

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเปลี่ยนมีเทนเป็นเมทานอลภายใต้โคโรนาดีสชาร์จ

METHANE CONVERSION TO METHANOL UNDER  
CORONA DISCHARGE

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. สุเมธ ขวดย

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณประจำปี 2540

กันยายน 2541

665.776  
484317

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์



การเปลี่ยนมีเทนเป็นเมทานอลภายใต้โคโรนาดีสชาร์จ

**METHANE CONVERSION TO METHANOL UNDER  
CORONA DISCHARGE**

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. สุเมธ ชวเดช

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณประจำปี 2540

กันยายน 2541

118249218

11 ล.ค. 2542

ทรงตั้งเสริมและประชันงานศิลปะ ศึกษาศาสตร์

มอบให้หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

17 ก.พ. 42

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

665. ๔๔๐

๗๘๔๓๓

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณประจำปี 2540 ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกและสนับสนุนโครงการวิจัยนี้ด้วยดีมาโดยตลอด โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีด้วยความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน โดยคุณมาลินี สีโทชวลิตช่วยดำเนินการทดลองและเขียนรายงาน และคุณพัศตรา สมบูรณ์ธเนศช่วยจัดทำรายงาน

สุดท้ายผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ Dr. Richard G. Mallinson แห่งภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยโอกลาโฮมา ในการให้คำปรึกษาด้วยดีตลอดมา



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย

การเปลี่ยนมีเทนเป็นเมธานอลภายใต้โคโรนาดีสชาร์จ

ชื่อผู้วิจัย

ดร. สุเมธ ขวเวช

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ

กันยายน 2541

### บทคัดย่อ

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงมีเทนเป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลสูงรวมทั้งเมธานอลภายใต้สภาวะความต่างศักย์สูง ได้ถูกดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไดอิเล็กตริกแบร์ริเออร์ดีสชาร์จ (DBD) วัตถุประสงค์ของการศึกษาทดลองนี้ เพื่อหาผลของฮีเลียมและคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนและต่อการเกิดเมธานอล เครื่องปฏิกรณ์ดีบีดีถูกควบคุมที่ความต่างศักย์ในช่วง 5,500 - 7,700 โวลต์ และเวลาเก็บกัก 4 - 8 นาที การเปลี่ยนแปลงมีเทนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความต่างศักย์, ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซที่เข้า, ปริมาณฮีเลียมในก๊าซที่เข้าและเวลาเก็บกักเพิ่มสูงขึ้น โดยพบว่าก๊าซที่ออกมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นอีเทน, เอทิลีน, อะเซทิลีน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ขณะที่ตรวจพบเมธานอลปริมาณเล็กน้อยภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษานี้

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**Project Title** Methane Conversion to Methanol under Corona Discharge  
**Name of the Investigator** Dr. Sumaeth Chavadej  
**Year** September 1998

### **ABSTRACT**

The study of methane conversion to higher hydrocarbons including methanol under high voltage environment was carried out by using a Dielectric-Barrier Discharge (DBD) reactor. The objective of this experimental study was to determine the effects of helium and carbondioxide on the methane conversion and the methanol selectivity. The studied DBD reactor was operated in the range of voltage 5,500 V to 7,700 V and the space time of 4 to 8 minutes. The methane conversion increased with increasing the applied voltage, the carbondioxide content in the feed, the helium content in the feed and the space time. It was found that the outlet gas contained mainly ethane, ethylene, acetylene, carbonmonoxide and hydrogen while a small quantity of methanol was observed under the studied conditions.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อภาษาไทย	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
สารบัญเรื่อง	iv
สารบัญตาราง	vi
สารบัญรูป	vii
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของก๊าซมีเทน.....	3
2.2 การกระตุ้นปฏิกิริยาก๊าซมีเทน โดยพลาสมาก๊าซ.....	4
2.2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของพลาสมา.....	4
2.2.2 การเกิดพลาสมา.....	4
2.3 ชนิดของพลาสมาที่ไม่สมดุล.....	6
2.3.1 Radio frequency discharge (RFD).....	6
2.3.2 Microwave discharge.....	6
2.3.3 Glow discharge.....	7
2.3.4 Corona discharge.....	7
2.3.5 Dielectric-barrier discharge (DBD).....	7
2.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีมีเทน .....	8
2.4.1 ปฏิกิริยาเริ่มต้น.....	9
2.4.2 การเกิดผลิตภัณฑ์.....	9
3. วิธีการทดลอง.....	11
3.1 อุปกรณ์การทดลองและสารเคมี.....	11
3.1.1 ส่วนการเตรียมสารตั้งต้น.....	11
3.1.2 ส่วนการเกิดปฏิกิริยา.....	11
3.1.2.1 เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD.....	11
3.1.2.2 ระบบไฟฟ้า.....	14

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.1.3 ส่วนผลิตภัณฑ์.....	14
3.2 วิธีทำการทดลอง.....	14
4. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	17
4.1 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ .....	17
4.1.1 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน.....	17
4.1.2 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์.....	17
4.1.3 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงผลิตภัณฑ์ต่างๆ.....	17
4.2 ผลของฮีเลียม.....	21
4.2.1 ผลของฮีเลียมต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน.....	21
4.2.2 ผลของฮีเลียมต่อการเกิดผลิตภัณฑ์อื่นๆ.....	22
4.3 ผลของความต่างศักย์.....	22
4.3.1 ผลของความต่างศักย์ต่อการเปลี่ยนแปลงของมีเทน.....	30
4.3.2 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ.....	30
4.4 ผลของเวลาเก็บกัก.....	30
4.4.1 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน.....	30
4.4.2 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ.....	38
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	42
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	42
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	42
เอกสารอ้างอิง.....	43
ภาคผนวก.....	45

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ผลงานพันธะโดยเฉลี่ยของพันธะโควาเลนต์บางชนิด.....	3
2.2 ความต่างศักย์ในการแตกตัวเป็นประจุครั้งแรกของก๊าซบางชนิด.....	4
2.3 กลไกการชนกันของก๊าซ.....	6
3.1 คุณสมบัติของก๊าซที่ใช้ในการทดลอง.....	11



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 วิธีต่างๆ ในการทำให้เกิดอนุภาคที่มีประจุ.....	6
3.1 แผนภาพระบบการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD.....	12
3.2 แผนภาพโครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD.....	13
3.3 แผนภาพระบบไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD.....	15
4.1 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	18
4.2 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	18
4.3 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงเอธิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	19
4.4 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงอะเซทิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	19
4.5 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงอีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	20
4.6 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	20
4.7 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงไฮโดรเจนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	21
4.8 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงเมธานอลที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที.....	22
4.9 ผลของความเข้มข้นของฮีเลียมต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่อัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที.....	23
4.10 ผลของความเข้มข้นของฮีเลียมต่อการเกิดเอธิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่อัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที.....	24
4.11 ผลของความเข้มข้นของฮีเลียมต่อการเกิดอะเซทิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่อัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที.....	25
4.12 ผลของความเข้มข้นของฮีเลียมต่อการเกิดอีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่อัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที.....	26



## สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

4.24 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 50 % และ.....	
อัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ เท่ากับ 1 :1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที.....	41
4.25 ผลของความเวลาเก็บกักต่อการเกิดเมธานอลที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 50 % และ.....	
อัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ เท่ากับ 1 :1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที.....	41



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ



ก๊าซมีเทนเป็นส่วนประกอบหลักที่แยกได้จากก๊าซธรรมชาติ และนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเป็นส่วนใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากราคาต่ำ และก่อปัญหามลภาวะน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ การเปลี่ยนก๊าซมีเทนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูงขึ้นได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากการเพิ่มมูลค่า การพัฒนาวิธีการเปลี่ยนแปลงก๊าซมีเทนเป็นสารอื่นๆ ในอุตสาหกรรมนั้น มีรากฐานมาจากกระบวนการที่มีการทำปฏิกิริยาเคมีหลายขั้นตอน โดยเริ่มจากการทำปฏิกิริยากับไอน้ำ (Steam Reforming) ก๊าซธรรมชาติจะถูกละลายกับไอน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 425-550 °C จากนั้นจึงผ่านเข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Reforming) เพื่อให้ได้ก๊าซคาร์บอนออกไซด์ (CO<sub>2</sub> และ CO) และก๊าซไฮโดรเจน (Synthesis gas) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์เคมีจะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และต้องการเชื้อเพลิงในปริมาณที่สูง ดังนี้

Steam Reforming of CH<sub>4</sub>:



Water Gas Shift:



synthesis gas จะถูกนำไปใช้ต่อทันทีในอุตสาหกรรมการผลิตเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบหลัก (Copper based catalyst) ที่ความดันต่ำ ( 5-25 MPa) และอุณหภูมิประมาณ 200-300 °C ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



โดยปกตินิยมใช้ปฏิกิริยาที่ (1) และ (3) ในการผลิตเมทานอล นอกจากการใช้ในการผลิตเมทานอล แล้ว synthesis gas ยังสามารถเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนเหลวด้วยวิธีที่เรียกว่าการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch (FT) Synthesis)

ส่วนไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่นเอธิลีน, โพรพิลีน สามารถผลิตได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลท์ (Zeolite) และใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น (Methanol-to-Gasoline (MTG) หรือ Methanol-to-Olefins (MTO) reactions) กระบวนการ MTG นี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างได้ผลในประเทศนิวซีแลนด์ และโรงงานอุตสาหกรรม FT กำลังจะเริ่มขึ้นในประเทศมาเลเซีย (Baerms, 1992)

กระบวนการเปลี่ยนมีเทนเป็นสารไฮโดรคาร์บอนมีค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นการหาวิธีอื่นในการเปลี่ยนแปลงมีเทนไปเป็นสารอื่นๆโดยตรง จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งในปัจจุบัน ปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาที่ได้รับความ

สนใจคือ Partial Oxidation of Methane (POM) to Methanol และ Oxidative Coupling of Methane (OCM) to Ethylene ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าและต้องการพลังงานต่ำกว่าอีกด้วย

นอกจากนี้ เหตุผลที่ทำให้สนใจในวิธีการเปลี่ยนมีเทนก็คือการที่แหล่งของก๊าซธรรมชาติส่วนใหญ่อยู่ห่างไกลจากแหล่งอุตสาหกรรม จำเป็นต้องขนส่งด้วยท่อ จึงเกิดต้นทุนสูง และเสี่ยงต่อปัญหาแก๊สรั่ว และการทำลายสิ่งแวดล้อม ดังนั้นถ้าสามารถเปลี่ยนก๊าซมีเทนให้เป็นของเหลว จะลดค่าใช้จ่ายในการขนส่งและมีความปลอดภัยอีกด้วย (Chaumette และคณะ, 1988) ซึ่งระยะหลังนี้ มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่อย่างกว้างขวาง ทำให้สามารถสรุปหลักการของกระบวนการ POM และ OCM ได้คือใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นตัวกระตุ้นก๊าซมีเทนในปฏิกิริยา POM มีเทนจะถูกออกซิไดซ์ด้วยก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 350-500° C ภายใต้อุณหภูมิสูง ซึ่งปฏิกิริยาคายความร้อนที่เกิดขึ้นคือ



สำหรับปฏิกิริยา OCM ก๊าซออกซิเจนจะถูกใช้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,600 K ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



แต่ที่อุณหภูมิสูง จะเกิดการออกซิไดซ์ที่รุนแรง (Deep Oxidation) โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่มีแนวโน้มที่จะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนได้ดีกว่าก๊าซมีเทน ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เสถียรส่วนใหญ่กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ การแก้ไขปัญหาทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดบังคับให้ก๊าซมีเทนเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารที่ต้องการเพียงอย่างเดียว จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาวิจัยอย่างมากเพื่อควบคุมให้ได้ปฏิกิริยาตามต้องการ

วิธีการกระตุ้นโมเลกุลมีเทนให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำเป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งกระทำได้โดยใช้ความต่างศักย์สนามไฟฟ้าแรงสูง อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อย จะมีพลังงานสูงเพียงพอที่จะกระตุ้นให้โมเลกุลมีเทนมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากันเองและกับโมเลกุลสารอินทรีย์อื่นๆ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนต่างๆ งานวิจัยนี้จึงสนใจวิธีการประยุกต์สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูงมากระตุ้นมีเทนให้เกิดปฏิกิริยาเคมีร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์ ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซมีเทนและการเกิดเมธานอล ซึ่งนอกจากจะมีประโยชน์ในด้านการเพิ่มมูลค่าของก๊าซมีเทนแล้ว ยังมีประโยชน์ในการลดปัญหาภาวะทางอากาศอันเนื่องมาจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซหนึ่งที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเรือนกระจกด้วย

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

ในบทนี้จะกล่าวถึงหลักการพื้นฐานของสนามไฟฟ้า ที่มีบทบาทต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีของก๊าซมีเทน โดยเริ่มจากความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับคุณสมบัติทางเคมีของก๊าซมีเทน และประเภทของสนามไฟฟ้าที่สามารถกระตุ้นก๊าซมีเทนให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ รวมถึงงานวิจัยต่างๆ ที่ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยตรงของก๊าซมีเทนภายใต้สภาวะสนามไฟฟ้า นอกจากนี้จะกล่าวถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงมีเทน

#### 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของก๊าซมีเทน

ก๊าซมีเทนรู้จักกันโดยทั่วไปว่าเป็นเชื้อเพลิงที่มีราคาถูกและเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ในทางเคมีรู้ว่ามีเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เล็กที่สุด โดยประกอบด้วยคาร์บอน 1 อะตอมและไฮโดรเจน 4 อะตอม จากน้ำหนักโมเลกุลที่เบาและการเป็นสารไม่มีขั้ว ทำให้มีเทนมีจุดเดือดต่ำ ( $-164^{\circ}\text{C}$ ) และพบในลักษณะเป็นก๊าซในสภาวะปกติตามธรรมชาติ ก๊าซมีเทนเป็นสารไวไฟ สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและให้ความร้อนสูง จึงทำให้เกิดการเข้าใจผิดว่าก๊าซมีเทนสามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วและดี แต่จริงๆ แล้วกลับเป็นสารประกอบที่เกิดปฏิกิริยาได้ยาก ตารางที่ 2.1 แสดงค่าเฉลี่ยของพลังงานพันธะโควาเลนต์ ซึ่งรวมถึงพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมภายในโมเลกุลของก๊าซมีเทนซึ่งมีค่าสูง ตารางที่ 2.2 แสดงถึงโอกาสการแตกตัวเป็นประจุของก๊าซมีเทน พบว่ามีค่าสูงเมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซอื่นๆ ก๊าซมีเทนจะทำปฏิกิริยาเคมีเฉพาะกับสารที่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายเช่นอนุภาคอิสระ และนี่จึงเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพสำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในปัจจุบัน ตัวอย่างที่รู้จักกันดีคือ การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซออกซิเจนเพื่อเปลี่ยนแปลงก๊าซมีเทนให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ตามแต่สภาวะของปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่จะได้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ

ตารางที่ 2.1 พลังงานพันธะโดยเฉลี่ยของพันธะโควาเลนต์บางชนิด (Lide, 1991)

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

ตารางที่ 2.2 ความต่างศักย์ในการแตกตัวเป็นประจุครั้งแรกของก๊าซบางชนิด (Lide, 1991)

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

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

## 2.2 การกระตุ้นปฏิกิริยาก๊าซมีเซนโดยพลาสมาก๊าซ

พลาสมาก๊าซ (gaseous plasma) ถูกสร้างขึ้นโดยใช้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง ซึ่งทำให้เกิดอนุภาคลบ (อิเล็กตรอน) และอนุภาคอิสระ ซึ่งสามารถไปกระตุ้นให้โมเลกุลมีเซนมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาขึ้น

### 2.2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของพลาสมา

พลาสมาเป็นส่วนผสมของก๊าซที่มีทั้งอนุภาคประจุลบ บวก และกลาง อนุภาคที่มีค่าประจุเป็นบวกคือ cations แต่อนุภาคที่มีค่าประจุเป็นลบอาจเป็นได้ทั้ง anions และอิเล็กตรอน ส่วนอนุภาคที่มีค่าประจุเป็นกลางอาจเป็นส่วนผสมของอนุภาคอิสระหรือก๊าซที่อยู่ในสภาวะปกติต่างๆ คุณสมบัติสำคัญของพลาสมาที่ควรทราบคือ

ก. คุณสมบัติ Quasi-Neutral ความหนาแน่นทั้งหมดของอนุภาคที่มีค่าประจุเป็นลบจะเท่ากับ ความหนาแน่นทั้งหมดของอนุภาคที่มีค่าประจุเป็นบวก

ข. ปฏิกิริยาเคมีภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้า พลาสมาสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งปกติจะไม่เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากพลาสมาประกอบด้วยอนุภาคที่มีประจุ พลาสมาสามารถเกิดขึ้นได้หลายสภาวะ (Nasser, 1971) ในสภาวะของแข็งเรียกว่า solid-state plasma ขณะที่พลาสมาที่เกิดขึ้นในของเหลวและก๊าซจะไม่มีชื่อเรียกเฉพาะ พลาสมาไม่เหมือนก๊าซตรงที่ลักษณะต่างๆ ขึ้นกับความดัน ความหนาแน่นของประจุ ปริมาตร และอุณหภูมิ

