หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ก๊าซสังเคราะห์

ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas หรือ syn gas) คือ ของผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนนอกไซด์ ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีหลายอย่างหรือในกระบวนการถลุงเหล็ก ก๊าซสังเคราะห์สามารถใช้ได้ทั้งในรูปของของผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับคาร์บอนไดออกไซด์ หรือแยกไปเป็นก๊าซไฮโดรเจน หรือคาร์บอนมอนนอกไซด์ล้วน ๆ ในรูปของผสมจะใช้ในการสังเคราะห์เมธานอลและออกโซเคมี หรือใช้เป็นก๊าซรีดิวซ์ (Reducing gas) ในการถลุงเหล็ก ส่วนในการแยกใช้จะใช้อย่างมากในกระบวนการกลั่นแยก การผลิตแอมโมเนียและใช้เป็นวัตถุดิบในการทำสารเคมีหลายชนิด ดังจะกล่าวรายละเอียดต่อไป

2.1.1 กระบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์

ก๊าซสังเคราะห์โดยทั่วไปแล้วจะผลิตจากไฮโดรคาร์บอน ดังเช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมันและถ่านหิน โดยวิธีการ

1. การรีฟอร์มก๊าซธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนเบาด้วยไอน้ำหรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือทั้งไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
2. การออกซิไดซ์บางส่วนน้ำมันหนัก (Partial oxidation of heavy oil, POX)
3. การแกสซิฟายถ่านหินหรือถ่านโค้ก (Gasification of coal or coke)

วิธีการต่าง ๆ ข้างต้นจะให้สัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์แตกต่างกันไป ดังนี้

ตารางที่ 2.1 แสดงอัตราส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการผลิตวิธีต่าง ๆ

Source	CO	H_2
1. Methane steam reforming	1	3
2. Tolvene steam reforming	1	2
3. Partial oxidation	1	1
4. Coal gasification	2	1

ที่มา: Sheldon, 1983, p.5.

จากตารางที่ 2.1 ข้างต้น จะเห็นได้ว่าก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จะมีสัดส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในสัดส่วนต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับกระบวนการที่ใช้สังเคราะห์

ในกรณีแรก ถ้าใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่เรียกว่าการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำ ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จะมีอัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และไฮโดรเจนเท่ากับ 1:3 โดยปริมาตรดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[850^{\circ}C/30\ bar]{Ni} CO + 3H_2$$

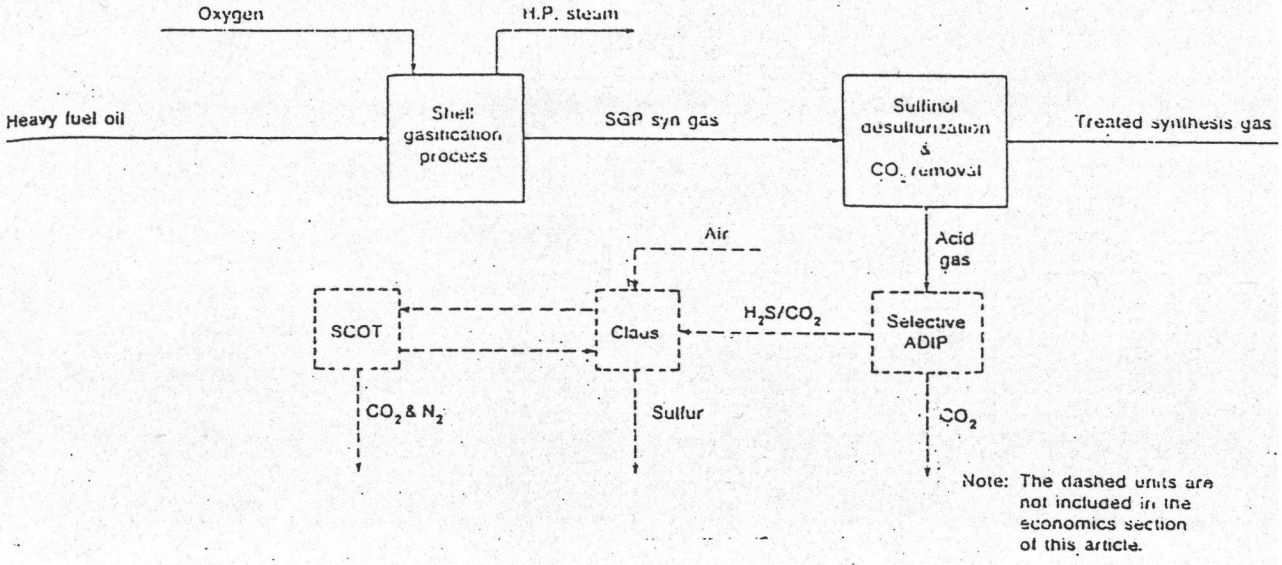
กระบวนการดังกล่าวข้างต้น อาจจะขยายผลไปถึงการใช้แนพธา (Naptha) หรือทอลูอีน (Toluene) เป็นวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้ (กรณีที่สอง) แต่อัตราส่วนของก๊าซ-สังเคราะห์ที่ได้ จะมีอัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเป็น 1:2 ดังเช่นปฏิกิริยาที่ใช้ทอลูอีน มีผลดังนี้

$$PhCH_3 + H_2O \xrightarrow[430\ ^\circ C]{Rh/Al_2O_3} PhH + CO + 2H_2$$

การเลือกวัตถุดิบที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์ข้างต้น ขึ้นอยู่กับเป้าหมายของการนำผลที่ได้ไปใช้ประโยชน์ ซึ่งอาจจะใช้ในรูปก๊าซสังเคราะห์รวมเพื่อผลิตสารเคมีตัวอื่นต่อไป แต่ต้องพิจารณาสัดส่วนของก๊าซทั้งสองเป็นหลักสำคัญ โดยจะเสนอรายละเอียดต่อไป หรืออาจใช้ก๊าซแต่ละตัวแยกจากกันโดยนำไปทำปฏิกิริยากับสารเคมีตัวอื่น เพื่อผลิตสารเคมีตัวที่ต้องการต้องพิจารณาที่ต้องการใช้เป็นหลัก โดยยึดความเป็นไปได้ในเชิงเศรษฐศาสตร์เป็นหลักในการพิจารณา

สารไฮโดรคาร์บอนที่กล่าวมาแล้วข้างต้นทั้งแนพธาและทอลูอีน สามารถใช้เป็นวัตถุดิบป้อนในกระบวนการสังเคราะห์ที่เรียกว่า Partial Oxidation ก็ได้ แต่ที่นิยมใช้อยู่ในทางการค้า ที่มีชื่อว่า Shell-Gasification Process เขานิยมใช้น้ำมันเตาชนิดหนักเป็นวัตถุดิบเนื่องจากราคาถูก (Reed and Kuhre 1979) และมีสมการปฏิกิริยาดังนี้

$$C_nH_{2n} + (n/2)\ O_2 \longrightarrow nCO + nH_2$$



ที่มา: Reed and Kuhre, 1979: 191.

รูปที่ 2.1 แสดงกระบวนการพาร์เชียลออกซิเดชัน

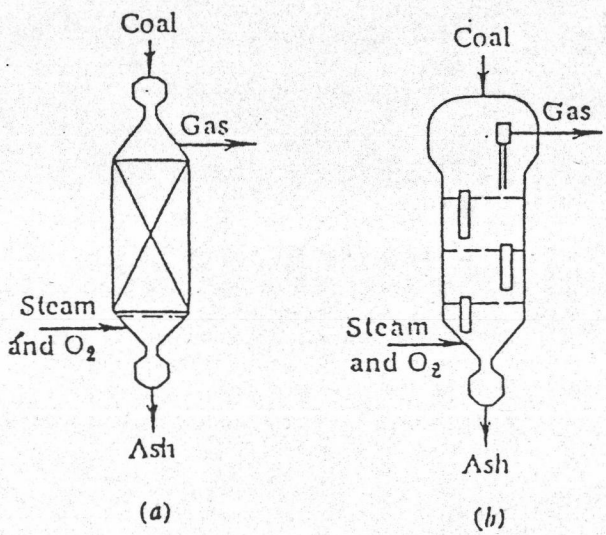
ในปัจจุบันถ่านหินกำลังมีบทบาทมากในการเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์ เนื่องจากราคาน้ำมันดิบราคาแพงขึ้น โดยทั่วไปกระบวนการสังเคราะห์ที่เรียกว่า Coal Gasification ซึ่งใช้ในทางการค้าโดยส่วนใหญ่พัฒนาจากประเทศเยอรมัน โดยเฉพาะ Shell-Kopper Process ซึ่งมีรายงาน (Volkel 1979) ว่าเป็นกระบวนการแกสซิฟิเคชันที่สมบูรณ์ที่สุดให้ผลผลิตก๊าซสังเคราะห์ประมาณ 93-98 เปอร์เซนต์ที่มีผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้น้อยมาก และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเหมือนกับการนำกระบวนการสังเคราะห์ทั้งสองที่กล่าวมาแล้วข้างต้นรวมกัน

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

$$C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO$$

โดยปฏิกิริยาแรกเหมือนกับกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาที่สองเหมือนกับกระบวนการ Partial Oxidation



ที่มา: Lebedev, 1981.

รูปที่ 2.2 แสดงการแกสซิฟายถ่านหิน

a) กระบวนการต่อเนื่องของถ่านหินที่มีขนาดเล็ก

b) กระบวนการฟลูอิไดเซชันเบดหลายชั้น

ในการนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีต่าง ๆ จะใช้อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์แตกต่างกันไป ดังตัวอย่างที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงการนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

Product	H_2:CO (Molar)	Wt.retention (%)
Methanol	2:1	100
Ethylene glycol	1.5:1	100
Acetic acid	1:1	100
Acetic anhydride	1:1	85
Ethyl acetate	1.5:1	71
Vinyl acetate	1.5:1	70
Ethanol	2:1	72
Ethylene	2:1	44
BTX	1.5:1	42

ที่มา: Sheldon, 1983, p.47.

จากตารางที่ 2.2 ถ้าต้องการจะผลิตเมธานอลจากก๊าซสังเคราะห์ ต้องใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนเท่ากับ 1:2 เป็นต้น ซึ่งก๊าซสังเคราะห์ที่ใช้ในกรณีนี้ในทางการค้า นิยมใช้กระบวนการรีฟอร์มมิเทนด้วยไอน้ำหรือการผลิตกรดอะซีติด (Acetic acid) หรือสารอะซีติด แอนไฮไดรด์ (Acetic anhydride) นิยมใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการ Partial Oxication เป็นต้น ยังมีบางกรณีที่สามารถพิจารณาได้ในลักษณะเดียวกัน เช่น การผลิตอัลดีไฮด์ (Aldehyde) จากสารโอเลฟิน

(Olefins) โดยใช้กระบวนการที่เรียกว่าไฮโดรฟอร์มิเลชัน (Hydroformilation) มีโฮโมจีเนียส โคบอลต์ (Homogeneous Cobalt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง ๆ ซึ่งจะให้ปฏิกิริยาดังนี้

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO$$

จากสมการจะเห็นได้ว่า ก๊าซสังเคราะห์ที่นำมาใช้จะต้องมีสัดส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และไฮโดรเจนเท่ากับ 1:1 ซึ่งจะต้องได้จากกระบวนการ Partial Oxidation จะเหมาะสมที่สุด

จากตารางที่ 2.2 ยังสามารถวิเคราะห์ได้ว่า ก๊าซสังเคราะห์จะสามารถเปลี่ยนรูปโดยตรงเป็นสารประเภทออกซิลิเนเตด (Oxylinated compound) ได้มีประสิทธิภาพดีกว่าเปลี่ยนรูปไปเป็นเอธิลีน เนื่องจากไม่ต้องเสียวัตถุดิบถึง 56 เปอร์เซนต์ที่เปลี่ยนรูปไปเป็นน้ำดังปฏิกิริยา

$$2CO + 4H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

อย่างไรก็ตาม ถ้าจะพิจารณาประสิทธิภาพในเชิงเศรษฐศาสตร์คงต้องพิจารณาถึงภาพรวม โดยเปรียบเทียบพลังงานที่ใช้ตลอดจนกระบวนการจนถึงผลิตภัณฑ์มาพิจารณาด้วย

ในปัจจุบันก๊าซสังเคราะห์ส่วนมากจะผลิตโดยวิธีการรีฟอร์มกับก๊าซธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนเบาถึงแนพธา ถึงแม้ว่าน้ำมันหนักและถ่านหินจะมีราคาถูกกว่า แต่ต้นทุนในการสร้างโรงงาน POX หรือการแกสซิฟายถ่านหิน จะสูงกว่าของการรีฟอร์ม 2 ถึง 4 เท่า ดังจะเห็นในตารางที่ 2.3 นอกจากนี้แนวโน้มของความต้องการพลังงานความร้อนที่ลดลงของการรีฟอร์มทำให้วิธีการรีฟอร์มน่าสนใจมากขึ้น ตั้งแต่ราคาของผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นจนถึงราคาของวัตถุดิบที่ลดลง ส่วนวิธีที่สองจะน่าสนใจมากขึ้น ถ้ามีกรณีอื่นเกิดขึ้น เช่น เกิดกรณีก๊าซธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนเบามีไม่เพียงพอหรือน้ำมันมีราคาถูกลง (Goff and Wang 1987; Kuhre and Shearer 1971; Reed and Kuhre 1979)

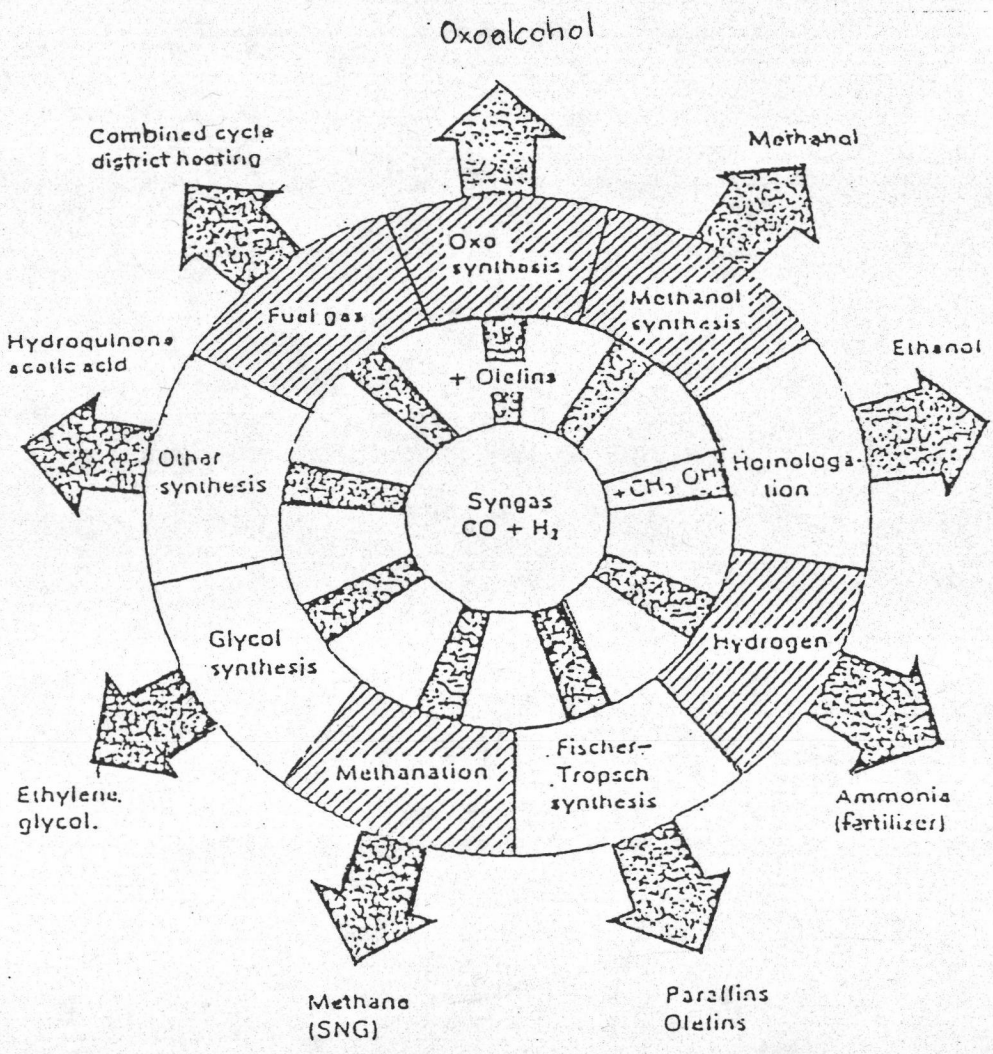
ตารางที่ 2.3 แสดงต้นทุนของการผลิตก๊าซสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ

