จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์กับมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล/แกมมา-อลูมินาสำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์

นาย เกรียงศักดิ์ ตั้งเจริญเวช

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-168-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016327

เ๑๗๑๒๗๙๑

KINETICS OF CARBON DIOXIDE-METHANE REACTION ON Ni/γ-ALUMINA CATALYST FOR SYNTHESIS GAS PRODUCTION

Mister Kriangsak Tangcharoenvej

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Program of Petrochemical Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-577-168-6

หัวข้อวิทยานิพนธ์ จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์กับมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/แกมมา-อลูมินาสำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์

โดย นาย เกรียงศักดิ์ ตั้งเจริญเวช

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ศาสตราจารย์ ดร. ถาวร วัชราภัย)

กรรมการการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เกริกชัย สุกาญจนัจที)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อ พิมพ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

พิมพ์ที่ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เกรียงศักดิ์ ตั้งเจริญเวช : จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์กับมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/แกมมา-อลูมินาสำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์ (KINETICS OF CARBON DIOXIDE-METHANE REACTION ON Ni/γ-ALUMINA CATALYST FOR SYNTHESIS GAS PRODUCTION) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ, 168 หน้า. ISBN 974-577-168-6

การวิจัยนี้ศึกษาถึงจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์กับมีเทน เพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์ ช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง 850 องศาเซลเซียส โดยใช้นิกเกิล/แกมมา-อลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบดิฟเฟอเรนเชียล ผลการทดลองถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี และการคำนวณด้วยวิธีการถดถอยเชิงเส้น ผลที่ได้เป็นสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ผลการทดลองได้อัตราการไหลต่ำสุด 137.01 ลูกบาศก์เซ็นติเมตรต่อนาที เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่สุด 521.5×10^{-6} เมตร เพื่อเกิดสภาวะการขจัดผลของความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของมีเทนและอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 0.23 และ 0.04 โมลของมีเทนที่ทำปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ตามลำดับ และสำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทำให้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของมีเทนมีค่าลดลง 5.28 เปอร์เซ็นต์ สำหรับสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 1.02 และ 0.37 ตามลำดับ คิดเป็นอันดับรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 1.39 มีแฟคเตอร์แห่งความถี่เท่ากับ 16.39×10^{6} และพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 11.56 กิโลจูลต่อโมล เมื่อทดสอบสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยากับผลการทดลอง พบว่าผิดพลาดสูงสุดเท่ากับ 10.20 เปอร์เซ็นต์ และได้ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของมีเทนในสารตั้งต้นกับสัดส่วนของสารผลิตผลเป็นสมการเส้นตรง จึงได้ข้อมูลของปฏิกิริยาเพื่อใช้เลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตก๊าซสังเคราะห์

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี

ปีการศึกษา 2532

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

KRIANGSAK TANGCHAROENVEJ : KINETICS OF CARBON DIOXIDE-METHANE REACTION ON Ni/γ-ALUMINA CATALYST FOR SYNTHESIS GAS PRODUCTION. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.CHAIRIT SATAYAPRASERT. 168 pp. ISBN 974-577-168-6

This research was to study kinetics of reaction between carbon dioxide and methane to produce synthesis gas between 650 and 850°C by using $Ni/\gamma-Al_2O_3$ as catalyst in a differential reactor. The results were analyzed by the TCD gas chromatography and by the calculation of Linear Regression method.

The results show that the minimum flow rate was 137.01 cm^3/min. by using 0.1 gm. catalyst and the maximum catalyst particle size was 521.5×10^{-6}m. to been no mass and heat transfer effects to the rate of reaction. Conversion of methane and rate of non-catalyst reaction was 0.23 and 0.04 mol CH_4 reacted /hr. The catalytic reaction which had 6 hr. run times was 5.28% decreasing the conversion of methane. For the rate equation has order of reaction with respect to methane and to carbon dioxide was 1.02 and 0.37. The overall order of the reaction was 1.39. Frequency factor was 16.39×10^6 and activation energy was 11.56 kJ/mol. The rate equation was compared to the results of the experiment show that the maximum error was 10.20%. The relation between mole fraction of methane and mole fraction of products was a linear equation. The results of the experiment were used to choice the best conditions to produce synthesis gas.

ภาควิชา ศึกษาชาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี

ปีการศึกษา 2532 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือ และความอนุเคราะห์เป็นอย่างดียิ่งของรองศาสตราจารย์ ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อีกทั้งรองศาสตราจารย์ ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ เกริกชัย สุกาญจนัจที และ รองศาสตราจารย์ วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัยมาโดยตลอด อีกทั้งได้สละเวลาอันมีค่าเพื่อเป็นประโยชน์แก่งานวิจัยนี้ และเนื่องจากทุนของการวิจัยบางส่วนได้รับมาจากทุนอุดหนุนการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ท้ายนี้ ข้าพเจ้าใคร่ขอกราบขอบพระคุณ มารดา บิดา และพี่ชายของข้าพเจ้า ที่ได้ให้การสนับสนุนในด้านการเงินและให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าเสมอมาจนสำเร็จการศึกษาและขอขอบคุณน้องสาวของข้าพเจ้า และ คุณอรุณลักษณ์ แก้วคำมี ผู้ที่ได้ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจแก่ข้าพเจ้ามาโดยตลอดขณะทำงานวิจัยและพิมพ์วิทยานิพนธ์เล่มนี้ จนสำเร็จได้อย่างสมบูรณ์และเรียบร้อย

.....

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญตาราง ..... ญ

สารบัญภาพ ..... ฏ

คำอธิบายสัญญลักษณ์ ..... ฑ

บทที่

1. บทนำ 1

1.1 ก๊าซธรรมชาติ 2

1.2 ก๊าซสังเคราะห์ 3

1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย 5

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย 5

2. ทฤษฎี 6

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 6

2.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบของแข็ง 21

2.3 การออกเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว 41

3. การทดลอง 47

3.1 เครื่องมือทดลอง 47

3.2 วิธีการทดลอง 62

4. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง 70

4.1 ผลการทดลอง 71

4.2 วิเคราะห์ผลการทดลอง 101

5. สรุปผลการทดลอง 126
5.1 สภาวะขจัดผลความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนระหว่าง บรรยากาศของไหลกับผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา 126
5.2 สภาวะขจัดผลความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนจาก สารตั้งต้นและผลิตผลผ่านรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา 127
5.3 สัดส่วนการเปลี่ยนรูปมีเทนและอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 127
5.4 ระยะเวลาการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลอง 128
5.5 สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา 129
5.6 ซีเลคทิวิตีของสารผลิตผลที่ได้จากปฏิกิริยา 130
5.7 ขอบเขตของปฏิกิริยา 131
เอกสารอ้างอิง 136
ภาคผนวก 139
ประวัติผู้เขียน 168

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	ส่วนประกอบของก๊าซธรรมชาติในอ่าวไทย	2
1.2	สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการผลิตต่าง ๆ	3
1.3	สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตสารประกอบปิโตรเคมีต่าง ๆ	4
2.1	ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	7
2.2	การแบ่งชนิดของปฏิกิริยาโดยสถานะของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ..	7
2.3	การแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งตามหน้าที่จากความสำคัญมากไปน้อย	8
2.4	ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซับและแบบตกตะกอน .	13
2.5	อิทธิพลของการเติมซิลิกอนออกไซด์ต่อการเกิดก้อนผลึกของแกมมา-อลูมินา	20
2.6	ข้อดีและข้อเสียของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ	24
3.1	สมบัติต่าง ๆ ของตัวรองรับที่ใช้ในการทดลอง	60
4.1-4.2	ผลการทดลองเพื่อหาอัตราการไหลของสารตั้งต้น 72-73	
4.3	น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการทดลอง	75
4.4	ผลการทดลองเพื่อหาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา	75
4.5	ผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	76
4.6	ผลการทดลองโดยเก็บก๊าซตัวอย่างในเวลาต่าง ๆ	78
4.7-4.11	ผลการทดลองการหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของมีเทน	80-89
4.12-4.16	ผลการทดลองการหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์	91-100
4.17	ผลการคำนวณหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของมีเทนด้วยวิธีการ Linear Regression	109
4.18	ผลการคำนวณหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีการ Linear Regression	111

4.19 ผลการคำนวณหาตัวแปร Q 114
4.20 ผลการคำนวณเพื่อหาแฟคเตอร์แห่งความถี่และพลังงานกระตุ้น
ด้วยวิธีการ Linear Regression 118
4.21-4.25 ผลการทดสอบความผิดพลาดของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ... 119-121
4.26 ผลการคำนวณเพื่อหาสัดส่วนของสารผลิตผล 122
4.26 ผลการคำนวณเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนสารตั้งต้น
แลสัดส่วนของสารผลิตผลด้วยวิธีการ Linear Regression ... 125

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1-2.2	อิทธิพลของตัวรองรับต่อการเกิดรีดักชันของนิกเกิล	16
2.3	ขั้นตอนของขบวนการเปลี่ยนรูปสารประกอบอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์	19
2.4	ตัวอย่างเตาปฏิกรณ์เคมีสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ	22
2.5	แบบจำลองเตาปฏิกรณ์เคมีแบบดิฟเฟอเรนเชียล	25
2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและตัวประกอบเวลา	27
2.7	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	31
2.8	ลักษณะของการเกิดปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อน	33
2.9	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน	36
2.10	แบบจำลองเตาปฏิกรณ์เคมีแบบดิฟเฟอเรนเชียล	42
3.1-3.2	ชุดเครื่องมือทดลอง	48-49
3.3	ระบบถังก๊าซที่ใช้ในการทดลอง	49
3.4	ชุดวัดและควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ	50
3.5	เตาปฏิกรณ์เคมีและอุปกรณ์ให้ความร้อน	50
3.6	อุปกรณ์ปรับแรงดันไฟฟ้า	52
3.7	อุปกรณ์อ่านอุณหภูมิ เทอร์โมสตัท แมกเนติกคอนแทคเตอร์และสวิทช์ไฟฟ้ากำลังสูง	52
3.8	เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี	54
3.9	เครื่องบันทึกผล	54
3.10	ชุดเครื่องมือสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีชับ	58
3.11	เตาเผาที่อุณหภูมิสูง	58
3.12	เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ	59

4.1 กราฟแสดงอัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสม 102
4.2 กราฟแสดงขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม 104
4.3 กราฟแสดงผลการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 106
4.4 กราฟแสดงอายุการใช้งานสำหรับการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา 108
4.5 กราฟแสดงการหาค่าเลขยกกำลังความเข้มข้นมีเทน 110
4.6 กราฟแสดงการหาค่าเลขยกกำลังความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ 112
4.7 กราฟแสดงการหาแฟคเตอร์แห่งความถี่และพลังงานกระตุ้น 117
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนมีเทนในสารตั้งต้นและค่าซีเลคทิวิตี 124
5.1 ขอบเขตของปฏิกิริยา 132
5.2 ความเข้มข้นสารตั้งต้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีต่าง ๆ 133
5.3 การทดลองศึกษาอัตราการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 135

คำอธิบายสัญญลักษณ์

A_c = พื้นที่หน้าตัดท่อ

c_f = skin coefficient

C_A, C_s = ความเข้มข้นของสาร A, ที่ผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

D = เส้นผ่าศูนย์กลางท่อ (เซ็นติเมตร)

Da = สัมประสิทธิ์การกระจายในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี

D_{eff} = สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (Effective Diffusivity)

D_p, d_p = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา

E = พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)

F_A, F_P = อัตราการไหลเข้าเชิงมวลของสาร

G = ความเร็วการไหลเชิงมวลของก๊าซ = ρu

ΔH = ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction)

h = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนแบบการพา

k(T) = ค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา

k_c = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล

k_o = แฟคเตอร์แห่งความถี่ (Frequency Factor)

L = ความสูงของเบด

n = อันดับรวมของปฏิกิริยา (Overall Order of Reaction)

P = ความดันภายในเตาปฏิกรณ์เคมี

Pe = ตัวเลขเพกเลต (Pleclet Number) = Ud_p/D_α

R = ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)

r_p, r_R = รัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา, เตาปฏิกรณ์เคมี

$-r_A$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A ต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute Temperature)

T_s, T_w, T_g = อุณหภูมิที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา, ที่ผนังเตาปฏิกรณ์เคมี, เฟสของไหล

U, u = ความเร็วเฉลี่ยของของไหล

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

x_A = สัดส่วนการเปลี่ยนรูป (Conversion) ของสาร A

α = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร A

β = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร B

λ_s, λ_e = ความนำความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา, ค่าความนำความร้อนประสิทธิผล

μ = ความหนืดของก๊าซที่ไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี

ρ = ความหนาแน่นของก๊าซ

ϕ = ค่าความพรุน (Porosity)