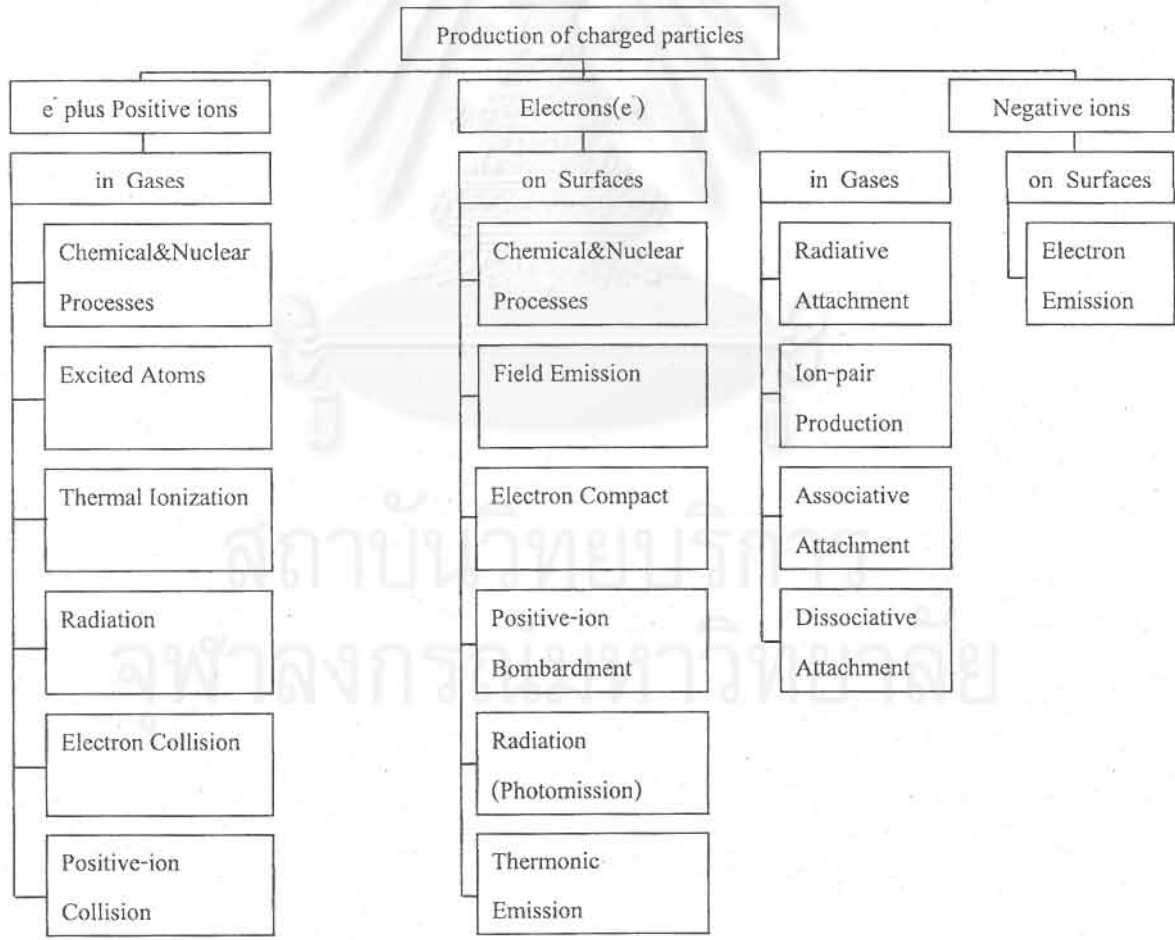
### 2.2.2 การเกิดพลาสมา

พลาสมาที่ประกอบด้วยประจุต่างๆ สามารถสร้างขึ้นได้หลายวิธี เช่นจากการชนกันระหว่างรังสีคอสมิกกับก๊าซภายใต้ความดันบรรยากาศ ทำให้เกิดอิเล็กตรอนจำนวนมากในโมเลกุลของก๊าซ และทำให้เกิดอนุภาคที่มีประจุ กระบวนการดึงอิเล็กตรอนจากอนุภาคของก๊าซ และเกิดประจุบวกเรียกว่า ionization ส่วนกระบวนการดึงอิเล็กตรอนจากอนุภาคของของแข็งเรียกว่า electron emission ซึ่งทั้ง 2 กระบวนการนี้มีความสำคัญพอๆกันในการทำให้เกิดพลาสมา อิเล็กตรอนและประจุที่เกิดในวัฏภาคก๊าซจะถูกกระตุ้นด้วยคลื่นสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิดการชนกับผิวของของแข็งและได้อิเล็กตรอนตัวอื่นๆ หลุดออกมา ในเวลาเดียวกัน



อิเล็กตรอนพวกนี้สามารถชนกับโมเลกุลของก๊าซตัวอื่นๆ ให้เกิด ionization ได้ จากรูปที่ 2.1 ซึ่งแสดงวิธีการที่ใช้สำหรับสร้างอนุภาคที่มีประจุ จะเห็นว่าประจุลบสามารถเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระที่รวมตัวกันเป็นกลาง (neutral atoms or molecules) ก๊าซที่ประกอบไปด้วยอิเล็กตรอน 1-2 ตัวจะมีช่องว่างในวงอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดซึ่งง่ายในการชนกับอิเล็กตรอนอีกตัวเพื่อเติมลงในช่องนั้นและทำให้เกิดประจุลบขึ้น ก๊าซเหล่านี้ (เช่น ก๊าซออกซิเจน) จะรู้จักกันในนามของ electronegative gases

จากงานวิจัยในปัจจุบันพบว่าพลาสมาสามารถเกิดขึ้นจากการชนกันระหว่าง โมเลกุลของก๊าซที่เป็นกลาง (เช่น ก๊าซมีเทน) และอิเล็กตรอนที่ปล่อยมาจากผิวของขั้วโลหะ (metal electrode) ภายใต้ความต่างศักย์สนามไฟฟ้าสูง กระบวนการนี้เรียกกันทั่วไปว่า field emission process อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากผิวของขั้วโลหะจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ทันทีในทิศทางของสนามไฟฟ้า และชนกับอนุภาคที่เป็นกลางเกิด ionized gases และอิเล็กตรอน ด้วยเหตุนี้อิเล็กตรอนที่เกิดจำนวนมากรวมถึงอนุภาคก๊าซที่มีประจุและอนุภาคอิสระจะสามารถสร้างชั้นของก๊าซหรือพลาสมาขึ้นได้ภายในช่วงเวลาสั้นๆ ตารางที่ 2.3 แสดงถึงปฏิกิริยาอื่นๆที่สามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะก๊าซ ไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นผลิตภัณฑ์หรือปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นอนุภาคต่างๆ



รูปที่ 2.1 วิธีต่างๆในการทำให้เกิดอนุภาคที่มีประจุ (Nasser, 1971)

ตารางที่ 2.3 กลไกการชนกันของก๊าซ (Nasser, 1971)

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

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

พลาสมาซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์นี้แบ่งได้เป็นชนิดแรก คือ thermal plasma ซึ่งเกิดในสภาวะที่อุณหภูมิของก๊าซสูงพอๆกับอุณหภูมิของอิเล็กตรอน อาจเรียกอีกอย่างว่าพลาสมาสมดุล (equilibrium plasma) และชนิดที่สองคือ non-thermal plasma ซึ่งเกิดในสภาวะอุณหภูมิของก๊าซต่ำแต่อุณหภูมิของอิเล็กตรอนสูง จึงเรียกว่าพลาสมาที่ไม่สมดุล (non-equilibrium plasma) อิเล็กตรอนจะมีพลังงานอยู่ในช่วง 1-10 eV ซึ่งสามารถมีอุณหภูมิได้สูงถึง 10,000-100,000 K (Rosacha และคณะ, 1993)

## 2.3 ชนิดของพลาสมาที่ไม่สมดุล

### 2.3.1 Radio frequency discharge (RFD)

คลื่นความถี่สูงนี้ใช้ผลิตพลาสมาสำหรับการวัดการปลดปล่อยของแสงที่มองเห็น ขั้วไฟฟ้าอยู่ภายนอกของส่วนที่จะเกิดพลาสมาเพื่อป้องกันการกัดกร่อนและการปะปนของพลาสมา สนามไฟฟ้าที่เกิดจะมีความยาวคลื่นสูงมากกว่าขนาดของหลอดทดลอง ทำให้พลาสมาที่เกิดขึ้นเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous plasma) เทคนิคนี้จะได้ดีที่ความดันต่ำ และบางครั้งสามารถใช้ได้ที่ความดันบรรยากาศในการทำพลาสมาสมดุล

### 2.3.2 Microwave discharge

เทคนิคนี้ใช้คลื่นไมโครเวฟความถี่ประมาณ 0.3-10 GHz โดยใช้ส่วนประกอบที่เรียกว่า resonant cavity Zerger และคณะ (1992) และ Huang และคณะ (1994) ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนภายใต้

อิทธิพลของเทคนิคนี้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวก Li/MgO หรือ MoO<sub>3</sub> ในการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซออกซิเจน

### 2.3.3 Glow discharge

พลาสมาชนิดนี้เกิดที่ความดันต่ำประมาณ 1-10 mbar ระหว่างแผ่นขั้วอิเล็กโทรดซึ่งเคลือบอยู่ในหลอดทดลอง สามารถใช้เทคนิคนี้ได้กับไฟฟ้ากระแสตรงและไฟฟ้ากระแสสลับความถี่ต่ำ โดยพบเห็นทั่วไปในอุตสาหกรรมผลิตหลอดฟลูออเรสเซนต์และหลอดนีออน แต่ไม่เหมาะสมกับอุตสาหกรรมผลิตสารเคมี

### 2.3.4 Corona discharge

สืบเนื่องจากเมื่อใช้เทคนิค glow discharge ที่ความดันสูงขึ้น จะทำให้พลาสมาไม่เสถียรและกลายเป็นประจุไฟฟ้าแรงสูงซึ่งยากที่จะควบคุม จึงใช้ขั้วโลหะ 2 แผ่น หรือ 2 จุด วางในตำแหน่งตรงกันข้ามกัน เพื่อช่วยให้พลาสมาในความดันสูงๆเสถียรขึ้น วิธีนี้เรียกว่า corona discharge ซึ่งจะได้พลาสมาที่แตกต่างกันตามชนิดของขั้ว แต่เนื่องจากส่วนเกิดปฏิกิริยารอบๆ ตัวขั้วมีขนาดเล็กมาก ทำให้เทคนิคนี้ไม่เหมาะสมสำหรับผลิตสารเคมีที่เป็นก๊าซจำนวนมากในอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม สามารถนำหลักการไปใช้ในการตกตะกอนโดยใช้ไฟฟ้าได้

ในปี 1995 Lui และคณะ ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซออกซิเจน (OCM) โดยใช้เทคนิคนี้ซึ่งมีขั้วเป็นขดลวด เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ NaOH treated Y Zeolite ที่มีต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะก๊าซเอซีทีนและก๊าซเอีเรน

### 2.3.5 Dielectric-barrier discharge

ด้วยเทคนิคนี้ ประจุไฟฟ้าจะเกิดในช่องว่างสำหรับทำปฏิกิริยาซึ่งอยู่ระหว่างแผ่นขั้วโลหะที่สมมาตรกัน 2 แผ่น หรืออาจเป็นช่องว่างวงแหวนซึ่งอยู่ระหว่างขั้วทรงกระบอก 2 ขนาดซ้อนกัน ขั้วแผ่นโลหะทั้ง 2 แผ่น หรือแผ่นใดแผ่นหนึ่งจะมี dielectric layer คลุมอยู่ ซึ่งโดยปกติจะใช้แผ่นแก้วใส เทคนิคนี้อาจรู้จักกันในชื่อ silent electric discharge ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งที่ความดันบรรยากาศและที่ช่วงความดันสูงกว่าเล็กน้อย เมื่อใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงที่ความถี่ 50 หรือ 60 Hz จะเกิดพลาสมาในสภาวะก๊าซที่เรียกว่า micro-discharges ขึ้นจำนวนมากกระจายอยู่ในช่องว่างระหว่างขั้วนั้น การแตกตัวเป็นประจุของก๊าซจะเกิดขึ้น (ionization) ประจุจะเคลื่อนย้ายและสะสมอยู่ที่ผิวของแก้ว ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศตรงกันข้ามกับสนามไฟฟ้าขาเข้า ในไม่ช้าเวลาที่สนามไฟฟ้าทั้งสองจะเกิดการหักล้างกัน ทำให้การเกิด micro-discharge ถูกรบกวน และเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ให้สูงขึ้นจนพอเหมาะ ก็จะทำให้เกิด micro-discharge ขึ้นใหม่อีกครั้ง โดยสรุปแล้ว dielectric มีหน้าที่ 2 ประการคือ จำกัดการเคลื่อนย้ายของประจุไปยังขั้วไม่ไห้มากจนเกินไป ซึ่งเป็นการป้องกันการลัดวงจร อีกประการคือช่วยกระจาย micro-discharge ให้ทั่วช่องว่างระหว่างขั้วนั้น เพื่อให้ไอเล็กตรอนมีโอกาสสัมผัสกับอนุภาคของก๊าซให้ได้มากที่สุด เทคนิคนี้ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตไอโซนและกำจัดสารพิษพวก NO<sub>x</sub> และ SO<sub>x</sub> ออกจากก๊าซที่เผาไหม้ แต่สำหรับการเปลี่ยนแปลงก๊าซมีเทนโดยเทคนิคนี้ ยังคงเป็นเพียงงานวิจัยที่ต้องการการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อใช้ในอนาคด

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนโดยใช้เทคนิคนี้เริ่มต้นในปี 1987 โดย Mallinson และคณะ ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างก๊าซมีเทนและก๊าซออกซิเจนภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับที่ความดันบรรยากาศ พบว่าที่อัตราส่วนก๊าซมีเทนและก๊าซออกซิเจน 76 : 24 ที่ 68 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 12.5 วินาที ก๊าซมีเทนสามารถทำปฏิกิริยาไปได้ 5-10 % และได้เมธานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ 7-9 % และเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ของระบบ ก๊าซมีเทนสามารถทำปฏิกิริยาได้สูงขึ้น ต่อมา Bhatnagar และคณะ (1995) ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลกระทบของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและความดันย่อยของสารตั้งต้น (ซึ่งก็คือก๊าซมีเทนและก๊าซออกซิเจน) พบว่าที่ความต่างศักย์ของระบบ 9 kV และอัตราการไหลของก๊าซโดยรวม 500 ml / min เมื่อเพิ่มสัดส่วนระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซออกซิเจน ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงมีเทนและปริมาณก๊าซกลุ่มคาร์บอนออกไซด์ลดลง เนื่องจากการเผาไหม้เกิดน้อยลง และที่ความต่างศักย์ 18 kV อัตราส่วนก๊าซมีเทนและก๊าซออกซิเจน 3 : 1 และอัตราการไหลของก๊าซโดยรวม 500 ml/min ระบบสามารถให้ค่าการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาของก๊าซมีเทนที่ 5.72% และได้เมธานอลสูงสุดถึง 17.76% ถึงแม้ว่าจะสามารถทำให้ก๊าซมีเทนมีการเปลี่ยนแปลงได้มากกว่านี้เมื่อลดอัตราส่วนของก๊าซมีเทนและก๊าซออกซิเจน แต่เมธานอลที่ได้ลดน้อยลงอย่างมาก เพราะก๊าซมีเทนส่วนใหญ่เกิดการเผาไหม้ไปเป็นก๊าซกลุ่มคาร์บอนออกไซด์ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังมีการศึกษาระบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีขั้นต้นด้วย

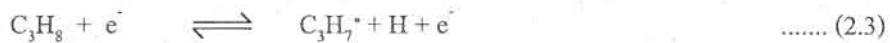
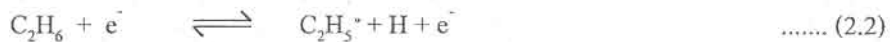
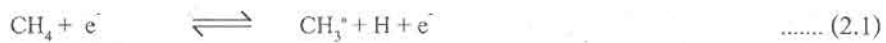
Shepelev และคณะ (1993) ได้พยายามอธิบายผลกระทบของก๊าซอีเทนต่อปฏิกิริยาระหว่างก๊าซมีเทนและก๊าซออกซิเจน ผลที่ได้คล้ายคลึงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้คือ เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ให้ระบบ จะเกิดก๊าซกลุ่มคาร์บอนออกไซด์มากขึ้น และเมื่อเพิ่มอัตราไหลของก๊าซผสม ปฏิกิริยามีเทนกับก๊าซออกซิเจนลดต่ำลง โดยได้เมธานอลออกสูงและกลุ่มคาร์บอนออกไซด์ต่ำลง ผลิตภัณฑ์ที่พบเพิ่มได้แก่ฟอร์มัลดีไฮด์และก๊าซเอธิลีนที่ความต่างศักย์ของระบบไม่สูงนัก

ต่อมาในปี 1996 ชันติ ธนโชติไพบูลย์ ได้ทดลองผ่านก๊าซมีเทนโดยไม่มีออกซิเจนภายใต้ Dielectric barrier discharge เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดก๊าซกลุ่มคาร์บอนออกไซด์ที่เป็นมลพิษและเป็นสารที่ไม่ต้องการ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนบริสุทธิ์ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมสูงขึ้น โดยศึกษาถึงผลกระทบของค่าความต่างศักย์และอัตราการไหลของก๊าซผสม ซึ่งได้ผลเช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้คือก๊าซอีเทน

## 2.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีมีเทน

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นในระบบ โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกกระตุ้นและกลายเป็นโมเลกุลหรืออะตอมที่ถูกกระตุ้น ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียรมากขึ้น โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะอยู่ในรูปของประจุหรืออนุภาคอิสระ ในการพิจารณาจะสมมติให้ทุกปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาของอนุภาคอิสระ เนื่องจากปฏิกิริยาส่วนใหญ่ผันกลับได้ ซึ่งทำให้ยากในการคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริง การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมจึงถูกพิจารณาแทนโดยการคำนวณจากการเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้น ซึ่งวิธีการพิจารณาได้อธิบายไว้อย่างชัดเจนในส่วนนี้เช่นกัน

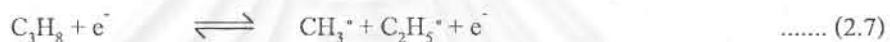
2.4.1 ปฏิกิริยาเริ่มต้น โมเลกุลของมีเทนจะถูกกระตุ้นด้วยประจุอิเล็กตรอน ไปเป็นอนุภาคอิสระของมีเทนที่มีไฮโดรเจนลดลง โมเลกุลของอีเทนและโพรเพนก็ถูกกระตุ้นคล้ายคลึงกัน



นอกจากประจุอิเล็กตรอนที่สามารถกระตุ้นโมเลกุลของสารตั้งต้นได้ อนุภาคอิสระก็สามารถกระตุ้นได้เช่นเดียวกันโดยเกิดปฏิกิริยาแทนที่ไฮโดรเจนซึ่งกันและกัน อนุภาคอิสระของมีเทนสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของอีเทนและโพรเพนไปเป็นอนุภาคอิสระได้

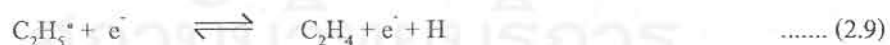
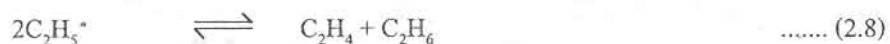


นอกจากนั้นประจุอิเล็กตรอนยังสามารถทำให้พันธะ C-C ของอีเทนและโพรเพนแตกออกได้

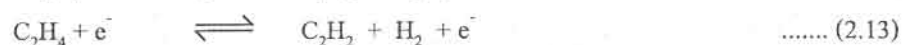
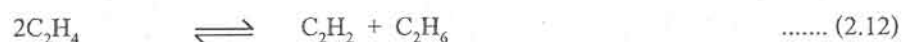


2.4.2 ปฏิกิริยาการเกิดผลิตภัณฑ์ อนุภาคอิสระของมีเทนจะทำปฏิกิริยากับอนุภาคอิสระตัวอื่นๆ ทำให้เกิดอีเทนและโพรเพนซึ่งเป็นการผันกลับของปฏิกิริยา (2.6) และ (2.7) และถ้ามีไฮโดรเจนอยู่มากในระบบปฏิกิริยา (2.1), (2.2) และ (2.3) จะเกิดการผันกลับได้มากและทำให้ปฏิกิริยาเคมีของระบบสิ้นสุดลง นอกจากนี้ อาจได้อีเทนและโพรเพนเป็นผลพลอยได้จากการเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวอื่นๆ ดังเช่นในปฏิกิริยา (2.8) สำหรับผลิตภัณฑ์ตัวอื่นๆ อนุภาคอิสระจะทำปฏิกิริยากันดังต่อไปนี้

ก. การเกิดเอธิลีน ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการผลิตเอธิลีนจากมีเทนและอีเทน มีทั้งปฏิกิริยา (2.8), (2.10) และ (2.11) ซึ่งเป็นปฏิกิริยารวมตัว (Coupling) และปฏิกิริยา (2.9) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเสียไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

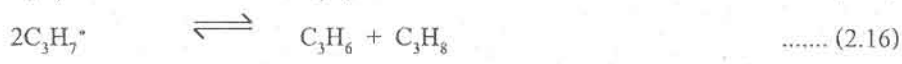
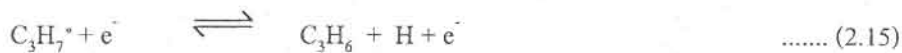


ข. การเกิดอะเซทิลีน อะเซทิลีนสามารถเกิดจากเอธิลีนโดยปฏิกิริยาการรวมตัว (2.12) หรือการเสียไฮโดรเจน (2.13)



ค. การเกิดโพรพิลีน โพรพิลีนผลิตได้จากปฏิกิริยารวมตัว 2 ปฏิกิริยา คือ (2.14) และ (2.16) และปฏิกิริยาการเสียไฮโดรเจนอีก 1 ปฏิกิริยา (2.15)





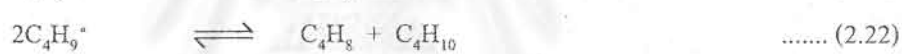
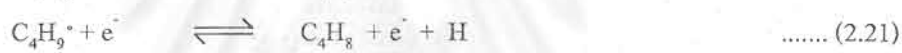
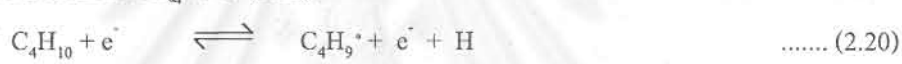
ปฏิกิริยา (2.14) และ (2.15) สามารถผลิตโพรพิลีนได้มากในสภาวะที่มีไฮโดรเจนในระบบน้อย แต่ถ้ามีไฮโดรเจนมากจะเกิดปฏิกิริยา (2.14) และตามด้วยปฏิกิริยา (2.3) เพื่อผลิตโพรเพนแทน

ง. การเกิดบิวเทน บิวเทนสามารถเกิดได้จากปฏิกิริยาการรวมตัว 3 ปฏิกิริยา ได้แก่

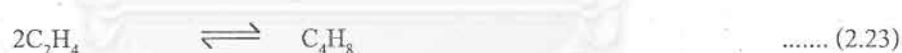


จากที่ได้อธิบายมาแล้วข้างต้น บิวเทนจะเกิดจากปฏิกิริยา (2.19) ได้มากในสภาวะที่มีไฮโดรเจนสูง

จ. การเกิดบิวซีน ถ้าในระบบมีสภาวะเหมาะสมพอที่จะผลิตบิวเทน บิวเทนที่ได้จะถูกกระตุ้นให้เสียไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่องไปเป็นบิวซีนดังปฏิกิริยา (2.20) และ (2.21) หรืออาจเกิดปฏิกิริยารวมตัวของอนุภาคอิสระของบิวเรณดังปฏิกิริยา (2.22)



ถ้าในระบบไม่สามารถผลิตบิวเทนได้ บิวซีนที่เกิดมักมาจากการรวมตัวของอนุภาคอิสระต่างๆ ดังปฏิกิริยา (2.23) และ (2.24) หรือจากปฏิกิริยา (2.19) ในสภาวะที่มีไฮโดรเจนในระบบน้อย ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจำพวกที่มีพันธะเดี่ยว (alkane, paraffin) มักเกิดจากปฏิกิริยารวมตัวกับไฮโดรเจน (Hydrogenation) และปฏิกิริยาการรวมตัว ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม (alkene, olefins หรือ alkyne) จะเกิดจากปฏิกิริยาการเสียไฮโดรเจนและปฏิกิริยาการรวมตัว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับสภาวะของระบบ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับไฮโดรเจนมักจะเกิดในสภาวะที่มีไฮโดรเจนอยู่มาก ซึ่งตรงข้ามกับปฏิกิริยาการเสียไฮโดรเจน และถ้าการเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้นค่อนข้างน้อย โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุภาคอิสระชนิดเดียวกันก็จะน้อยด้วย

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

#### 3.1 อุปกรณ์การทดลองและสารเคมี

รูปที่ 3.1 แสดงแผนผังเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ระบบทดลองนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนการเตรียมสารตั้งต้น ส่วนการเกิดปฏิกิริยา และ ส่วนผลิตภัณฑ์

##### 3.1.1 ส่วนการเตรียมสารตั้งต้น

สารตั้งต้นทุกชนิดที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นก๊าซที่ได้จากบริษัท TIG (Thai Industrial Gases) ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของก๊าซที่ใช้ในการทดลอง โดยก๊าซทุกชนิดจะนำมาใช้โดยไม่ได้ทำให้บริสุทธิ์ อัตราการไหลของก๊าซถูกควบคุมด้วย Mass Flow Controller ของ SIERRA<sup>®</sup> ซึ่งมีค่าความผิดพลาดน้อยกว่า 1%

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของก๊าซที่ใช้ในการทดลอง

Gas	Purity (%)
Methane	99.999
Carbondioxide	99.999
Helium	99.999

ความดันขาออกจากถังก๊าซทุกชนิดจะตั้งไว้ที่ประมาณ 20-30 psi และตั้งวาล์วป้องกันการไหลย้อนกลับของก๊าซหลังจากผ่านเครื่องควบคุมอัตราการไหลของก๊าซแล้ว โดยใช้วาล์วของ Swagelok<sup>®</sup> ก่อนที่สารตั้งต้นจะไหลเข้าสู่ส่วนปฏิกิริยา ได้มีการติดตั้งที่วัดความดันของระบบก๊าซ เมื่อทำการทดลองที่ความดันบรรยากาศ เข็มจะชี้ที่เลขศูนย์ แต่ถ้ามีการรั่วไหลหรืออุดตันของระบบ ค่าความดันจะไม่ใช่ศูนย์

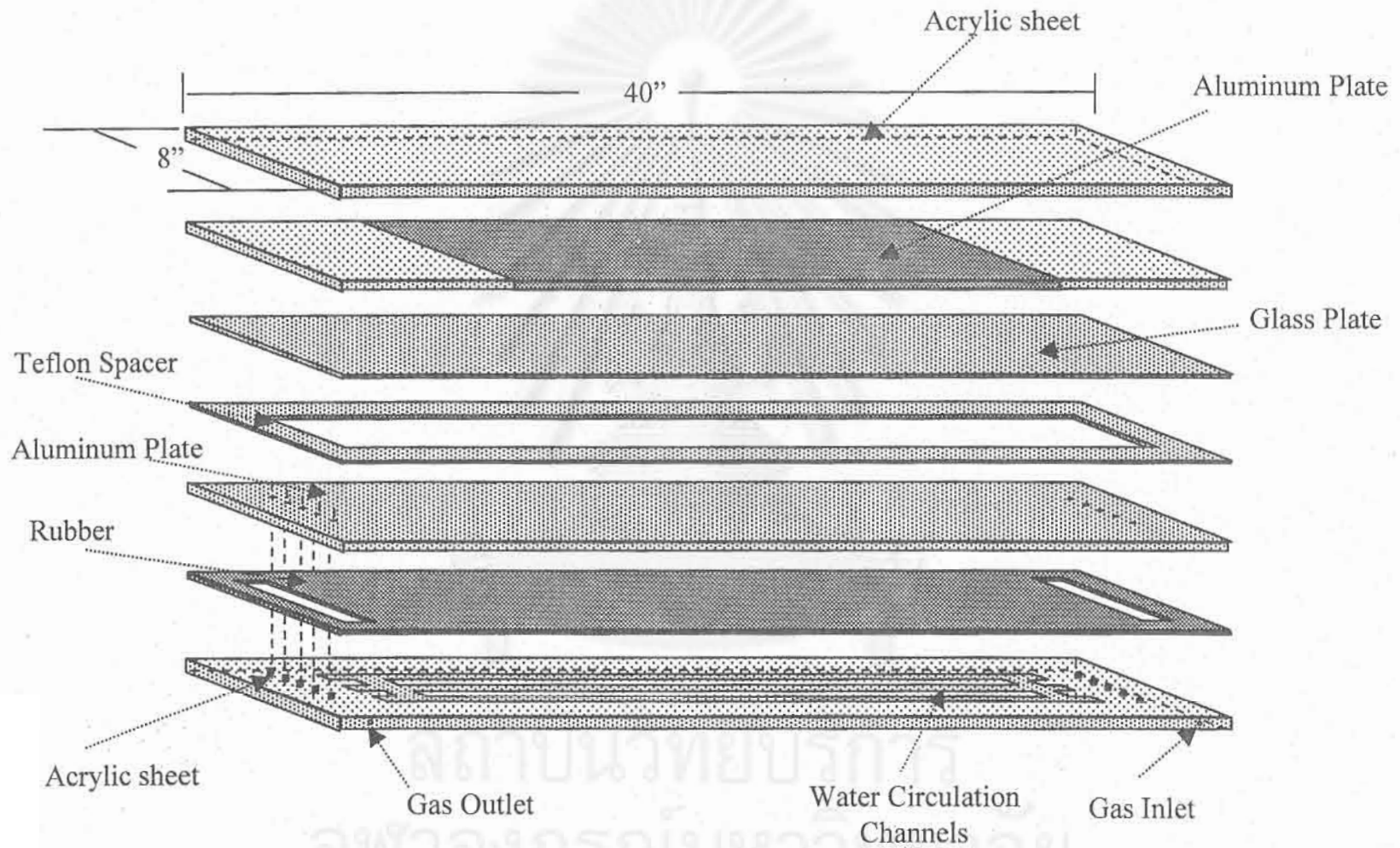
##### 3.1.2 ส่วนการเกิดปฏิกิริยา

ในส่วนนี้ประกอบไปด้วยเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD และเครื่องมืออื่นๆ ที่ต่อเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์นี้ ได้แก่อ่างน้ำหล่อเย็นและระบบไฟฟ้า

3.1.2.1 เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ DBD รูปที่ 3.2 แสดงถึงโครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์เคมี ซึ่งประกอบด้วยขั้วโลหะ 2 ขั้วทำจากแผ่นอะลูมิเนียม โดยที่ด้านหน้าของแผ่นอะลูมิเนียมมีกระจกหนาประมาณ 3 mm ประกบไว้ ซึ่งเป็นด้านที่กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าสู่ระบบ ในงานวิจัยนี้ใช้กรอบที่ทำจากแผ่นเทฟลอน (Teflon spacer) กั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้วเพื่อให้เกิดช่องว่างสำหรับการเกิดปฏิกิริยาซึ่งมีปริมาตรประมาณ 216 ml ซึ่งคำนวณจากความหนา ความกว้าง และความยาวของกรอบด้านในแผ่นเทฟลอน สำหรับด้านหลังของแผ่น







รูปที่ 3.2 แผนภาพโครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ Dielectric-Barrier Discharge (DBD)

รูปที่ 1. ๘

แผ่นอะลูมิเนียมอีกข้างซึ่งเป็นด้านที่กระแสไฟฟ้าไหลออกจากระบบ จะมีระบบน้ำหล่อเย็นประกอบอยู่เพื่อระบายความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นที่ใช้อยู่ที่ 18 °C ตลอดการทดลอง

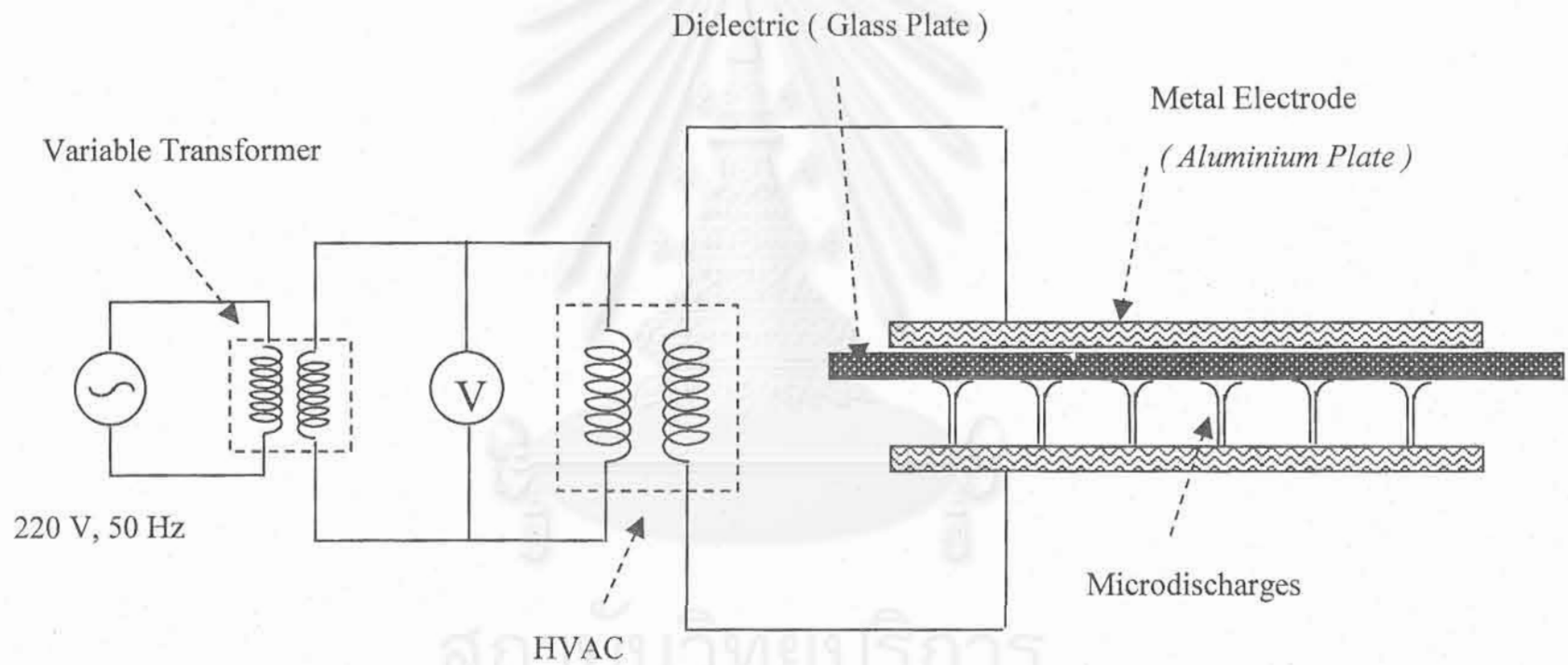
**3.1.2.2 ระบบไฟฟ้า** รูปที่ 3.3 แสดงระบบไฟฟ้าที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ไฟฟ้ากระแสสลับที่ใช้มีความต่างศักย์ 220 V ความถี่ 50 Hz โดยมีตัวปรับค่าความต่างศักย์ขาเข้าได้ตามต้องการก่อนจะผ่านเข้าสู่หม้อแปลงที่แปลงความต่างศักย์ให้สูงขึ้น 125 เท่าแล้วผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เคมี ความต่างศักย์ก่อนเข้าหม้อแปลงอ่านได้จากโวลต์มิเตอร์

### 3.1.3 ส่วนผลิตภัณฑ์

อัตราการไหลของก๊าซทั้งขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมี สามารถวัดได้โดยใช้เครื่องวัดแบบฟองสบู่ (soap bubble meter) โดยในแต่ละการทดลองมีการเปลี่ยนไปน้อยมากจนสามารถสรุปได้ว่าอัตราการไหลของก๊าซโดยรวมคงที่ตลอดการทดลอง ก๊าซที่ไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมีจะไหลผ่านคอนเดนเซอร์เพื่อควบแน่นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวออกมา โดยอุณหภูมิของคอนเดนเซอร์จะอยู่ที่ -10 ถึง -20 °C โดยใช้ น้ำแข็งแห้ง แต่ในงานวิจัยนี้ไม่พบผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวแต่อย่างใด

ก๊าซที่ไหลออกจากคอนเดนเซอร์ จะผ่านเครื่องวิเคราะห์ Gas Chromatography ของ Perkin-Elmer และวิเคราะห์โดยใช้ TCD (Thermal Conductivity Detector) และ FID (Flame Ionization Detector) คอลัมน์ที่ใช้ใน GC ประกอบด้วย Haysep DB ขนาด 30 ft x 1/8 inch ต่อเข้ากับ TCD Detector ซึ่งสามารถวิเคราะห์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน, อะเซทิลีน, เอทิลีน น้ำและอีเทน ส่วน Haysep T ขนาด 5 ft x 1/8 inch ซึ่งต่อเข้ากับ FID Detector สามารถวิเคราะห์อากาศ, ฟอรั่มัลดีไฮด์, น้ำและเมทานอล สำหรับการวิเคราะห์ทางปริมาณจะใช้ค่าเปอร์เซ็นต์ทางปริมาตรเป็นตัวเปรียบเทียบ โดยคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโตแกรมที่ได้ จากนั้นจึงนำข้อมูลนี้ไปใช้ในการคำนวณเป็นข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองต่อไป (หลักการคำนวณแสดงดังภาคผนวก ก) สภาพของ GC ที่ใช้ในการวิเคราะห์มีดังต่อไปนี้

ระบบการฉีดสารตัวอย่าง	: ระบบวาล์วอัตโนมัติโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์
อุณหภูมิที่ฉีดสารตัวอย่าง	: 110 °C
อุณหภูมิเตาอบ	: 120 °C
ชนิดของการวิเคราะห์	: Thermal Conductivity Detector ( TCD) Flame Ionization Detector (FID)
อุณหภูมิที่ใช้วิเคราะห์	: 160 °C
ก๊าซอ้างอิง	: ซีลีเนียม 99.999%
อัตราการไหลของก๊าซอ้างอิง	: 30 ml/min



รูปที่ 3.3 แผนภาพระบบไฟฟ้าของการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบ Dielectric-Barrier Discharge (DBD)

### 3.2 วิธีทำการทดลอง

ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยมีตัวแปรในการทดลองนี้ได้แก่ อัตราการไหลของก๊าซเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เคมี ความต่างศักย์ไฟฟ้าและองค์ประกอบก๊าซเริ่มต้น โดยมีขั้นตอนการทดลอง ดังนี้

1. ผ่านก๊าซที่เป็นสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบโดยกำหนดอัตราการไหลของก๊าซโดยรวมตามต้องการ
2. ตรวจสอบความถูกต้องของปริมาณและอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่เตรียมโดยใช้ GC และรอกจนได้ค่าการวิเคราะห์หลังที่
3. ผ่านกระแสไฟฟ้าโดยปรับความต่างศักย์ตามต้องการ
4. รอกจนเข้าสู่สภาวะสมดุล โดยดูจากผลที่วิเคราะห์ทาง GC ก่อนข้างคงที่
5. ปิดกระแสไฟฟ้าและก๊าซที่เป็นสารตั้งต้น
6. ล้างระบบโดยใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ผ่านเข้าไป รอกจน GC วิเคราะห์แล้วไม่พบสารใดๆ เหลืออยู่
7. เปลี่ยนสภาวะใหม่ แล้วทำซ้ำข้างต้นทั้งหมด



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์

ข้อมูลการทดลองของการศึกษานี้ได้แสดงไว้ในภาคผนวก ข ผลการทดลองได้อธิบายถึงผลต่างๆที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังจะได้กล่าวในรายละเอียดต่อไป

#### 4.1 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$

##### 4.1.1 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน

รูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า ที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 2:1 ระบบจะมีค่าการเปลี่ยนแปลงมีเทนสูงสุด และลดลงเมื่ออัตราส่วนลดลง เนื่องจากภายใต้สภาวะไฟฟ้าแรงสูง คาร์บอนไดออกไซด์จะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้มีเทนเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น

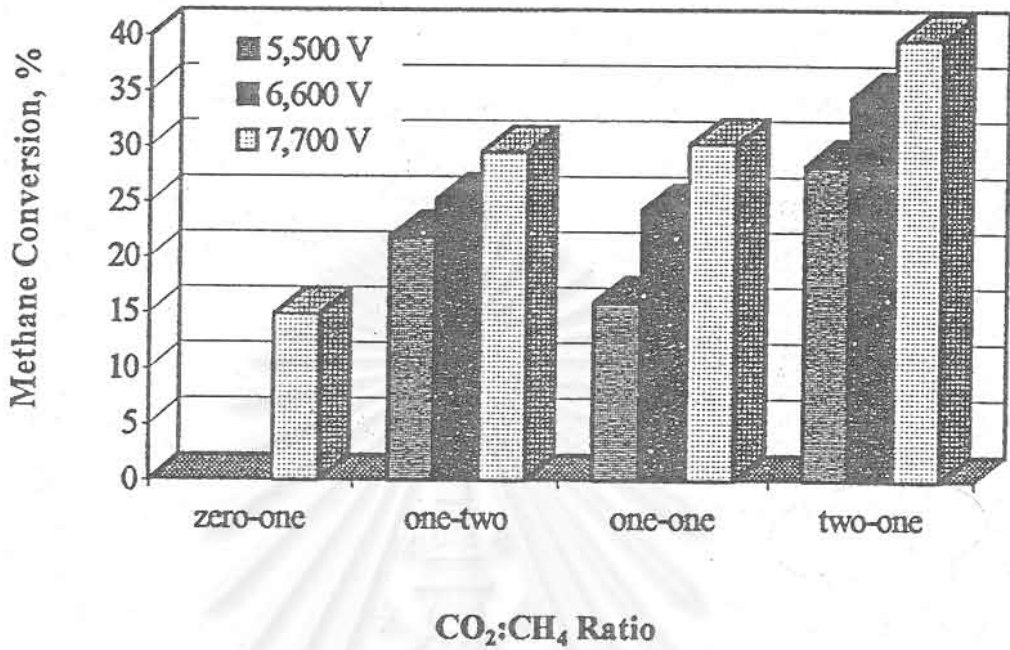
##### 4.1.2 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์

รูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:2 การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นสูงสุด ในขณะที่ที่อัตราส่วน 1:1 และ 2:1 พบการเปลี่ยนแปลงที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากภายใต้สภาวะไฟฟ้าแรงสูง โมเลกุลของก๊าซมีเทนจะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระซึ่งไปเร่งการแตกตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น

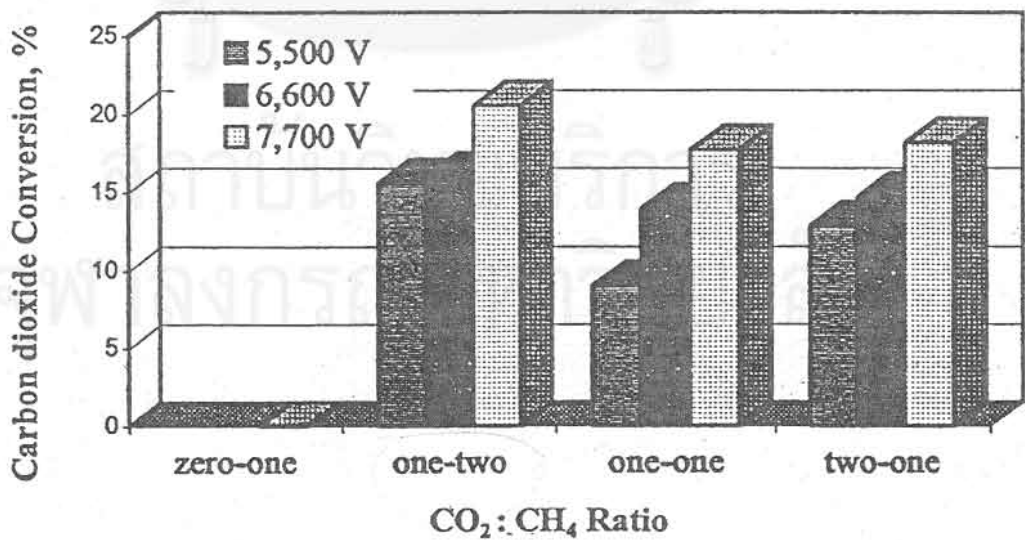
##### 4.1.3 ผลของอัตราส่วน $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.3-4.5 ในสภาวะที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีเพียงมีเทน พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์กลุ่ม  $\text{C}_2$  (ไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนประกอบอยู่ 2 อะตอม, อีเทน เอทิลีน และ อะเซทิลีน) มากที่สุด แสดงว่าผลิตภัณฑ์กลุ่มนี้ เกิดจากปฏิกิริยาคู่ควบด้วยความร้อน (thermal coupling) ของมีเทนเป็นส่วนใหญ่ โดยพบอีเทนเกิดขึ้นมากที่สุด ในขณะที่สภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:2 จะให้ค่าการเลือกเกิดเอทิลีน, อะเซทิลีนและมีเทนสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราส่วนอื่นๆ เนื่องจากไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ เกิดจากปฏิกิริยาคู่ควบด้วยความร้อนของมีเทน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในสารตั้งต้น พบว่าผลิตภัณฑ์กลุ่มไฮโดรคาร์บอนลดลง เนื่องจากอะตอมของออกซิเจนในคาร์บอนไดออกไซด์ถูกใช้ในปฏิกิริยาคู่ควบแบบใช้ออกซิเจน (oxidative coupling) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่แสดงการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ (รูปที่ 4.6) และการเกิดเมทานอล (รูปที่ 4.8) ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดภายหลัง

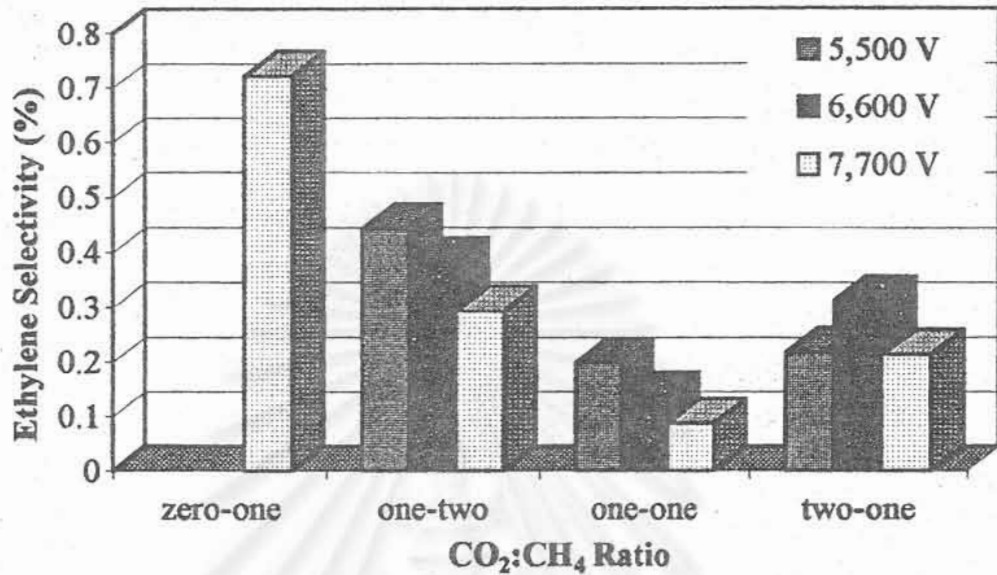
รูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 2:1 ก๊าซไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นสูงสุดตามด้วย



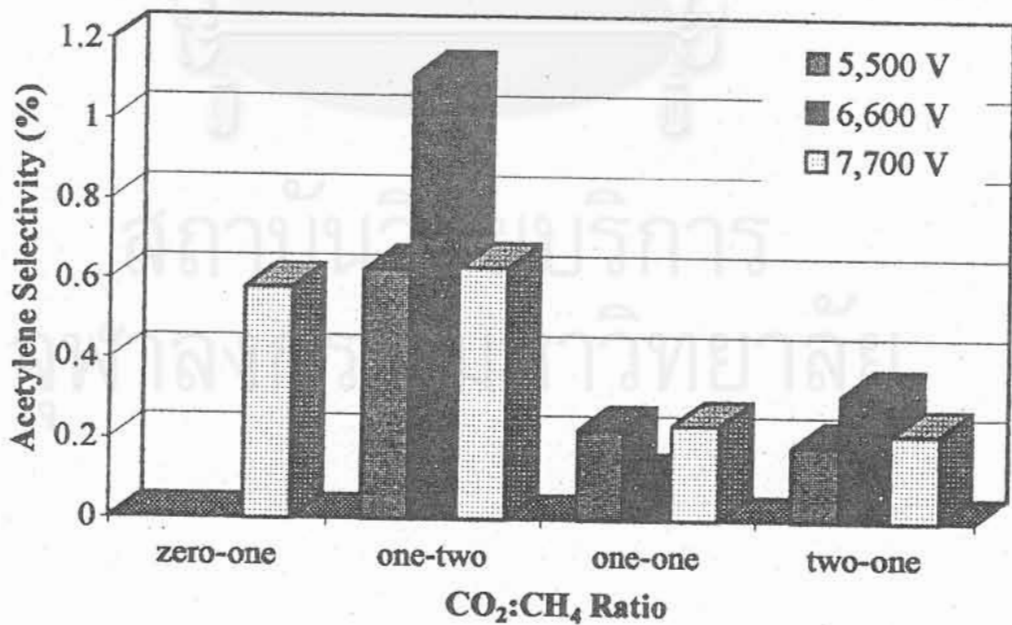
รูปที่ 4.1 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที



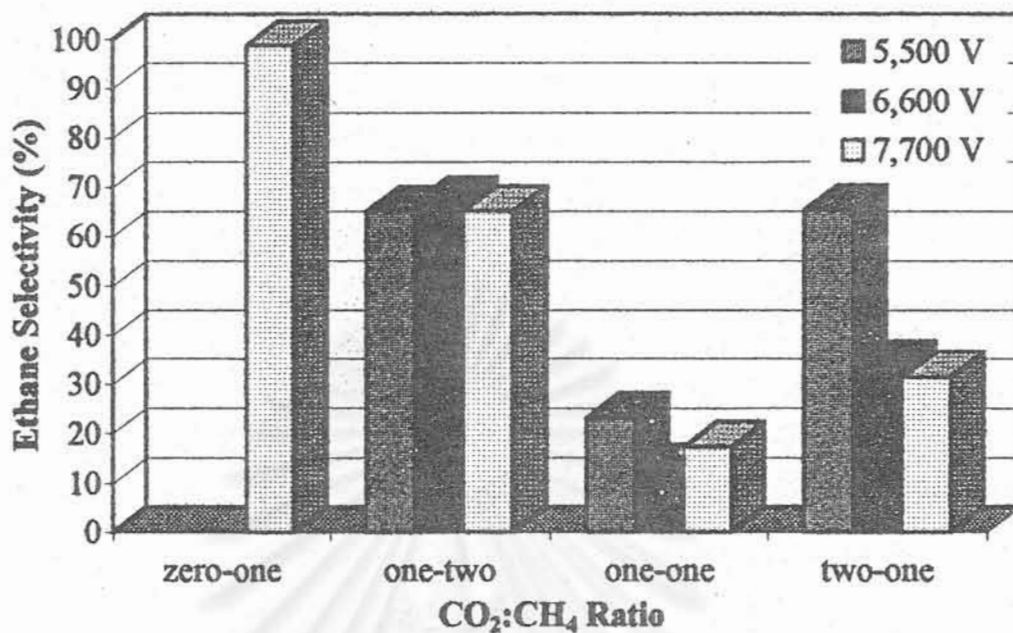
รูปที่ 4.2 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ต่อการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที



รูปที่ 4.3 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ต่อการเกิดเอธิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที

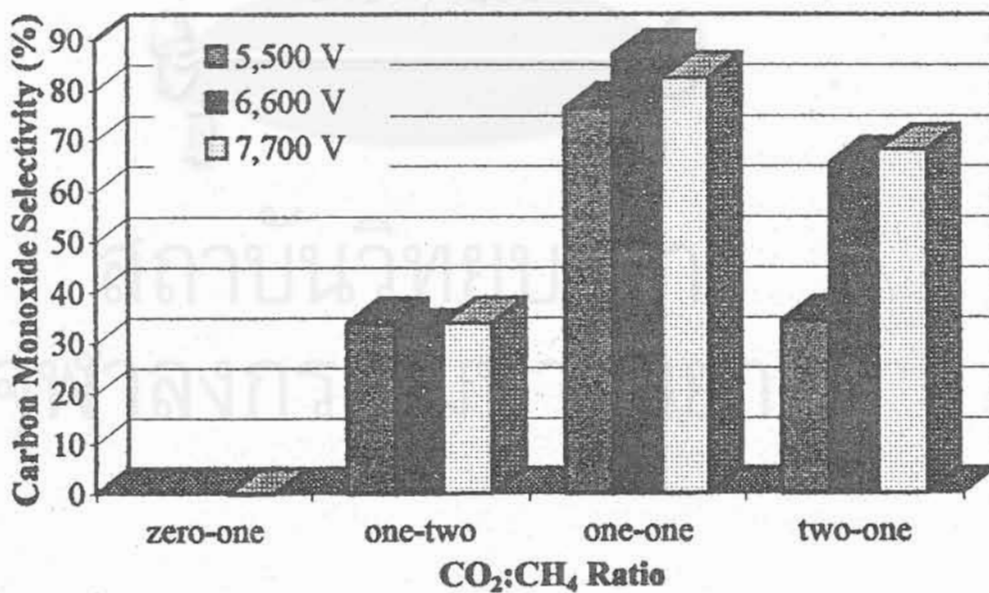


รูปที่ 4.4 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ต่อการเกิดอะเซทิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ต่อการเกิดอีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที

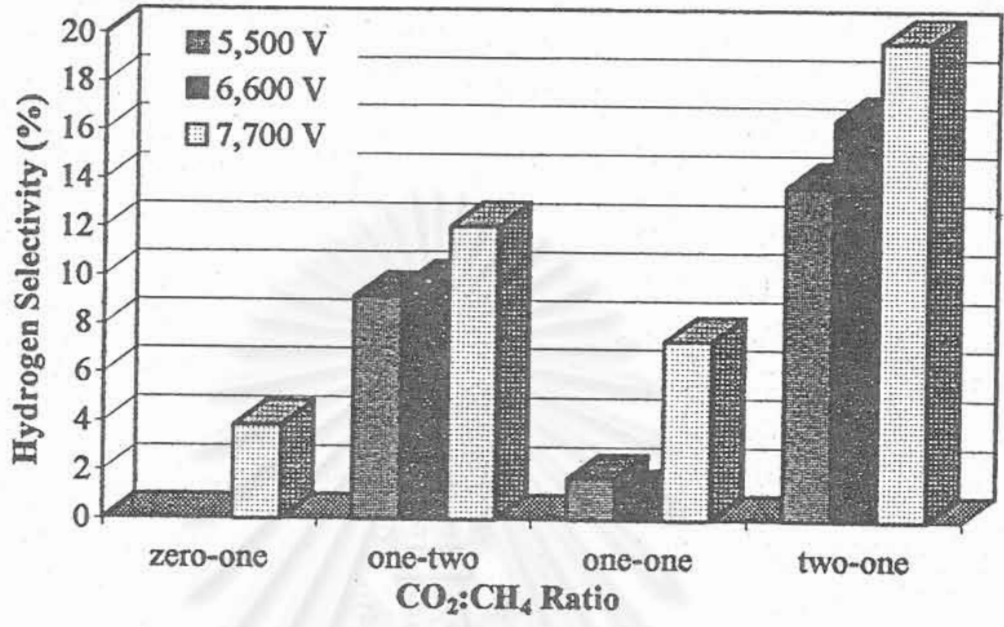
p.13



รูปที่ 4.6 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ต่อการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที

p.14





รูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ต่อการเกิดไฮโดรเจนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที

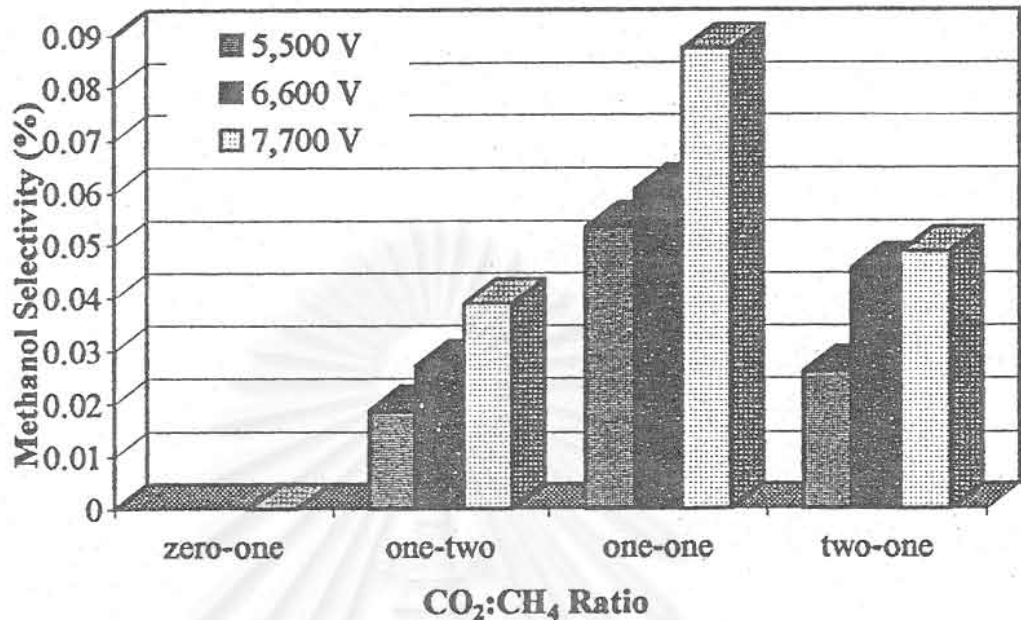
ที่อัตราส่วนเท่ากับ 1:2 เนื่องจากการแตกตัวของโมเลกุลมีเทนที่เพิ่มขึ้น จึงเกิดสาร C<sub>2</sub>ต่างๆ และทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนจำนวนมาก จึงอาจสรุปได้ว่าการเพิ่มคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้การรวมตัวของโมเลกุลมีเทนเกิดง่ายขึ้น

รูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> เท่ากับ 1: 1 เกิดเมธานอลขึ้นมากที่สุดเมื่อเทียบกับที่อัตราส่วนอื่นๆ โดยเมธานอลเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหนึ่งโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และสองโมลของก๊าซไฮโดรเจน โดยก๊าซแต่ละชนิดมาจากคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนอย่างละหนึ่งโมลตามลำดับ สมมติฐานของการเกิดเมธานอลนี้ ยืนยันได้จากรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> เท่ากับ 1:1 ให้ประสิทธิภาพการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด

4.2 ผลของฮีเลียม

4.2.1 ผลของฮีเลียมต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน

รูปที่ 4.9 แสดงผลของฮีเลียมต่อการเปลี่ยนแปลงของมีเทน พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของฮีเลียมในสารตั้งต้น การเปลี่ยนไปของมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้นในลักษณะเกือบเป็นเส้นตรง ทั้งนี้เนื่องจากในสภาวะสนามไฟฟ้าแรงสูง ฮีเลียมมีระยะการเคลื่อนที่อิสระ (mean free path) สูงกว่าโมเลกุลของก๊าซอื่น ซึ่งหมายถึงมี



รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วน CO<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub>ต่อการเกิดเมทานอลที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นของฮีเลียม 80 % และเวลาเก็บกัก 4 นาที

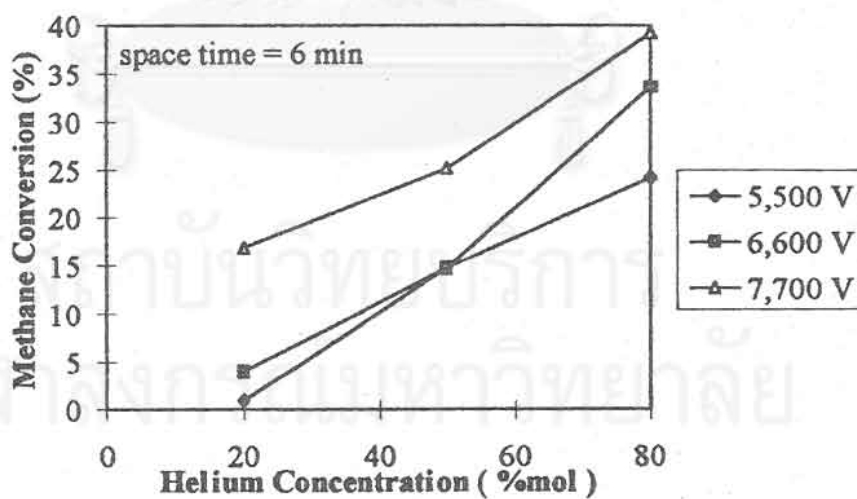
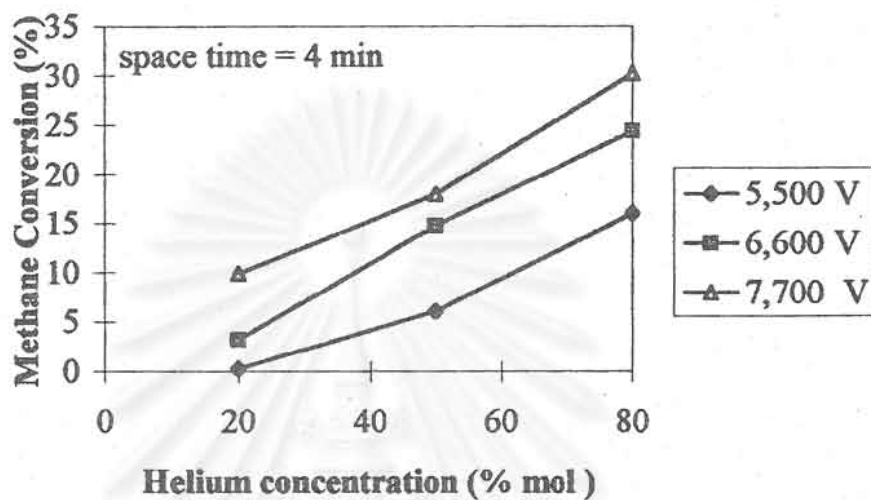
1.16

พลังงานที่จะก่อให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) สูงกว่าโมเลกุลก๊าซชนิดอื่น ทำให้มีเฮนมีการแตกตัว และเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าฮีเลียมช่วยทำให้มีเฮนมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น

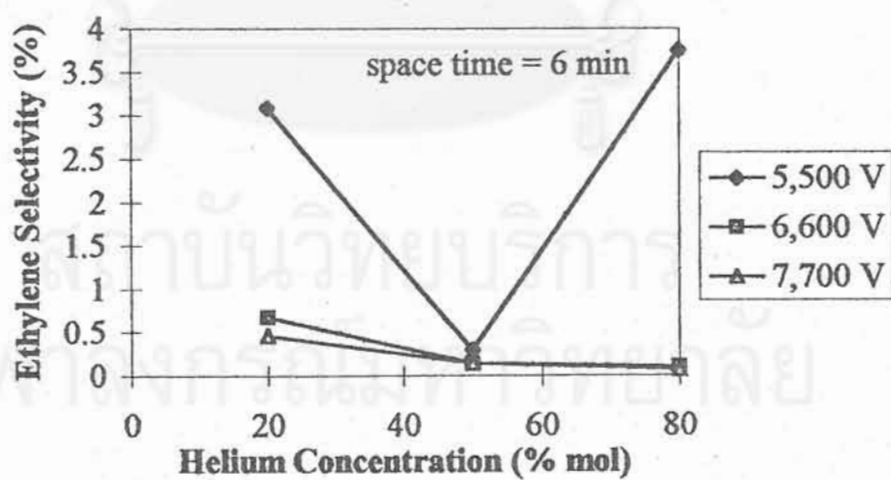
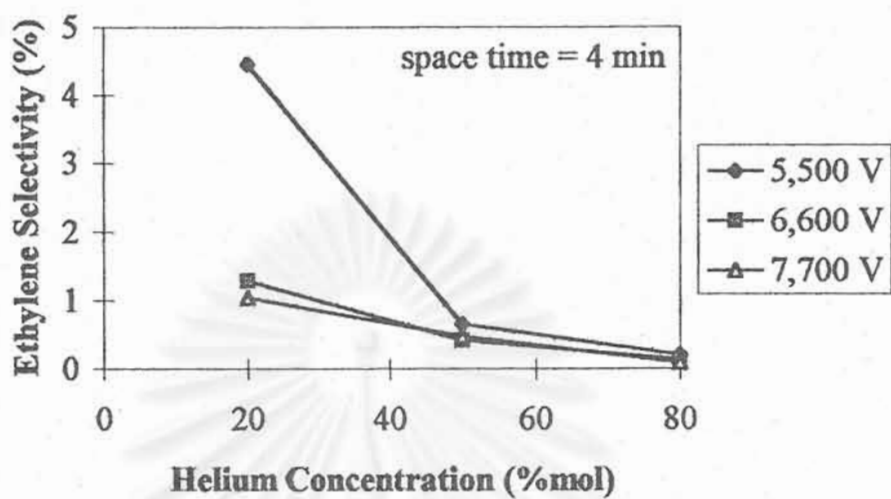
#### 4.2.2 ผลของฮีเลียมต่อการเกิดผลิตภัณฑ์อื่น ๆ

จากรูป 4.10 - 4.15 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของฮีเลียมในสารตั้งต้น ปริมาณผลิตภัณฑ์ C<sub>2</sub> ที่เกิดลดต่ำลง ขณะที่คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มข้นของฮีเลียมไม่มีผลต่อการเกิดเมทานอล แต่มีผลต่อการลดลงของผลิตภัณฑ์ C<sub>2</sub> ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าโมเลกุลของฮีเลียมมีพลังงานที่จะก่อให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนโดยการชน (ionization by collision) มากกว่าก๊าซชนิดอื่นภายใต้สภาวะไฟฟ้าแรงสูง ดังนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของก๊าซฮีเลียม จึงทำให้โมเลกุลของ C<sub>2</sub> เกิดการแตกตัวเพิ่มมากขึ้นตาม ทำให้ผลิตภัณฑ์ C<sub>2</sub> ลดลง ในทางตรงกันข้าม (รูปที่ 4.13-4.14) พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของฮีเลียม คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะฮีเลียมทำให้การแตกตัวของคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรคาร์บอน เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น

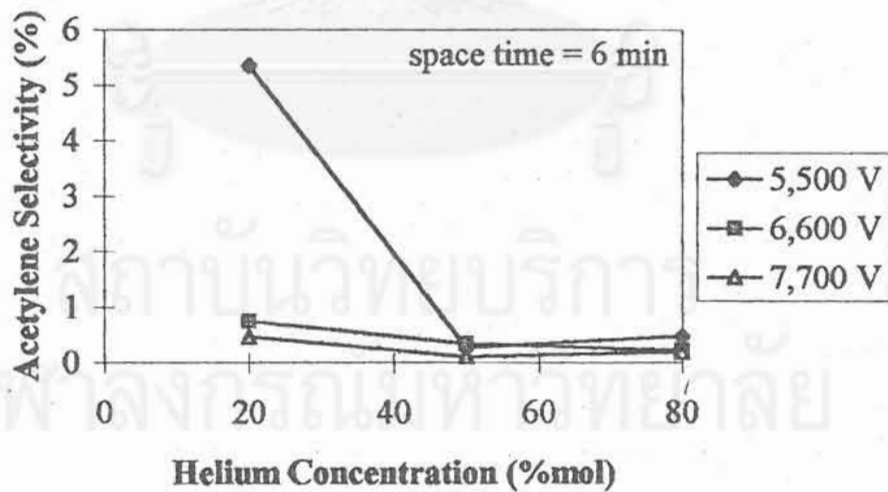
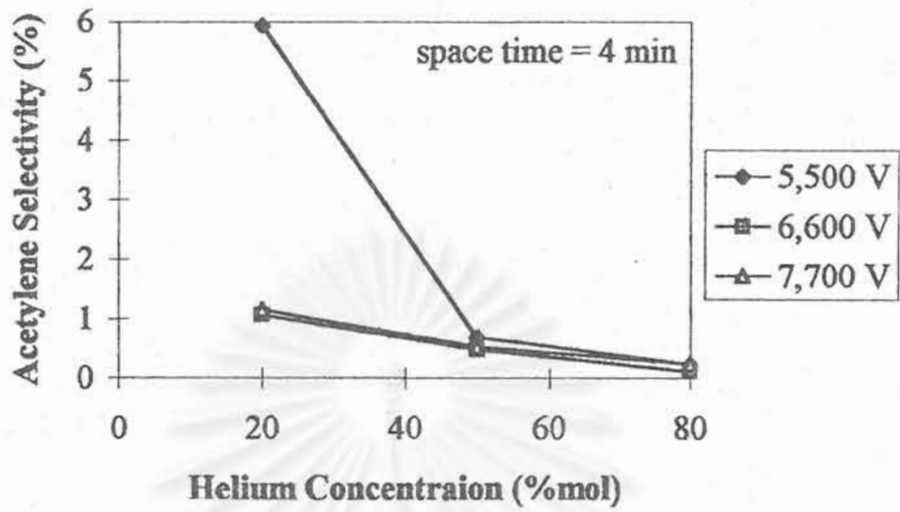
#### 4.3 ผลของความต่างศักย์



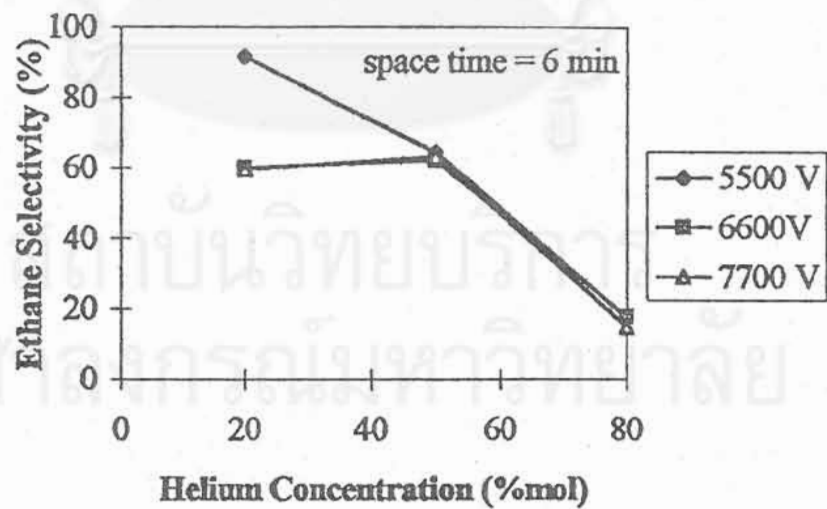
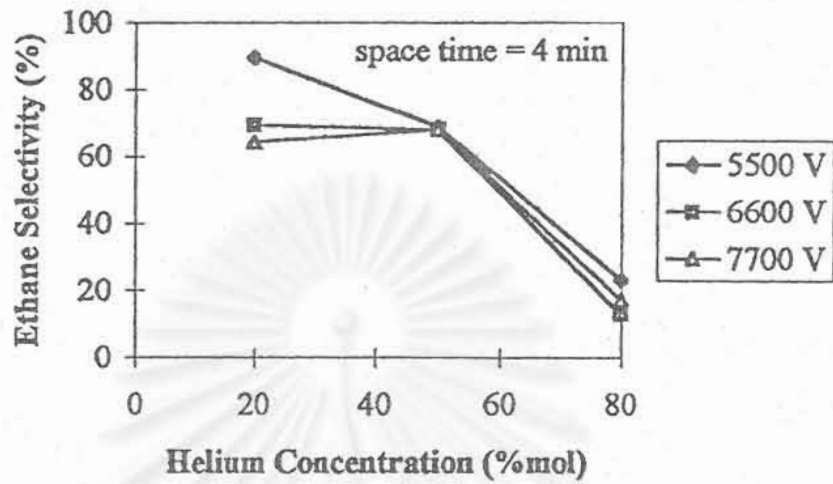
รูปที่ 4.9 ผลของความเข้มข้นของฮีเลียมต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2$ :  $\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที



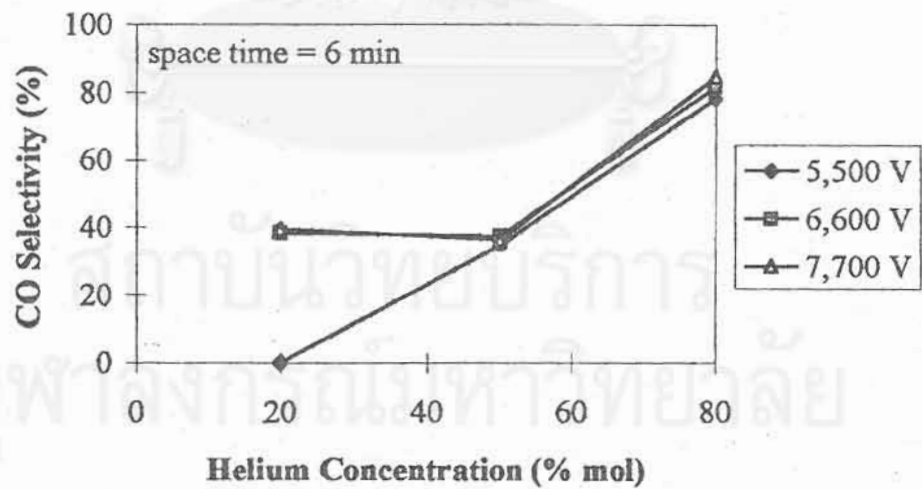
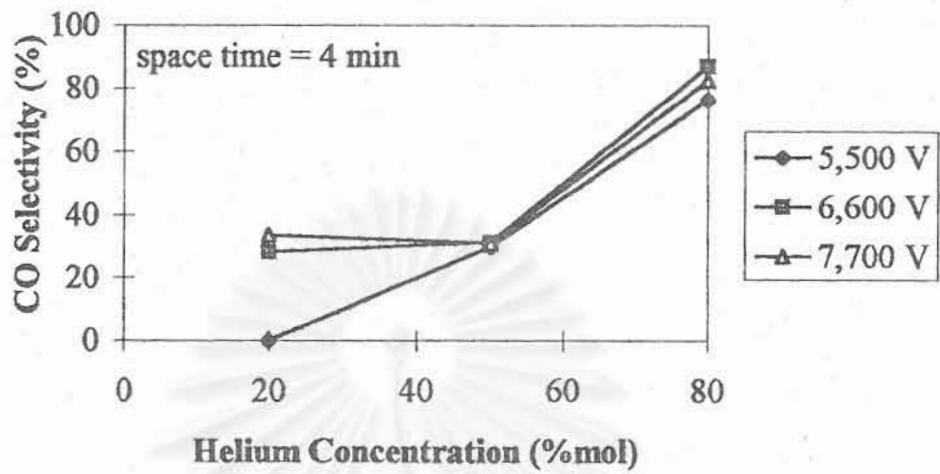
รูปที่ 4.10 ผลของความเข้มข้นฮีเลียมต่อการเกิดเอทิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆ ที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2$ :  $\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที



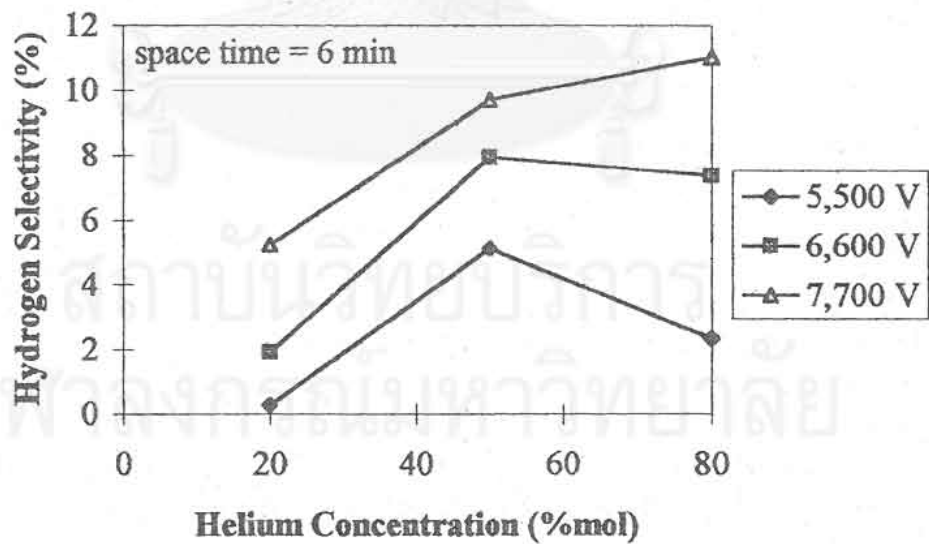
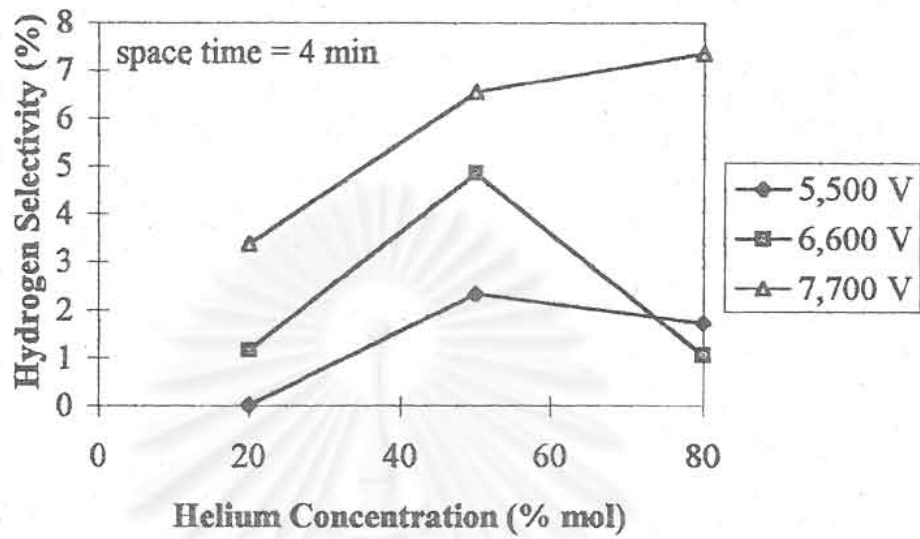
รูปที่ 4.11 ผลของความเข้มข้นฮีเลียมต่อการเกิดอะเซทิลีนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที



รูปที่ 4.12 ผลของความเข้มข้นฮีเลียมต่อการเกิดอีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที

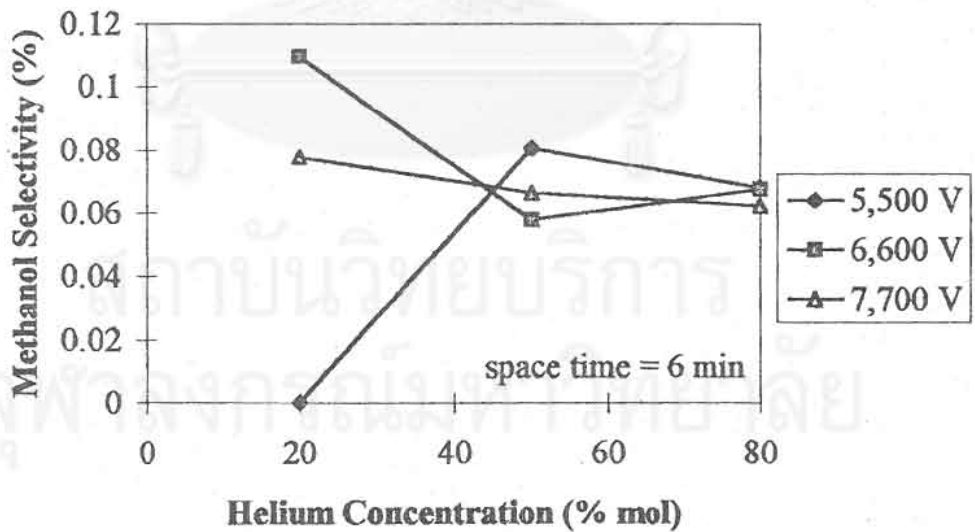
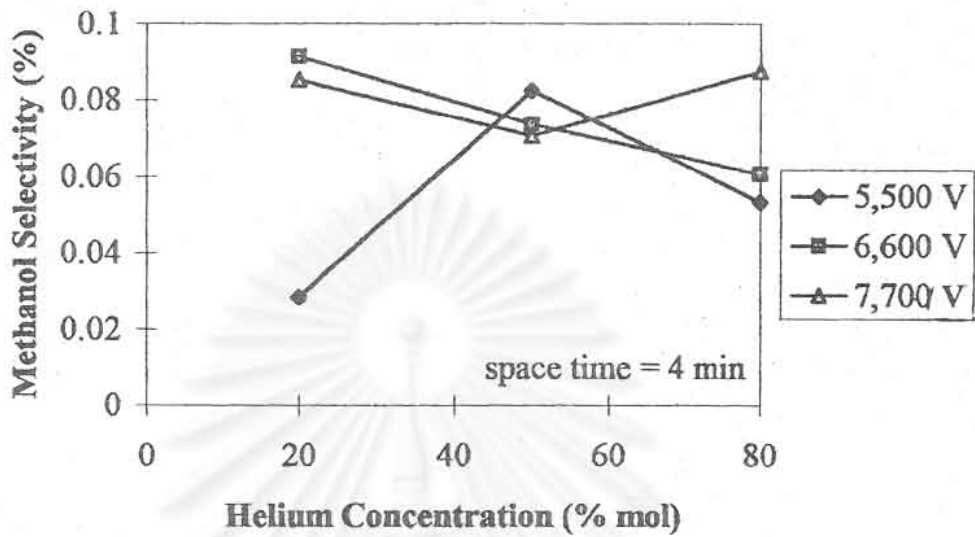


รูปที่ 4.13 ผลของความเข้มข้นของฮีเลียมต่อการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความต่างศักย์ต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2$ :  $\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที



รูปที่ 4.14 ผลของความเข้มข้นฮีเลียมต่อการเกิดไฮโดรเจนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที





รูปที่ 4.15 ผลของความเข้มข้นฮีเลียมต่อการเกิดเมทานอลที่ความต่างศักย์ต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บอีก 4 นาทีและ 6 นาที

### 4.3.1 ผลของความต่างศักย์ต่อการเปลี่ยนแปลงของมีเทน

จากรูปที่ 4.16 เมื่อความต่างศักย์ที่ให้แก่เครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้น พบการเปลี่ยนแปลงมีเทนเพิ่มขึ้นเกือบเป็นเส้นตรง เนื่องจากเมื่อเพิ่มความต่างศักย์สนามไฟฟ้าภายในเครื่องก็เพิ่มขึ้น อนุภาคภายในจึงถูกเร่งและมีระดับพลังงานสูงขึ้น โมเลกุลของมีเทนจึงเกิดการแตกตัวและเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น

### 4.3.2 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ

รูป 4.17-4.19 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความต่างศักย์ ทำให้ปริมาณการเกิดเอธิลีนและอะเซทิลีนลดลง ในขณะที่ไม่ส่งผลต่อการเกิดอีเทนมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากที่ความต่างศักย์สูง อิเล็กตรอนจะมีระดับพลังงานสูงพอที่จะใช้ในการแตกพันธะของเอธิลีนและอะเซทิลีน ทำให้ปริมาณสารทั้งสองดังกล่าวลดต่ำลง

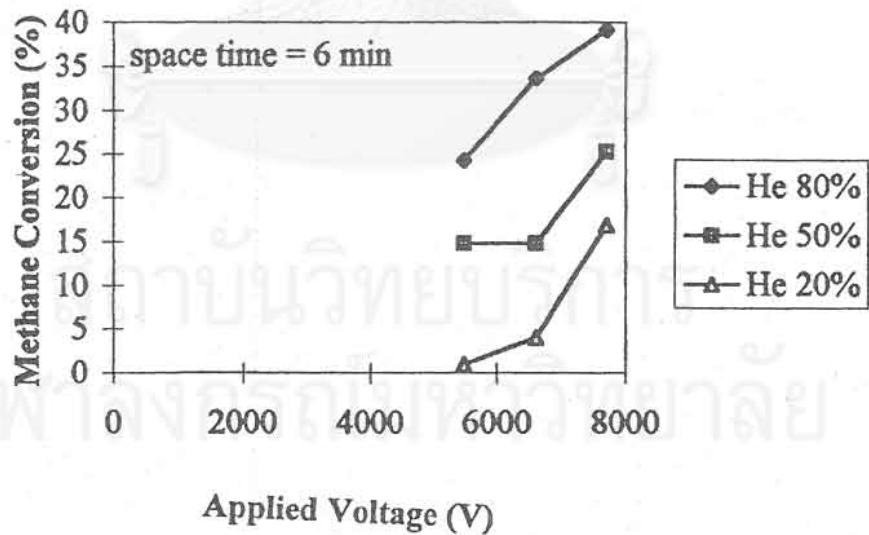
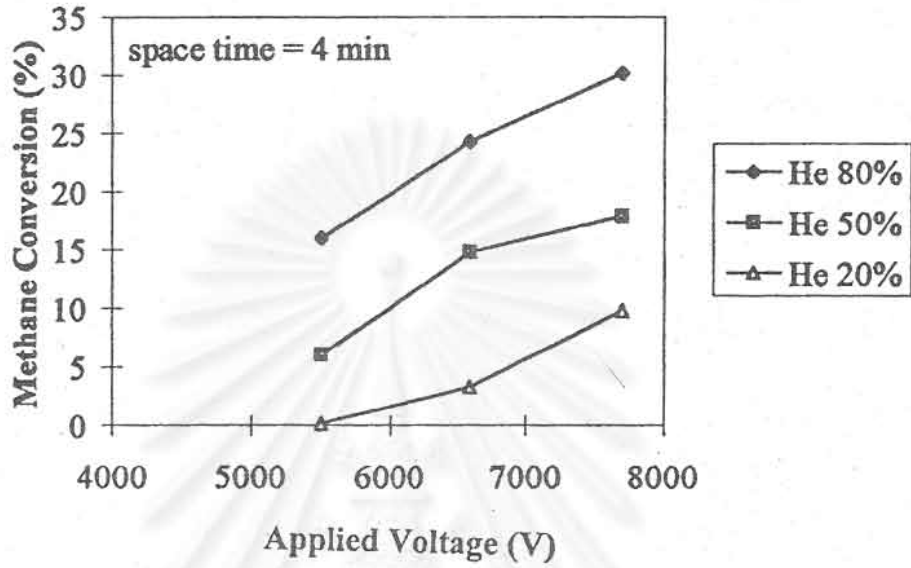
ในทางตรงกันข้าม รูปที่ 4.20 และ 4.21 แสดงผลของความต่างศักย์ต่อปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน พบว่าเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ทั้งนี้อธิบายได้ว่าที่ความต่างศักย์สูงขึ้น คาร์บอนไดออกไซด์แตกตัวเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นด้วย แต่ขณะเดียวกันคาร์บอนมอนอกไซด์ก็สามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆได้รวดเร็ว จึงทำให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลงมาก เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ สำหรับไฮโดรเจนพบว่ามีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ (รูปที่ 4.21) ทั้งนี้เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของระดับพลังงาน ช่วยเพิ่มการแตกตัวของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอน

รูปที่ 4.22 แสดงผลของความต่างศักย์ต่อประสิทธิภาพการผลิตเมธานอล ในกรณีใช้เวลาเก็บกักต่ำ (4 นาที) พบว่าการเพิ่มความต่างศักย์ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตเมธานอลสูงขึ้นมาก แต่เมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักเป็น 6 นาที พบว่าเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ไม่ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตเมธานอลเปลี่ยนแปลงมากนัก ผลการทดลองนี้อธิบายได้ว่า ที่เวลาเก็บกัก 4 นาที ได้ทดลองที่ความต่างศักย์สูงสุด 10,000 V ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตเมธานอลสูงสุด ในขณะที่การทดลองที่เวลาเก็บกัก 6 นาที ได้ทำการทดลองที่ความต่างศักย์สูงสุด 8,000 V ซึ่งต่ำกว่าความต่างศักย์ที่ใช้ในกรณีที่เวลาเก็บกัก 4 นาที ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าในการเกิดเมธานอลนั้น อิทธิพลของความต่างศักย์มีมากกว่าเวลาเก็บกัก

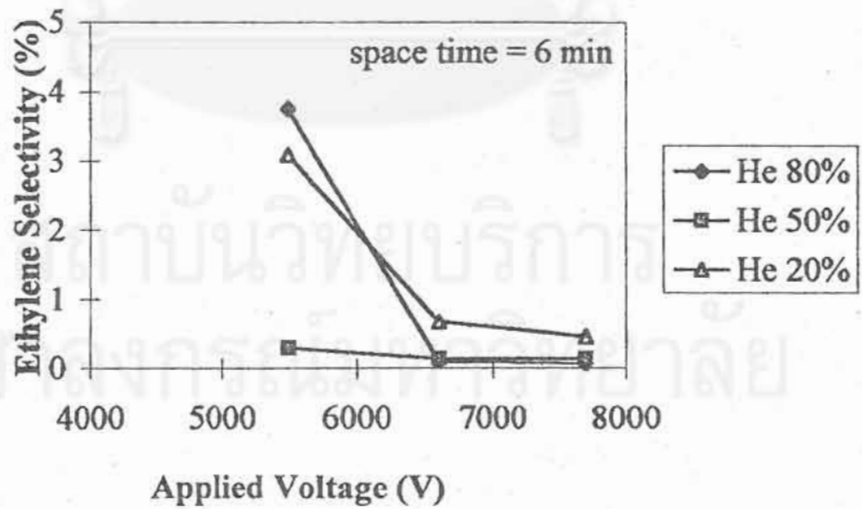
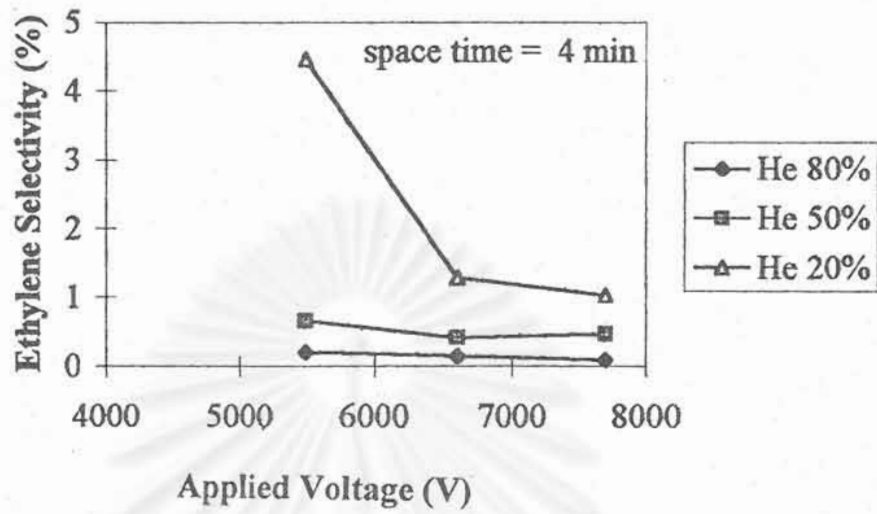
## 4.4 ผลของเวลาเก็บกัก

### 4.4.1 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทน

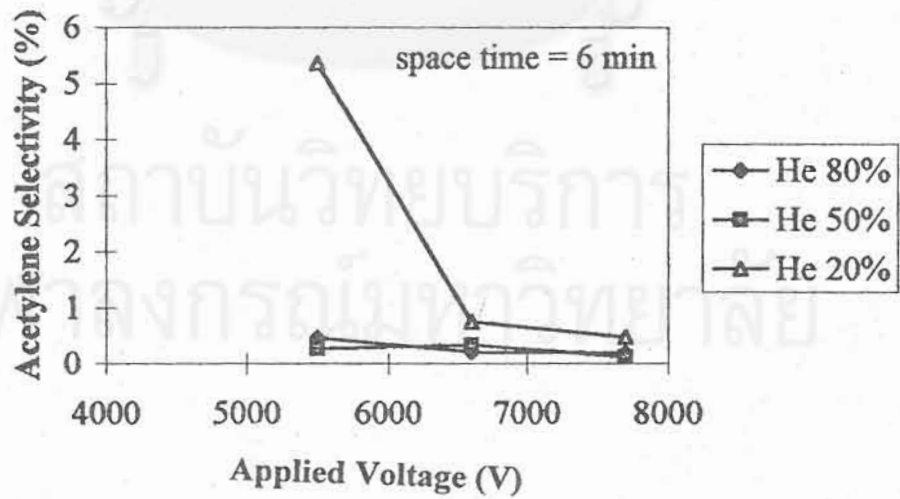
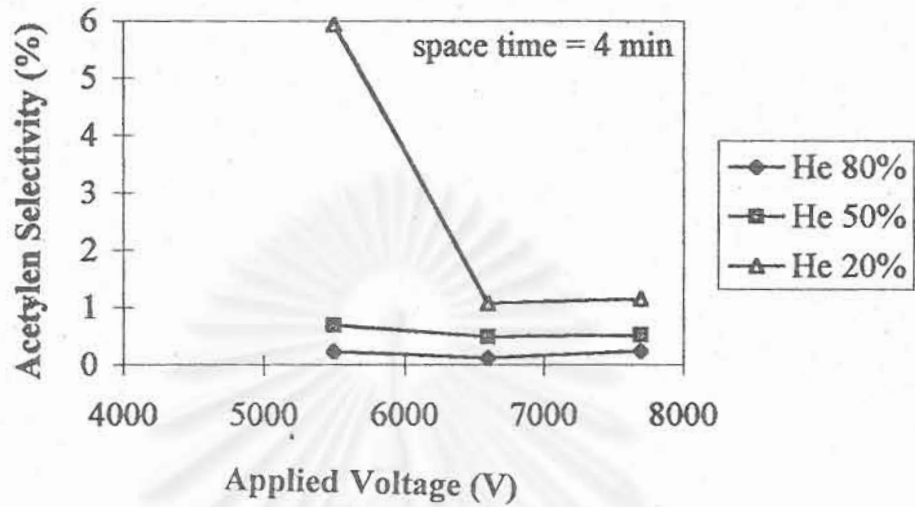
รูปที่ 4.23 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงมีเทนเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาเก็บกักจาก 4 นาทีเป็น 6 นาที ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของมีเทนมีโอกาสชนกับประจุอิเล็กตรอนมากขึ้น ส่งผลให้มีเทนเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ได้สูงขึ้น แต่ถ้าเพิ่มเวลาเก็บกักจาก 6 นาทีเป็น 8 นาที พบว่าการเปลี่ยนแปลงมีเทนเพิ่มขึ้นในอัตราที่ช้าลง แสดงว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนมีเทนเริ่มเข้าใกล้ระดับสูงสุด กล่าวคือถ้าเพิ่มเวลาเก็บกักสูงขึ้นเรื่อยๆ ประสิทธิภาพการเปลี่ยนมีเทนจะเพิ่มขึ้นถึงค่าคงที่ค่าหนึ่ง



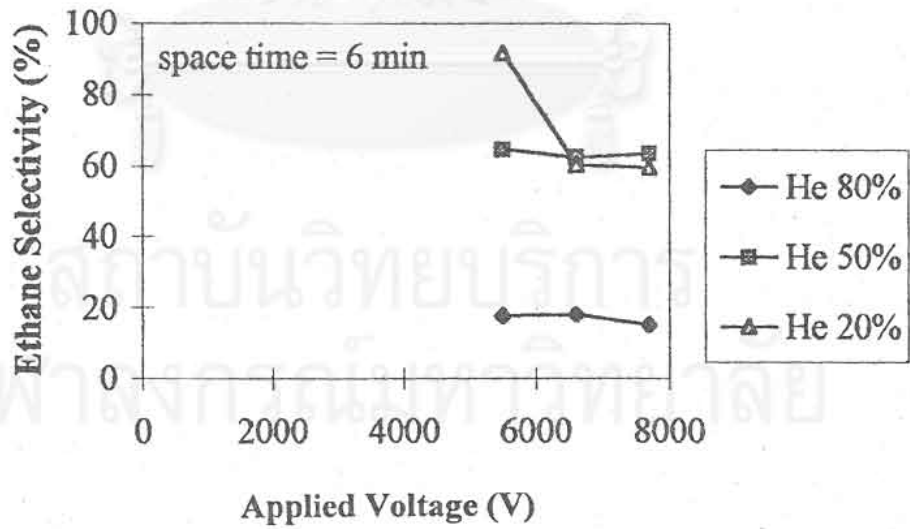
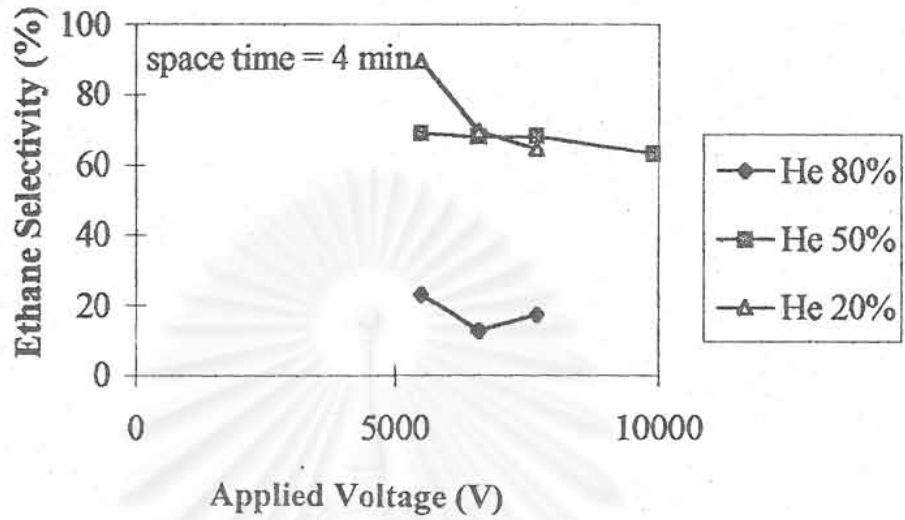
รูปที่ 4.16 ผลของความต่างศักย์ต่อการเปลี่ยนแปลงของมีเทนที่ความเข้มข้นฮีเลียมต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที



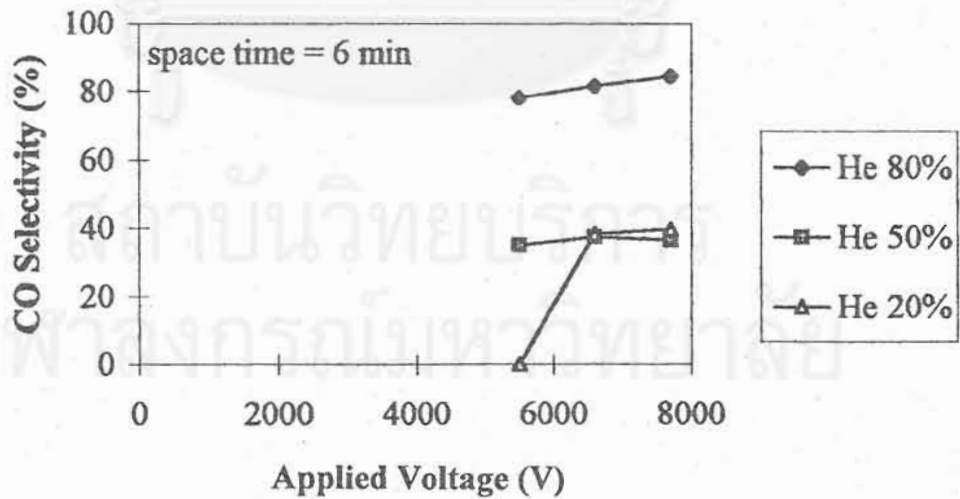
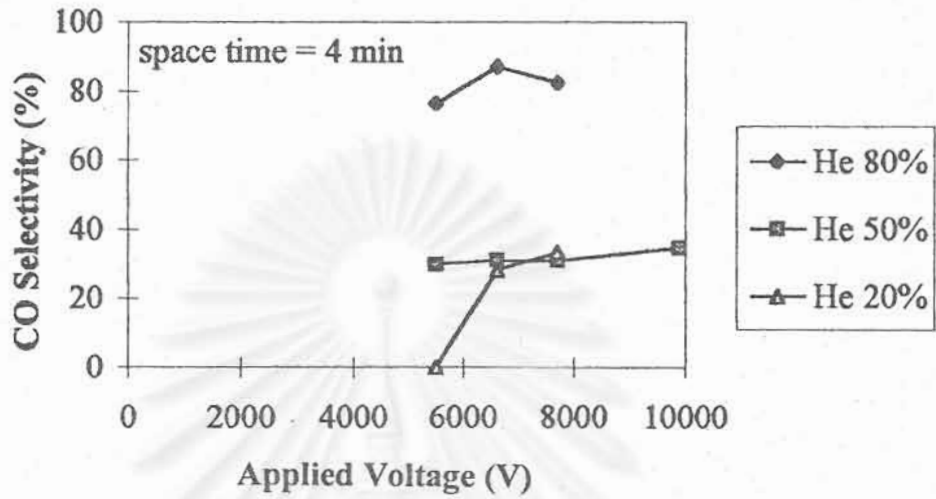
รูปที่ 4.17 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดเอริธีนที่ความเข้มข้นของฮีเลียมต่างๆที่อัตราส่วนระหว่าง  $\text{CO}_2$ :  $\text{CH}_4$  เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที



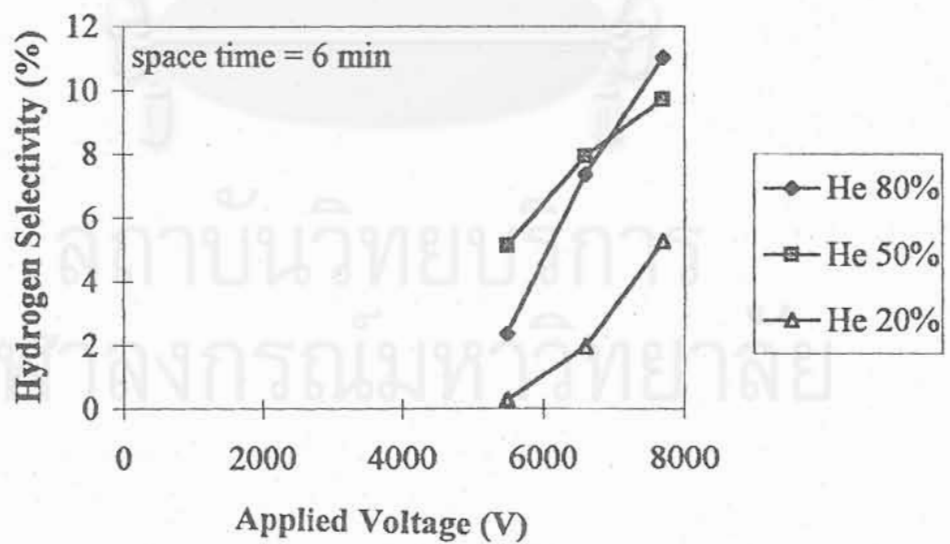
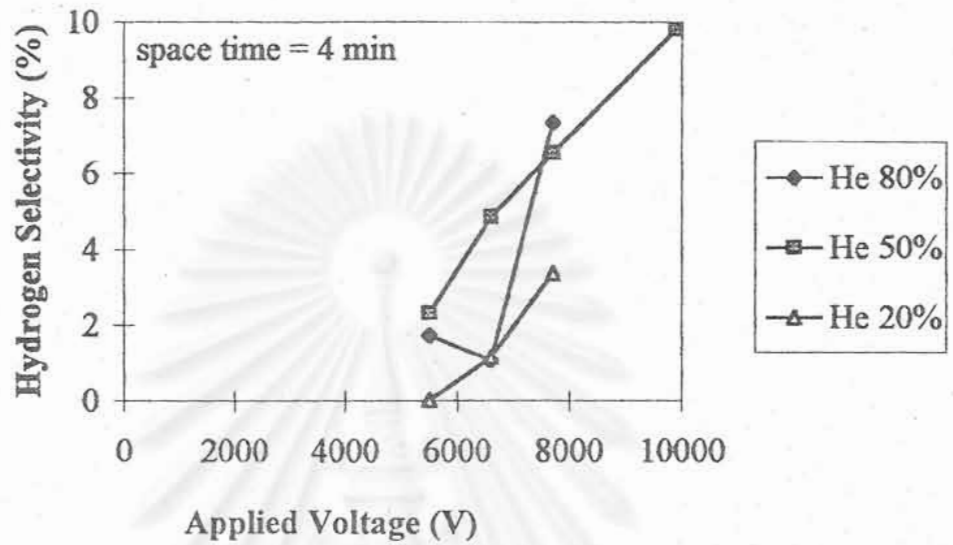
รูปที่ 4.18 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดอะเซทิลีนที่ความเข้มข้นฮีเลียมต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที



รูปที่ 4.19 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดอีเทนที่ความเข้มข้นฮีเลียมต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที

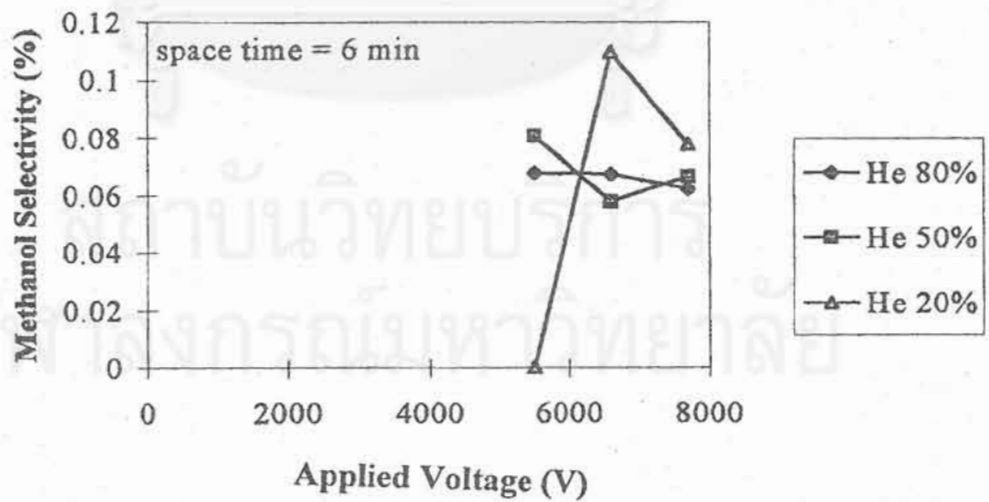
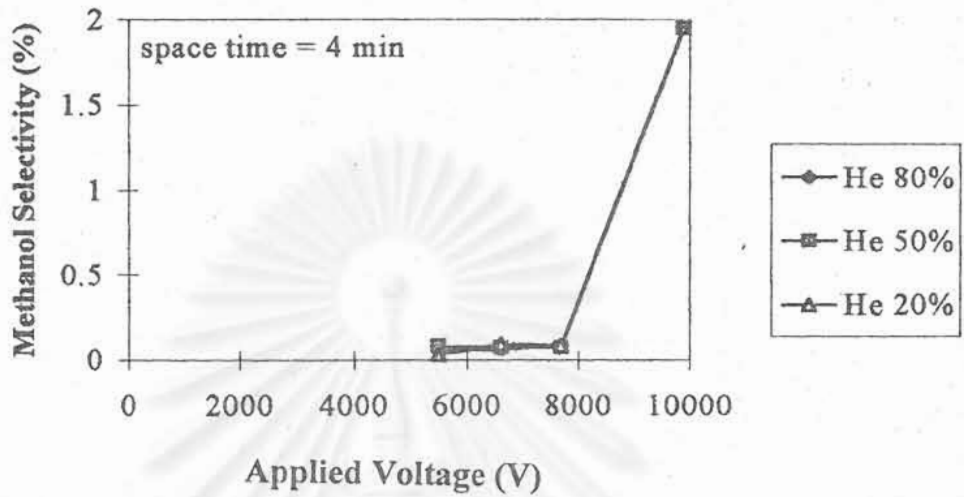


รูปที่ 4.20 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้นฮีเลียมต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที

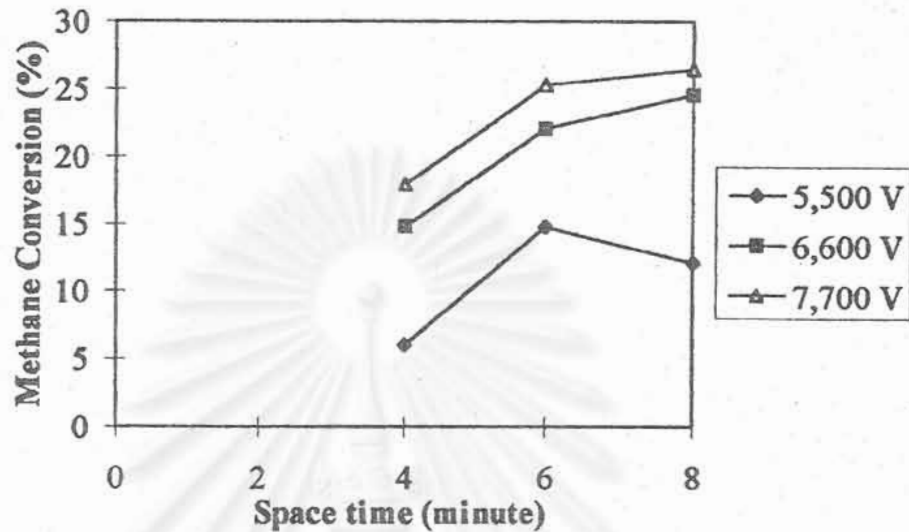


รูปที่ 4.21 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นฮีเลียมต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1 เวลาเก็บถัก 4 นาทีและ 6 นาที





รูปที่ 4.22 ผลของความต่างศักย์ต่อการเกิดเมธานอลที่ความเข้มข้นฮีเลียมต่างๆที่อัตราส่วน  $\text{CO}_2$ :  $\text{CH}_4$  เท่ากับ 1 : 1 เวลาเก็บกัก 4 นาทีและ 6 นาที

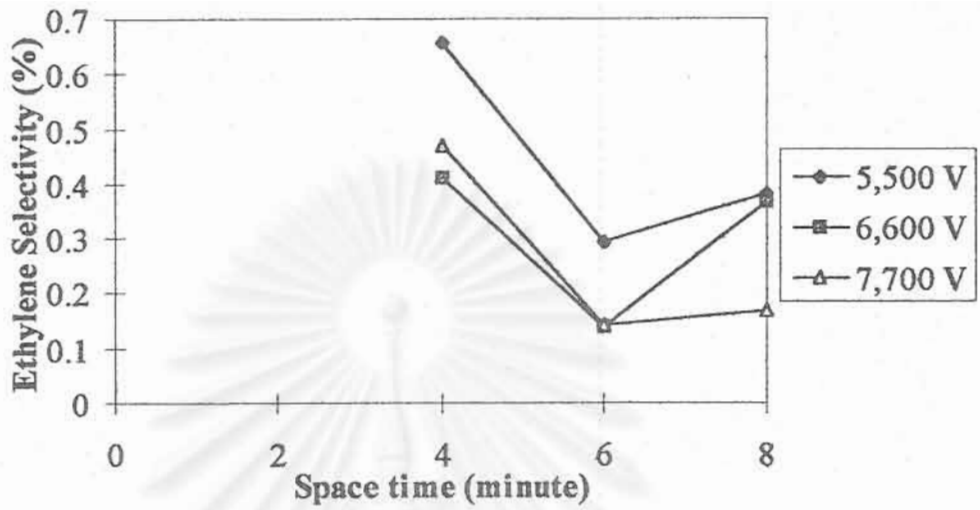


รูปที่ 4.23 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนที่ความต่างศักย์ต่างๆที่ความเข้มข้นฮีเลียม 50 % และ อัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1

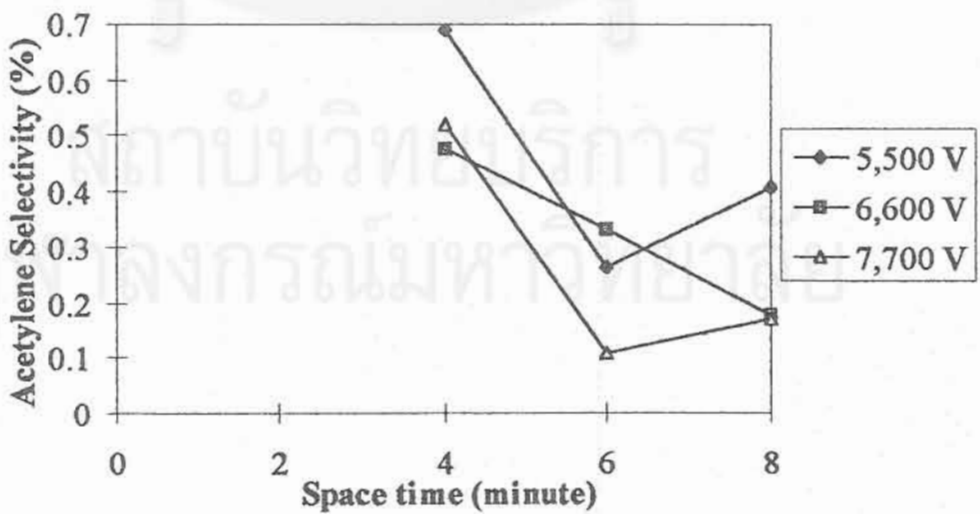
#### 4.4.2 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ

จะเห็นได้จากรูปที่ 4.24-4.29 ว่าเมื่อเพิ่มเวลาเก็บกัก ผลิตภัณฑ์  $\text{C}_2$  มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ ผลิตภัณฑ์พวกคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนสูงขึ้น ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าเมื่อเวลายาวนานขึ้น ผลิตภัณฑ์  $\text{C}_2$  จะถูกชนโดยอิเล็กตรอน ทำให้แตกตัวและเกิดปฏิกิริยาเป็นสารอื่น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ชี้ให้เห็นว่ามีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเวลาเก็บกักยาวนานขึ้น

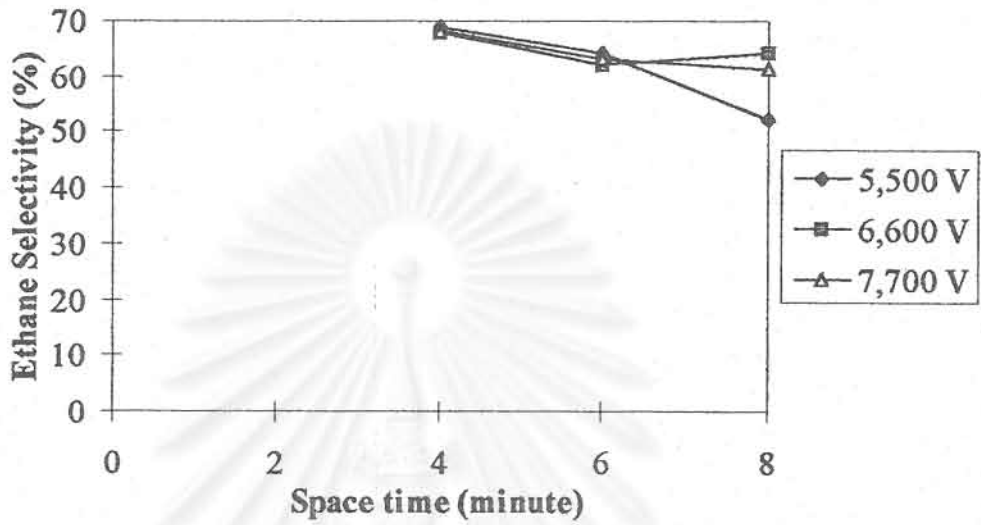
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



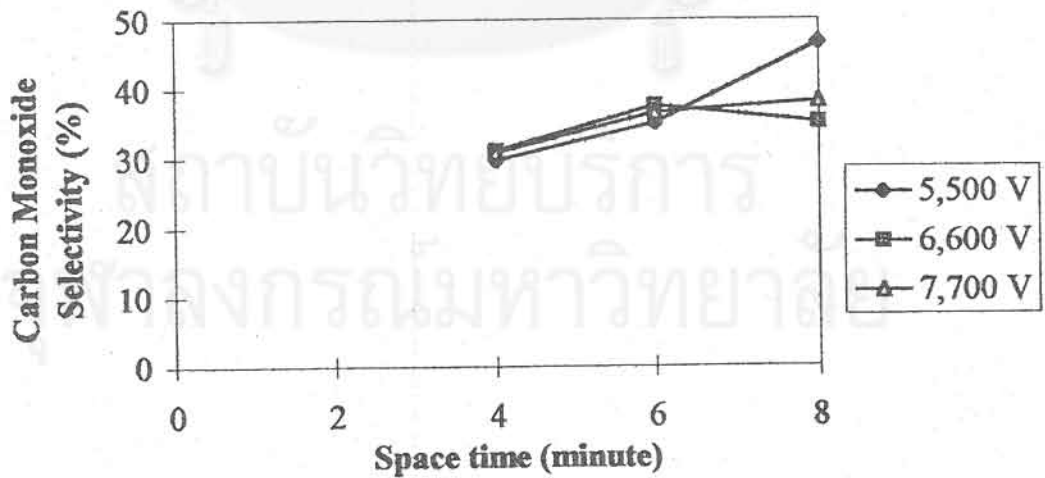
รูปที่ 4.24 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดเอทิลีนที่ความเข้มข้นฮีเลียม 50% และอัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1



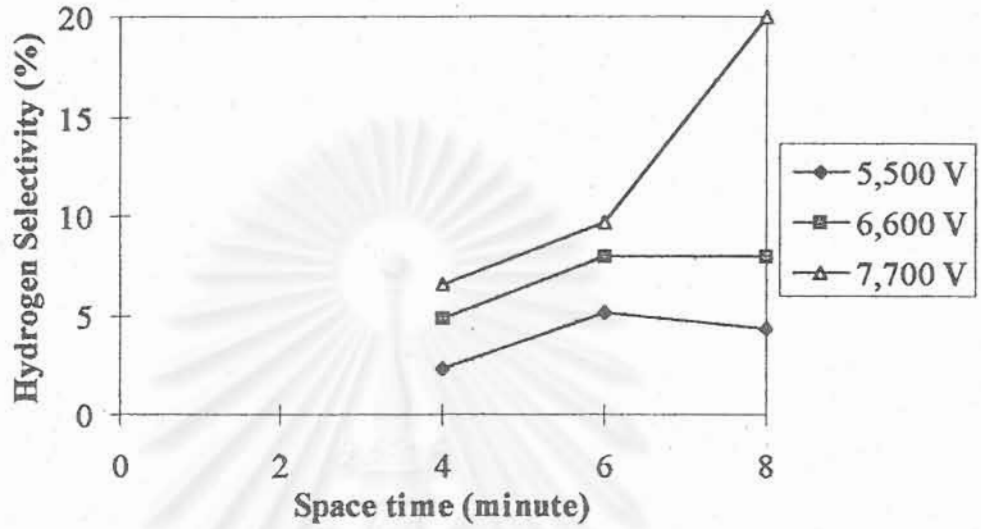
รูปที่ 4.25 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดอะเซทิลีนที่ความเข้มข้นฮีเลียม 50% และอัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1



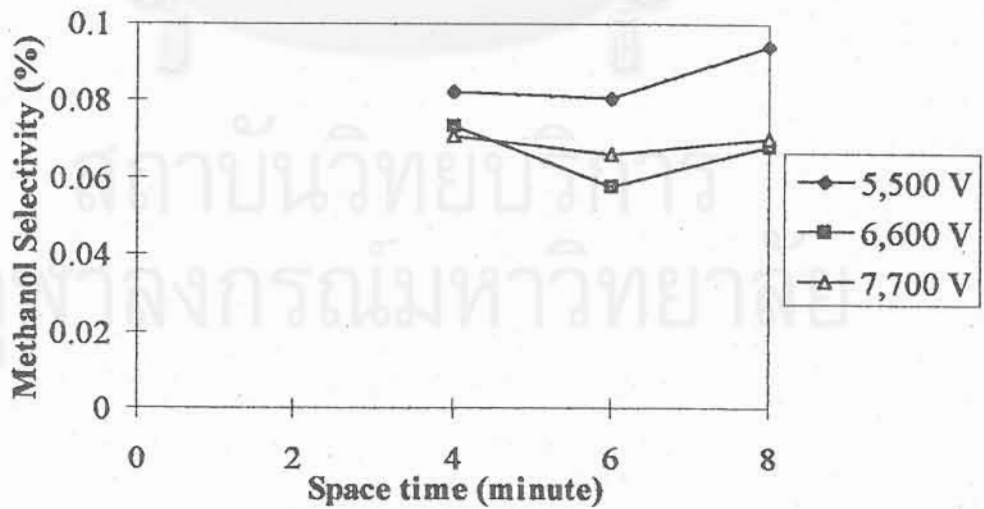
รูปที่ 4.26 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดอีเทนที่ความเข้มข้นฮีเลียม 50 % และอัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1



รูปที่ 4.27 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความเข้มข้นฮีเลียม 50 % และอัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1



รูปที่ 4.28 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นฮีเลียม 50% และอัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ 1:1



รูปที่ 4.29 ผลของเวลาเก็บกักต่อการเกิดเมธานอลที่ความเข้มข้นฮีเลียม 50% และอัตราส่วน  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  เท่ากับ

1:1

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในการทดลองนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Dielectric-Barrier Discharge เพื่อกระตุ้นโมเลกุลของมีเทนให้เกิดปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศที่มีคาร์บอนไดออกไซด์และฮีเลียมในอัตราส่วนต่างๆ โดยปฏิกิริยาเกิดจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงซึ่งปล่อยออกจากขั้วโลหะกับโมเลกุลของมีเทนภายในช่องว่างระหว่างขั้วไฟฟ้า เกิดไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมสูงขึ้น จากผลการทดลองได้ข้อสรุปดังต่อไปนี้

- ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงมีเทนภายใต้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง สามารถผลิตผลิตภัณฑ์จำนวนมาก คืออีเทน, เอทิลีน, อะเซทิลีน, คาร์บอนมอนอกไซด์, ไฮโดรเจนและเมทานอล
- ภายในสภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมในสารตั้งต้น การเปลี่ยนแปลงมีเทนจะสูงขึ้น
- การเพิ่มความเข้มข้นของฮีเลียมในสารตั้งต้น ทำให้การเปลี่ยนแปลงมีเทนเพิ่มสูงขึ้น
- การเพิ่มความต่างศักย์ ทำให้อิเล็กตรอนในระบบมีมากขึ้น จึงเกิดการชนกับโมเลกุลของสารตั้งต้นมากขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น
- การเพิ่มเวลาเก็บกัก เป็นการเพิ่มเวลาของปฏิกิริยาให้มากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น
- การเพิ่มความต่างศักย์และเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเกิดมากขึ้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์กลุ่ม  $C_2$  มีปริมาณลดลง
- ความเข้มข้นของฮีเลียมและความต่างศักย์มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ แต่มีผลน้อยมากต่อการเกิดเมทานอล
- ในการผลิตเมทานอลพบว่าอิทธิพลของความต่างศักย์มีผลมากกว่าเวลาเก็บกัก

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองจะเห็นได้ว่า มีผลิตภัณฑ์คาร์บอนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ดังนั้นจึงควรมีการทดสอบทางไอโซโทปเพื่อดูปฏิกิริยาของสารตั้งต้นแต่ละชนิด อีกจุดที่น่าสนใจคือศึกษาผลกระทบของความถี่สูงต่อการเปลี่ยนไปของมีเทน อันจะนำมาสู่การลดพลังงานที่ใช้ลง นอกจากนี้ควรมีการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ร่วมกับสนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูง ซึ่งคาดว่าจะน่าจะช่วยเพิ่มการเปลี่ยนแปลงมีเทนให้เพิ่มสูงขึ้น และเกิดเมทานอลสูงขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- Baerns, M. Oxidative Coupling of Methane for the Utilization of Natural Gas. in H.I. deLasa, G.Dogu, A. Ravella (eds.), Chemically Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products – NATO ASI Series. Series E: Applied Science 225 (1992): 289.
- Bhatnagar, R. and Mallinson, R.G. The Partial Oxidation of Methane Under the Influence of an AC Electric Discharge. Methane and Alkane Conversion Chemistry. M.M. Bhasin and D.N. Slocum (eds.), Plenum Publishing, N.Y., 1995
- Casey, P.S., McAllister, T. and Fogar, K. Selective Oxidation of Methane to Methanol at High Pressures. Ind. Eng. Chem. Res 33 (1994): 1120-1125.
- Chang, M.B. and Tseng, T.D. Gas-Phase Removal of  $H_2S$  and  $NH_3$  with Dielectric Barrier Discharges. J. Env. Eng 122 (1996): 41-45.
- Chaumette, P., in G. Imarisio, J.M. Bemtgen (eds.), Progress in Synthetic Fuels. Comm. Eur. (1988): 58.
- Chen, S. Y. and Willcox, D. Transient Kinetic Studies of the Partial Oxidation of Methane on  $V_2O_5/SiO_2$ . Ind.Eng. Chem. Res 33 (1994): 832-839.
- Edwards, J.H., and Maitra, A.M. The Chemistry of Methane Reforming with Carbon Dioxide and its Current and Potential Application. Fuel Processing & Technology 42 (1995): 269-289
- Eliasson, B., Hirth, M. and Kogelschatz, U. Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric Barrier Discharge. J. Phys. D: Appl. Phys 20 (1987): 1421-1437.
- Gesser, H.D.; Hunter, N.R. and Prakash, C.B. The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation. Chem. Rev 85 (1985): 235-244.
- Gillespie, J. Chemistry Revised Printing. 2<sup>nd</sup> ed. U.S.A.: Prentice-Hall International Editions, 1989
- Gogolides, E., Mary, D., Rhallabi, A. and Turban, G. RF Plasmas in Methane: Prediction of Plasma Properties and Neutral Radical Densities with Combined Gas-Phase Physics and Chemistry Model. Jpn. J. Appl. Phys 34 (1995): 261-270.
- Huang, J. Partial Oxidation of Methane to Methanol through Microwave Plasmas Reactor Design to Control Free-Radical Reactions. J. Phys. Chem 98 (1994): 206-210.
- Krylov, O.V. and Mamedov, A.Kh. Heterogeneous Catalytic Reaction of Carbon Dioxide. Russian Chemical Reviews 64 (1995): 877-900.
- Li, J., et al. Streamer Discharge Simulation in Flue Gas. IEEE Trans. Plasma Sci 23 (1995): 672-678.
- Lide, D.R. Handbook of chemistry and physics. 72<sup>nd</sup> ed. U.S.A.: CRC Press, 1991
- Lui, C., et al. Oxidative Coupling of Methane with AC and DC Corona Discharges. Industrial & Engineering Chemistry Research 35 (1996): 295-330.
- McCarty, J.G. Kinetic and Thermodynamic Descriptions of Co-oxidative Methane Dimerization. in G.A. Huff,

- A.D. Eastman (eds.), Preprints of Symposium on Methane Upgrading 36 (1991).
- Morinaga, K., Suzuki, M., The Chemical Reaction in Silent Electric Discharge. I. Bull. Chem. Soc. Of Japan 34 (1961): 157-161.
- Morinaga, K., Suzuki, M., The Chemical Reaction in Silent Electric Discharge. II. The Frequency Effect on Ozone Formation. Bull. Chem. Soc. of Japan 35 (1962): 204-207.
- Nasser, E. Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics. John Wiley & Sons, Inc. USA. 1971.
- Nishiyama, T., and Aika, K. Mechanism of the Oxidative Coupling of Methane Using CO<sub>2</sub> as an Oxidant over PBO-MgO. Journal of Catalysis 122 (1990): 346-351.
- Nomoto, Y. Improvement of Ozone Yield by a Silent-Surface Hybrid Discharge Ozonizer. IEEE Trans. Industry Appl 31 (1995): 1458-1461.
- Omata, K., Fukuoka, N. and Fujimoto, K. Methane Partial Oxidation to Methanol. I. Effects of Reaction Conditions and Additives. Ind. Eng. Chem. Res 33 (1944): 784-789.
- Penetrante, B.M. Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of NO in N<sub>2</sub>. IEEE Trans. Plasma Sci 23 (1995): 679-686.
- Periana, R.A. A Mercury-Catalyzed, High-Yield System for the Oxidation of Methane to Methanol. Science 259 (1993): 340-346.
- Poonphanapricha, P., Methane conversion in an AC electric discharge. Master's Thesis, Chulalongkorn University, 1997.
- Rosacha, L.A. Treatment of Hazardous Organic Wastes Using Silent Discharge Plasmas. in B.M. Penetrante and S.E. Schultheis (eds.), Non-Thermal Plasma Technique for Pollution Control -- NATO ASI Series G 34 (1993).
- Speight, J., Gas processing: Environmental Aspects and Methods. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.
- Thanyachotpaiboon, K., Direct Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons Under Dielectric-Barrier Discharge Influence. Master's Thesis, Chulalongkorn University, 1996.
- Wang, S., and Lu, G.Q. Carbon Dioxide Reforming of Methane to Produced Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts : State of the Art . Energy & Fuels 10 (1996): 896-904.
- Walsh, D.E. Direct Oxidative Methane Conversion at Elevated Pressures and Moderate Temperatures. Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992): 1259-1262.
- Yarlagadda, P.S., et al. Direct Catalytic Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons. Fuel Science & Technology Int'l 5 (1987): 169-183.
- Zanthoff, H. and Baerns, M. Oxidative Coupling of Methane in the Gas Phase. Kinetic Simulation and Experimental Verification. Ind. Eng. Chem. Res 29 (1990): 2-10.
- Zerger, R.P., Suib, S.L. and Zhang, Z. Preparation of Oxygenates with Methane/Oxygen Microwave Plasmas in G.A. Huff, D.A. Scarpiello (eds.), Preprints of Symposium on Natural Gas Upgrading II 37 (1992).





ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### สมมติฐาน และวิธีการคำนวณ

ในการคำนวณค่าต่างๆที่กล่าวถึงในงานวิจัยนี้ จำเป็นต้องมีการตั้งสมมติฐานดังนี้

1. ก๊าซทุกชนิดประพฤติตัวตามก๊าซอุดมคติ (Ideal Gases)
2. ความดันต่างของระบบมีค่าน้อยมาก และให้มีความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ
3. อุณหภูมิในระบบมีความต่างน้อยมาก และอุณหภูมิของระบบเท่ากับอุณหภูมิห้อง
4. อัตราการไหลของก๊าซตลอดทั้งระบบเปลี่ยนแปลง เนื่องจากส่วนประกอบของก๊าซที่เปลี่ยนแปลงมีค่าน้อยมาก

การคำนวณอัตราการไหลโดยโมลโดยรวมของก๊าซสามารถหาได้จากสมการข้างล่างนี้

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

เมื่อ  $q$  = อัตราการไหลโดยปริมาตรโดยรวมของก๊าซ (พิจารณาจากเครื่องวัดฟองสบู่)

$P$  = ความดันของระบบ (1 บรรยากาศ)

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

$T$  = อุณหภูมิสมบูรณ์ของระบบ (298 K)

จากนั้น สามารถหาค่าอัตราการไหลโดยโมลของแต่ละส่วนประกอบได้ โดยหาร้อยละของส่วนประกอบที่หาได้จาก GC มาคูณกับค่าอัตราการไหลโดยโมลโดยรวมของก๊าซนี้

สำหรับค่าการเปลี่ยนแปลงไปของสารตั้งต้นสามารถหาได้จาก

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{Mole Reactant}_{\text{in}} - \text{Mole Reactant}_{\text{out}}}{\text{Mole Reactant}_{\text{in}}} \times 100$$

เนื่องจากสารตั้งต้น 2 ชนิดที่ใช้ต่างประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนในแต่ละโมเลกุล ดังนั้นเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้แต่ละชนิด จึงคำนวณจากปริมาณคาร์บอนที่ผลิตได้ของแต่ละผลิตภัณฑ์เมื่อเทียบกับจำนวนอะตอมของคาร์บอนทั้งหมดที่ผลิตได้

$$\%C_2 \text{ Selectivity} = 2 \times (C_2 \text{ Produced} / \text{Total Carbon Occured}) \times 100$$

$$\%CO \text{ Selectivity} = (CO \text{ Produced} / \text{Total Carbon Occured}) \times 100$$

$$\%CH_3OH \text{ Selectivity} = (CH_3OH \text{ Produced} / \text{Total Carbon Occured}) \times 100$$

$$\%H_2 \text{ Selectivity} = (H_2 \text{ Produced} / CH_4 \text{ Reacted}) \times 100$$

## ภาคผนวก ข

### ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ข.1 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซฮีเลียมในสารตั้งต้น 80 % และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 4 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	Product Selectivities (%)						Carbondioxide Conversion(%)
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen	
5500	15.997	0.226	0.198	23.113	76.409	0.053	1.721	9.039
6600	24.343	0.108	0.136	12.692	87.003	0.061	1.067	13.999
7700	30.208	0.238	0.087	17.158	82.431	0.087	7.340	17.746

ตาราง ข.2 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซฮีเลียมในสารตั้งต้น 80% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 6 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	Product Selectivities (%)						Carbondioxide Conversion(%)
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen	
5500	24.237	0.461	3.748	17.514	78.209	0.068	2.347	14.551
6600	33.655	0.204	0.094	17.936	81.699	0.067	7.351	18.488
7700	39.142	0.180	0.069	15.038	84.651	0.062	11.009	22.503

ตาราง ข.3 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 2, ความเข้มข้นของก๊าซฮีเลียมในสารตั้งต้น 80% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 4 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	Product Selectivities (%)						Carbondioxide Conversion(%)
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen	
5500	21.859	0.624	0.442	65.057	33.858	0.019	9.157	15.575
6600	25.222	1.111	0.381	66.892	31.589	0.027	9.616	16.004
7700	29.492	0.631	0.293	65.108	33.929	0.039	12.041	20.571

ตาราง ข.4 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 2, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 80% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 6 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	Product Selectivities (%)						Carbondioxide Conversion(%)
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen	
5500	29.404	0.789	0.335	65.943	32.900	0.033	12.200	22.882
6600	37.680	0.412	0.257	65.746	33.554	0.031	14.731	25.770
7700	41.170	0.326	0.288	63.084	36.274	0.029	16.464	29.192

ตาราง ข.5 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 2 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 80% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 4 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	Product Selectivities (%)						Carbondioxide Conversion(%)
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen	
5500	28.330	0.188	0.218	65.328	34.240	0.026	13.719	12.868
6600	34.415	0.318	0.311	33.697	65.628	0.046	16.464	14.732
7700	39.640	0.219	0.213	31.409	68.109	0.049	19.673	18.179

ตาราง ข.6 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ 7700 โวลต์ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 0 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 80% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 4 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	% Selectivities					
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen
7700	14.874	0.579	0.722	98.699	0.000	0.000	3.832

ตาราง ข.7 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 50% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 4 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	% Selectivities					
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen
5500	6.071	0.687	0.654	68.923	29.653	0.082	2.326
6600	14.785	0.477	0.412	67.960	31.078	0.074	4.851
7700	17.938	0.520	0.468	68.160	30.781	0.071	6.551

ตาราง ข.8 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 50% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 6 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	% Selectivities					
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen
5500	14.826	0.263	0.294	64.363	35.000	0.081	5.123
6600	22.075	0.333	0.140	61.971	37.498	0.058	7.932
7700	25.212	0.109	0.143	63.211	36.471	0.066	9.074

ตาราง ข.9 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 50% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 8 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	% Selectivities					
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen
5500	12.134	0.409	0.382	52.400	46.715	0.094	4.364
6600	24.493	0.051	71.279	18.532	10.119	0.020	7.984
7700	26.491	0.170	0.169	61.411	38.180	0.070	19.957

ตาราง ข.10 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 20% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 4 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	% Selectivities					
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen
5500	0.250	5.935	4.456	89.581	0.000	0.028	0.015
6600	3.202	1.066	1.284	69.503	28.056	0.091	1.152
7700	9.874	1.148	1.033	64.387	33.348	0.085	3.367

ตาราง ข.11 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซอีเลียมในสารตั้งต้น 20% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 6 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	% Selectivities					
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen
5500	0.942	5.357	3.084	91.560	0.000	0.000	0.277
6600	3.980	0.742	0.671	60.094	38.384	0.110	1.921
7700	16.863	0.465	0.456	59.426	39.576	0.078	5.240

ตาราง ข.12 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ความต่างศักย์ต่างๆ (อัตราส่วน  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  เป็น 1 : 1, ความเข้มข้นของก๊าซฮีเลียมในสารตั้งต้น 0% และเวลาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 6 นาที)

Voltage (V)	% Methane Conversion	% Selectivities					
		acetylene	ethylene	ethane	CO	methanol	hydrogen
5500	0.379	7.030	1.418	91.552	0.000	0.000	0.020
6600	0.323	18.582	18.687	62.731	0.000	0.000	0.061
7700	6.605	0.304	0.272	64.209	35.118	0.097	2.275



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย