บทที่ 5

วิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 แบบจำลองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

การผลิตก๊าซสังเคราะห์มีปฏิกิริยาพื้นฐาน คือ การเปลี่ยนมีเทนด้วยไอน้ำและเปลี่ยนมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ดังสมการต่อไปนี้

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad [2.1]$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad [2.13]$$

เมื่อปฏิกิริยาทั้งสองเกิดขึ้นแล้ว คาดว่าผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่ยังมีเหลืออยู่ ก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่น ๆ ได้มาก พอรวบรวมได้ดังนี้

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \qquad [2.2]$$

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \qquad [2.3]$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad [2.4]$$

$$CO_2 + C \rightleftharpoons CO \qquad [2.5]$$

$$H_2O + C \rightleftharpoons H_2 + CO \qquad [2.8]$$

$$2H_2O + C \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 \qquad [5.1]$$

ในการศึกษาครั้งนี้กำหนดให้สารตั้งต้นที่ใช้ต้องมีไอน้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์มากเกินพอทุกการทดลอง จึงขจัดปัญหาการเกิดคาร์บอนได้ เพราะคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะถูกไอน้ำหรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ใช้ไปโดยปฏิกิริยา [2.5], [2.8] และ [5.1] ดังนั้น ในการพิจารณาปฏิกิริยาในขั้นต้น จึงเหลือเพียงปฏิกิริยาที่ [2.1], [2.2], [2.4] และ [2.13]

จากปฏิกิริยาทั้ง 4 ข้างต้น นำไปสร้างแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ ดังต่อไปนี้

<u>แบบจำลองที่ 1</u>

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$
$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

<u>แบบจำลองที่ 2</u>

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$
$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

<u>แบบจำลองที่ 3</u>

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$
$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$

<u>แบบจำลองที่ 4</u>

$$2CH_4 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 3CO + 5H_2$$
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

<u>แบบจำลองที่ 5</u>

$$2CH_4 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 3CO + 5H_2$$

<u>แบบจำลองที่ 6</u>

$$3CH_4 + CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4CO + 8H_2$$

ตรวจสอบแบบจำลองข้างต้นด้วยความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ในเชิงสมดุลเคมี โดยกำหนดให้ก๊าซต่าง ๆ เป็นก๊าซอุดมคติ ตามวิธีการดังต่อไปนี้

ก. คำนวณค่าคงที่สมดุล

โดยทั่วไปในทางปฏิบัติสามารถหาค่าคงที่สมดุลของก๊าซแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากคู่มือทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้ ดังเช่นจากข้อมูลในหนังสือ "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds" ของ Stull D.R. (1969) แสดงค่าคงที่สมดุลของก๊าซที่เป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ในรูปของ log k_p ได้ดังนี้

ตารางที่ 5.1 แสดงค่า log k_p ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ชนิดของก๊าซ	log k_p			
	923 K	973 K	1023 K	1073 K
CO	10.976	10.595	10.311	9.947
CO_2	22.439	21.090	20.085	18.800
H_2O	11.129	10.324	9.692	8.887
CH_4	-0.603	-0.906	-1.134	-1.423
H_2	0.000	0.000	0.000	0.000

จากข้อมูลนี้นำไปคำนวณหาค่าสมดุลของปฏิกิริยาทั้ง 4 ได้ โดยที่

$$\log K_p = \sum_{prod.} n_i . \log k_p - \sum_{react} n_i \log . k_p$$

เมื่อหาค่า anti log K_p ก็จะหาค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 5.2 แสดงค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ปฏิกิริยา	923 K	973 K	1023 K	1073 K
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	2.82	15.04	56.62	304.09
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	1.31	10.14	46.88	328.85
$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	2.16	1.48	1.21	0.92
$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	6.09	22.32	68.39	281.19

ข. คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

การคำนวณหาค่าปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายหลังการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะสมดุลจะเป็นไปในลักษณะเดียวกันของแต่ละแบบจำลอง จึงขอยกตัวอย่างวิธีการคำนวณเฉพาะแบบจำลองที่ 1 ดังนี้

กำหนดให้ที่สภาวะเริ่มต้นมี N_2 0.3 โมล CH_4 a โมล H_2O b โมล CO_2 0.7-a-b โมล ให้ CH_4 เข้าทำปฏิกิริยาไป X โมลในปฏิกิริยาที่ [2.13] และ Y โมลในปฏิกิริยาที่ [2.1] เกิดเป็น CO และ H_2 CO ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับไอน้ำไป Z โมล เกิด CO_2 และ H_2 ที่สภาวะสมดุล:-

<u>จำนวนโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์</u>

จำนวนโมลของ CH_4 = a-X-Y

จำนวนโมลของ CO_2 = 0.7-a-b-X+Z

จำนวนโมลของ H_2O = b-X-Y-Z

จำนวนโมลของ CO = 2X+Y-Z

จำนวนโมลของ H_2 = 2X+3Y+Z

รวมจำนวนโมลทั้งหมด = 0.7+X+2Y

<u>สัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์</u>

CH_4: $y_1 = (a-X-Y)/(0.7+X+2Y)$

CO_2: $y_2 = (0.7-a-b-X+Z)/(0.7+X+2Y)$

CO: $y_3 = (2X+Y-Z)/(0.7+X+2Y)$

H_2: $y_4 = (2X+3Y+Z)/(0.7+X+2Y)$

H_2O: $y_5 = (b-X-Y-Z)/(0.7+X+2Y)$

ค่าคงที่สมดุล K_1, K_2 และ K_3 จะคำนวณได้จากสมการ

$$K_1 = (y_3^2 . y_4^2)/(y_1 . y_2) \qquad [5.2]$$

$$= (2X+Y-Z)^2(2X+3Y+Z)^2/(a-X-Y)/(0.7-a-b-X+Z)/(0.7+X+2Y)^2 \qquad [5.3]$$

$$K_2 = (y_3 . y_4^3)/(y_1 . y_5) \qquad [5.4]$$

$$= (2X+Y-Z)(2X+3Y+Z)^3/(a-X-Y)/(b-X-Y-Z)/(0.7+X+2Y)^2 \qquad [5.5]$$

$$K_3 = (y_2 . y_4)/(y_3 . y_5) \qquad [5.6]$$

$$= (0.7-a-b-X+Z)(2X+3Y+Z)/(2X+Y-Z)/(b-X-Y-Z) \qquad [5.7]$$

จากสมการที่ [5.3],[5.5] และ [5.7] มีตัวแปรที่ไม่ทราบค่า 3 ค่า คือ X,Y และ Z เมื่อทราบค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาจากตารางที่ 5.2 จะสามารถแก้สมการหาค่า X,Y และ Z ได้ โดยใช้โปรแกรมยูเรกา (Eureka) ช่วยแก้สมการ และเมื่อทราบค่า X,Y และ Z ก็สามารถหาค่าสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดได้

ค. วิเคราะห์ผลการคำนวณกับผลการทดลอง

-<u>แบบจำลองที่ 1</u> จากผลการคำนวณ แสดงดังตารางที่ 5.3 เมื่อนำไปเขียนกราฟเปรียบเทียบระหว่างปริมาณก๊าซแต่ละชนิดในสภาวะสมดุลที่คำนวณได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์กับผลการทดลองที่ได้ พบว่า ปริมาณก๊าซที่ได้จากการคำนวณโดยแบบจำลองที่ 1 สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ แสดงได้ดังรูปที่ 5.1 กล่าวคือ แนวโน้มของปริมาณก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนมอนนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยามีแนวโน้มเดียวกันกับผลการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์

ตารางที่ 5.3 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาที่ 1

T=650 C

H2O/CO2/CH4	x	y	z	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0039	0.1173	0.0528	0.0061	0.2024	0.6735	0.1180
4.0/0.8/1.0	0.0000	0.1170	0.0406	0.0061	0.2252	0.6432	0.1255
4.0/1.0/1.0	0.0740	0.0251	0.1055	0.0313	0.2635	0.5849	0.1203
4.0/2.0/1.0	0.0001	0.0975	0.0039	0.0040	0.3416	0.4972	0.1572
4.0/3.0/1.0	0.0336	0.0506	0.0154	0.0056	0.4180	0.4011	0.1752
0.6/4.0/1.0	0.0212	0.1120	-0.1432	0.0225	0.3461	0.2787	0.3526
0.8/4.0/1.0	0.0006	0.1358	-0.1454	0.0111	0.3444	0.3109	0.3336
1.0/4.0/1.0	0.0541	0.0496	-0.0742	0.0489	0.3927	0.2461	0.3123
2.0/4.0/1.0	0.0097	0.1008	-0.0614	0.0085	0.3836	0.3581	0.2498
3.0/4.0/1.0	0.0010	0.0962	-0.0342	0.0043	0.4034	0.3906	0.2017

T=700 C

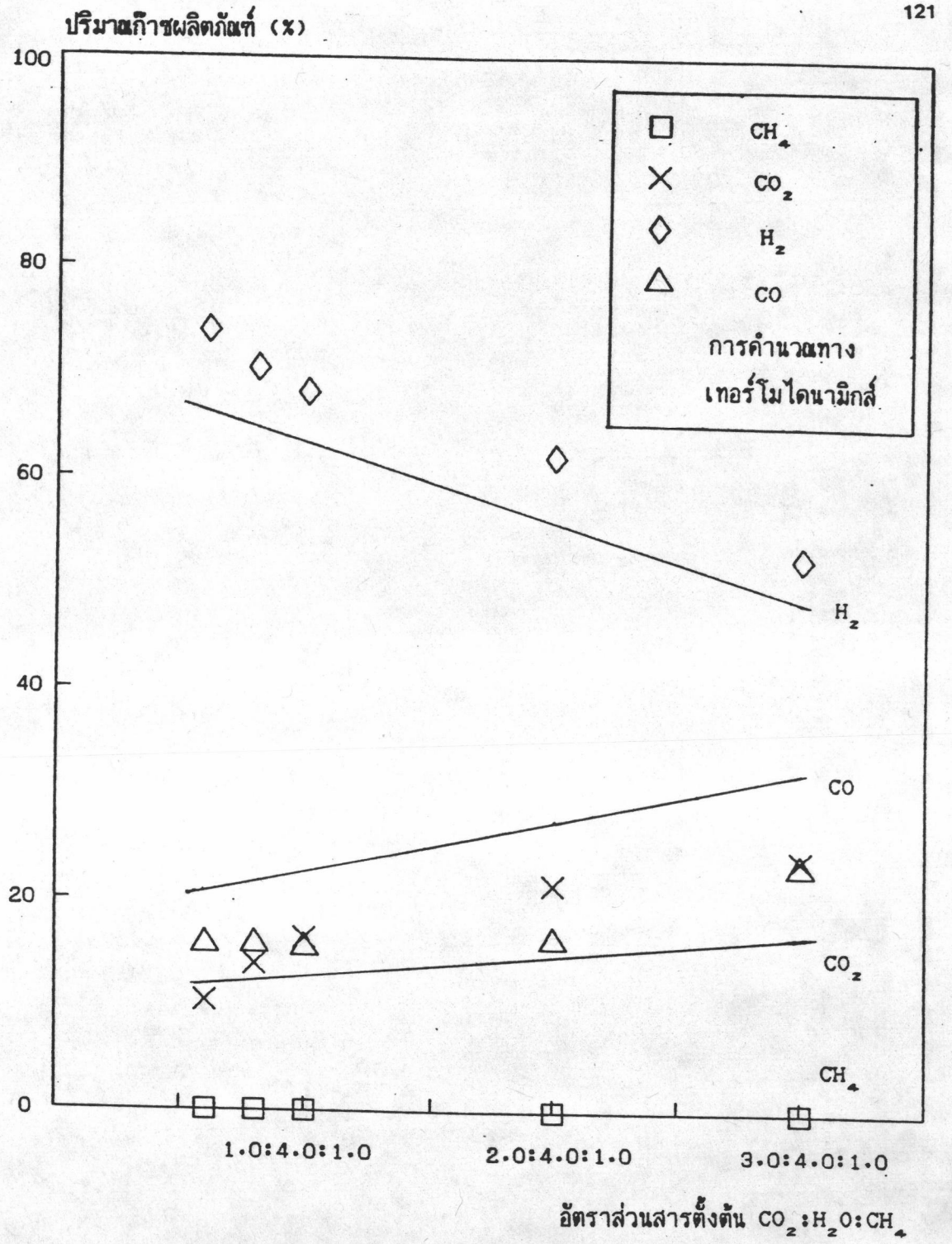
H2O/CO2/CH4	x	y	z	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0020	0.1221	0.0371	0.0014	0.1813	0.6707	0.1465
4.0/0.8/1.0	0.0000	0.1199	0.0257	0.0013	0.2028	0.6396	0.1563
4.0/1.0/1.0	0.0000	0.1160	0.0171	0.0012	0.2234	0.6101	0.1653
4.0/2.0/1.0	0.0219	0.0777	0.0061	0.0007	0.3160	0.4854	0.1979
4.0/3.0/1.0	0.0134	0.0737	-0.0212	0.0007	0.3952	0.3931	0.2110
0.6/4.0/1.0	0.0469	0.0984	-0.1615	0.0083	0.2967	0.2721	0.4230
0.8/4.0/1.0	0.0485	0.0905	-0.1400	0.0084	0.3067	0.2815	0.4034
1.0/4.0/1.0	0.0123	0.1256	-0.1474	0.0026	0.3198	0.3120	0.3656
2.0/4.0/1.0	0.0794	0.0273	-0.0267	0.0147	0.3583	0.3144	0.3126
3.0/4.0/1.0	0.0327	0.0661	-0.0282	0.0019	0.3762	0.3706	0.2513

T=750 C

H2O/CO2/CH4	x	y	z	yCH4	yCO2	yH2
4.0/0.6/1.0	0.0006	0.1241	0.0278	0.0004	0.1700	0.6674
4.0/0.8/1.0	0.0000	0.1204	0.0173	0.0005	0.1910	0.6354
4.0/1.0/1.0	0.0001	0.1164	0.0084	0.0003	0.2113	0.6053
4.0/2.0/1.0	0.0023	0.0976	-0.0219	0.0002	0.3055	0.4787
4.0/3.0/1.0	0.0381	0.0492	-0.0090	0.0004	0.3814	0.3803
0.6/4.0/1.0	0.1042	0.0416	-0.1336	0.0079	0.2706	0.2469
0.8/4.0/1.0	0.1392	-0.0058	-0.0772	0.0162	0.2882	0.2396
1.0/4.0/1.0	0.1173	0.0152	-0.0774	0.0098	0.2954	0.2659
2.0/4.0/1.0	0.0977	0.0057	-0.0194	0.0201	0.3530	0.2927
3.0/4.0/1.0	0.0275	0.0723	-0.0442	0.0003	0.3637	0.3628

T=800 C

H2O/CO2/CH4	x	y	z	yCH4	yCO2	yH2
4.0/0.6/1.0	0.0000	0.1249	0.0165	0.0001	0.1549	0.6617
4.0/0.8/1.0	0.0000	0.1206	0.0058	0.0002	0.1749	0.6286
4.0/1.0/1.0	0.0241	0.0925	0.0212	-0.0497	-0.1498	0.4999
4.0/2.0/1.0	0.0169	0.0831	-0.0215	-0.0319	0.1262	0.4165
4.0/3.0/1.0	0.0381	0.0492	-0.0090	0.0004	0.3814	0.3803
0.6/4.0/1.0	0.1042	0.0416	-0.1336	0.0079	0.2706	0.2469
0.8/4.0/1.0	0.0113	0.1344	-0.1949	0.0001	0.2841	0.2836
1.0/4.0/1.0	0.0041	0.1358	-0.1824	0.0001	0.2944	0.2940
2.0/4.0/1.0	0.0756	0.0408	-0.0595	0.0004	0.3157	0.3145
3.0/4.0/1.0	0.0275	0.0723	-0.0442	0.0003	0.3637	0.3628



รูปที่ 5.1 แสดงปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองเทียบกับที่ได้จากการคำนวณทาง เทอร์โมไดนามิกส์ เมื่ออุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนสารตั้งต้น U/Umf = 2.5 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 550 กรัม และอัตราส่วนสารตั้งต้น $CO_2:H_2O:CH_4$ ตั้งแต่ 0.6:4.0:1.0 ถึง 3.0:4.0:1.0

-<u>แบบจำลองที่ 2</u> จากผลการคำนวณที่แสดงไว้ในตารางที่ 5.4 พบว่า ค่าสัดส่วนจำนวนโมลเป็นลบที่อุณหภูมิ 700,750 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นไปไม่ได้ แบบจำลองนี้จึงไม่ใช่รูปแบบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 5.4 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาที่ 2

T=650 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0603	0.0402	0.0530	0.0755	0.5665	0.3050
4.0/0.8/1.0	0.0347	0.0618	0.0543	0.0781	0.5118	0.3558
4.0/1.0/1.0	0.0107	0.0826	0.0543	0.0790	0.4582	0.4085
4.0/2.0/1.0	-0.0537	0.1359	0.0434	0.1560	0.2695	0.5310
4.0/3.0/1.0	0.0712	-0.0011	0.0310	0.4695	0.3766	0.1229
0.6/4.0/1.0	-0.3039	0.4560	0.0001	0.0009	0.0005	0.9985
0.8/4.0/1.0	-0.2916	0.4374	0.0000	0.0002	0.0000	0.9998
1.0/4.0/1.0	-0.2787	0.4185	0.0004	0.0027	0.0016	0.9954
2.0/4.0/1.0	-0.2331	0.3498	0.0000	0.0004	0.0006	0.9990
3.0/4.0/1.0	-0.1999	0.2998	0.0003	0.0004	-0.0003	0.9995

T=700 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0326	-0.1187	3.4948	3.2081	-2.3116	-3.3913
4.0/0.8/1.0	-0.0037	-0.0809	4.6328	4.0043	-3.9021	-3.7350
4.0/1.0/1.0	0.0615	-0.0864	0.5779	0.8286	0.0478	-0.4543
4.0/2.0/1.0	-0.0817	0.1782	0.0086	0.0530	0.2706	0.6678
4.0/3.0/1.0	-0.1746	0.2621	0.0000	0.0011	0.0011	0.9977
0.6/4.0/1.0	-0.3042	0.4563	0.0001	0.0004	0.0000	0.9995
0.8/4.0/1.0	-0.2912	0.4370	0.0000	0.0009	0.0007	0.9984
1.0/4.0/1.0	-0.2793	0.4193	0.0000	0.0012	0.0012	0.9975
2.0/4.0/1.0	-0.2324	0.3491	0.0000	0.0019	0.0021	0.9960
3.0/4.0/1.0	0.1997	0.2997	-0.2498	0.0002	0.7498	0.4999

T=750 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0107	-0.1472	-4.1960	-3.5667	4.2096	4.5530
4.0/0.8/1.0	-0.0106	-0.1255	-3.9149	-3.3851	4.3116	3.9884
4.0/1.0/1.0	-0.0172	-0.1182	-4.6094	-4.2937	5.2660	4.6370
4.0/2.0/1.0	-0.0896	-0.0443	-4.0769	-4.2574	6.2287	3.1056
4.0/3.0/1.0	-0.1463	0.0124	-3.4540	-3.9017	6.4602	1.8955
0.6/4.0/1.0	-0.0391	-0.0999	0.9016	1.8122	-0.8927	-0.8212
0.8/4.0/1.0	-0.0115	-0.1263	1.0239	1.9594	-1.1126	-0.8707
1.0/4.0/1.0	-0.0334	-0.1035	0.9314	1.8934	-0.9009	-0.9240
2.0/4.0/1.0	0.0034	-0.1378	1.2474	2.4234	-1.3185	-1.3523
3.0/4.0/1.0	-0.0116	-0.1202	1.8579	3.3671	-2.2055	-2.0196

T=800 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.1169	-0.2787	-42.7347	-52.7183	30.8048	65.6483
4.0/0.8/1.0	0.1103	-0.2721	72.2455	94.2788	-54.5524	*********
4.0/1.0/1.0	0.1012	-0.2629	25.0576	34.1602	-20.0000	-38.2178
4.0/2.0/1.0	0.0418	-0.2029	13.3094	20.5347	-14.2915	-18.5525
4.0/3.0/1.0	-0.0110	-0.1597	**********	**********	146.8333	137.6667
0.6/4.0/1.0	-0.1855	0.0227	3.2266	4.4442	-5.2356	-1.4352
0.8/4.0/1.0	-0.1779	0.0152	3.8559	5.2781	-6.2905	-1.8435
1.0/4.0/1.0	-0.0161	-0.1476	1.4028	2.6217	-1.5866	-1.4379
2.0/4.0/1.0	-0.1013	-0.0600	6.4966	9.5817	-9.9065	-5.1718
3.0/4.0/1.0	-0.0166	-0.1447	4.2996	7.3157	-5.5808	-5.0346

-<u>แบบจำลองที่ 3</u> ผลการคำนวณดังตารางที่ 5.5 สัดส่วนโดยโมลของก๊าซมีเทนมีค่าเป็นลบที่ทุกอุณหภูมิ ในขณะที่สัดส่วนโดยดมลของก๊าซอื่น ๆ มีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง แบบจำลองที่ 3 นี้จึงไม่ใช้รูปแบบของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ตารางที่ 5.5 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาที่ 3

T=650 C

H20/C02/CH4	x	y	yCH4	yC02	yH2	yC0
4.0/0.6/1.0	0.0851	0.0360	0.0064	0.2026	0.6734	0.1176
4.0/0.8/1.0	0.1101	0.6255	-0.3222	-0.2195	0.8862	0.6555
4.0/1.0/1.0	0.7300	0.0402	-0.2021	0.2494	0.9279	0.0249
4.0/2.0/1.0	0.0507	0.0469	0.0040	0.3416	0.4972	0.1572
4.0/3.0/1.0	0.0357	0.0502	0.0027	0.4181	0.4100	0.1693
0.6/4.0/1.0	0.0000	0.1422	0.0112	0.3519	0.3184	0.3184
0.8/4.0/1.0	0.0000	0.1366	0.0107	0.3513	0.3190	0.3190
1.0/4.0/1.0	0.0013	0.1304	0.0100	0.3522	0.3220	0.3157
2.0/4.0/1.0	0.0212	0.0907	0.0065	0.3827	0.3632	0.2475
3.0/4.0/1.0	0.0310	0.0662	0.0043	0.4034	0.3906	0.2017

T=700 C

H20/C02/CH4	x	y	yCH4	yC02	yH2	yC0
4.0/0.6/1.0	0.0797	0.0445	0.0013	0.1813	0.6709	0.1464
4.0/0.8/1.0	0.0728	0.0471	0.0013	0.2028	0.6396	0.1563
4.0/1.0/1.0	0.0000	0.0000	0.5002	0.4998	0.0000	0.0000
4.0/2.0/1.0	0.0000	0.0000	0.3333	0.6667	0.0000	0.0000
4.0/3.0/1.0	0.0272	0.0600	0.0006	0.3969	0.3952	0.2072
0.6/4.0/1.0	0.0000	0.1508	0.0015	0.3358	0.3313	0.3313
0.8/4.0/1.0	0.0000	0.1445	0.0015	0.3359	0.3313	0.3313
1.0/4.0/1.0	0.0000	0.1387	0.0016	0.3359	0.3313	0.3313
2.0/4.0/1.0	0.0113	0.1045	0.0012	0.3562	0.3526	0.2899
3.0/4.0/1.0	0.0218	0.0778	0.0006	0.3796	0.3777	0.2421

T=750 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0000	0.0000	0.6250	0.3750	0.0000	0.0000
4.0/0.8/1.0	0.0000	0.0000	0.5557	0.4443	0.0000	0.0000
4.0/1.0/1.0	0.0688	0.0516	-0.0060	0.2187	0.6186	0.1687
4.0/2.0/1.0	0.0222	0.0652	0.0243	0.3024	0.4222	0.2512
4.0/3.0/1.0	0.0379	0.0620	-0.0198	0.3811	0.4405	0.1982
0.6/4.0/1.0	0.0000	0.1521	0.0001	0.3334	0.3332	0.3332
0.8/4.0/1.0	0.0000	0.1456	0.0002	0.3338	0.3330	0.3330
1.0/4.0/1.0	0.0000	0.1398	0.0002	0.3337	0.3330	0.3330
2.0/4.0/1.0	0.0055	0.1110	0.0003	0.3440	0.3433	0.3124
3.0/4.0/1.0	0.0163	0.0836	0.0002	0.3680	0.3675	0.2644

T=800 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0708	0.0541	0.0002	0.1551	0.6618	0.1830
4.0/0.8/1.0	0.0633	0.0573	0.0002	0.1752	0.6287	0.1959
4.0/1.0/1.0	0.0566	0.0600	0.0002	0.1953	0.5976	0.2070
4.0/2.0/1.0	0.0314	0.0686	0.0000	0.2893	0.4670	0.2438
4.0/3.0/1.0	0.0155	0.0720	0.0000	0.3705	0.3705	0.2590
0.6/4.0/1.0	0.0000	0.0000	0.2500	0.7500	0.0000	0.0000
0.8/4.0/1.0	0.0000	0.1460	-0.0002	0.3330	0.3336	0.3336
1.0/4.0/1.0	0.0000	0.1401	-0.0001	0.3331	0.3335	0.3335
2.0/4.0/1.0	0.0000	0.0000	0.2501	0.7499	0.0000	0.0000
3.0/4.0/1.0	0.0000	0.0000	0.2500	0.7500	0.0000	0.0000

-<u>แบบจำลองที่ 4</u> จากผลการคำนวณตามตารางที่ 5.6 พบว่า สัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดไม่เป็นไปในแนวเดียวกันกับผลการทดลอง รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาจึงไม่เป็นไปตามแบบจำลองที่ 4 นี้

ตารางที่ 5.6 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาที่ 4

T=650 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0080	0.0070	0.3727	0.2731	0.2620	0.0923
4.0/0.8/1.0	0.0003	0.0001	0.5459	0.4388	0.0107	0.0046
4.0/1.0/1.0	0.0350	0.0046	0.0226	0.1664	0.5495	0.2614
4.0/2.0/1.0	0.0049	-0.0198	0.2671	0.5488	0.0607	0.1234
4.0/3.0/1.0	0.0143	-0.0385	0.1047	0.4924	0.1782	0.2247
0.6/4.0/1.0	0.0063	-0.0414	0.2158	0.6618	0.0146	0.1078
0.8/4.0/1.0	0.0004	-0.0029	0.2477	0.7439	0.0007	0.0078
1.0/4.0/1.0	0.0032	-0.0197	0.2304	0.7017	0.0104	0.0574
2.0/4.0/1.0	0.0088	-0.0406	0.1819	0.6054	0.0600	0.1527
3.0/4.0/1.0	0.0165	-0.0541	0.1057	0.4800	0.1630	0.2513

T=700 C

H2O/CO2/CH4	x	y	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0293	0.0000	0.0854	0.1052	0.5396	0.2698
4.0/0.8/1.0	0.0000	0.0000	0.5557	0.4443	0.0000	0.0000
4.0/1.0/1.0	0.0000	0.0000	0.5002	0.4998	0.0000	0.0000
4.0/2.0/1.0	0.0000	0.0000	0.3333	0.6667	0.0000	0.0000
4.0/3.0/1.0	0.0000	0.0000	0.2500	0.7500	0.0000	0.0000
0.6/4.0/1.0	0.0002	-0.0109	0.2529	0.7431	-0.0155	0.0195
0.8/4.0/1.0	0.0001	-0.0004	0.2496	0.7492	0.0002	0.0010
1.0/4.0/1.0	0.0001	-0.0004	0.2496	0.7489	0.0003	0.0012
2.0/4.0/1.0	0.0000	0.0000	0.2501	0.7499	0.0000	0.0000
3.0/4.0/1.0	0.0000	0.0000	0.2500	0.7500	0.0000	0.0000

T=750 C

H20/C02/CH4	x	y	yCH4	yC02	yH2	yC0
4.0/0.6/1.0	0.0107	-0.1472	0.6712	-0.5990	-0.4451	1.3728
4.0/0.8/1.0	-0.0106	-0.1255	22.1014	-2.6667	-30.4783	12.0435
4.0/1.0/1.0	-0.0172	-0.1182	-7.4800	-0.6933	11.3689	-2.1956
4.0/2.0/1.0	-0.0896	-0.0443	-0.7998	-0.5320	1.6506	0.6812
4.0/3.0/1.0	-0.1463	0.0124	-0.6515	-0.5213	1.4332	0.7396
0.6/4.0/1.0	-0.0391	-0.0999	1.3750	2.0189	-2.1056	-0.2883
0.8/4.0/1.0	-0.0115	-0.1263	0.4940	0.8841	-0.5981	0.2200
1.0/4.0/1.0	-0.0334	-0.1035	1.2689	1.8484	-1.9583	-0.1590
2.0/4.0/1.0	0.0034	-0.1378	0.2991	0.5864	-0.3106	0.4252
3.0/4.0/1.0	-0.0116	-0.1202	0.7209	1.0235	-1.1390	0.3947

T=800 C

H20/C02/CH4	x	y	yCH4	yC02	yH2	yC0
4.0/0.6/1.0	0.1169	-0.2787	-0.2635	-0.3743	0.7665	0.8713
4.0/0.8/1.0	0.1103	-0.2721	-0.2540	-0.3455	0.7375	0.8620
4.0/1.0/1.0	0.1012	-0.2629	-0.2396	-0.3173	0.7009	0.8560
4.0/2.0/1.0	0.0418	-0.2029	-0.0589	-0.1036	0.3048	0.8577
4.0/3.0/1.0	-0.0110	-0.1597	1.1779	1.1124	-2.4213	1.1310
0.6/4.0/1.0	-0.1855	0.0227	-0.8312	-0.7796	1.7139	0.8969
0.8/4.0/1.0	-0.1779	0.0152	-0.8239	-0.7646	1.7073	0.8813
1.0/4.0/1.0	-0.0161	-0.1476	0.6640	1.0173	-0.9746	0.2934
2.0/4.0/1.0	-0.1013	-0.0600	-1.0419	-0.9693	2.1561	0.8551
3.0/4.0/1.0	-0.0166	-0.1447	1.2229	1.4033	-2.2653	0.6392

-<u>แบบจำลองที่ 5</u> จากการคำนวณ พบว่า สัดส่วนโดยโมลของก๊าซมีเทนมีค่าเป็นลบที่ทุกอุณหภูมิ ดังผลการคำนวณในตารางที่ 5.7 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงไม่ประกอบด้วยปฏิกิริยาตามแบบจำลองที่ 5 นี้

ตารางที่ 5.7 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาที่ 5

T=650 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0543	0.0452	0.0570	0.4489	0.4489
4.0/0.8/1.0	0.0545	0.0307	0.1103	0.4295	0.4295
4.0/1.0/1.0	0.0537	0.0236	0.1595	0.4085	0.4085
4.0/2.0/1.0	0.0479	0.0095	0.3428	0.3239	0.3239
4.0/3.0/1.0	0.0454	-0.0068	0.4465	0.2801	0.2801
0.6/4.0/1.0	0.0633	0.0321	0.4924	0.2378	0.2378
0.8/4.0/1.0	0.0634	0.0246	0.4836	0.2459	0.2459
1.0/4.0/1.0	0.0624	0.0203	0.4786	0.2505	0.2505
2.0/4.0/1.0	0.0651	-0.0204	0.4304	0.2950	0.2950
3.0/4.0/1.0	0.0529	-0.0104	0.4423	0.2841	0.2841

T=700 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0603	0.0116	0.0386	0.4749	0.4749
4.0/0.8/1.0	0.0590	0.0068	0.0951	0.4490	0.4490
4.0/1.0/1.0	0.0594	-0.0051	0.1390	0.4330	0.4330
4.0/2.0/1.0	0.0504	-0.0018	0.3316	0.3351	0.3351
4.0/3.0/1.0	0.0435	0.0010	0.4558	0.2716	0.2716
0.6/4.0/1.0	0.0831	-0.0163	0.4352	0.2906	0.2906
0.8/4.0/1.0	0.0761	-0.0079	0.4453	0.2813	0.2813
1.0/4.0/1.0	0.0683	0.0044	0.4598	0.2679	0.2679
2.0/4.0/1.0	0.0577	0.0020	0.4569	0.2706	0.2706
3.0/4.0/1.0	0.0497	0.0011	0.4558	0.2715	0.2715

T=750 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0632	-0.0036	0.0303	0.4867	0.4867
4.0/0.8/1.0	0.0607	-0.0018	0.0897	0.4560	0.4560
4.0/1.0/1.0	0.0586	-0.0012	0.1418	0.4297	0.4297
4.0/2.0/1.0	0.0499	0.0004	0.3338	0.3329	0.3329
4.0/3.0/1.0	0.0438	-0.0002	0.4543	0.2730	0.2730
0.6/4.0/1.0	0.0775	-0.0033	0.4505	0.2764	0.2764
0.8/4.0/1.0	0.0736	-0.0017	0.4526	0.2746	0.2746
1.0/4.0/1.0	0.0705	-0.0013	0.4530	0.2741	0.2741
2.0/4.0/1.0	0.0582	0.0005	0.4550	0.2723	0.2723
3.0/4.0/1.0	0.0501	-0.0004	0.4541	0.2731	0.2731

T=800 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0626	-0.0005	0.0320	0.4843	0.4843
4.0/0.8/1.0	0.0604	-0.0003	0.0906	0.4548	0.4548
4.0/1.0/1.0	0.0584	-0.0002	0.1425	0.4289	0.4289
4.0/2.0/1.0	0.0500	0.0000	0.3333	0.3333	0.3333
4.0/3.0/1.0	0.0438	-0.0002	0.4543	0.2730	0.2730
0.6/4.0/1.0	0.0763	-0.0005	0.4539	0.2733	0.2733
0.8/4.0/1.0	0.0730	-0.0002	0.4543	0.2730	0.2730
1.0/4.0/1.0	0.0701	-0.0003	0.4542	0.2730	0.2730
2.0/4.0/1.0	0.0583	0.0002	0.4546	0.2726	0.2726
3.0/4.0/1.0	0.0500	0.0000	0.4545	0.2727	0.2727

-<u>แบบจำลองที่ 6</u> จากผลการคำนวณ พบว่า สัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิด บางครั้งมีค่าติดลบ และบางอัตราส่วนสารตั้งต้น สัดส่วนโดยโมลนี้มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งเป็นไปไม่ได้ ดังนั้น รูปแบบการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะไม่เกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียว

ตารางที่ 5.8 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาที่ 6

T=650 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	-0.0522	-1.2938	-0.5844	1.9188	0.9594
4.0/0.8/1.0	-0.0454	-1.7596	-0.9719	2.4877	1.2438
4.0/1.0/1.0	0.0264	0.0844	0.2029	0.4751	0.2376
4.0/2.0/1.0	0.0287	0.0262	0.3235	0.4335	0.2168
4.0/3.0/1.0	0.0225	0.0377	0.4528	0.3396	0.1698
0.6/4.0/1.0	0.0000	0.2500	0.7500	0.0000	0.0000
0.8/4.0/1.0	0.0875	-0.1539	0.4616	0.3462	0.3462
1.0/4.0/1.0	0.0000	0.2500	0.7500	0.0000	0.0000
2.0/4.0/1.0	0.0041	0.2198	0.7284	0.0259	0.0259
3.0/4.0/1.0	0.0227	0.0716	0.6226	0.1529	0.1529

T=700 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0323	0.0613	0.0932	0.5637	0.2818
4.0/0.8/1.0	-0.0738	-0.9167	-0.4563	1.5820	0.7910
4.0/1.0/1.0	-0.0733	-0.9533	-0.5378	1.6607	0.8304
4.0/2.0/1.0	-0.0704	-1.1824	-1.0274	2.1398	1.0699
4.0/3.0/1.0	-0.0169	0.6419	1.2986	-0.6270	-0.3135
0.6/4.0/1.0	-0.0043	0.2753	0.7680	-0.0216	-0.0216
0.8/4.0/1.0	0.0171	0.1530	0.6808	0.0831	0.0831
1.0/4.0/1.0	0.0162	0.1543	0.6816	0.0820	0.0820
2.0/4.0/1.0	-0.0600	0.8558	1.1826	-0.5192	-0.5192
3.0/4.0/1.0	0.0261	0.0480	0.6057	0.1732	0.1732

T=750 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	-0.0899	-0.7602	-0.3176	1.3852	0.6926
4.0/0.8/1.0	-0.1713	-0.5503	-0.2322	1.1883	0.5942
4.0/1.0/1.0	-0.0891	-0.8008	-0.4290	1.4865	0.7433
4.0/2.0/1.0	0.0300	0.0188	0.3151	0.4441	0.2221
4.0/3.0/1.0	0.4170	-0.3157	-0.0419	0.9050	0.4525
0.6/4.0/1.0	-0.0631	0.7078	1.0769	-0.3923	-0.3923
0.8/4.0/1.0	0.0218	0.1283	0.6631	0.1043	0.1043
1.0/4.0/1.0	0.0335	0.0630	0.6164	0.1603	0.1603
2.0/4.0/1.0	-0.0782	1.1321	1.3800	-0.7560	-0.7560
3.0/4.0/1.0	-0.0822	1.4711	1.6222	-1.0467	-1.0467

T=800 C

H2O/CO2/CH4	x	yCH4	yCO2	yH2	yCO
4.0/0.6/1.0	0.0414	0.0015	0.0633	0.6235	0.3117
4.0/0.8/1.0	0.0961	-0.1700	0.0004	0.7797	0.3899
4.0/1.0/1.0	0.0385	0.0022	0.1443	0.5690	0.2845
4.0/2.0/1.0	-0.1018	-0.7881	-0.5867	1.5832	0.7916
4.0/3.0/1.0	0.0029	0.2114	0.6960	0.0618	0.0309
0.6/4.0/1.0	-0.0875	0.9562	1.2543	-0.6053	-0.6053
0.8/4.0/1.0	-0.0898	1.0285	1.3062	-0.6673	-0.6673
1.0/4.0/1.0	-0.0917	1.1022	1.3587	-0.7305	-0.7305
2.0/4.0/1.0	-0.0968	1.4907	1.6360	-1.0633	-1.0633
3.0/4.0/1.0	0.0326	0.0047	0.5748	0.2102	0.2102

ง. บทสรุป

เมื่อนำผลการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของก๊าซแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ในเชิงสมดุลเคมีทุกแบบจำลองเปรียบเทียบกับผลการทดลอง พบว่า รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาตามแบบจำลองที่ 1 เท่านั้นที่ให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลอง ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อก๊าซมีเทนทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงกับไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จึงเป็นดังนี้

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad [2.1]$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad [2.13]$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad [2.4]$$

5.2 <u>อิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์</u>

5.2.1 อัตราส่วนสารตั้งต้น

ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนสารตั้งต้นไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น 2.5 เท่าของความเร็วในการเกิดฟลูอิไดเซชัน และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 550 กรัม แบ่งออกเป็น 2 กรณี คือ

ก. อิทธิพลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ทำการแปรอัตราส่วนสารตั้งต้น $CO_2:H_2O:CH_4$ ในช่วง 0.6:4.0:1.0 ถึง 3.0:4.0:1.0 โดยไอน้ำมีปริมาณเป็น 4 เท่าของปริมาณก๊าซมีเทนทุกการทดลอง โดยเพิ่มปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงดังกล่าว เมื่อนำก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาทำการวิเคราะห์

ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.1 พบว่า ก๊าซผลิตภัณฑ์มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนน้อยลงอย่างเห็นได้ชัด แต่ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างมาก และก๊าซมีเทนไม่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์

การที่ให้ไอน้ำมีปริมาณเป็น 4 เท่าของปริมาณก๊าซมีเทน จึงเกิดปฏิกิริยาที่ [2.1] ขึ้นอย่างแน่นอน โดยสามารถอธิบายผลการทดลอง ได้ดังนี้ เมื่อปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ควรมีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เพราะปฏิกิริยาที่ [2.13] จะเข้าสมดุลใหม่ ก๊าซมีเทนถูกใช้ไปได้มากขึ้น ก๊าซมีเทนจึงไม่ปรากฏในผลิตภัณฑ์เลย แต่จากผลการทดลอง พบว่า ก๊าซไฮโดรเจนมีปริมาณลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะไปรบกวนค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซชิฟท์ (ปฏิกิริยาที่ [2.4]) ซึ่งค่าคงที่สมดุลดังกล่าวแสดงเป็นสมการได้ดังนี้

$$K_3 = (y_2 \cdot y_4)/(y_3 \cdot y_5) \qquad [5.8]$$

จากสมการ [5.8] แสดงได้ว่า เมื่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณสูงขึ้น ค่าคงที่สมดุลจะเปลี่ยนแปลง แต่ตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ที่อุณหภูมิใด ๆ ค่าคงที่สมดุลแต่ละปฏิกิริยาจะต้องมีค่าคงที่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จึงเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ [2.1] และ [2.13] ใหม่ เพื่อรักษาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซ ชิฟท์ไว้ให้คงที่ ณ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง เกิดเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยา [2.4] ทำให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนกลับลดลงอย่างเห็นได้ชัด

อัตราส่วน H_2/CO ที่ได้จะลดลง เมื่อปริมาณสารตั้งต้นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากผลการทดลองรูปที่ 4.2 โดยมีอัตราส่วน H_2/CO ลดลงจาก 4.68 เป็น 2.25 แต่อัตราส่วนที่นำไปใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอยู่ในช่วง 1.0 ถึง 2.5 จากผลการทดลอง พบว่า ที่อัตราส่วนสารตั้งต้น $H_2O:CO_2:CH_4$ เป็น 3.0:4.0:1.0 เท่านั้นที่ให้อัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2.25 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะกับการผลิตเมธานอล

ข. อิทธิพลของไอน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยา

ทำการแปรค่าอัตราส่วนสารตั้งต้น $H_2O:CO_2:CH_4$ ในช่วงตั้งแต่ 0.6:4.0:1.0 ถึง 3.0:4.0:1.0 โดยให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณเป็น 4 เท่าของปริมาณมีเทนทุกการทดลอง เมื่อนำก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาทำการวิเคราะห์ ผลการทดลองแสดงได้ดังรูป 4.3 พบว่า ปริมาณไอน้ำที่เพิ่มขึ้น ทำให้ก๊าซผลิตภัณฑ์มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด พร้อมทั้งมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณลดลง ส่วนสารตั้งต้นที่มีอยู่ในก๊าซผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีเหลือปริมาณสูง และก๊าซมีเทนมีปริมาณเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์น้อยลงจนไม่ปรากฏในก๊าซผลิตภัณฑ์

การที่ให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากเกินพอ ทำให้ปฏิกิริยาที่ [2.13] เกิดขึ้น โดยอธิบายจากผลการทดลอง ดังนี้ เมื่อไอน้ำมีปริมาณสูงขึ้น จะทำให้เกิดสมดุลใหม่ของปฏิกิริยาที่ [2.1] ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น แต่จากผลการทดลอง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจาก เมื่อไอน้ำมีปริมาณสูง มีผลกระทบต่อค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา [2.4] ไอน้ำเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ [2.1] และ [2.13] ปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซ ชิฟท์ดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น เพื่อทำให้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังกล่าวไม่เปลี่ยนแปลง ณ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ทำให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงและมีผลให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามผลการทดลอง

อัตราส่วน H_2/CO ที่ได้จากปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนสารตั้งต้นไอน้ำมีปริมาณมาก ดังจะเห็นได้จากผลการทดลองรูปที่ 4.4 โดยมีอัตราส่วน H_2/CO เพิ่มขึ้นจาก 0.91 เป็น 2.22 แต่อัตราส่วนที่นำไปใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอยู่ในช่วง 1.0 ถึง 2.5 จากผลการทดลอง พบว่า ที่ทุกอัตราส่วนสารตั้งต้น $H_2O:CO_2:CH_4$ จะให้อัตราส่วน H_2/CO ในช่วงที่เหมาะกับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีต่าง ๆ

5.2.2 อุณหภูมิ

ในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในช่วง 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น 2.5 เท่าของความเร็วในการเกิดฟลูอิไดเซชั่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 550 กรัม อัตราส่วนสารตั้งต้น $CO_2:H_2O:CH_4$ เป็น 3.0:4.0:1.0 โดยเพิ่มอุณหภูมิในช่วงดังกล่าว เมื่อนำก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาทำการวิเคราะห์ ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.5 พบว่า ก๊าซผลิตภัณฑ์มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารตั้งต้นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนมีปริมาณน้อยลง

สามารถอธิบายได้ว่า ปฏิกิริยา [2.1] และ [2.13] เป็นปฏิกิริยาที่ดูดความร้อน ในขณะที่ปฏิกิริยา [2.4] เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา [2.1] และ [2.13] มีค่าสูง ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ดี สำหรับปฏิกิกิริยา [2.4] มีค่าคงที่สมดุลต่ำลง ทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาแสดงไว้ในตารางที่ 5.2) ปฏิกิริยา [2.1] และ [2.13] จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าปฏิกิริยา [2.4] ดังนั้น เมื่ออุณหภูมิสูง ปฏิกิริยา [2.4] จึงไม่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แต่อย่างใด

ที่อัตราส่วนสารตั้งต้น $CO_2:H_2O:CH_4$ อยู่ในช่วง 0.6:4.0:1.0 ถึง 3.0:4.0:1.0 การทดลองนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ พบว่า อัตราส่วน H_2/CO ที่ได้ลดลง ดังจะเห็นได้จากผลการทดลองในรูปที่ 4.6 โดยมีอัตราส่วน H_2/CO ลดลงจาก 7.43 เป็น 2.23 แต่อัตราส่วนที่นำไปใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอยู่ในช่วง 1.0 ถึง 2.5 จึงมีเพียงอัตราส่วนสารตั้งต้น $CO_2:H_2O:CH_4$ ที่ 3.0:4.0:1.0 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 ถึง 800 องศาเซลเซียสเท่านั้นที่จะให้อัตราส่วน H_2/CO ในช่วงที่ต้องการได้

ที่อัตราส่วนสารตั้งต้น $H_2O:CO_2:CH_4$ อยู่ในช่วง 0.6:4.0:1.0 ถึง 3.0:4.0:1.0 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พบว่า อัตราส่วน H_2/CO ที่ได้จะเพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากผลการทดลองรูปที่ 4.7 โดยมีอัตราส่วน H_2/CO เพิ่มขึ้นจาก 1.16 เป็น 2.30 ดังนั้น ที่ทุกอัตราส่วนสารตั้งต้นและทุกอุณหภูมิจะให้อัตราส่วน ในช่วงที่นำไปใช้ประโยชน์ได้

5.2.3 อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น

ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้นที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา การทดลองโดยใช้อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้นในช่วง 2.0 ถึง 3.5 เท่าของอัตราเร็วต่ำสุดในการเกิดฟลูอิไดเซชัน ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 550 กรัม อัตราส่วนสารตั้งต้น $CO_2:H_2O:CH_4$ เป็น 3.0:4.0:1.0 โดยเพิ่มอัตราเร็วในการป้อนสารในช่วงดังกล่าว เมื่อนำก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาทำการวิเคราะห์ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่า เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของมีเทนลดลงจาก 98.20 เป็น 90.00 เปอร์เซนต์ เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มความเร็วเร็วในการป้อนสารตั้งต้น ทำให้สารตั้งต้นมีเวลาอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์น้อยลง โอกาสที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ลดลงเช่นกัน จึงทำให้สารตั้งต้นก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหลือในผลิตภัณฑ์มาก แต่อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้นไม่มีผลต่อก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังจะเห็นได้จากปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย

5.2.4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3

ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 400 ไปจนถึง 700 กรัม ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น 2.5 เท่าของความเร็วในการเกิดฟลูอิไดเซชัน อัตราส่วนสารตั้งต้น $CO:H_2O:CH_4$ เป็น 3.0:4.0:1.0 โดยเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ในช่วงดังกล่าว เมื่อนำก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำการวิเคราะห์ ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.9 พบว่า เปอร์เซนต์ของการเปลี่ยนแปลงก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้นมากจาก 85.71 เป็น 100.00 เปอร์เซนต์ ทั้งนี้เพราะ การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเบดได้นานขึ้น อีกทั้งเป็นการเพิ่มพื้นที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันบนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ก๊าซมีเทนมีปริมาณลดลงจนไม่ปรากฏในก๊าซผลิตภัณฑ์ เช่นเดียวกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีปริมาณเหลือในก๊าซผลิตภัณฑ์น้อยลง แต่ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนนอกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่มีผลต่อก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้