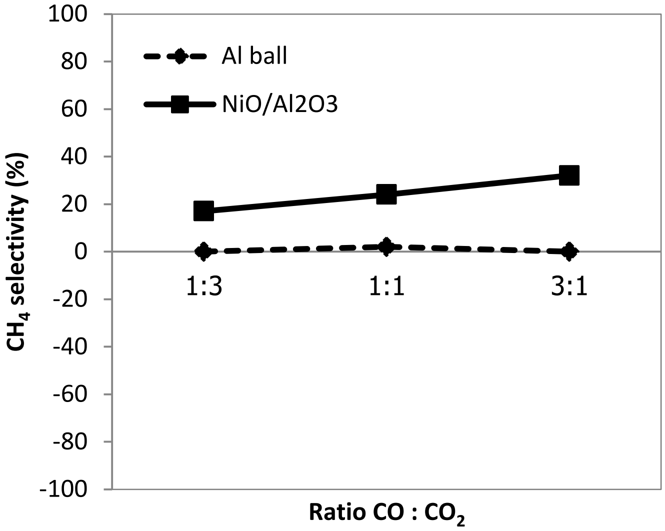
รูปที่ 4.35 ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



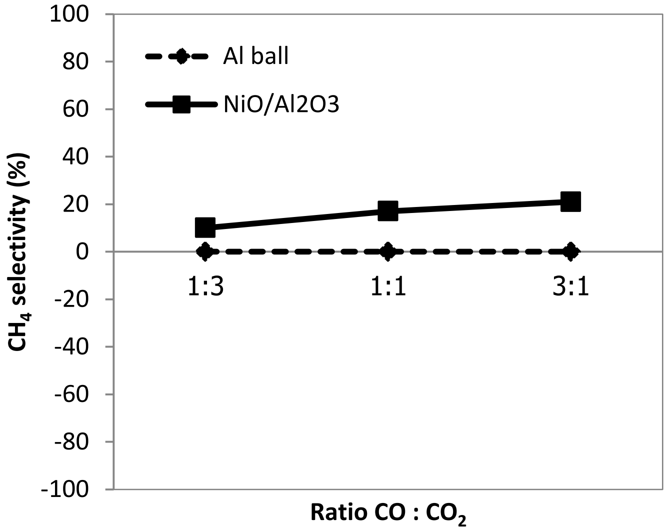
รูปที่ 4.36 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



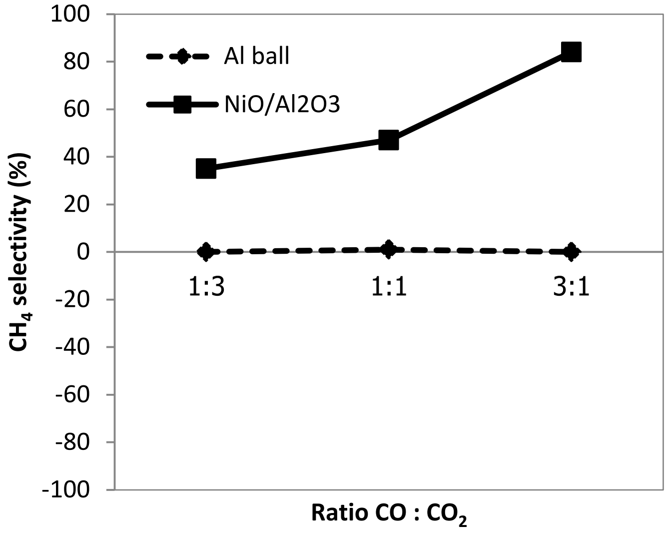
รูปที่ 4.37 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



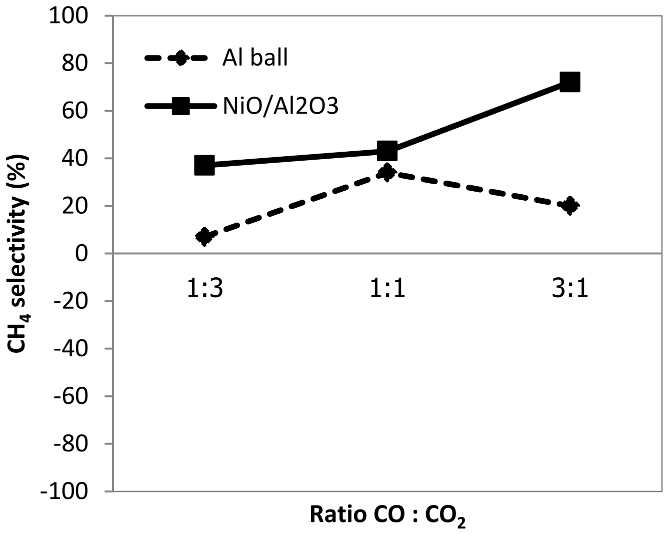
รูปที่ 4.38 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.39 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.40 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1



รูปที่ 4.41 ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$เท่ากับ 4/1

4.4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 4/1

ได้ทำการศึกษาผลของกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 เพื่อทำการเปรียบเทียบอิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าไม่สูงนัก บางช่วงติดลบเล็กน้อย แต่ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าติดลบมากขึ้น ทั้งในกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 1/3 เนื่องจากมีปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นและคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้ในปฏิกิริยานี้ แต่เมื่อให้อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นและไม่ติดลบ ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์พบว่า ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ฉะนั้นสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ดีที่อุณหภูมิสูง

ในส่วนของค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนพบว่า ในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนที่ได้มีค่าเท่ากับ 0 แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกกรณี และจะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเพิ่มความดันเป็น 8 บาร์ และที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 จะมีค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงที่สุด เนื่องจากจำนวนโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นมีเทนได้ดีกว่าคาร์บอนไดออกไซด์

4.4.5 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 4/1

พิจารณาผลของอุณหภูมิ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 และ 8 บาร์ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.30 ถึง 4.35 จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 องศาเซลเซียส เป็น 500 และ 600 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/1

และ 3/1 ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน แต่ที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 นั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิกลับพบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลงและติดลบมากขึ้น เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงและเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงตามหลักอุณหพลศาสตร์

ในส่วนของร้อยละการเลือกเกิดมีเทน แสดงดังรูปที่ 4.36 ถึง 4.41 พบว่า ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนมีค่าเท่ากับ 0 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 และ 600 องศาเซลเซียสพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนสูงที่สุดเท่ากับ 84 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1

4.4.6 ผลของความดันต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 4/1

เมื่อพิจารณาผลของความดันที่ 1 และ 8 บาร์ ที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความดันค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และยังพบว่าที่ ความดัน 8 บาร์ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 สามารถเกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ แสดงให้เห็นว่าความดันส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดี

4.4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(CO:CO_2)$ เท่ากับ 3/1 และ 4/1

การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆคือ 1/3 1/1 และ 3/1 เพื่อนำมาวิเคราะห์ผลว่าอัตราส่วนเท่าไหร่ที่ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนใกล้เคียงกับกรณีที่ทำไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์หรือไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว เพราะจากกระบวนการแกซิฟิเคชันนั้น แก๊สที่เหลือจาก

กระบวนการได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน เป็นต้น การที่จะนำแก๊สแต่ละชนิดมาแยกออกจากกันให้บริสุทธิ์นั้นสิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก และจากรูปที่ 4.18 ถึง 4.23 และรูปที่ 4.30 ถึง 4.35 เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นมีค่าติดลบ และอุณหภูมิยิ่งเพิ่มมากขึ้น ค่าการติดลบยิ่งสูงขึ้น เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์แก๊สชิฟซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงดังสมการข้างล่าง [18]

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad \Delta H^\circ = 41.2 \text{ kJ/mol}$$

จากสมการปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟค่าเอนทัลปี (enthalpy) มีค่าเป็นบวกแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง ฉะนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์จึงติดลบมากขึ้น ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์จะสูงกว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ เพราะว่าอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่า เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/1 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ติดลบ และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มความดันทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูง และที่อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 พบว่าค่าร้อยละของการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดัน ซึ่งมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 100 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ ส่วนค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์กลับมีค่าลดลง เนื่องมาจากอัตราส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่น้อยกว่า และเกิดการแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ หากเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 และ 4/1 พบว่าที่อัตราส่วน 4/1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีกว่าอัตราส่วน 3/1 เพราะว่าที่อัตราส่วน 4/1 คืออัตราส่วนของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไปตามสมการสมดุลเคมี

เมื่อพิจารณาการร้อยละเลือกเกิดมีเทนจากรูปที่ 4.24 ถึง 4.29 และ รูปที่ 4.36 ถึง 4.41 พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อให้อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ทุกกรณี เนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นเกิดการสลายพันธะได้ดีกว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะคาร์บอนมอนอกไซด์จับกันด้วยพันธะคู่ 1 พันธะ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (10wt%NiO/γ-Al_2O_3) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และในส่วนของไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

5.1.2 การเพิ่มความดัน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และค่าการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น

5.1.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อปริมาณมีเทนที่เกิดขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้น

5.1.4 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วน 4/1 มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน มากกว่าที่อัตราส่วน 3/1

5.1.5 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 4/1 มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน มากกว่าที่อัตราส่วน 3/1

5.1.6 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 4/1 มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน มากกว่าที่อัตราส่วน 4/1

5.1.7 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ อัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 3/1 มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดมีเทน มากกว่าอัตราส่วน 1/3 และ 1/1

ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ภาวะดำเนินการที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 4/1 โดยอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บาร์ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 99.77 และค่าการเลือกเกิดมีเทนเท่ากับ 84 ซึ่งใกล้เคียงกับกรณีไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 4/1 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความดัน 8 บาร์ เหตุผลที่หาภาวะดำเนินการที่เหมาะสมในกรณีของการผสมกันระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากแก๊สจากกระบวนการแกซิฟิเคชันมีไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ผสมกันอยู่ ถ้านำแก๊สเหล่านี้มาเข้าสู่กระบวนการแยกออกจากกันทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา เช่น 3 หรือ 4 ชั่วโมง เป็นต้น

5.2.2 ศึกษาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของนิกเกิลที่ใช้ในตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

5.2.3 ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแต่ละการทดลอง เช่น 1 2 และ 3 กรัม เป็นต้น

5.2.4 ศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยโลหะออกไซด์ชนิดอื่น เช่น แมงกานีสเป็นตัวโปรโมเตอร์ เป็นต้น

5.2.5 ศึกษาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราส่วนอื่นๆนอกจากอัตราส่วน 1/3 1/1 และ 3/1 เพื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณมีเทนที่เกิดขึ้นที่ใกล้เคียงกับกรณีของไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์หรือไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

5.2.6 ศึกษากระบวนการเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นในโรงงานอุตสาหกรรม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้า ไปในคอลัมน์ (column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า stationary phase และ มีแก๊สพา (carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (recorder)

โดยแก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

1. แก๊สพา (carrier gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (flow controller)
3. ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (injector port)
4. คอลัมน์ (column)
5. ดีเทคเตอร์ (detector)
6. เครื่องบันทึก (recorder)

ส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1.แก๊สพา เป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามี ส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่ แก๊สพาโดยทั่วไปที่ใช้ในเครื่องควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวล โมเลกุลต่ำและมีการแพร่น้อย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สอาร์กอน

2.ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรอไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

การตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (high sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (selectivity)
- ให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณมีช่วงความเข้มข้นที่กว้างพอที่จะวัดได้อย่างถูกต้อง
- มีเสถียรภาพ (stability) และความเที่ยง (reproducibility)

ดีเทคเตอร์ที่นิยมที่ใช้มี 2 ชนิดคือ เทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) และเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ (FID) โดยในงานวิจัยนี้ใช้ดีเทคเตอร์แบบ TCD

ดีเทคเตอร์แบบ TCD

วิเคราะห์สารที่ออกมากับแก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปใน เครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่งขดลวดจะ เสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโตแกรม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณ

1. **ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์**

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{C_{CO,in} - C_{CO,out}}{C_{CO,in}} \times 100$$

2. **ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์**

$$CH_4 \text{ selectivity (\%)} = \frac{C_{CH4}}{C_{CH4,out} + C_{CO,out} + C_{CO2,out}} \times 100$$

<u>ตัวอย่าง</u> ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์, $H/_2CO$ เท่ากับ 3/1 อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากับ 120 มิลลิลิตรต่อนาที

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิธีทำ

ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยามีค่า 0.648

1) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ประกอบไปด้วย

- คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่า 0.065
- มีเทนมีค่า 0.201
- คาร์บอนไดออกไซด์มีค่า 0.144

CO conversion (%) = (0.648 – 0.065)/ (0.648) * 100 = 89.97 %

% S_{CH4} = (0.201) / (0.201+0.065+0.144) * 100 = 49.02 %

3. ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

$$CO_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{CO2,in} - C_{CO2,out}}{C_{CO2,in}} \times 100$$

4. ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

$$CH_4 \text{ selectivity (\%)} = \frac{C_{CH4}}{C_{CH4,out} + C_{CO,out} + C_{CO2,out}} \times 100$$

<u>ตัวอย่าง</u> ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์, H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากับ 120 มิลลิลิตรต่อนาที

วิธีทำ

ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยามีค่า 0.607

2) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ประกอบด้วย

- คาร์บอนไดออกไซด์มีค่า 0.323
- มีเทนมีค่า 0.068
- คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่า 0.210

CO_2 conversion (%) = (0.607 – 0.323)/ (0.607) * 100 = 46.81 %

% S_{CH4} = (0.068) / (0.323 + 0.068 + 0.210) * 100 = 11.31 %

5. ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{C_{CO,in} - C_{CO,out}}{C_{CO,in}} \times 100$$

$$CO_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{CO2,in} - C_{CO2,out}}{C_{CO2,in}} \times 100$$

6. ร้อยละการเลือกเกิดมีเทนจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

$$CH_4 \text{ selectivity (\%)} = \frac{C_{CH4}}{C_{CH4,out} + C_{CO,out} + C_{CO2,out}} \times 100$$

<u>ตัวอย่าง</u> ตัวเร่งปฏิกิริยา 10wt%NiO/γ-Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส, ความดัน 1 บาร์ $H_2/(CO+CO_2)$ เท่ากับ 3/1, CO:CO_2 เท่ากับ 1:1 อัตราการไหลของแก๊สรวมเท่ากับ 120 มิลลิลิตรต่อนาที

วิธีทำ

ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยามีค่า 0.323

ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยามีค่า 0.334

3) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด ประกอบด้วย

- คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่า 0.180
- มีเทนมีค่า 0.135
- คาร์บอนไดออกไซด์มีค่า 0.244

CO conversion (%) = (0.323 – 0.180)/ (0.323) * 100 = 44.42 %

CO_2 conversion (%) = (0.334 – 0.244)/ (0.334) * 100 = 26.93 %

% S_{CH4} = (0.135) / (0.180 + 0.135 + 0.244) * 100 = 24.15 %

ภาคผนวก ค

การหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

1. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนออกไซด์

ภาวะดำเนินการ H_2/CO เท่ากับ 3/1 ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

- อัตราการไหลแก๊สรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สไฮโดรเจน 45 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ 15 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สไนโตรเจน 60 มิลลิลิตรต่อนาที

- เวลาที่เก็บแก๊สทุก 15 นาที บรรจุในถุงเก็บแก๊ส เป็นเวลา 120 นาที
- ปริมาตรแก๊สในถุงเก็บแก๊ส 1 ถุง เท่ากับ 1800 มิลลิลิตร

ตาราง ค1 ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N_2
H_2	36247.3	1.00
CO	1917	1.00
CH_4	6867.6	1.00
CO_2	2569.7	1.00

<u>ตาราง ค2</u> ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1268205.8	34.99	44.22	1.8081
CO	32992.1	17.21	15.84	0.6476
CH_4	0	0	0	0
CO_2	0	0	0	0

<u>ตาราง ค3</u> ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

1) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	855964.1	23.61	23.64	0.967
CO	4086.6	2.13	1.59	0.065
CH_4	53413.9	7.76	4.91	0.201
CO_2	9136.2	3.56	3.52	0.144

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2) ถุงที่ 2 (30 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	914329.7	25.22	25.13	1.027
CO	5790	3.02	2.22	0.091
CH_4	44446.3	6.47	3.95	0.161
CO_2	8232.8	3.20	3.15	0.129

3) ถุงที่ 3 (45 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	911089.3	25.14	25.11	1.027
CO	5904.9	3.08	2.27	0.093
CH_4	44776.4	6.52	3.99	0.163
CO_2	7613.2	2.96	2.93	0.120

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4) ถุงที่ 4 (60 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	903307	24.92	24.94	1.020
CO	5772.1	3.01	2.22	0.091
CH_4	45213.6	6.58	4.05	0.166
CO_2	7313.7	2.85	2.82	0.115

5) ถุงที่ 5 (75 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	903778.9	24.93	24.88	1.017
CO	5729.8	2.99	2.20	0.090
CH_4	45327.7	6.60	4.05	0.165
CO_2	7215.4	2.81	2.77	0.113

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

6) ถุงที่ 6 (90 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	903188.4	24.92	24.91	1.018
CO	5655.1	2.95	2.18	0.089
CH_4	45629.7	6.64	4.08	0.167
CO_2	7130.1	2.77	2.74	0.112

7) ถุงที่ 7 (105 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	902068.5	24.89	24.87	1.017
CO	5576.5	2.91	2.15	0.088
CH_4	45625	6.64	4.08	0.167
CO_2	7045.3	2.74	2.71	0.111

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

8) ถุงที่ 8 (120 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	894424.6	24.68	24.72	1.011
CO	5503.1	2.87	2.12	0.087
CH_4	45607.4	6.64	4.09	0.167
CO_2	5857.4	2.28	2.26	0.092

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ภาวะดำเนินการ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

- อัตราการไหลแก๊สรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สไฮโดรเจน 45 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 15 มิลลิลิตรต่อนาที
  - แก๊สไนโตรเจน 60 มิลลิลิตรต่อนาที

- เวลาที่เก็บแก๊สทุก 15 นาที บรรจุในถุงเก็บแก๊ส เป็นเวลา 120 นาที
- ปริมาตรแก๊สในถุงเก็บแก๊ส 1 ถุง เท่ากับ 1800 มิลลิลิตร

<u>ตาราง ค4</u> ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N_2
H_2	36819.7	1.00
CO	1952.9	1.00
CH_4	6980.8	1.00
CO_2	2382.7	1.00

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

<u>ตาราง ค5</u> ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1277146.6	34.69	44.54	1.821
CO	0	0	0	0
CH_4	0	0	0	0
CO_2	30898.6	12.97	14.83	0.607

<u>ตาราง ค6</u> ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

1) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	959016.8	26.05	29.04	1.187
CO	12216.1	6.26	5.15	0.210
CH_4	18570.8	2.66	1.67	0.068
CO_2	18725.6	7.86	7.89	0.323

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2) ถุงที่ 2 (30 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	962310	26.14	29.20	1.194
CO	14780.9	7.57	6.24	0.255
CH_4	15837.1	2.27	1.42	0.058
CO_2	16565.7	6.95	6.99	0.286

3) ถุงที่ 3 (45 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	960311.7	26.08	28.88	1.181
CO	14862.5	7.61	6.22	0.254
CH_4	16475.5	2.36	1.46	0.060
CO_2	16161.7	6.78	6.76	0.277

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4) ถุงที่ 4 (60 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	958712.1	26.04	28.70	1.174
CO	14726.7	7.54	6.13	0.251
CH_4	17435.9	2.50	1.55	0.063
CO_2	15765.5	6.62	6.57	0.269

5) ถุงที่ 5 (75 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	945198.6	25.67	28.06	1.148
CO	14375.8	7.36	5.94	0.243
CH_4	18201.7	2.61	1.61	0.066
CO_2	15757	6.61	6.51	0.266

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

6) ถุงที่ 6 (90 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	945376.4	25.68	28.10	1.149
CO	14147.3	7.24	5.85	0.239
CH_4	19094.1	2.74	1.69	0.069
CO_2	15827.8	6.64	6.55	0.268

7) ถุงที่ 7 (105 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	939199.1	25.51	27.85	1.139
CO	13945.2	7.14	5.76	0.235
CH_4	19789.5	2.83	1.75	0.072
CO_2	15792.7	6.63	6.52	0.267

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

8) ถุงที่ 8 (120 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	930662.9	25.28	27.51	1.125
CO	13788.9	7.06	5.68	0.232
CH_4	20260.2	2.90	1.79	0.073
CO_2	15868.9	6.66	6.54	0.267

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3. ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

ภาวะดำเนินการ H_2/CO_2 เท่ากับ 3/1 CO:CO_2 เท่ากับ 1:1 ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

- อัตราการไหลแก๊สรวม 120 มิลลิลิตรต่อนาที
    - แก๊สไฮโดรเจน 45 มิลลิลิตรต่อนาที
    - แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 7.5 มิลลิลิตรต่อนาที
    - แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 7.5 มิลลิลิตรต่อนาที
    - แก๊สไนโตรเจน 60 มิลลิลิตรต่อนาที

- เวลาที่เก็บแก๊สทุก 15 นาที บรรจุในถุงเก็บแก๊ส เป็นเวลา 120 นาที
- ปริมาตรแก๊สในถุงเก็บแก๊ส 1 ถุง เท่ากับ 1800 มิลลิลิตร

<u>ตาราง ค7</u> ความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N_2
H_2	39086.7	1.00
CO	2034.9	1.00
CH_4	7116	1.00
CO_2	2201.8	1.00

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ค8 **ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาแต่ละชนิด**

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	1309962.5	33.51	45.72	1.870
CO	16461.7	8.09	7.90	0.323
CH_4	0	0	0	0
CO_2	16996.9	7.72	8.16	0.334

ตาราง ค9 **ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด**

1) ถุงที่ 1 (15 นาทีแรก)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	944354	24.16	28.02	1.146
CO	10631.7	5.22	4.39	0.180
CH_4	35310.3	4.96	3.29	0.135
CO_2	14433.4	6.56	5.96	0.244

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2) ถุงที่ 2 (30 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	982538.6	25.14	29.16	1.192
CO	13887.1	6.82	5.73	0.234
CH_4	30857.8	4.34	2.83	0.116
CO_2	13220	6.00	5.45	0.223

3) ถุงที่ 3 (45 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	967575.1	24.75	28.57	1.168
CO	13801.7	6.78	5.67	0.232
CH_4	31794.3	4.47	2.91	0.119
CO_2	12179.5	5.53	5.00	0.205

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4) ถุงที่ 4 (60 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	967662.8	24.76	28.41	1.162
CO	13652	6.71	5.58	0.228
CH_4	32616.3	4.58	2.98	0.122
CO_2	11871.4	5.39	4.85	0.198

5) ถุงที่ 5 (75 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	958169.7	24.51	28.09	1.149
CO	13459.7	6.61	5.49	0.224
CH_4	33221.7	4.67	3.04	0.124
CO_2	11816.5	5.37	4.82	0.197

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

6) ถุงที่ 6 (90 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	951729.4	24.35	27.81	1.137
CO	13232.4	6.50	5.38	0.220
CH_4	33461.4	4.70	3.05	0.125
CO_2	11745	5.33	4.78	0.195

7) ถุงที่ 7 (105 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	950078.9	24.31	27.79	1.136
CO	13037.6	6.41	5.31	0.217
CH_4	33996.8	4.78	3.11	0.127
CO_2	11796.8	5.36	4.80	0.196

8) ถุงที่ 8 (120 นาที)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H_2	946371.5	24.21	27.49	1.124
CO	13005.7	6.39	5.26	0.215
CH_4	34711.5	4.88	3.16	0.129
CO_2	11836.1	5.38	4.79	0.196

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ง

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	0.00	0
		500	0.00	0
		600	0.00	0
	10% wt NiO/γ-Al_2O_3	400	12.70	6
		500	84.90	50
		600	86.10	45
8	Al ball	400	0.00	0
		500	0.00	0
		600	44.67	22
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	80.31	49
		500	100.00	87
		600	93.97	74

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ง2 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ 4/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	0.00	0
		500	0.00	0
		600	11.23	3
	10% wt NiO/γ-Al_2O_3	400	31.07	11
		500	92.71	69
		600	72.08	44
8	Al ball	400	0.00	0
		500	0.00	0
		600	87.75	67
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	12.34	9
		500	100.00	100
		600	100.00	92

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

<u>ตาราง ง3</u> ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	2.20	0
		500	3.40	0
		600	8.00	0
	10% wt NiO/γ-Al_2O_3	400	9.90	1
		500	43.63	11
		600	55.26	11
8	Al ball	400	0.00	0
		500	3.40	0
		600	20.60	1
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	25.06	1
		500	43.98	14
		600	58.00	35

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตาราง ง4 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 4/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	0.00	0
		500	1.05	0
		600	13.73	0
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	11.67	1
		500	44.23	11
		600	58.2	11
8	Al ball	400	0.00	0
		500	0.00	0
		600	16.52	1
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	24.65	1
		500	46.72	14
		600	60.48	36

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ง5 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO conversion (%)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	-1.62	0.00	0
		500	-4.81	0.00	0
		600	-40.13	10.17	1
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	-23.71	11.00	0
		500	-24.20	37.48	14
		600	-45.22	51.94	15
8	Al ball	400	-3.40	0.00	0
		500	-7.51	0.00	0
		600	-54.72	15.90	2
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	5.14	23.99	8
		500	51.55	40.22	34
		600	39.65	52.30	36

ตาราง ง6 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO conversion (%)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	-1.50	4.70	0
		500	-2.70	6.70	0
		600	-5.70	12.20	0
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	-5.64	8.17	1
		500	47.05	28.29	26
		600	30.56	39.61	22
8	Al ball	400	0.00	3.38	0
		500	0.00	5.83	0
		600	38.70	43.38	24
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	48.31	8.65	16
		500	90.90	40.50	48
		600	74.37	45.32	41

ตาราง ง7 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 3/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	**ตัวเร่งปฏิกิริยา**	**อุณหภูมิ (^{O}C)**	CO conversion (%)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	-3.16	0.00	0
		500	-2.02	0.00	0
		600	-1.46	19.59	2
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	2.62	1.76	3
		500	64.35	-8.79	35
		600	45.35	18.13	25
8	Al ball	400	-1.60	-3.83	0
		500	-2.30	0.00	0
		600	54.04	8.43	28
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	64.47	-21.86	27
		500	100.00	30.27	73
		600	87.75	27.50	59

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ง8 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/3 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO conversion (%)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	-6.62	2.09	0
		500	-48.82	13.14	0
		600	-79.72	31.47	0
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	-10.68	15.34	3
		500	-33.56	41.09	16
		600	-54.65	56.45	17
8	Al ball	400	3.13	-2.82	0
		500	-13.17	-1.83	0
		600	-61.33	40.16	7
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	11.09	24.72	10
		500	51.80	43.21	35
		600	43.35	55.15	37

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ง9 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO conversion (%)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	8.76	4.58	0
		500	1.02	10.44	1
		600	-38.98	54.38	2
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	-15.95	8.20	1
		500	48.73	39.82	34
		600	14.79	53.07	24
8	Al ball	400	0.00	0.00	0
		500	0.00	0.00	1
		600	44.10	42.55	34
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	45.55	9.77	17
		500	71.34	43.98	47
		600	51.33	58.76	43

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ง10 ข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิ และความดัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% wt NiO/γ-Al_2O_3 และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 4/1 และอัตราส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3/1 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์

ความดัน (bar)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{O}C)	CO conversion (%)	CO_2 conversion (%)	CH_4 selectivity (%)
1	Al ball	400	0.00	6.07	0
		500	0.00	10.96	0
		600	-5.99	18.47	0
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	-4.42	1.40	3
		500	69.20	13.89	42
		600	48.44	27.11	32
8	Al ball	400	-39.22	-32.98	0
		500	-43.06	-37.89	0
		600	4.15	-2.26	20
	10% wt NiO/ γ-Al_2O_3	400	48.46	-18.97	21
		500	99.77	56.13	84
		600	89.60	48.41	72

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รายการอ้างอิง

1. กัญจนา บุณยเกียรติ, เทคโนโลยีแก๊สธรรมชาติ. 2551, กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
2. 25/03/2558; Available from: https://th.wikipedia.org/wiki/แก๊สธรรมชาติ.
3. ศูนย์พยากรณ์และสารสนเทศพลังงาน. สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน 2557 [cited 25/03/2558]; Available from: http://slideplayer.in.th/slide/2039354/.
4. Khambunrueang, W., Methanation of CO and CO_2 on NiO/talc catalyst, in Department of Chemical Technology, Faculty of Science. 2012, Chulalongkorn University.
5. 03/25/2558; Available from: http://www.chalmers.se/en/projects/Pages/processintegrationsaspekter.
6. Sirimittanon, R., Effects of support on gasification of plastics over nickel catalyst, in Department of Chemical Technology, Faculty of Science. 2011, Chulalongkorn University.
7. วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล, แก๊สซิฟิเคชั่นชีวมวลความคุ้มค่าในภาวะโลกร้อน. 2552, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
8. Galletti, C., et al., CO-selective methanation over Ru–γAl_2O_3 catalysts in H_2-rich gas for PEM FC applications. Chemical Engineering Science, 2010. 65(1): p. 590-596.
9. จูงใจ ปั้นประณต, ความรู้พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์. 2554, กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
10. จตุพร วิทยาคุณ, การเปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมจากสารประกอบของโลหะคลัสเตอร์ นิกเกิล แพลทินัม รูธีเนียม กับการเตรียมจากสารประกอบของโลหะ. 2547, นครราชสีมา: สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
11. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ, คะตะไลซิสแบบเฮทเทอโรจีเนียส. 2534, กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย.

12. Sukkathanyawat, H., Carbon Monoxide Hydrogenation Over Ru based Catalyst, in Industrial Chemistry. 2007, King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok
13. ภาสกร ศรีสุวรรณ์, ผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับ ZSM-5 ที่มีต่อการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรปส์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2551, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
14. Zhao, A., et al., Ni/Al_2O_3 catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter. Journal of Natural Gas Chemistry, 2012. 21(2): p. 170-177.
15. Tada, S., et al., Ni/CeO_2 catalysts with high CO_2 methanation activity and high CH_4 selectivity at low temperatures. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37(7): p. 5527-5531.
16. Kang, S.-H., et al., Co-methanation of CO and CO_2 on the Ni_X -Fe_{1-X} /Al_2O_3 catalysts; effect of Fe contents. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. 28(12): p. 2282-2286.
17. Panagiotopoulou, P., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. Applied Catalysis A: General, 2008. 344(1-2): p. 45-54.
18. Jiménez, V., et al., Methanation of CO, CO_2 and selective methanation of CO, in mixtures of CO and CO_2, over ruthenium carbon nanofibers catalysts. Applied Catalysis A: General, 2010. 390(1-2): p. 35-44.
19. Chang, F.-W., et al., Hydrogenation of CO_2 over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. Applied Catalysis A: General, 2003. 247(2): p. 309-320.
20. Gao, J., et al., Ni/Al_2O_3 catalysts for CO methanation: Effect of Al_2O_3 supports calcined at different temperatures. Journal of Energy Chemistry, 2013. 22(6): p. 919-927.
21. Habazaki, H., et al., Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys. Applied Catalysis A: General, 1998. 172(1): p. 131-140.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววรรณิตา ทศไชย เกิดวันที่ 2 ตุลาคม 2530 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2554

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University