Item	Steam Methane Reforming	Partial Oxidation	Coal Gasification
Feedstock ($/10^{6}Btu)	4.10	3.73	1.48
($/10^{9} J)	3.90	3.50	1.40
Feedstock Requirement	482	475	562
(Btu/std.ft^{3}) ($10^{6} J/kmol)	426	419	496
Capital Cost* ($10^{6} $)	74	125	496
Product Cost**	3.00	4.25	14.60
($/x $10^{3} std.ft^{3}) ($/kmol)	2.51	3.55	12.21

* Capacity = 75 x $10^{6} std. ft^{3}/d (3,740 kmol/h),1987 Start-up.

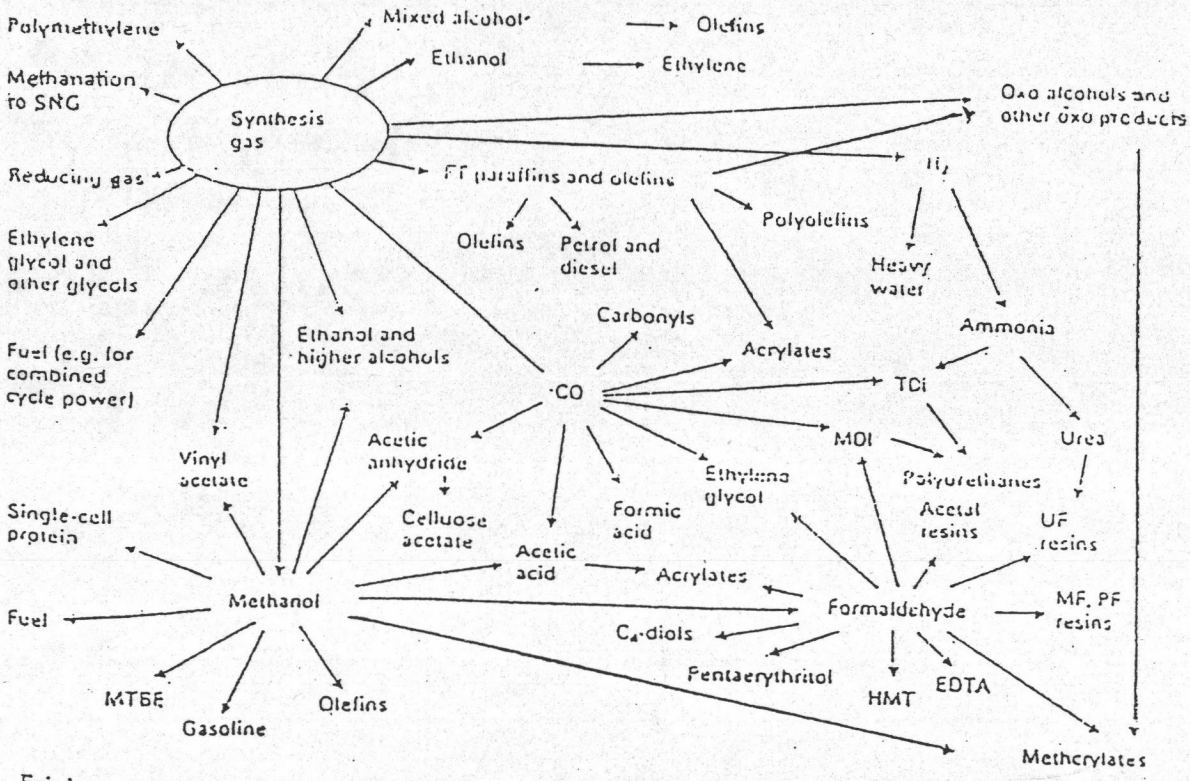
** 1987 Start-up product cost.

ที่มา: Gofff and Wang, 1987: 48.



ที่มา: Volkel, 1979: 821.

รูปที่ 2.3 แสดงผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่ได้จากการใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ



Existing and potential synthesis gas applications (FT = Fischer–Tropsch; TDI = toluene diisocyanate; MDI = diphenylmethane diisocyanate; resins = urea formaldehyde resins; MF resins = melamine formaldehyde resins; PF resins = phenol formaldehyde resins; EDTA = ethylene line tetra-acetic acid; HMT = hexamethylene tetramine; and MTBE = methyl tertiary butyl ether).

ที่มา: Ibid.: 822.

รูปที่ 2.4 แสดงการนำผลิตภัณฑ์ขั้นต้นมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ

2.1.2 การนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์

2.1.2.1 ก๊าซสังเคราะห์

ผลิตภัณฑ์ขั้นต้น (Primary Products) ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ก๊าซสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ แสดงไว้ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ประเภทอื่น ๆ ได้อย่างกว้างขวาง ดังรูปที่ 2.4

ก๊าซสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตสารเคมีอินทรีย์อื่น ๆ ได้อย่างมากมาย ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นพวกสารปิโตรเคมี ในตอนต้นของทศวรรษที่ 1920 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันได้ค้นพบว่าก๊าซสังเคราะห์สามารถเปลี่ยนไปเป็นเมธานอลได้เป็นอย่างดีโดยใช้ซินก์-โครเมียมออกไซด์ (Zinc-chromium oxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเปลี่ยนไปเป็นอัลเคนและอัลกอฮอลล์ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโคบอล์ตที่มีเหล็กเป็นโปรโมเตอร์และตัวรองรับ ปฏิกิริยาที่เปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ให้เป็นอัลเคนและอัลกอฮอลล์ เป็นที่รู้จักกันทั่วโลกว่าปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปส์ช (Fischer-Tropsch reaction) จุดประสงค์ของปฏิกิริยานี้คือเพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลว (Liauid fuel) ซึ่งเป็นอัลเคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ ในเยอรมันช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 และใช้อยู่ในปัจจุบันที่แอฟริกาใต้ (Bond 1987) โดยบริษัท South African Synthetic Oil Limited (SASOL) จำกัด

สำหรับการผลิตเมธานอลนั้งได้รับการพัฒนาอย่างมากเมื่อไม่นานมานี้ โดยเฉพาะเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าจะได้มีการค้นพบวิธีการสังเคราะห์เมธานอลจากก๊าซสังเคราะห์เมื่อช่วงทศวรรษที่ 1920 ก็ตาม ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมธานอลนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูง บริษัท The Imperial Chemical Indultries (ICI) ได้ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการจากซินก์-โครเมียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยทองแดงและซินก์ออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมกว่า

เมธานอลที่ผลิตได้นอกจากจะนำไปใช้โดยตรงแล้ว ยังนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารปิโตรเคมีอื่น ๆ ได้อีกมากมาย เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์ กรดอะซีติก เมธิลคลอไรด์ ฯลฯ เป็นต้น ในอนาคตมีแนวโน้มว่า (Hatch and Matar 1981) เมธานอลจะมีความสำคัญ

018200

ทั่วโลกโดยนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงและใช้ผลิตโปรตีนเซลเดียว (Single cell protein, SCP) นอกเหนือจากการใช้เป็นตัวเติม (Additive) ในก๊าซโซลีนในรูปของเมธิลเทอร์-บิวทิลอีเธอร์ (MTBE) และเป็นแหล่งผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่สำคัญโดยขนส่งจากตะวันออกกลางในรูปของเมธานอลเหลวไปแยกสลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ยังบริเวณที่ต้องการใช้ไฮโดรเจน

นอกจากการนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวและเมธานอลดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ก๊าซสังเคราะห์ยังสามารถเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารอื่น ๆ ได้อีกมาก เช่น ออกโซอัลกอฮอลล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแชมพูและผงซักฟอก โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโอเลฟินส์กับก๊าซสังเคราะห์ในอัตราส่วนที่เหมาะสม เอธิลีนไกลคอน ฟอสจีน ฯลฯ เป็นต้น หรือนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กกล้า แร่เหล็กที่ขุดได้จากเหมืองในตอนแรกจะเป็นเหล็กออกไซด์ เมื่อสัมผัสกับก๊าซสังเคราะห์ในอัตราที่เหมาะสมจะทำหน้าที่เป็นก๊าซรีดิวซ์ (Reducing gas) ขณะที่เหล็กออกไซด์ผ่านเตาหลอมเพื่อให้ออกซิเจนหลุดออกจากเหล็กออกไซด์ เหล็กที่ถูกรีดิวซ์แล้วเรียกว่าเหล็กสปองจ์ (Spongy iron) ซึ่งพร้อมที่จะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อให้ได้เป็นเหล็กกล้าตามต้องการ

2.1.2.2 ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์

นอกจากการใช้ประโยชน์ก๊าซสังเคราะห์ในลักษณะรวมแล้ว ยังจะสามารถแยกแต่ละก๊าซมาใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารเคมีตัวอื่น ๆ ได้อีก จึงจำเป็นต้องพิจารณาถึงประโยชน์ของก๊าซแต่ละตัว เพื่อให้เห็นภาพรวมชัดยิ่งขึ้นเพื่อการศึกษาขั้นสูงขึ้นไป

ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ เป็นก๊าซพิษที่ติดไฟได้ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดขึ้นได้จากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย จะถูกแยกออกจากก๊าซไฮโดรเจนในก๊าซสังเคราะห์ได้โดยวิธีการดูดซับด้วยทองแดงเหลวและโดยการแยกโดยอาศัยคุณสมบัติของวัตถุที่อุณหภูมิต่ำใกล้ศูนย์องศาสัมบูรณ์ (Cryogenic seperation) โดยมากก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์นำไปใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาพื้นฐาน 2 ปฏิกิริยา คือ คาร์บอลิเนชันและไฮโดรฟอร์มิเลชัน (Hydroformylation) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มิเลชันอาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยาออกโซ (Oxo reaction)

ในกระบวนการโอเลฟิน คาร์บอนิเลชัน โดยทำปฏิกิริยากับน้ำ อัลกอฮอล์ เอมีน และกรดคาร์บอซีลิค โดยใช้โลหะกลุ่ม VIII เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สารประกอบตัวใหม่ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ เช่น กรณีการผลิตกรดอะคริลิค (Acrylic acid) โดยใช้อะเซทีลีนทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และน้ำ โดยใช้ $Ni(CO)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บาร์ จะได้ปริมาณของกรดอะคริลิคมากกว่า 90 เปอร์เซนต์ ดังปฏิกิริยา

$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{(Ni(CO)_4)} CH_2{=}CHCOOH$$

ในการผลิตกรดโพรพีโอนิคจากเอธีลีน สามารถทำได้โดยกระบวนไฮดรอกซีคาร์บอนิเลชัน (Hydroxycarbonylation) โดยใช้นิกเกิลโพรพีเนต (Nickel propionate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 ถึง 320 องศาเซลเซียส และความดัน 200 ถึง 300 บาร์ จะได้กรดโพรพีโอนิคมากกว่า 95 เปอร์เซนต์ ดังปฏิกิริยา

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

ในอุตสาหกรรมการผลิตฟอสจีน (Phosgene) โดยการนำคาร์บอนมอนนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับคลอรีนที่มีถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 เคลวิน ฟอสจีนนี้จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตทอลูอีนไดไอโซไซยาเนต (Touene diisocyanate) ต่อไป

ในการผลิตกรดอะเซติด จะเกิดปฏิกิริยาคาร์บอลิเนชันระหว่างคาร์บอนมอนนอกไซด์กับเมธานอล เดิมใช้โคบอล์ตที่ถูกโปรโมตด้วยไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ต้องทำที่สภาวะรุนแรง (220 องศาเซลเซียส และ 474 บรรยากาศ) ซึ่งจะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 60 เปอร์เซนต์ ต่อมาจึงเปลี่ยนมาใช้โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ยังคงมีไอโอไดด์เป็นโปรโมเตอร์ตามเดิม สภาวะของระบบลดลงเหลือ 175 ถึง 195 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 30 บรรยากาศ และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ 99 เปอร์เซนต์ (คิดเทียบกับเมธานอล)

ในอุตสาหกรรมการผลิตนิกเกิลจะใช้คาร์บอนมอนนอกไซด์ในการทำให้นิกเกิลบริสุทธิ์ โดยให้นิกเกิลทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนนอกไซด์กลายเป็นนิกเกิลคาร์บอนิลซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส และจะแตกตัวอย่างรวดเร็วให้นิกเกิลบริสุทธิ์และคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ยังสามารถนำคาร์บอนมอนนอกไซด์ใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตกรดฟอร์มิกและกรดโพรพิโนอิกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มิเลชันหรือในอุตสาหกรรมการผลิตอัลดีไฮด์ต่าง ๆ

2.1.2.3 ก๊าซไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนมีอยู่มากมาย โดยใช้วัตถุดิบเริ่มต้นที่ต่าง ๆ กันซึ่งขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์และปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ต้องการผลิต ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่นด้วย อันได้แก่ ราคาและความเหมาะสมของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนง่าย ๆ คือ การแยกสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Electrolysis of an aqeouse solution) เช่น การแยกน้ำเกลือด้วยไฟฟ้า วิธีนี้จะใช้เมื่อต้องการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในปริมาณไม่มาก ประมาณ 100 ถึง 500 ตันต่อปีหรือต้องการก๊าซไฮโดรเจนอย่างไม่ต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังอาจผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยการผ่านไอน้ำไปบนเหล็กสปองจ์ที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ และในปัจจุบันพบว่าก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตผลพลอยได้จากโรงผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยพลังงานนิวเคลียร์ ส่วนในอุตสาหกรรมที่มีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นจะนิยมใช้กระบวนการรีฟอร์มมิง ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 2.4

ได้มีการคาดการณ์ว่าเมื่อถึงปี ค.ศ. 2000 ทั่วโลกจะใช้ก๊าซไฮโดรเจนส่วนใหญ่ในกระบวนการผลิตแอมโมเนียและอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.4 แสดงวิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนต่าง ๆ

Method	Temp.	Pressure	Catalyst	Remarks
1. Electrolysis of Brine	-	-	-	This method is employed where (100,500)tons/ annum of gas are required
2. Reaction of steam with spongy iron.	650°C	atmospheric pressure	-	
3. Reaction of natural gas with steam	900°C	-	Ni Catalyst Promoted by magnesia or alumina	

ที่มา: Shukla and Pandey, 1977: 387.

ตารางที่ 2.5 แสดงปริมาณการใช้ก๊าซไฮโดรเจนทั่วโลกปี ค.ศ.2000

End use	Demand in year 2000			
	United States		Rest of the world	
	Low	High	Low	High
Anhydrous ammonia	2,460	4,490	7,200	12,700
Petroleum refining (e.g.Hydrocracking)	2,340	32,640	8,000	36,000
Other uses	1,450	24,660	2,000	25,000
Total	8,250	61,790	15,200	73,700

ที่มา: Seifrita, 1975, p.101.

ในปัจจุบันการสังเคราะห์แอมโมเนียนิยมใช้กระบวนการฮาเบอร์ (Haber process) กันอย่างกว้างขวาง โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนและไนโตรเจนเป็นสารตั้งต้น ปฏิกิริยาที่เกิดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนโดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้องปกติ และจากหลักของเลอ ชาเตอร์ลิแยร์ (LeChatelier's principal) ควรจะทำปฏิกิริยาที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ๆ นอกจากนี้ยังมีการใช้โปรโมเตอร์เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_4) ร่วมกับออกไซด์ของโลหะอื่น ๆ ในการเร่งปฏิกิริยาให้เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นดีขึ้น แอมโมเนียที่ผลิตได้ส่วนมากจะนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตปุ๋ยเคมีทั้งในรูปของแอนไฮดรัสแอมโมเนียโดยตรงและในรูปของสารประกอบแอมโมเนียอย่างเช่น แอมโมเนียมไนเตรต ยูเรียและแอมโมเนียม-ฟอสเฟต นอกจากนี้แอมโมเนียยังใช้ในการผลิตพลาสติก เรซิน ไฟเบอร์และวัตถุระเบิดอื่น ๆ ได้ดีอีกด้วย

การนำก๊าซไฮโดรเจนไปใช้ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันและผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีอื่น ๆ โดยใช้ในกระบวนการไฮโดรซัลเฟอร์ไรซิง (Hydrosulfurizing) และกระบวนการไฮโดรแครกกิ้ง (Hydrocracking)

ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจะใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นตัวหล่อเย็นของเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสสลับ (Alternator) เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนมีอัตราการแพร่กระจายสูงทำให้เป็นตัวถ่ายเทความร้อนที่ดี

นอกจากนี้ก๊าซไฮโดรเจนยังมีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมประเภทอื่น ๆ อีกมาก เช่น สามารถใช้ในอุตสาหกรรมผลิตกรดไฮโดรคลอริก อัลดีไฮด์ อัลกอฮอล์ ฯลฯ หรือบทบาทอีกอย่างหนึ่ง คือ การนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอาหารเพื่อผลิตเนยเทียมจากน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ที่ไม่อิ่มตัวด้วยกระบวนการไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ด้วยไฮโดรเจน อาจกล่าวง่าย ๆ ได้ว่าก๊าซไฮโดรเจนสามารถใช้ประโยชน์ได้ในทุกอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมอาหารที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

2.2 <u>ทฤษฎีปฏิกิริยารีฟอร์มมิง</u>

2.2.1 วัตถุดิบ

คุณสมบัติของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบดังนี้ คือ

1. เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว มีมวลโมเลกุลต่ำ ๆ ส่วนไฮโดร-คาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูง ๆ ไม่ค่อยนิยมใช้ เพราะว่าต้องใช้พลังงานบางส่วน เพื่อเปลี่ยนสถานะของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากของเหลวเป็นก๊าซ และมีปัญหาเกิดคาร์บอนไปสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon Deposition) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวไม่นิยมใช้เพราะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงง่าย ดังเช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation Reaction)

2. ไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้ต้องบริสุทธิ์และไม่มีความเป็นพิษ (Poison) ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น มีสารประกอบกำมะถันหรือกำมะถันอิสระ (โดยมากมักเป็นสารประกอบพวกไฮโดรเจนซัลไฟด์) ถ้ามีสารเหล่านี้ปนอยู่ สารเหล่านี้จะไปทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเป็นสภาพ "ความเป็นพิษ"

2.2.2 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

กระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนแปลงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนนอกไซด์และมีเทน

คำว่า "รีฟอร์มมิง" มักมีผู้เข้าใจผิดว่าเป็นกระบวนการเดียวกันกับ กระบวนการรีฟอร์มมิงในอุตสาหกรรมน้ำมัน (Oil industry) ซึ่งเป็นกระบวนการเพิ่มเลขออกเทน (Octane number) ให้แก่ก๊าซโซลีน ส่วนในอุตสาหกรรมก๊าซ (Gas industry) กระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าความร้อน (Heating value) สูง เป็นก๊าซผสมที่มีค่าความร้อนต่ำ

การผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาพื้นฐาน คือ การเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = 206 \text{ kJ/mol}$$

(49.3 kcal/mol)

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนอย่างรุนแรงและปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลทางขวาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (รูปที่ 2.5 หมายเลข 1) ในการที่จะเพิ่มเปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของมีเทนจะต้องทำให้กระบวนการมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 800 ถึง 900 องศาเซลเซียสและใช้ไอน้ำมากเกินพอที่ความดันบรรยากาศปริมาณไอน้ำที่มากเกินพอนี้จะไม่สูงนักประมาณ 2:1 แต่ที่ความดันบรรยากาศสูง ๆ จะมีผลกระทบต่อสภาวะสมดุลและในกรณีนี้อัตราส่วนของไอน้ำกับก๊าซมีเทนโดยปริมาตรจะประมาณ 4:1

นอกจากการเปลี่ยนก๊าซมีเทนด้วยปฏิกิริยาข้างต้นแล้ว ยังมีการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์โดยปฏิกิริยาวอเตอร์ ก๊าซชิฟท์ (Water-gas Shift Reaction)

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = -41.0 \text{ kJ/mol}$$

(-9.8 kcal/mol)

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและจะเข้าสู่สภาวะสมดุลทางซ้ายมือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น (รูปที่ 2.5 หมายเลข 3) ปริมาณไอน้ำที่มากเกินพอจะทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและองค์ประกอบของก๊าซที่จะได้ขึ้นอยู่กับการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา

การเปลี่ยนก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำจะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนสูงกว่าก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นอย่างมาก อัตราส่วนต่ำสุดระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ได้จะเป็น 3:1 ในขณะที่ความต้องการที่จะนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์ปริมาณอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์จะอยู่ในช่วง 1:1 ถึง (2-2.3):1 การปรับอัตราส่วน

ในช่วงดังกล่าวอาจกระทำโดยใช้ไฮโดรคาร์บอนเหลวที่มีสูตรเอมไพริกัลเป็น $(-CH_2-)$ หรือโดยการเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปด้วย เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนไปเป็นก๊าซสังเคราะห์ได้เช่นกัน ดังสมการต่อไปนี้

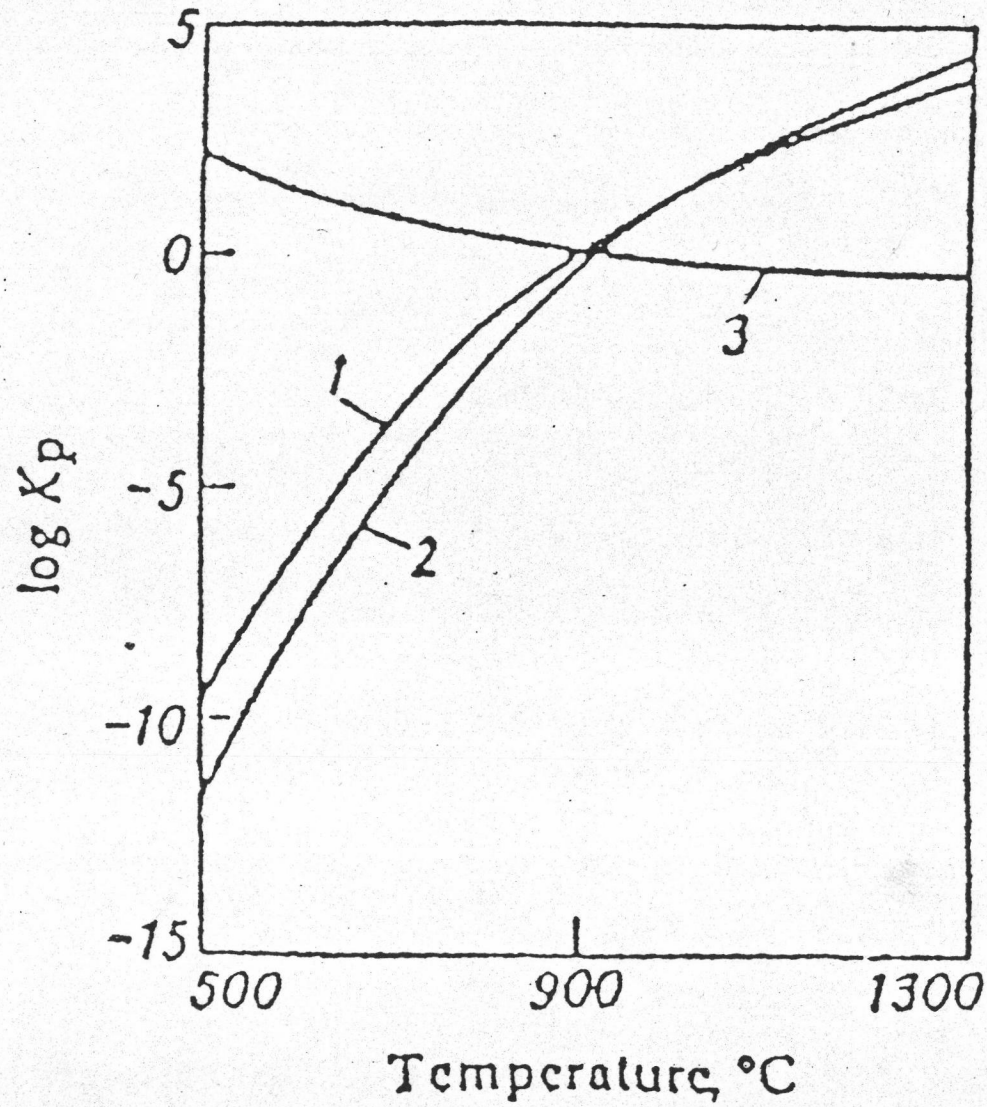
$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = 247 \text{ kJ/mol}$$

(59.2 kcal/mol)

ปฏิกิริยานี้ดูดความร้อนและจะเข้าสู่สมดุลทางขวาเมื่ออุณหภูมิสูงอย่างเพียงพอ (รูปที่ 2.5 หมายเลข 2) ปฏิกิริยานี้จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าปฏิกิริยาระหว่างก๊าซมีเทนกับไอน้ำ แต่จะให้อัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนนอกไซด์ลดลงเป็น 1:1

ปฏิกิริยาทั้ง 3 เป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้น นอกจากนี้อาจมีปฏิกิริยาย่อย ๆ เกิดขึ้นได้อีก ดังจะกล่าวรายละเอียดต่อไป

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ที่มา: Lebedev, 1981, p.188.

รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยาต่าง ๆ ต่อไปนี้

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

2.2.3 การพิจารณาความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิง

ในการที่จะพัฒนาให้ปฏิกิริยาที่ทดลองในห้องทดลองไปเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ได้ในเชิงพาณิชย์ สิ่งหนึ่งที่จะต้องพิจารณาเบื้องต้นก็คือ ผลของตัวแปรที่ควบคุมได้ที่มีต่อความก้าวหน้าและการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นว่ามีมากน้อยเพียงใดของปฏิกิริยา ในการศึกษาครั้งนี้ให้ความสนใจกับอุณหภูมิและอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่เป็นตัวแปรที่สำคัญในกระบวนการรีฟอร์มมิง ซึ่งปัญหานี้อยู่ในขอบข่ายของการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยทำการศึกษาที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาเป็นสำคัญ

2.2.3.1 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในกระบวนการรีฟอร์มมิง

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการรีฟอร์มมิงจะเกิดปฏิกิริยาหลัก ๆ ดังนี้

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

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

และ $$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$

แต่อย่างไรก็ตามหากพิจารณาอย่างรอบคอบแล้วจะพบว่าก๊าซทั้ง 5 ชนิดในระบบอันได้แก่ CH_4, H_2O, CO, CO และ H_2 ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่น ๆ ได้ จึงต้องมีการศึกษาว่าในระบบการรีฟอร์มมิงจริง ๆ จะมีปฏิกิริยาใดเกิดขึ้นได้บ้าง โดยแยกพิจารณาเป็น 2 ประเด็น ดังนี้

ก. ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ในปี ค.ศ. 1944 Dodge (Resnick 1981) ได้ศึกษากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยผ่านก๊าซมีเทนและไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา เขาได้ศึกษาว่าก๊าซมีเทนมีมากเพียงใดที่แตกตัว และก๊าซผลิตภัณฑ์มีองค์ประกอบอย่างไรบ้าง โดยเขาให้ไอน้ำกับมีเทนในการทดลองเป็น 5 ต่อ 1 ผ่านบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 600 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ และอยู่ในภาวะสมดุล เขาได้เสนอปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นได้ รวบรวมไว้ดังนี้

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

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

$$CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2 \qquad [2.3]$$

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

$$CO_2 + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO \qquad [2.5]$$

$$CO_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + O_2 \qquad [2.6]$$

$$2CO \rightleftharpoons 2C_{(s)} + O_2 \qquad [2.7]$$

$$H_2O + C_{(s)} \rightleftharpoons H_2 + CO \qquad [2.8]$$

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2\ O_2 \qquad [2.9]$$

$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2 \qquad [2.10]$$

$$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \qquad [2.11]$$

จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นได้ว่าในกระบวนการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้มากมาย ทำให้การศึกษาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อน แต่ทำให้ง่ายขึ้นโดยตัดปฏิกิริยา [2.2],[2.3],[2.7] และ [2.8] ทิ้งไป เพราะว่าทั้ง 4 ปฏิกิริยาเป็นการรวมกันเชิงเส้นของปฏิกิริยาอื่น ต่อจากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาที่เหลือด้วยค่าผลต่างพลังงานอิสระมาตรฐาน (G) และพบว่าปฏิกิริยา [2.6],[2.9] และ [2.10] ตัดทิ้งได้ เพราะค่า G เป็นค่าบวกมาก ๆ เมื่อปฏิกิริยา [2.10] หายไป อีเทนก็จะไม่เกิดขึ้นซึ่งมี

ผลให้ปฏิกิริยาที่ [2.11] และปฏิกิริยาที่ตามมาอื่น ๆ ไม่เกิด ดังนั้นจะเหลือเพียง 3 ปฏิกิริยาเท่านั้น ปฏิกิริยาที่ผ่านการพิจารณาอย่างคร่าว ๆ มีดังนี้

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

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

$$CO_2 + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO \qquad [2.5]$$

ถึงตอนนี้จะสนใจเพียงปฏิกิริยา [2.1] และ [2.4] เท่านั้น และเมื่อใช้ความรู้ทางสมดุลคำนวณองค์ประกอบของก๊าซที่ได้หลังเกิดปฏิกิริยา ก็จะทำให้ทราบถึงปริมาณของก๊าซที่เป็นผลิตภัณฑ์ และเปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น แต่ปัญหานี้ยังไม่สมบูรณ์ต้องกลับไปพิจารณาว่าการที่ปฏิกิริยา [2.5] ถูกละเลยในตอนแรกนั้นถูกต้องหรือไม่ โดยใช้เงื่อนไขดังนี้

$$K_p' = P^2_{CO}/P_{CO_2}$$

และที่ 600 องศาเซลเซียส

$$K_p' = 0.086$$

ถ้า $K_p' < 0.086$ แล้ว จะไม่มีคาร์บอนเกิดขึ้น และในความเป็นจริงพบว่าหากมีคาร์บอนเกิดขึ้น จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยา [2.5] เพื่อพยายามเพิ่มค่า K' ให้เข้าใกล้สมดุลมากที่สุด

ต่อมาในปี ค.ศ. 1965 Gerhard และ Moe เสนอว่าปฏิกิริยา [2.4] หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซ ชิฟท์ (Water-gas shift reaction) ไม่เกิดสดุลและอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และจากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยา [2.2] เกิดขึ้นภายหลังการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยา [2.4]

ข. ในกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาของ Sigov และ Absullaeva (1970) ได้ศึกษาถึงกลไกของปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 800 องศาเซลเซียส โดยมีนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสองได้เสนอสมการเคมีที่เกิดขึ้น ดังนี้

$$CH_4 \rightleftharpoons CH_2 + H_2$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

$$CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$

Kunugita et.al. (1986) พบว่าในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดน้ำขึ้นเล็กน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาย่อยเกิดขึ้น และที่อุณหภูมิสูงกับที่อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทนสูง ๆ จะมีถ่านโค๊กเกิดขึ้นเล็กน้อย ตัดทิ้งได้ ดังนั้น ในระบบจะเหลือองค์ประกอบเพียง CO_2,CH_4,CO,H_2 และ H_2O ส่วนที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดมีเทนขึ้นเล็กน้อย โดยเราคาดว่าจะเกิดปฏิกิริยาย่อยดังต่อไปนี้

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

สำหรับปฏิกิริยาที่ต้องพิจารณาโดยธรรมชาติ ก็คือปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซ ชิฟท์

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

ดังนั้นปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในระบบนี้มี 3 ปฏิกิริยา คือ

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

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad [2.14]$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad [2.15]$$

แต่ตามกฎของเฟสมีเพียง 2 ปฏิกิริยาที่เป็นอิสระต่อกัน โดยปฏิกิริยาหนึ่งจะเป็นปฏิกิริยาหลัก อีกปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาย่อย จากผลการทดลองเชาพบว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 650 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยา [2.15] เกิดขึ้นน้อยมากตัดทิ้งได้ กล่าวโดยสรุปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการรีฟอร์มมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ คือ ปฏิกิริยา [2.13] และ [2.14] เท่านั้น

Satayaprasert (1987) ได้ทำการทดลองให้มีเทนทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อลูมินาที่เตรียมเอง ในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 850 องศาเซลเซียส เชาสรุปว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีเพียงปฏิกิริยาเดียว คือ

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

2.2.3.2 ความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์เกี่ยวกับสมดุลเคมี

เมื่อมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระใต้ภาวะสมดุล โดยที่อุณหภูมิและความดันขององค์ประกอบทั้งหมดจะต้องเหมือนกัน เมื่อสารเคมีตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปอยู่ในสภาวะสมดุล เกณฑ์สมดุลเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\Delta G = 0$$

เนื่องจากมีการย้อนกลับของปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ากับย้อนกลับในทิศทางตรงกันข้ามเท่ากัน และไม่มีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบสุทธิ

$$bB + cC + \ldots \rightleftharpoons rR + sS + \ldots$$

เมื่อปฏิกิริยาไอโซเทอร์มอลที่อุณหภูมิใด ๆ เริ่มต้นที่สารตั้งต้นแต่ละตัวในสภาวะมาตรฐานของแอคติวิตี้ที่เท่ากับ 1 (Unity activity) และสิ้นสุดด้วยผลิตภัณฑ์ที่แอคติวิตี้เป็นหนึ่ง ใช้ ΔG° แทนด้วยการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ และค่าแอคติวิตี้ที่สอดคล้อง a°_B, a°_C, a°_R และ a°_S ของแต่ละองค์ประกอบในสภาวะมาตรฐานเท่ากับ 1 เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปแบบไอโซเทอร์มอลจนกระทั่งสมดุลค่าแอคติวิตี้จะเป็นค่าใหม่ที่จะทำให้ผลต่างของพลังงานอิสระเท่ากับศูนย์ ที่สภาวะสมดุลค่าแอคติวิตี้ต่าง ๆ แทนด้วย a_B, a_C, a_R และ a_S

เนื่องจากว่า ΔG เป็นผลต่างระหว่างพลังงานอิสระของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น

$$\bar{G}^\circ = r\bar{G}^\circ_R + s\bar{G}^\circ_S + \ldots - b\bar{G}^\circ_B - c\bar{G}^\circ_C - \ldots$$

$$\bar{G} = r\bar{G}_R + s\bar{G}_S + \ldots - b\bar{G}_B - c\bar{G}_C - \ldots$$

เมื่อ G คือ พลังงานอิสระโมแลลพาร์เชียล (Partial molal free energy)

$$\Delta G - \Delta G^\circ = r(\bar{G}_R - \bar{G}^\circ_R) + s(\bar{G}_S - \bar{G}^\circ_S) + \ldots - b(\bar{G}_B - \bar{G}^\circ_B) - c(\bar{G}_C - \bar{G}^\circ_C) - \ldots \quad [2.16]$$

ซึ่งสามารถเขียนสมการข้างต้นด้วยพจน์แอคติวิตี้โดยใช้ความสัมพันธ์

$$RT \ln a = \bar{G} - \bar{G}^\circ \quad [2.17]$$

ดังนั้นจาก [2.16] และ [2.17] จะได้ว่า

$$\Delta G - \Delta G^\circ = rRT\ln(a_R) + sRT\ln(a_S) + \ldots - bRT\ln(a_B) - cRT\ln(a_C) - \ldots$$

$$= RT\ln\left[\frac{a^r_R a^s_S \ldots}{a^b_B a^c_C \ldots}\right]$$

ที่สมดุล $\Delta G = 0$ ดังนั้น

$$-\frac{\Delta G^\circ}{T} = R\ln\left[\frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_B^b a_C^c \cdots}\right] = R\ln K$$

และ $$K = \frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_B^b a_C^c \cdots} = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(\Delta H^\circ/RT)+(\Delta S^\circ/R)}$$

ค่า $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ$ และ ΔS° จะต้องสอดคล้องกับปริมาณมวลสารสัมพันธ์ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาทั้งหมดที่สภาวะมาตรฐาน

ในระบบก๊าซต้องสมมติให้เป็นก๊าซอุดมคติ ที่สภาวะมาตรฐานก๊าซแต่ละตัวมีค่าฟูกาซิตี้ (Fugacity) = 1 ดังนั้น แอคติวิตี้ขององค์ประกอบ B ในสารละลายก๊าซอุดมคติ คือ

$$a_B = f_B = N_B f_{B(T)} = N_B \gamma_{B(T)}$$

ดังนั้น

$$K = \left[\frac{N_R^r N_S^s \cdots}{N_B^b N_C^c \cdots}\right]\left[\frac{\gamma_R^r \gamma_S^s \cdots}{\gamma_B^b \gamma_C^c \cdots}\right]\pi^{r+s+\cdots-b-c-\cdots}$$

อัตราส่วนของสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี้เป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิและความดันหนึ่ง ๆ แทนด้วย K_γ ดังนั้น

$$K = \left[\frac{\gamma_R^r \gamma_S^s \cdots}{\gamma_B^b \gamma_C^c \cdots}\right]$$

K_γ ต่างจาก K ตรงที่ K_γ ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงความดันเท่า ๆ กับอุณหภูมิ (K ขึ้นกับอุณหภูมิอย่างเดียว) ณ ที่ความดันต่ำใกล้เคียงกับความดันบรรยากาศหรือที่ต่ำกว่าความดันบรรยากาศ ค่า $\gamma = 1$ ค่า K_γ ตัดทิ้งไปได้ ดังนั้นจึงเหลือเพียง

$$K = \left[\frac{N^r_R N^s_S \cdots}{N^b_B N^c_C \cdots}\right] \Pi^{r+s+\cdots-b-c-\cdots}$$

และเมื่อทำปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศ ค่า $\Pi = 1$ ดังนั้นจะได้ว่า

$$K = \left[\frac{N^r_R N^r_R \cdots}{N^r_R N^r_R \cdots}\right]$$

ซึ่งเป็นเงื่อนไขในการพิจารณาปริมาณองค์ประกอบที่สมดุล

2.2.4 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์

เพื่อต้องการให้ปฏิกิริยาหลักในกระบวนการรีฟอร์มมิงเกิดขึ้นได้ดีและพยายามลดโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาอื่น เมื่อพิจารณาตามความสัมพันธ์เชิงปริมาตร การที่ทำให้ก๊าซสังเคราะห์เกิดได้มากขึ้นต้องตั้งเงื่อนไขของปฏิกิริยาดังนี้

1. ความดันต่ำ

2. อุณหภูมิสูง

3. อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน ซึ่งจะมีอัตราส่วนเป็นอย่างไรนั้น ขึ้นอยู่กับการนำก๊าซผลิตภัณฑ์ไปใช้ประโยชน์

ในปัจจุบันนี้มีการศึกษาวิจัยพัฒนากระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นอย่างมาก และได้มีการปรับปรุงสภาวะให้เหมาะสมยิ่งขึ้นทั้งในแง่ประโยชน์ใช้งาน เศรษฐศาสตร์ และความเป็นไปได้ในแง่ของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

2.2.4.1 ความดัน

ในช่วงแรกปฏิกิริยารีฟอร์มมิงกระทำที่ความดัน 1 บรรยากาศ แต่เมื่อมีการศึกษามากขึ้น พบว่า ถ้ากระทำที่ความดันสูงขึ้นจะได้ประโยชน์มากขึ้น แต่มีข้อเสียคือ เกิดก๊าซสังเคราะห์ลดลงซึ่งข้อนี้ชดเชยได้โดยเพิ่มอุณหภูมิให้สูง

ข้อดีของการดำเนินการที่ความดันสูง

1) ก๊าซธรรมชาติที่ใช้เป็นวัตถุดิบส่วนใหญ่อยู่ในสภาวะที่มีความดันสูงอยู่แล้วสามารถนำมาใช้ในกระบวนนี้ได้เลยโดยไม่ต้องลดความดันลงก่อน

2) ก๊าซผลิตภัณฑ์จากกระบวนการรีฟอร์มมิง เพื่อนำไปป้อนกระบวนการอื่นที่ดำเนินการที่ความดันสูง ดังเช่น กระบวนการผลิตแอมโมเนียซึ่งต้องการก๊าซไฮโดรเจนความดันสูงจากกระบวนการสตีมรีฟอร์มมิง จึงไม่ต้องมีคอมเพรสเซอร์อีก

3) การนำความร้อนในระบบกลับมาใช้ได้อีกทำได้ง่ายที่ระดับความดันสูง

4) ขนาดของเครื่องมือรวมถึงระบบท่อต่าง ๆ มีขนาดเล็ก

5) ในแง่ของการนำก๊าซสังเคราะห์ไปใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนีย หน่วยเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO Converter) มีประสิทธิภาพสูงที่ความดันสูง

6) เช่นเดียวกัน กระบวนการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีประสิทธิภาพสูง ถ้าความดันสูง

ข้อเสียของการดำเนินการที่ความดันสูง

1) การเปลี่ยนจากสารเข้าทำปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ลดลง

2) เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ต้องมีความแข็งแรงคงทนต่อแรงอัดและแรงดันของก๊าซ

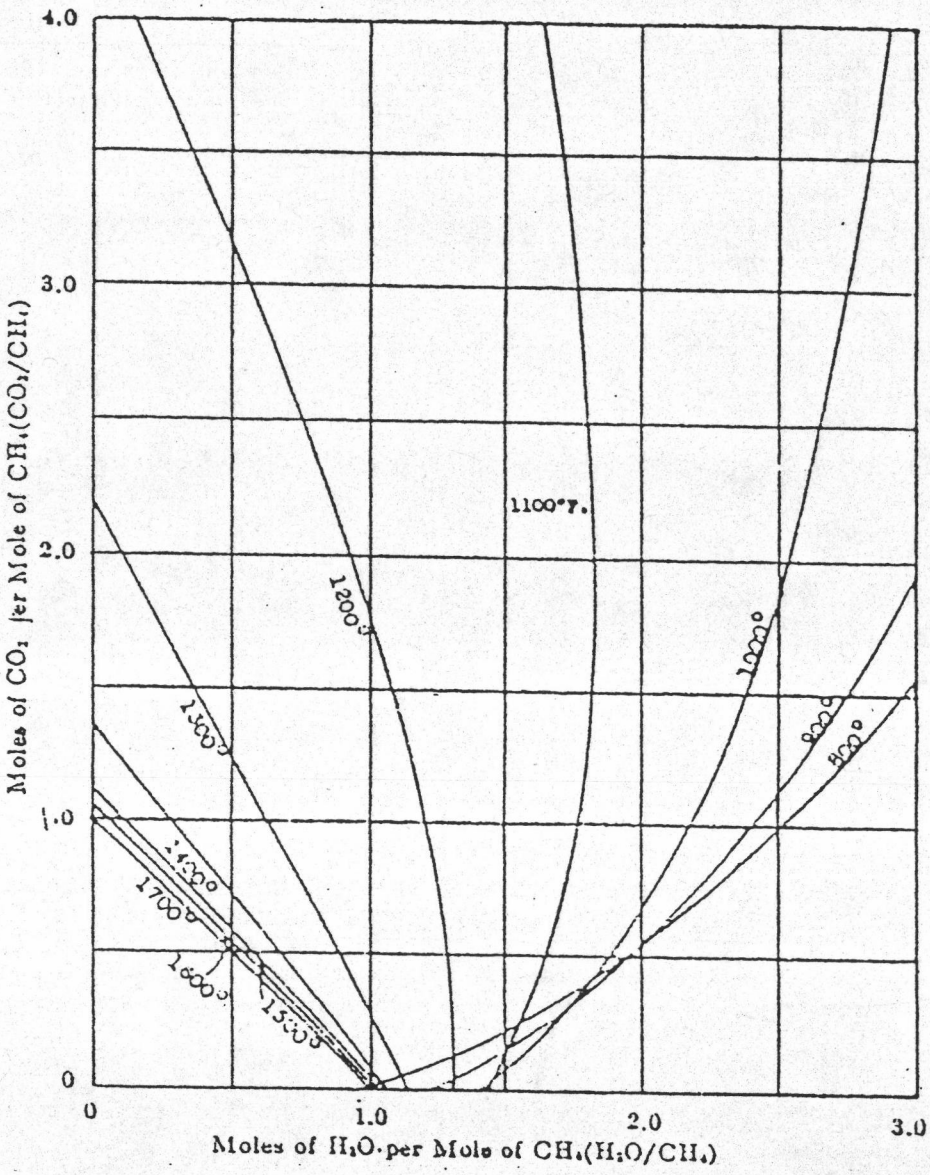
3) ในกรณีที่กระบวนการสตีมรีฟอร์มมิงเป็นหน่วยหนึ่งของกระบวนการผลิตแอมโมเนีย จำเป็นต้องเพิ่มหน่วยอัดอากาศเพื่อเพิ่มความดันของอากาศที่จะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มเมอร์ชุดที่ 2 (Secondary Reformer) และต้องใช้พลังงานในการสูบน้ำส่งไปยังหม้อต้มกำลังไอน้ำ (Boiler) และการสูบสารละลายที่ใช้ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

2.2.4.2 อุณหภูมิ

การดำเนินการที่อุณหภูมิสูง นอกจากจะช่วยทำให้เกิดก๊าซผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้นแล้วยังช่วยป้องกันการเกิดของแข็งที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างคาร์บอนและคาร์ไบด์ได้

อุณหภูมิที่จะป้องกันการเกิดคาร์บอนเมื่อใช้ทั้งไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิง จะแสดงได้ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลของไอน้ำต่อหนึ่งโมลของก๊าซมีเทนกับจำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อหนึ่งโมลของก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังรูปที่ 2.6

i 15191953



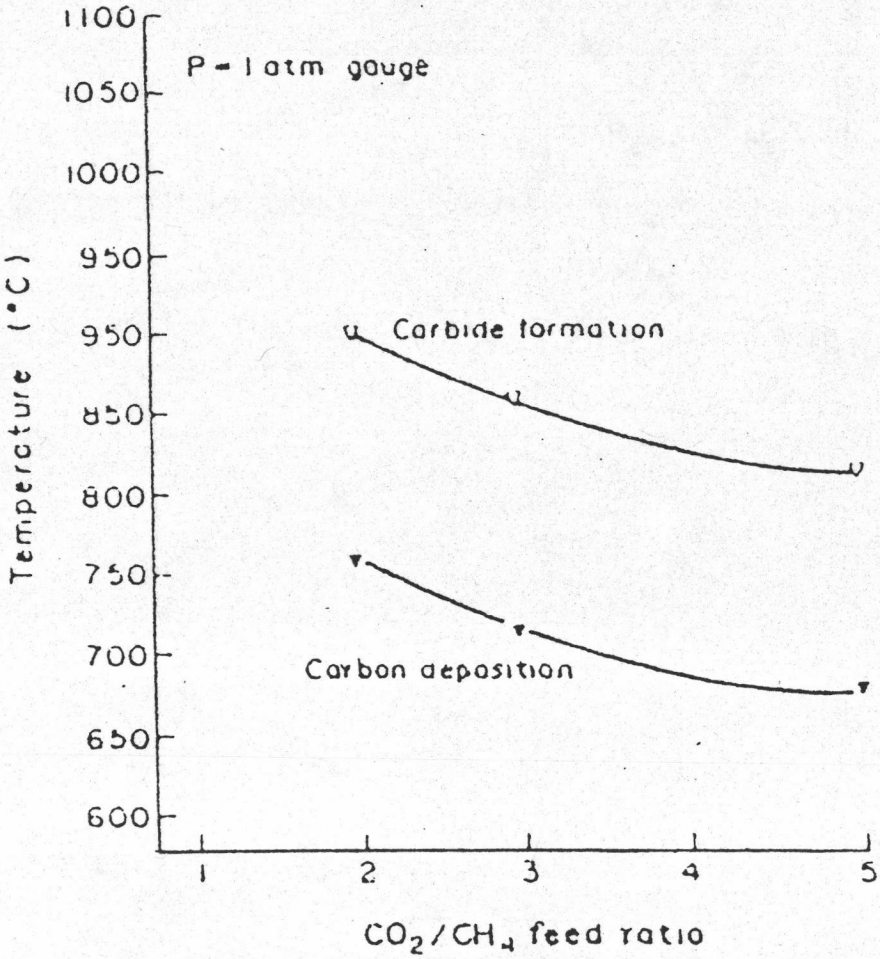
ที่มา: Reitmeier et.al., 1984: 623.

รูปที่ 2.6 แสดงสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ทำให้เกิดคาร์บอน ณ สภาวะสมดุล ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากกราฟถ้าสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้อยู่ทางด้านขวาของเส้นอุณหภูมิแต่ละเส้น เมื่อถึงสภาวะสมดุลตามอุณหภูมิที่ระบุบนเส้นกราฟแต่ละเส้นจะไม่เกิดคาร์บอนขึ้น แต่ถ้าเป็นสัดส่วนที่อยู่ด้านซ้ายของแต่ละเส้นกราฟ จะทำให้เกิดคาร์บอนขึ้นที่อุณหภูมิตามเส้นกราฟนั้น และถ้ายิ่งใช้สัดส่วนที่อยู่ห่างจากเส้นกราฟไปทางซ้ายมากขึ้นเพียงใด ปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นก็จะมีจำนวนมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาของ Gadalla และ Bower (1988) พบว่าการใช้อุณหภูมิสูงในการรีฟอร์มมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะหลีกเลี่ยงการเกิดคาร์บอนได้ แต่ที่อุณหภูมิสูง ๆ จะก่อให้เกิดคาร์ไบด์ได้ซึ่งจะเป็นคาร์ไบด์ของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และในกรณีที่ใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะขอบเขตของอุณหภูมิที่ป้องกันการเกิดนิกเกิลคาร์ไบด์ (Ni_3C) และคาร์บอน ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.7

2.2.4.3 อัตราส่วนของไอน้ำต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน

ในกรณีที่ต้องการอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่ำ ๆ แล้ว จะต้องใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่สูง ขณะเดียวกันจะต้องใช้ไอน้ำในปริมาณต่ำ ๆ และในทางกลับกันหากต้องการอัตราส่วนดังกล่าวสูงขึ้น และการเพิ่มปริมาณไอน้ำและลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงจะทำให้ก๊าซมีเทนเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น



ที่มา: Gadalla and Bower, 1988: 3051.

รูปที่ 2.7 แสดงขอบเขตของการเกิดคาร์บอนและคาร์ไบด์เมื่อใช้โลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ความรู้เชิงจลน์ศาสตร์ได้สะสมมานานนับตั้งแต่ศตวรรษที่แล้ว ชี้ให้เห็นว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจำนวนมากได้รับผลกระทบจากการเติมสารที่ตัวมันเองจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างกระบวนการ ในปี ค.ศ.1836 เจ เจ เบอร์ซีเลียส (J.J. Berzelius) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยานี้และสรุปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถแยกส่วนต่าง ๆ ของสารประกอบโดยแรงทางเคมี และเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงตัวเร่งปฏิกิริยานั้นก็ไม่เปลี่ยนแปลง ถึงแม้ว่าในปัจจุบันแนวความคิดเกี่ยวกับพลังงานตัวเร่งปฏิกิริยาของเบอร์ซีเลียสถูกลบล้างด้วยหลักทฤษฎีใหม่ ๆ แต่คำนิยามของ "ตัวเร่งปฏิกิริยา" ยังคงให้รายละเอียดต่อกระบวนการทุกกระบวนการที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาได้รับอิทธิพลจากสารที่ยังคงรักษาสภาพเดิมทางเคมีไว้ไม่เปลี่ยนแปลง

คำว่า "ตัวเร่งปฏิกิริยา" (Catalyst) มาจากคำภาษากรีกสองคำได้แก่ คำว่า คะตะ (cata) หมายถึง หัก (down) และไลซีน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น "ตัวเร่งปฏิกิริยา" จึงมีความหมายว่าเป็นตัวทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล

กล่าวโดยสรุปประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา
2. ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจากปฏิกิริยาโดยตรง
3. กำจัดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ
4. เป็นจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยาใหม่ ๆ

2.3.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามสถานะได้ 2 ประเภท ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่โดยทั่วไปจะอยู่ในสถานะของเหลว

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยส่วนมากจะอยู่ในรูปของของแข็ง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปของก๊าซหรือของเหลว

ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เนื่องจากทนความร้อนและแรงกระทบได้ดี การเก็บรักษาและการนำไปใช้งานง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ เพราะไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายต่ำ

2.3.2 ลักษณะพื้นฐานของกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

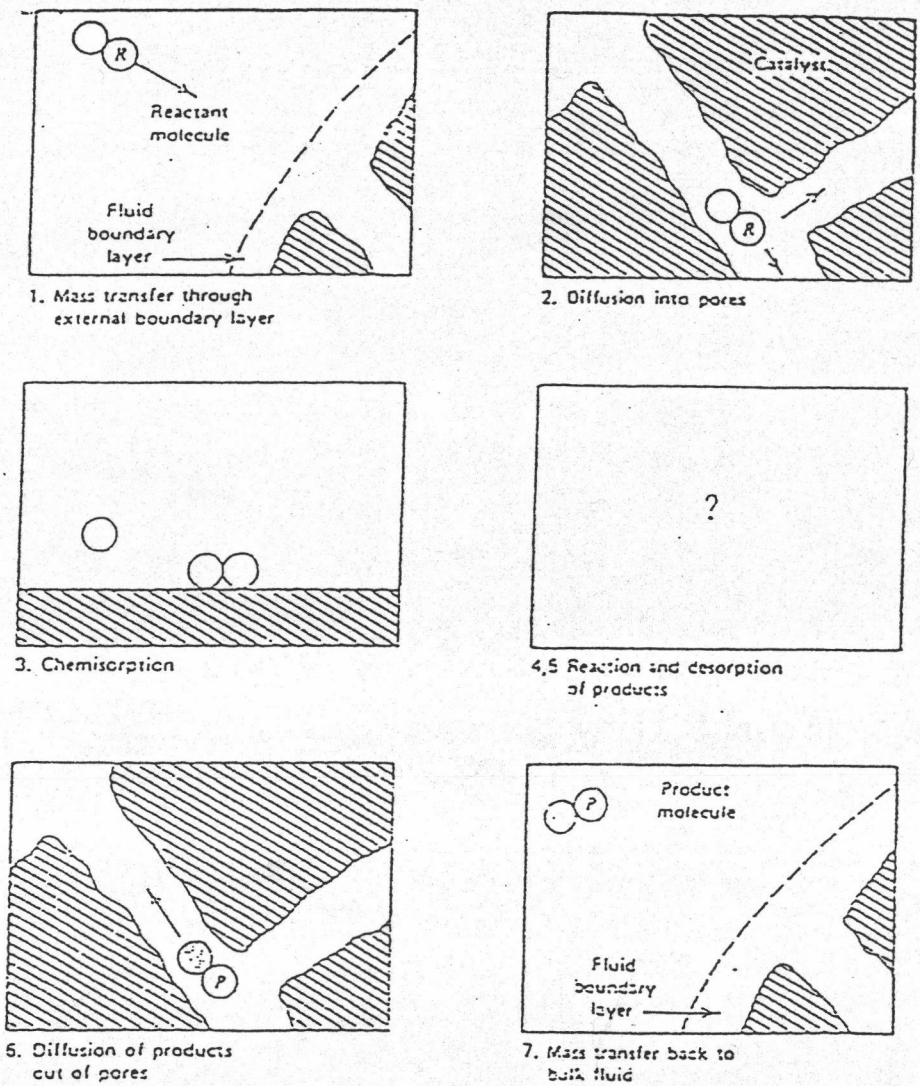
การศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะเกี่ยวข้องกับวิชาเคมีพื้นผิว (Surface chemistry) เนื่องจากกระบวนการพื้นผิวมีผลอย่างมากต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา เป็นที่เข้าใจและยอมรับกันโดยทั่วไปว่า พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น การสร้างความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยากับความรู้ทางเคมี สิ่งหนึ่งที่น่าสนใจแต่ยังมีความรู้ความเข้าใจน้อยก็คือลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการดูดซับสารตั้งต้น การเปลี่ยนแปลงพันธะเคมีและกายภาพสารผลิตภัณฑ์อย่างไร ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันอาจจะดีสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง แต่ไม่เหมาะกับอีกปฏิกิริยาหนึ่งก็ได้

2.3.2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มาเกี่ยวข้อง

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่จะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้จึงควรมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมาก เช่น ทำให้มีลักษณะเป็นแผ่นบาง (foil) หรือนำมาเคลือบบนวัสดุ (support) ที่มีรูพรุนสูง (high porosity) เป็นต้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบอยู่บนวัสดุที่มีความพรุนสูงนี้เรียกโดยทั่วไปว่า "ตัวรองรับ" (supporter) พบว่าเกิดปฏิกิริยาขึ้นเป็นขั้นตอน 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การถ่ายเทมวลภายนอกของสารเข้าทำปฏิกิริยาจากก้อนของไหล (Bulk fluid) ไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การถ่ายเทมวลภายในของสารเข้าทำปฏิกิริยาไปยังตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาภายในตัวเร่งปฏิกิริยา
3. สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเข้าทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา
4. ปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction) ที่อาจมีได้หลายขั้นตอน
5. การคายตัวของผลิตภัณฑ์ (Desorption of products)
6. การถ่ายเทมวลภายในของผลิตภัณฑ์ไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์สู่ลำก้อนของของไหล

ขั้นตอนที่ 1,7 และ 2,6 เป็นกระบวนการที่ย้อนกลับกัน แสดงได้ดังรูปที่ 2.8



ที่มา: Tomoyuki, 1985, p.3.

รูปที่ 2.8 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เข้ามาเกี่ยวข้อง

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซับพอร์ตหรือแกนเพยุง (Supported metal catalysis)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความมีรูพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นผิว ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยเหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียวอาจไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกสารเหล่านี้ว่า "ตัวรองรับ"

ข้อดีหรือข้อได้เปรียบของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีตัวรองรับ ได้แก่

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย
2. สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และถ้าในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวแล้วตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถนำมาใช้ได้อีกโดยวิธีการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้เป็นอย่างดีโดยการกรองแบบซินเทอร์ริง (Sintering)

สำหรับข้อดีอื่น ๆ นั้นขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะของระบบตัวเร่งปฏิกิริยา อันได้แก่ ธรรมชาติของโลหะและสารที่ใช้เป็นตัวรองรับ

คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับมีดังนี้

ก. เชิงเศรษฐศาสตร์
   1) เพื่อลดต้นทุนโดยการขยายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง

ข. เชิงกล
   1) เพื่อให้ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength)
   2) เพื่อปรับให้ความหนาแน่นของบัลค์ดีขึ้น (Optimize bulk density)
   3) เพื่อเป็นแหล่งความร้อน

4) เพื่อเจือจางบริเวณที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากเกินไป

ค. เชิงลักษณะทางเรขาคณิต

1) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2) เพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนสูงขึ้น

3) เพื่อปรับขนาดของผลึกและอนุภาค

4) เพื่อทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพที่เหมาะสมที่สุดในปฏิกิริยา

ง. เชิงเคมี

1) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีทั้งนี้จะได้เพิ่มความว่องไวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาและลดกระบวนการซินเทอร์ริง

2) เพื่อยอมรับความเป็นไปได้ทางเคมีในการเกิดปฏิกิริยาตามกลไกของการหมุน

จ. การเสื่อมสภาพ

1) เพื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพต่อการซินเทอร์ริง

2) เพื่อลดความเป็นพิษลง

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ต้องมีคุณสมบัติตามข้างต้นมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรองรับ ดังนั้นจึงแล้วแต่ผู้ที่จะนำไปใช้ว่าจะยอมรับตัวตัวรองรับชนิดไหนในปฏิกิริยานั้น ๆ ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์

สิ่งสำคัญที่สุดของตัวรองรับที่ต้องมีอยู่ คือ ความสามารถในการต้านทานสภาวะการรวมตัวอันเนื่องมาจากความร้อน อุณหภูมิที่โครงผลึก (Lattice) เริ่มเกิดการเคลื่อนที่เรียกว่า อุณหภูมิฮัตติก (Huttig temperature) มีค่าประมาณ 0.3 ของจุดหลอมเหลวของโลหะ* อุณหภูมิแทมแมนเป็นอุณหภูมิที่ผลึกเริ่มเคลื่อน มีค่าประมาณ 0.5 เท่าของจุดหลอมเหลวของโลหะ

---

* อุณหภูมิจุดหลอมเหลวมีหน่วยเป็นองศาสัมบูรณ์

ในตารางที่ 2.6 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ และยังแสดงว่าตัวรองรับเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นกรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ ส่วนตารางที่ 2.7 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่าง ๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

ตารางที่ 2.6 แสดงถึงการแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลวและความเป็นกรด-เบส

Bases	Amphoters	Neutral	Acids
MgO (2800)	Al_2O_3 (2015)	$MgAl_2O_4$ (2135)	SiO_2 (1713)
CaO (1975)		$CaAl_2O_4$ (1600)	$SiO_2.Al_2O_3$
ZnO (1975)	TiO_2 (1825)	$CaAl_2O_4$ (d 1535)	Zeolites
MnO (1600)	ThO_2 (3050)		Al phosphates
	Ce_2O_3 (1692)		
	CeO_2 (2600)	$MgSiO_2$ (1910)	Carbon
	Cr_2O_3 (2435)	Ca_2SiO_4 (2130)	
		$CaTiO_3$ (1975)	
		$CaZnO_3$ (2550)	
		$MgSiO_3$ (d 1557)	
		Ca_2SiO_3 (1540)	
		Carbon	

d = decompose

ที่มา: Trim, 1980: 92.

ตารางที่ 2.7 ตัวรองรับชนิดต่าง ๆ ตามพื้นที่ผิว

Low surface area < 1 $m^2 g^{-1}$	essentially non-porous	ground glass Alundum ($-Al_2O_3$) silicon carbide
	porous	kieselguhr pumice
High surface area > 1 $m^2 g^{-1}$	essential non-porous	natural silica-alumina carbon black titania zinc oxide
	porous	natural clays synthesis silica-aluminas alumina magnesia activated carbon silica abestos

ที่มา: Ibid.: 93.

2.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิง

สิ่งที่จำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาคะตะไลติกนั้นต้องมีคุณสมบัติสองประการ กล่าวคือ ประการที่หนึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาให้สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง สารผลิตภัณฑ์ที่ดีหลายชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาคะตะไลติกได้ดีที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ๆ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถนำมาใช้ในงานตามเงื่อนไขง่าย ๆ และธรรมดามากที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ หากต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้เงื่อนไขที่ยุ่งยาก กล่าวคือ ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่สูงมาก ๆ จะเป็นผลให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายจำนวนมากและภายใต้เงื่อนไขที่ยุ่งยากดังกล่าว มักจะเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการรวมอยู่ด้วย โดยหลักการที่สำคัญของกระบวนการคะตะไลซีส ปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นที่เรียกว่าปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) จะต้องไม่เกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นน้อยที่สุด โดยเฉพาะการเกิดพิษต่อปฏิกิริยาหรือการเกาะของคาร์บอนที่จะเป็นตัวกีดกันทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (Deactivation)

สิ่งสำคัญประการที่สอง ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยา มีอายุการใช้งานนาน ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีอายุการใช้งานได้หลายปีซึ่งพบน้อยมากและมีราคาแพง แต่การเลือกใช้สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูกนั้นก็ต้องมีการเปลี่ยนบ่อยครั้ง

2.3.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

เดิมทีเดียวการศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกระทำที่สภาวะรุนแรง เช่น ศึกษาที่อุณหภูมิสูง การทำเช่นนี้มักเกิดปัญหา โดยเฉพาะในแง่ความปลอดภัย หลังจากที่มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยา และนำตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ในกระบวนรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ พบว่า โลหะหมู่ VIII ของตารางธาตุว่องไวเชิงปฏิกิริยา เช่น โรเดียม รูทีเนียม โคบอลต์ แพลตตินัม ฯลฯ แต่ที่นิยมมากที่สุดคือ นิกเกิล ถึงแม้ว่านิกเกิลไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาที่ดีที่สุด แต่ด้วยเหตุผลทางเศรษฐศาสตร์ทำให้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มากที่สุด

ตัวรองรับที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นพวกออกไซด์ของเซรามิก หรือออกไซด์มีพวกไฮดรอลิกซิเมนต์ (Hydraulic cement) ผสมอยู่ ตัวอย่างออกไซด์ของเซรามิก เช่น แอลฟาอลูมินา (α-alumina) แมกนีเซีย แมกนีเซียมอลูมิเนียมสไปเนล (Magnesium aluminium spinel) เซอร์โคเนีย ตารางที่ 2.8 แสดงตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ตารางที่ 2.8 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

Producer	Catalyst	Feedstock	Components/wt %						
			NiO	Al_2O_3	MgO	$MgAl_2O_4$	CaO	SiO_2	K_2O
BGC	CRG B	naphtha	79	20-21					0.75-3.3
ICI	46-1	naphtha	22	26	11		13	16	7
ICI	57-3	natural gas	12	78	—		10	(0.1)	
Topsoe	RKS-1	natural gas	15			85		(0.1)	
Topsoe	R67	natural gas/ LPG	15			85		(0.1)	
Topsoe	RKNR	naphtha	34	12	54				
UCI	C-11-9	natural gas	11–20[b]						
UCI	G-56	light hydrocarbons	15–25[b]						
UCI	G-90	light hydrocarbons	7–15[b]						

[a] With the permission of British Gas Corp., Imperial Chemical Industries Ltd. and United Catalysts Inc.

[b] balance consists of unspecified refractory

ที่มา: Rostrup-Nielsen, 1984. p.94.

ก. พื้นที่ผิวของนิกเกิล (Nickel surface)

ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล มีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวนิกเกิลมาก การกระจายของอิเลคตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเซรามิก ($Ni/MgAl_2O_4$) ที่มีพื้นที่ผิว S_{BET} ประมาณ 1 ตารางเมตรต่อกรัม ผลึกนิกเกิลมีขนาด 15 ถึง 150 นาโนเมตร มีการกระจายของผลึกต่ำกว่า 0.5 เปอร์เซนต์ แต่ในกรณีที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO มีพื้นที่ผิว S_{BET} ประมาณ 17 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดของผลึกนิกเกิลมีขนาด 20 ถึง 25 นาโนเมตร การกระจายของผลึกอยู่ในช่วง 2 ถึง 5 เปอร์เซนต์ แต่ถ้าขนาดของผลึกนิกเกิลต่ำกว่า 5 นาโนเมตร การกระจายของผลึกอาจมีค่าถึง 10 เปอร์เซนต์

ถึงแม้ว่าความรู้เกี่ยวกับตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Active site) น้อยก็ตาม แต่ก็ต้องมีวิธีการบอกความว่องไวเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่นิยมใช้คือ จำนวนเทินโอเวอร์ (N_{TO}, Turnover Number) หรือความถี่เทินโอเวอร์ (F_{TO}, Turnover frequency) ซึ่งหมายถึงจำนวนของโมเลกุลที่ทำปฏิกิริยาต่อตำแหน่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลาและความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะ (Specific activity, r_{sp}) ที่อย่างไรก็ตามต้องเกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวนิกเกิลอยู่เอง

ข. ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของพื้นที่ของนิกเกิล

1) ปริมาณของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วพื้นที่ผิวของนิกเกิลเพิ่มขึ้นตามปริมาณของนิกเกิลที่เพิ่มขึ้น แต่แนวโน้มของการกระจายของนิกเกิลกลับลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

2) การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาว่องไวในเชิงอุตสาหกรรม (Activation) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรมสามารถทำให้มีความว่องไวเชิงปฏิกิริยาได้หลายวิธี โดยใช้สารรีดิวซ์ (Reducing agent) ต่างกัน เช่น ใช้ไฮโดรเจนหรือแอมโมเนียเพียงอย่างเดียว หรือเติมไนโตรเจนหรือไอน้ำลงไปด้วย ซึ่งวิธีรีดักชันต่างกันจะให้พื้นที่ผิวของนิกเกิลและเปอร์เซนต์ของนิกเกิลที่ถูกรีดิวซ์ต่างกันด้วย ปฏิกิริยารีดักชันเป็นดังนี้

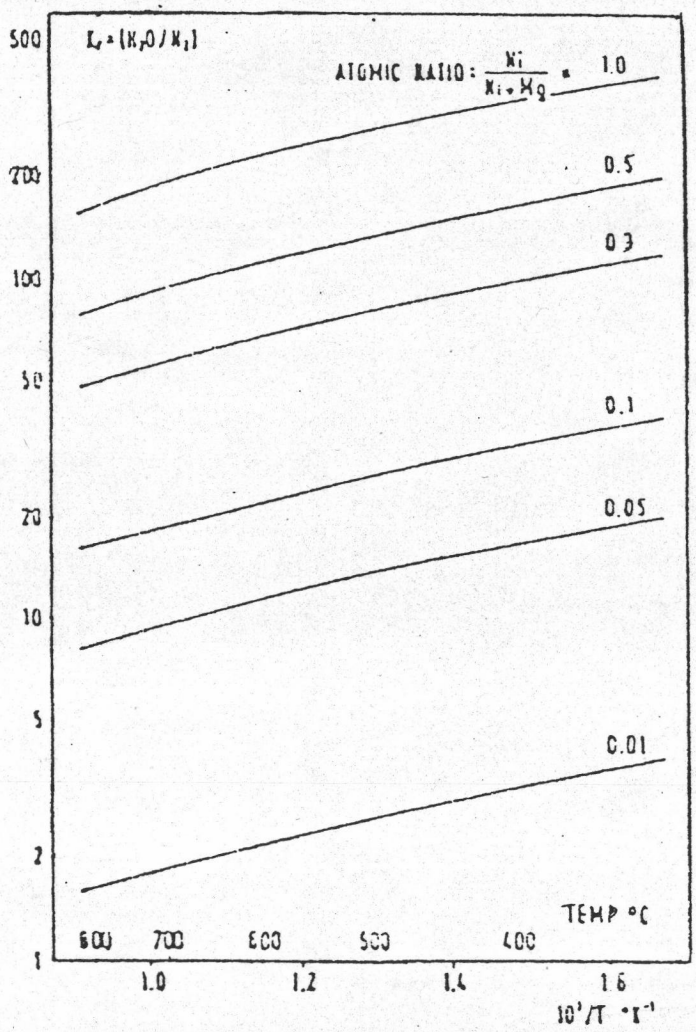
$$NiO + H_2 \longrightarrow Ni + H_2O \quad (\ H^{\circ}_{298} = 0.5\ Kcal/mol)$$

โดยที่ค่าคงที่สมดุล $K = P_{H_2O} / P_{H_2}$ เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยดังแสดงในรูปที่ 2.9 ส่วนตารางที่ 2.9 แสดงถึงวิธีการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาว่องไวในเชิงเคมีต่างกันทำให้นิกเกิลที่ถูกรีดิวซ์และพื้นที่ผิวของนิกเกิลต่างกันออกไป

จากตารางที่ 2.9 เห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของนิกเกิลมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเพียงอย่างเดียวทั้งช่วงอุ่นตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วงรีดักชัน แต่ถ้าใช้ไอน้ำช่วยในช่วงอุ่นและช่วงรีดักชัน ทำให้พื้นที่ผิวของนิกเกิลลดลง จากการศึกษาพออธิบายได้ว่า เหตุที่ไอน้ำทำให้พื้นที่ผิวลดลงเพราะไอน้ำออกซิไดซ์นิวคลีไอ (Nuclei) ที่มีขนาดเล็กที่สุดของนิเกิล ทำให้จำนวนนิวคลีไอหรือจำนวนผลึกของนิกเกิลลดลงนั่นคือพื้นที่ผิวของนิกเกิลลดลง

แต่ในทางตรงกันข้าม การใช้ไอน้ำหรือไนโตรเจนช่วยในช่วงอุ่นตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราเร็วของการรีดักชันเพิ่มขึ้น นั่นคือ เปอร์เซนต์ของนิกเกิลที่ถูกรีดิวซ์เพิ่มขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปเมื่อถูกทำให้ว่องไวในเชิงปฏิกิริยา จะไม่ถูกออกซิไดซ์อีกเมื่อใช้อัตราส่วนความดันย่อยของไอน้ำต่อความดันย่อยของไฮโดรเจนประมาณ 10 ถึง 20 ในช่วงรีดักชัน สำหรับการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่ความดัน 1 บรรยากาศ P_{H_2O}/P_{H_2} ควรน้อยกว่า 15



ที่มา: Ibid., p.97.

รูปที่ 2.9 แสดงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยารีดักชันนิกเกิลออกไซด์

ตารางที่ 2.9 อิทธิพลของตัวแปรต่อพื้นที่ผิวของนิกเกิลและเปอร์เซนต์นิกเกิลที่ถูกรีดิวซ์ระหว่างที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาว่องไวในเชิงปฏิกิริยา

Experiment No.	Atmosphere during		Content of reduced (Ni/wt.%)	Ni (area/ m^2g^{-1})
	heating	activation		
1	H_2	H_2	23.9	6.8
2	N_2	H_2	24.4	5.4
3	H_2O	H_2	24.6	4.6
4	H_2	$H_2O/H_2=3$	22.6	3.7
5	H_2O	$H_2O/H_2=3$	23.0	2.7

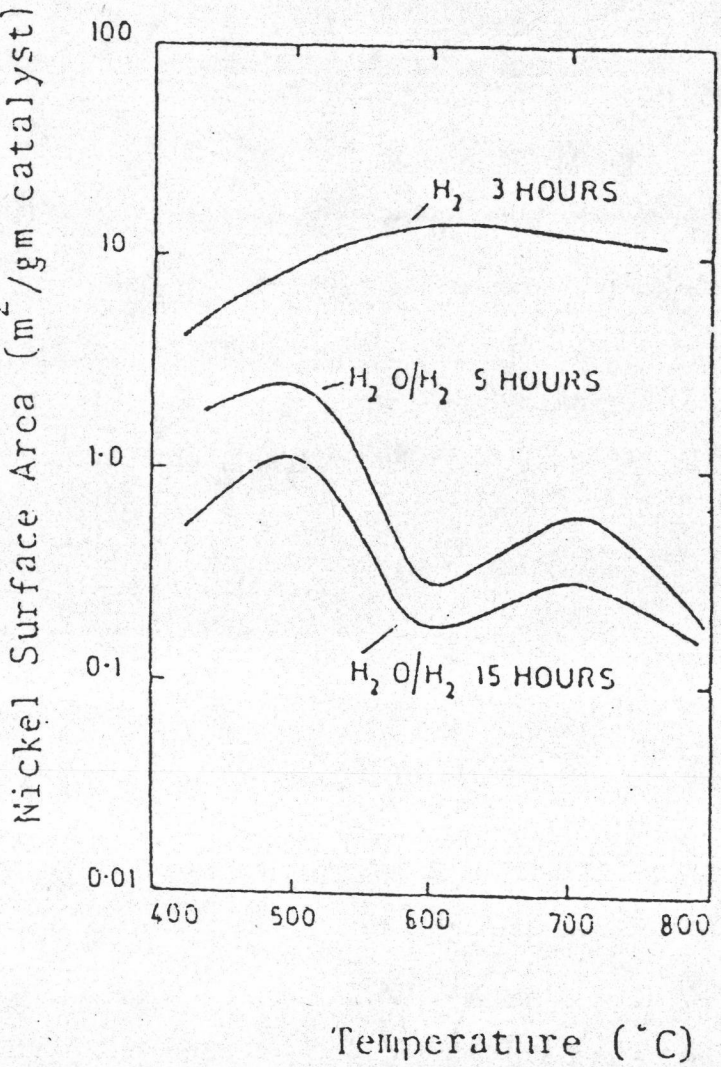
ที่มา: Ibid., p.100.

จากการศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำสภาวะที่เหมาะสมในการรีดักชัน NiO/Al_2O_3 คือที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.10

3) การรวมตัวของนิกเกิลเนื่องจากความร้อน (Sintering) การรวมตัวของผลึกนิกเกิลเนื่องจากความร้อนทำให้พื้นผิวของนิกเกิลลดลงอันเนื่องมาจากการกระจายลดลง ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลงด้วย จากการศึกษาพบว่านิกเกิลรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน ก็ต่อเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงกว่าอุณหภูมิแทมแมน* เมื่ออุณหภูมิแทมแมนของนิกเกิลประมาณ 600 องศาเซลเซียส แต่การเคลื่อนที่ของนิกเกิลเริ่มสังเกตเห็นที่อุณหภูมิฮัตติกประมาณ 300 องศาเซลเซียส

---

* อุณหภูมิจุดหลอมเหลวมีหน่วยเป็นองศาสัมบูรณ์



ที่มา: Ibid., p.102.

รูปที่ 2.10 แสดงถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อพื้นที่ผิวของนิกเกิล (25 เปอร์เซนต์ Ni บนตัวรองรับอลูมินา ความดัน 1 บรรยากาศ)

ค. ตัวรองรับ

ตัวรองรับรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำใช้ทั้งอลูมินา ซิลิกา แมกนีเซีย แต่ไม่ควรให้มีพื้นที่ผิวสูง มิฉะนั้นแล้วอาจเกิดปัญหาเกี่ยวกับการรวมตัว เนื่องมาจากความร้อนการหดตัว การเปลี่ยนแปลงสภาพตัวรองรับที่อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะถ้าในระบบมีความดันย่อยของไอน้ำสูง จะสามารถทำลายคุณสมบัติที่มีของตัวรองรับ

ตัวรองรับที่เป็นซิลิกามีข้อเสียที่ว่าสามารถระเหยเป็นซิลิกาเตตระไฮดรอกไซด์ ($Si(OH)_4$) ที่อุณหภูมิสูงและความดันย่อยของไอน้ำสูงได้ ด้วยเหตุนี้เองทำให้ไม่นิยมใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับในภายหลัง

ตัวอย่างตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแสดงในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 ตัวอย่างของตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

Type	Surface area (m^2/gm)	Total pore volume (cm^3/gm)
T-372 Alumina	3.0	0.26
T-373 Alumina	3.1	0.30
T-375 Alumina	3.1	0.27
SA-3232 Alumina	30.0	0.62-0.68
SA-3235 Alumina	12.0	0.62-0.68

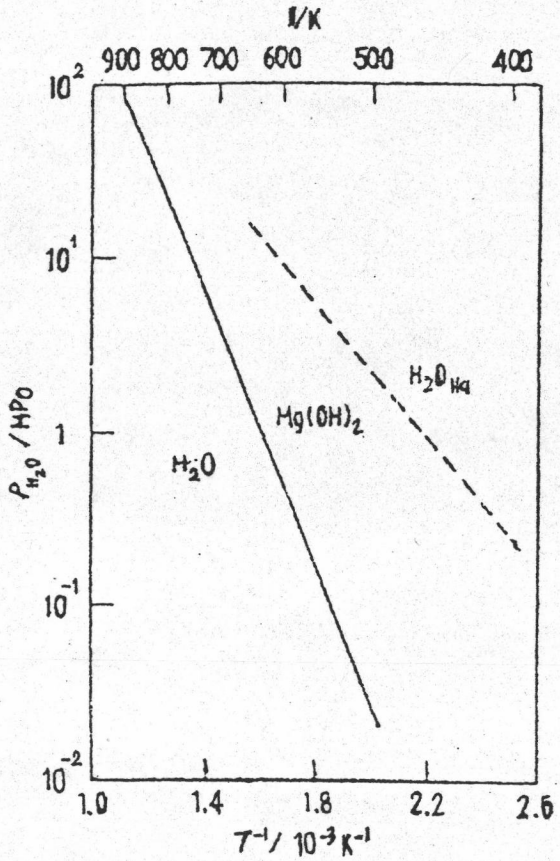
ที่มา: Norton; United Catalyst Inc., n.d.

โดยปกติมักมีการเติมพวกอัลคาไลที่ทำหน้าที่เป็นโปรโมเตอร์ (Promotor) ลงไปในตัวรองรับด้วย เพื่อกำจัดการเกิดคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อัลคาไลอาจหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ก็สามารถป้องกันได้โดยการเติมสารประกอบที่เป็นกรดลงไป นอกจากนี้อัลคาไลอาจทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ เช่น อลูมินาทำให้ความแข็งแรงของตัวรองรับลดลง

ในกรณีที่ตัวรองรับมีแมกนีเซียเป็นส่วนผสม แมกนีเซียช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ทนต่ออุณหภูมิสูง แต่มีข้อเสียคือแมกนีเซียว่องไวต่อไอน้ำที่อุณหภูมิต่ำทำให้เกิดไฮเดรชันดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 \quad (\Delta H^\circ_{298} = -81.3\ KJ/mol)$$

ปฏิกิริยานี้สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกได้ เพราะเกิดการขยายตัวของปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความดันย่อยของไอน้ำที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยานี้ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิแสดงในรูป 2.11 เห็นได้ชัดว่า ปฏิกิริยานี้ไม่เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 620 เคลวิน จากการศึกษาทางจลน์พลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้เห็นได้ว่า แมกนีเซียทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่กลั่นตัวในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับความชื้นสัมพัทธ์ การเกิดไฮเดรชันเป็นปัญหาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแมกนีเซียอยู่ในตัวรองรับ เมื่อต้องเกี่ยวข้องกับน้ำ โดยเฉพาะใกล้อุณหภูมิจุดควบแน่น (เส้นประในรูป 2.11)



ที่มา: Rostrup-Nielsen, 1984, p.103.

รูปที่ 2.11 แสดงค่าความดันย่อยไอน้ำที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยา

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O$$

เส้นประเป็นความดันของไอน้ำอิ่มตัว

ง. ปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลกับตัวรองรับ

ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ เช่น อลูมินา แม้แต่แอลฟาอลูมินาซึ่งเป็นอลูมินารูปที่เฉื่อยที่สุดก็ตาม โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้

$$NiO + Al_2O_3 \longrightarrow NiAl_2O_4 \quad (\Delta H^\circ_{298} = -5.6 \text{ KJ/mol สำหรับ } -Al_2O_3)$$

โดยทั่วไปนิกเกิลอลูมิเนตเกิดขึ้นได้อุณหภูมิต้องสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกันนิกเกิลออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมออกไซด์ได้ในกรณีที่ตัวรองรับมีแมกนีเซียออกไซด์ผสมอยู่ ดังปฏิกิริยา

$$x\ NiO + (1-x)\ MgO \longrightarrow (Ni_xMg_{(1-x)})O$$

ที่อุณหภูมิสูงจะมีสีเขียว เพราะเกิดระนาบของสารละลายของแข็ง (Solid solution) และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความเป็นผลึกลดลง

จ. การรีดักชัน (Reduction)

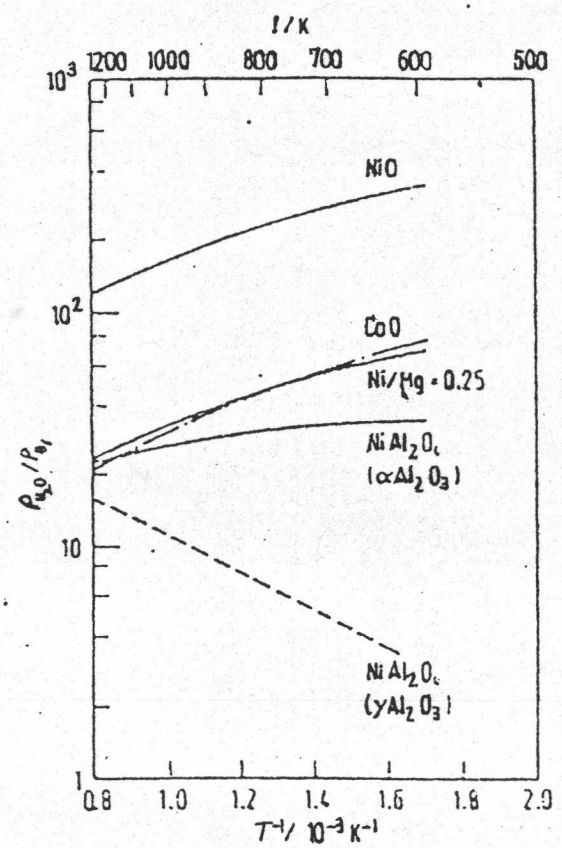
ในกรณีที่จะทำการรีดักชันนิกเกิลอลูมิเนตต้องทำในสภาวะที่รุนแรงกว่านิกเกิลออกไซด์ ผลที่ตามมาก็คือเกิดการรวมตัวของผลึกเนื่องจากความร้อนอย่างมาก โดยมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

$$NiAl_2O_4 + H_2 \longrightarrow Ni + Al_2O_3 + H_2O$$

ในรูปที่ 2.12 แสดงถึงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาข้างต้น

รูปของอลูมินาหลังจากนึกเกิลอลูมิเนตถูกรีดิวซ์ มักเป็น แกมมา- หรือ เดลตา-อลูมินา ซึ่งในที่สุดจะเปลี่ยนเป็นแอลฟา-อลูมินา

การที่สามารถเข้าใจหลักการพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถเข้าใจปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถช่วยแก้ปัญหาที่อาจเกิดขึ้นในขณะปฏิบัติการได้



ที่มา: Ibid., p.104.

รูปที่ 2.12 แสดงถึงค่าคงที่สมดุลของการรีดักชันนิกเกิลอลูมิเนต

2.3.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาของ Gadalla และ Bower (1988) ที่นำเอาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมของกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวรองรับอลูมินาที่มีรูปแบบต่าง ๆ กัน 5 แบบ ได้แก่ แกมมาอลูมินา แอลฟาอลูมินา อลูมินาซิลิกา (A_3S_2) แมกนีเซียมอลูมิเนต (MA) และแคลเซียมอลูมิเนต (CA_6) ที่มีคุณสมบัติต่าง ๆ กัน (แสดงในตารางที่ 2.12) มาทดลองใช้กับปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอลูมินาและแคลเซียมอลูมิเนต การเปลี่ยนแปลงของมีเทนเข้าใกล้ 100 เปอร์เซนต์ แต่ตัวรองรับแคลเซียมอลูมิเนตจะเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับระหว่างแกมมาอลูมินากับแอลฟาอลูมินา พบว่าแอลฟาอลูมินาจะเสถียรกว่าแต่มีเทนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้น้อยกว่าเมื่อใช้แกมมาอลูมินาเป็นตัวรองรับ แต่ปรากฏว่าแกมมาอลูมินาเมื่อได้รับความร้อนจะเปลี่ยนรูปเป็นแอลฟาอลูมินาที่เสถียรกว่าแต่ความร้อนที่สูงจะทำให้เกิดการรวมตัวของผลึกโลหะ (Sintering) ทำให้พื้นที่ผิวที่ถูกรีดิวซ์มากขึ้น สำหรับตัวรองรับแมกนีเซียมอลูมิเนียมช่วยให้มีเทนมีการเปลี่ยนแปลงสูงมากเมื่อเวลานานขึ้น เนื่องจากโครงสร้างว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นแต่ปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาดูดความเร็วและจะมีพื้นที่ผิวลดลงอย่างมาก ตารางที่ 2.13 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่าง ๆ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.12 แสดงตัวรองรับอลูมินารูปแบบต่าง ๆ กัน

Catalyst	Temperature (°C)	CO_2:CH_4 feed ratio	WHSV (h^{-1})	Time on Stream (h)
Ni-γA	940	3.55:1	8.6	108
	940	3.55:1	33	48
	940	3.55:1	56	42
	940	2.38:1	8.7	72
Ni-$\alpha A_{(c)}$	938	3.01:1	7.3	72
Ni-(A_3S_2 +	900	3.39:1	7.6	92
αA)	942	2.33:1	9.9	72
Ni-MA	938	3.55:1	7.1	54
	940	2.38:1	7.9	72
Ni-(CA_6+	942	3.00:1	9.6	63
αA)	938	2.01:1	49	72
	938	1.16:1	38	8

ที่มา: Gadalla and Bower, 1988: 3056.

ตารางที่ 2.13 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่าง ๆ

Catalyst	Manufacture's value	After reduction*	After reaction**	Time of service
Ni-γA	140	123	68	72h
			57	108h
Ni-$\alpha A_{(\epsilon)}$	3-10	3.0	3.4	72h
Ni-(A_3S_2 + αA)	1	1.5	8.9	72h
			8.5	after regeneration
Ni-MA	30-35	17.9	16.5	60h
Ni-(CA_6 + αA	40-80	42	18.4	72h

* At 900°C for 10-12 h in H_2

** Using CO_2/CH_4 ratio of 3.5

ที่มา: Ibid.: 3058.

2.4 ฟลูอิไดเซชัน

ฟลูอิไดเซชันเป็นนิยามที่ใช้อธิบายกระบวนการหรือวิธีการที่ของแข็งที่มีรูปร่างลักษณะเป็นเม็ดหรือชิ้น สัมผัสกับของไหลแล้วเม็ดของแข็งเหล่านั้นจะมีคุณสมบัติคล้ายของไหล กล่าวคือ มีการไหลหมุนเวียนของเม็ดของแข็งภายในเบดหรือภายในเครื่องปฏิกรณ์ ของไหลที่ใช้อาจเป็นก๊าซหรือของเหลวก็ได้ การที่ฟลูอิไดเซชันทำให้เม็ดของแข็งอยู่ในภาวะที่คล้ายของไหลนี้มีข้อดีหลายประการที่แตกต่างไปจากระบบอื่น ๆ เช่น เบดนิ่งหรือเบดบรรจุ ซึ่งข้อดีของเทคนิคฟลูอิไดซ์เบดนี้เอื้ออำนวยต่อการนำไปประยุกต์ใช้กับกระบวนการรีฟอร์มมิง

2.4.1 ลักษณะของฟลูอิไดซ์เบด

คำว่า "เบด" (Bed) หมายถึง อาณาเขตในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีปริมาณเม็ดของแข็งบรรจุอยู่ ไม่ว่าเม็ดของแข็งนั้นจะอยู่นิ่งหรือเคลื่อนไหวด้วยของไหลจะมีระดับตั้งแต่แผ่นโลหะที่ทำเป็นตะแกรงรองรับหรือเป็นตัวกระจายของไหล (Distributer) จนถึงระดับสูงสุดที่ผิวหน้าของเม็ดของแข็งที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์

เมื่อบรรจุเม็ดของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์เรียบร้อยตามต้องการแล้ว เริ่มปล่อยของไหลเข้าทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์อย่างช้า ๆ ขณะที่ของไหลความเร็วยังน้อยอยู่ เม็ดของแข็งจะไม่ขยับตัวเลย ลักษณะของเบดเช่นนี้ เรียกว่า เบดนิ่ง (Fixed bed) แล้วค่อย ๆ เพิ่มความเร็วของของไหลให้มากขึ้นทีละน้อยจนถึงความเร็วระดับหนึ่ง เม็ดของแข็งจะเริ่มขยับตัวและจัดตัวอย่างเป็นระเบียบ เมื่อความเร็วของของไหลเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อย เม็ดของแข็งจะหลุดออกจากกันลอยตัวอย่างอิสระ ลักษณะนี้เรียกว่า "จุดเริ่มฟลูอิไดเซชัน" (Incipiently fluidized bed หรือ bed at minimum fluidization หรือ onset of fluidization หรือ fluidizing point) หลังจากจุดนี้ไปแล้วความเร็วของของไหลที่เพิ่มขึ้นจะไปทำให้เบดขยายตัวขึ้นตามความเร็วของของไหล แต่เม็ดของแข็งยังคงอยู่ชิดกันมาก ทำให้ดูเหมือนว่าเม็ดของแข็งยังจับกันเป็นกลุ่มก้อน เบดลักษณะนี้เรียกว่า "ฟลูอิไดซ์เบดแบบหนาแน่น" (Dense-phase fluidized bed) ถ้าความเร็วของไหลมากขึ้นอีกของไหลก็เกือบจะพาเอาเม็ดของแข็งออกไปจากเครื่องปฏิกรณ์อยู่แล้ว เบดลักษณะนี้เรียกว่า "ฟลูอิไดซ์เบดเจือจาง" (Diluted-phase

fluidized bed) หลังจากนั้นเพิ่มความเร็วของไหลอีกเล็กน้อย เม็ดของแข็งก็หลุดลอยออกจากเครื่องปฏิกรณ์ไปซึ่งในลักษณะนี้จะใช้เป็นการขนส่งของแข็งจากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่งได้

ตัวแปรที่สำคัญที่จะทำให้เบดนั้นมีคุณสมบัติคล้ายของไหล ได้แก่ ความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิไดเซชัน (Umf) ที่เป็นความเร็วของของไหลที่ทำให้เบดขยับตัวหรือเริ่มจัดตัวเอง เม็ดของแข็งจะเริ่มขยับตัวจัดระเบียบของตัวเองให้อยู่ในแนวเดียวกัน หรือจัดเรียงเม็ดต่อเม็ดอย่างสวยงาม จากนั้นแต่ละเม็ดก็ค่อย ๆ แยกห่างกันออกไปเป็นอิสระตามความเร็วของของไหลที่เพิ่มขึ้น ในช่วงนี้ความดันต่างภายในเครื่องปฏิกรณ์จะเริ่มคงที่ และเมื่ออยู่ในช่วงที่เป็นฟลูอิไดซ์เบดจะมีค่าของความดันต่างคงที่ เพราะค่าความดันตกในขณะนั้น จะมีตัวเลขใกล้เคียงกับอัตราส่วนของน้ำหนักของเม็ดของแข็งที่บรรจุต่อพื้นที่ภาคตัดขวางของเครื่องปฏิกรณ์

2.4.2 ข้อเปรียบเทียบของเบดนิ่งกับฟลูอิไดซ์เบด

ฟลูอิไดซ์เบดมีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากระบบอื่นมากมาย ถ้าลองเปรียบเทียบถึงข้อแตกต่างของคุณสมบัติของระบบฟลูอิไดซ์เบดกับเบดนิ่งจะเป็นดังรายละเอียดในตารางที่ 2.13

ตารางที่ 2.13 เปรียบเทียบคุณสมบัติของเบดนิ่งกับฟลูอิไดซ์เบด

เบดนิ่ง	ฟลูอิไดซ์เบด
1. ใช้ได้เฉพาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพช้า	1. ใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กหรือผงและง่ายต่อการเสื่อมสภาพ
2. ไม่เหมาะกับการทำงานแบบต่อเนื่อง ในขณะที่การทำงานแบบไม่ต่อเนื่องจะได้ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ไม่แน่นอน	2. เหมาะอย่างยิ่งกับการทำงานแบบต่อเนื่องและแบบไม่ต่อเนื่องซึ่งจะทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่แน่นอน
3. มีการกระจายของอุณหภูมิในช่วงที่กว้าง	3. อุณหภูมิเกือบจะคงที่ตลอดและควบคุมความร้อนด้วยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนหรือป้อนสารตั้งต้นให้ต่อเนื่องและเอาเม็ดของแข็งออกไปเรื่อย ๆ
4. เนื่องจากเม็ดของแข็งมีขนาดใหญ่และมีความเร็วก๊าซต่ำ ทำให้ความดันตกไม่เป็นปัญหายกเว้นที่ระบบความดันต่ำ	4. เมื่อเบดลึกขึ้น ความดันตกภายในเครื่องปฏิกรณ์จะสูงขึ้น ซึ่งมีผลต่อการใช้เครื่องมือที่ต้องมีกำลังสูงขึ้น
5. การถ่ายเทความร้อนไม่ดี ทำให้มีข้อจำกัดในการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์	5. มีการหมุนเวียนเม็ดของแข็งทำให้มีการถ่ายเทความร้อนที่ดี การถ่ายเทความร้อนจึงไม่ใช่ข้อจำกัดในการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์

ที่มา: Kunii, 1976, p.7.

2.4.3 การประยุกต์เทคนิคฟลูอิไดเซชันในกระบวนการรีฟอร์มมิง

จากคุณสมบัติที่ดีต่าง ๆ ของเทคนิคฟลูอิไดเซชันสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับกระบวนการรีฟอร์มมิงได้ แต่การศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำหรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผ่านมาในอดีตจะเป็นการทดลองในระบบแบบเบดนิ่งหรือเบดบรรจุ มีเพียงการศึกษาของธราพงษ์ วิทิตศานต์และของนครินทร์ สุรพงศ์ประภาเท่านั้นที่ใช้ระบบฟลูอิไดซ์เบดกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

Vitidsant (1988) ได้ทดลองผลิตก๊าซสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟลูอิไดเซชันในกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินาที่เตรียมขึ้นเอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์จะทำหน้าที่เป็นเบด เมื่อมีสารตั้งต้นมีเทนและไอน้ำซึ่งเป็นของไหลที่อยู่ในสภาพก๊าซผ่านเบดด้วยความเร็วที่สูงกว่าความเร็วต่ำสุดในการเกิดฟลูอิไดซ์เบด (Umf) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบดอยู่จะเกิดการฟลูอิไดซ์ ภายในเบดที่มีอุณหภูมิสูงพอสมควรจะทำให้มีเทนเกิดการแตกตัวบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์ซึ่งจะออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับความร้อนที่เบดได้รับจะได้จากขดลวดให้ความร้อนที่พันอยู่รอบเครื่องปฏิกรณ์ด้านนอก ส่วนของนครินทร์ สุรพงศ์ประภา (2533) ได้ทดลองคล้ายกับของธราพงษ์ เพียงแต่ใช้แอล พี จีเป็นสารตั้งต้นแทนมีเทน

บทสรุปของการทดลองทั้งสองข้างต้นเป็นไปในแนวเดียวกันดังนี้

1. การใช้เทคนิคฟลูอิไดซ์เบดจะช่วยให้อุณหภูมิภายในเบดคงที่ตลอดเนื่องจากเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลามีการผสมกันอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอ การดำเนินไปของปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์จึงเป็นไปอย่างเดียวกันตลอด

2. การที่เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาไหลหมุนเวียนอยู่ภายในเบด เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยานี้ สามารถเป็นตัวนำความร้อนจากผนังเครื่องปฏิกรณ์ที่ขดลวดให้ความร้อนพันอยู่รอบนอกให้กับของไหลได้ดี เพราะมีสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบที่ความเร็วของไหลเดียวกัน แต่ไม่มีการเกิดสภาพฟลูอิไดซ์ของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ฟลูอิไดซ์เบดจึงเหมาะกับกระบวนการที่ดูดความร้อนสูงอย่างกระบวนการรีฟอร์มมิงเป็นอย่างยิ่ง

3. การทำงานด้วยฟลูอิไดซ์เบดจะเสียพลังงานน้อยกว่าเพราะแรงเสียดทานและความดันตกของเบดน้อยกว่าในเบดแบบบรรจุมาก ทำให้อัตราการผลิตสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบ

อื่นที่มีปริมาตรเท่ากัน

2.5 งานวิจัยในอดีต

ในปี ค.ศ.1934 Hawk, Golden, Storch, and Freldner ทำการศึกษาถึงการเปลี่ยนก๊าซมีเทนให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ด้วยไอน้ำ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบทิวบิวล่าร์ให้ความร้อนด้วยการผ่านอากาศร้อนเข้าไป พบว่า สภาวะที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนได้ดีที่สุดและเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยที่สุดในช่วง 900 ถึง 1,200 องศาเซลเซียส

ในปีค.ศ.1955 Akers และ Camp ทำการศึกษาจลน์ศาสตร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่อุณหภูมิ 337 ถึง 637 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการทำปฏิกิริยาของมีเทนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของความดันย่อยของก๊าซมีเทนและผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาจะเป็นไปตามสมการของอาร์รีเนียส (Arrhenius equation)

ในปีค.ศ.1973 Ross and Steel ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 680 องศาเซลเซียส พบว่า ขั้นควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา จะเป็นขั้นดูดซับก๊าซมีเทนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปีค.ศ.1973 Rostrup-Nielsen ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของโครงสร้างทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงอีเทนด้วยไอน้ำ โดยใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ใช้ตัวรองรับต่างชนิดกัน พบว่าเมื่อใช้เซอร์โคเนียหรือคาร์บอนเป็นตัวรองรับแอคติวิตี้ของนิกเกิลจะต่ำปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้า แต่เมื่อใช้ซิลิกา-อลูมินาหรือไทเทเนียเป็นตัวรองรับจะให้แอคติวิตี้ของนิกเกิลที่สูงมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็ว

ในปีค.ศ.1985 Murray และ Synder ศึกษาจลน์ศาสตร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำ และสร้างแบบจำลองคณิตศาสตร์ในโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้ ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองได้ดี

ในปีค.ศ.1988 Gadalla and Bower ทำการศึกษาถึงตัวรองรับ ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล เพื่อใช้ในการรีฟอร์มก๊าซมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบทิวบิวล่าร์ พบว่า การใช้ σ-Al_2O_3 เป็นตัวรองรับที่เหมาะสมในช่วง

อุณหภูมิ 750 ถึง 1,200 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการสะสมของคาร์บอนและนิเกิลคาร์ไบด์ และอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนนอกไซด์อยู่ในช่วง 0.3-0.7:1

ในปีค.ศ.1988 Vitidsant ทำการศึกษาจลน์ศาสตร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงก๊าซมีเทนด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 850 องศาเซลเซียส พบว่า อัตราการทำปฏิกิริยาของก๊าซมีเทนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order) ของก๊าซมีเทนและปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero order) ของไอน้ำและผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบทิวบิวล่าร์ และอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนนอกไซด์อยู่ในช่วง 5-10:1

ในปีค.ศ.1990 นครินทร์ สุรพงศ์ประภา ทำการศึกษาการควบคุมอุณหภูมิในฟลูอิไดซ์เบดด้วยไมโครคอมพิวเตอร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแอล พี จี ด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินาโดยการควบคุมแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน ซึ่งพันรอบเครื่องปฏิกรณ์ด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P PI และ PID ปรากฏว่าทั้งสามโปรแกรมสามารถควบคุมอุณหภูมิเบดให้คงที่ได้ เมื่อทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 650-800 องศาเซลเซียส ภายใต้การกำหนดค่าคงที่ของการควบคุมที่เหมาะสม

จากผลงานวิจัยข้างต้น จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของก๊าซสังเคราะห์ระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนนอกไซด์อยู่ในช่วงที่ไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี (1-2:1) อีกทั้งเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองจะเป็นแบบทิวบิวล่าร์ทั้งสิ้น ดังนั้นแนวความคิดที่จะนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้เป็นสารตั้งต้นร่วมกับไอน้ำในการรีฟอร์มก๊าซมีเทน เพื่อปรับอัตราส่วนดังกล่าวให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ประโยชน์ รวมทั้งการนำเทคนิคฟลูอิไดซ์มาประยุกต์ใช้ จะช่วยให้สภาวะในการรีฟอร์มเหมาะสมและดียิ่งขึ้น จึงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจในการศึกษาวิจัยต่อไป