

วิธีการทดลองและผลการทดลอง

6.1 วิธีการทดลอง

6.1.1 การเตรียมตัวรองรับขนาด 40/60 เมช

นำตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมาดให้ละเอียดลงในโถรงบดยา แล้วนำไปร่อน นำตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่าน 40 เมชแต่ตกค้างบน 60 เมชไปใช้ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล C11-9-02 ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ก่อนที่จะนำไปทดสอบต้องเตรียมให้ได้ขนาด 40/60 เมชเช่นกัน (เครื่องมือแสดงในรูปที่ 6.1)

รูปร่างของตัวรองรับอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรมขนาด 40/60 เมชหลังจากผ่านเครื่องแล้ว แสดงในรูปที่ 6.2, 6.3

6.1.2 การเช็คปริมาตรของรุกรุนของตัวรองรับอะลูมินา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซึบชนิดแห้ง มีความจำเป็นที่ต้องทราบปริมาตรของรุกรุนที่ค่อนข้างแน่นอน เพราะต้องเตรียมปริมาณของสารละลายนิกเกิลในเตรดให้พอดีกับปริมาตรของรุกรุน การที่ดูจากรายละเอียด (Specification) ของตัวรองรับอาจไม่พอเช่น ตัวรองรับ CS303 ของบริษัทยูไนเต็คคาตาลิส ปริมาตรของรุกรุน 0.15-0.30 ลบ.ซม./กรัม ซึ่งบอกช่วงที่กว้าง จำเป็นต้องรู้ปริมาตรของรุกรุนที่แน่นอน การเช็คปริมาตรของรุกรุนของตัวรองรับใช้ เครื่องมือคล้ายกับรูปที่ 5.1 แต่แทนที่ใช้กรวยแยก ใช้ปิวเรตแทน ดูรูปที่ 6.4

วิธีการทดลอง

1. ชี้น้ำหนักของตัวรองรับอะลูมินา
2. เติมตัวรองรับอะลูมินาลงในขวดตุค
3. เติมน้ำลงในปิวเรต
4. ตั้งเครื่องมือดังรูปที่ 6.4
5. เปิดบีบดูดเพื่อดูดอากาศในรุกรุนของตัวรองรับออกให้หมด มิฉะนั้นอาจกีดกันไม่ให้น้ำเข้าไปในรุกรุน
6. ค่อยๆ ใช้น้ำลงยังตัวรองรับอะลูมินารวมทั้งเขย่าขวดไปด้วย จนกระทั่งเห็น

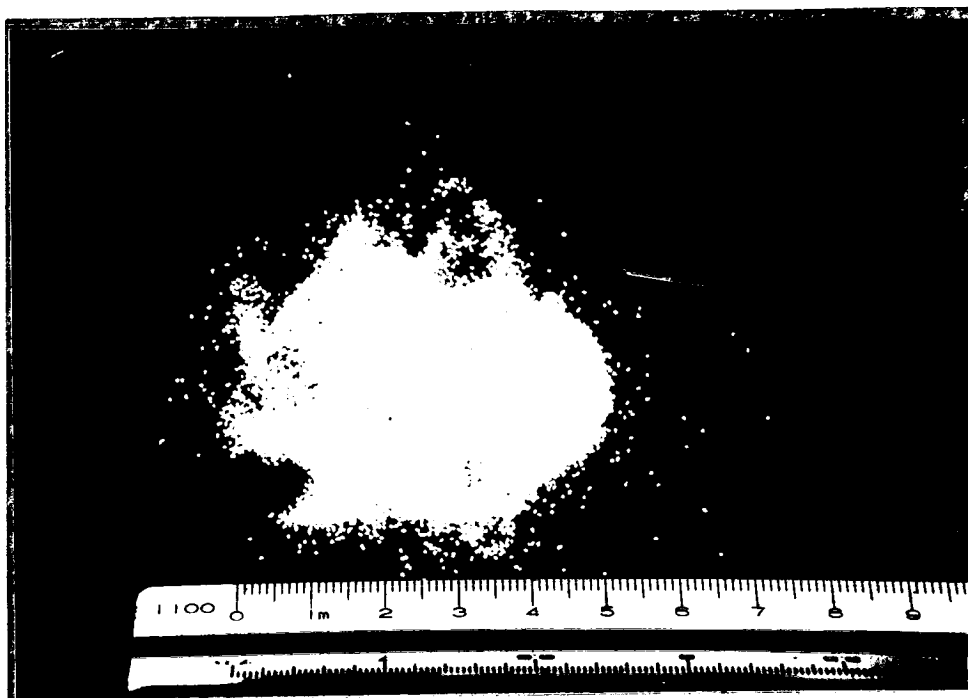
ว่าน้ำเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับอะลูมินาหมด โดยสังเกตเห็นว่าตัวรองรับอะลูมินาหมดด้วยน้ำทั่วถึงไปหมด

7. วัดปริมาณของน้ำที่ใช้จากบิวเรต ดังนั้นสามารถบอกปริมาณของรูพรุนได้
8. ทำเช่นนี้หลายๆ ครั้ง และเช็กกับรายละเอียด (Specification) ของตัวรองรับอะลูมินาของตัวที่นำมาทดลอง ค่าปริมาณของรูพรุนที่ได้จากการทดลอง จะนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

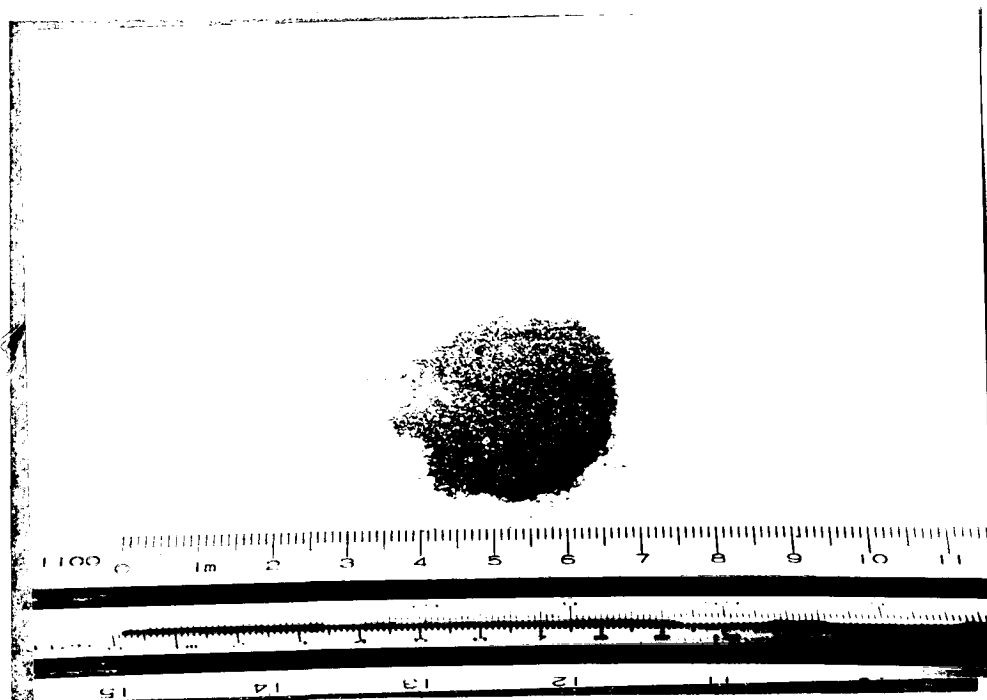


รูปที่ 6.1 ชุดเครื่องมือสำหรับเตรียมตัวรองรับขนาด 40/60 เมช ประกอบด้วย

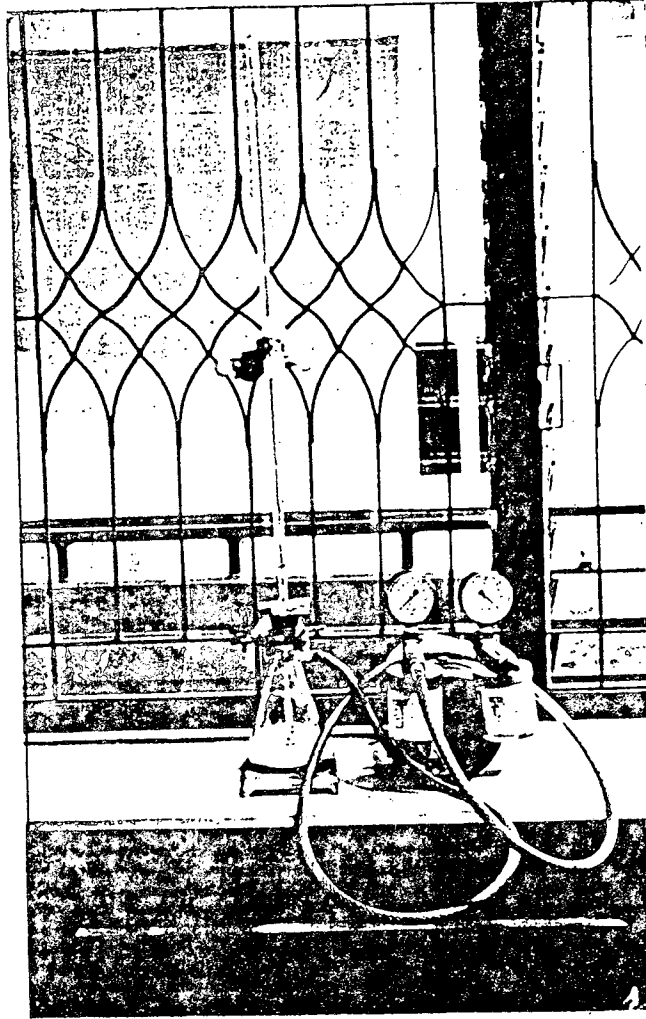
1. โกร่งบดยา
2. แล่งขนาด 40 และ 60 เมช



รูปที่ 6.2 ตัวรองรับอะลูมิเนียมขนาด 40/60 เมชหลังจากผ่านเครื่องแล้ง



รูปที่ 6.3 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล C11-9-02 ที่ใช้ในปฏิกิริยามีเทนสตีร์ฟอร์มมิ่งขนาด 40/60 เมช หลังจากผ่านเครื่องแล้ง



รูปที่ 6.4 เครื่องมือเช็คหาปริมาณของรูพรุนของตัวรองรับ

2. Materials and methods

2.1. Waste plastic samples

Individual single plastic types were reacted under pressure and at 500 °C in either a nitrogen atmosphere, pyrolysis conditions or hydrogen atmosphere, liquefaction conditions. Five plastics which comprise the majority of European municipal solid waste were used comprising, polyethylene (as high density polyethylene), polypropylene, polystyrene, polyethylene terephthalate and polyvinyl chloride. The polymers were obtained from BP Chemicals Ltd., Grangemouth, Scotland and were virgin polymers of 2–5 mm diameter size.

Two samples of real world post-consumer, mixed waste plastic obtained from municipal solid waste were used for the experiments. One sample was obtained from Germany via Deuses System Deutschland (DSD). The plastic sample was collected in Germany as part of the green dot recycling scheme. The plastic sample was shredded and washed to remove non plastic impurities. The samples were sized at 2–5 mm granules.

The second waste plastic sample was collected post-consumer municipal waste mixed plastic. This sample was collected in Belgium by Foet Plus, the plastic was flaked and was separated into a low density fraction through air separation. The low density fraction would be expected to have a reduced fraction of the high density polymers, polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate, with an increased fraction of lower density polymers, including polyethylene, polypropylene and polystyrene. The sample size was approximately 5–10 mm sized flakes.

The simulated mixed waste plastic sample was made up from the main plastics found in typical European municipal solid waste and comprised, polyethylene (as high density polyethylene), polypropylene, polystyrene, polyethylene terephthalate and polyvinyl chloride (APME, 2004). The actual proportions of each plastic used are shown in Table 1. Only the main polymer fractions were used to make up the simulated municipal solid waste plastic mixture, with no account for the numerous minor components in the remainder of the plastics waste stream.

The sample mass used in the reactor for all samples was between 30 g and 40 g. This relatively large sample mass was important for the heterogeneous samples of real world waste samples, DSD and Foet Plus, and the simulated mixture of plastics. Such a large mass of sample ensured that the samples were a representative mixture of the plastic waste.

Table 1
Proportion of each plastic in the simulated municipal solid waste plastic mixture

Plastic	Proportion (wt%)
Polyethylene (HDPE)	44.4
Polypropylene (PP)	21.2
Polystyrene (PS)	13.3
Polyvinyl chloride (PVC)	12.2
Polyethylene terephthalate (PET)	8.9

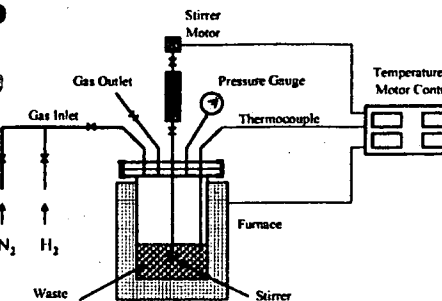


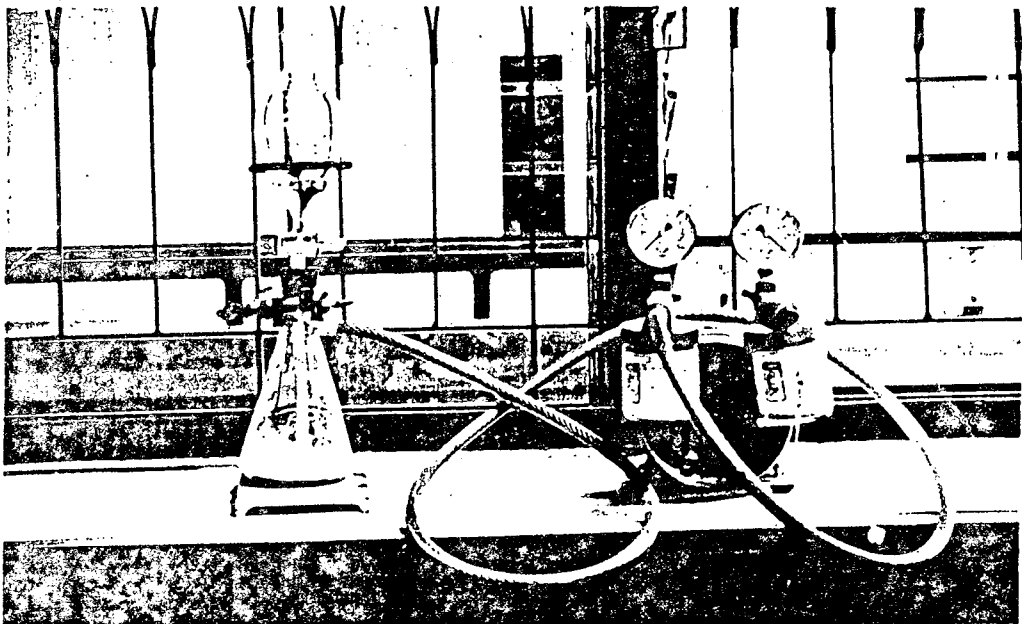
Fig. 1. Schematic diagram of the pyrolysis/liquefaction reactor.

2.2. Pyrolysis/liquefaction reactor

The same reactor was used for pyrolysis and liquefaction of the plastics and plastic mixtures. The reactor used was an a Parr Mini Bench Top Reactor, Type 4561 m stirred pressure reactor and was obtained from the Parr Instrument Co., Moline, IL, US. The reactor had a volume capacity of 300 ml and a maximum operating pressure of 19.2 MPa at 500 °C and was constructed of type T316 stainless steel, with a flexible graphite gasket. Fig. 1 shows a schematic diagram of the reactor system. The reaction vessel was stirred using a Parr Instrument Co. magnetic drive. A stirrer shaft with rotor blades at the base was attached to an inner magnetic drive rotor powered through an outer magnetic drive rotor. The reactor was heated using an external mantle type furnace, which contacted the sides and bottom of the reaction vessel. The reactor was fitted with a safety burst disc. Gas pressures were recorded from the pressure gauge on the reactor, measuring the reactor internal pressure. The temperature of the waste plastic sample in the reactor was monitored via a J type thermocouple, which was sheathed. A programmable temperature controller controlled power input to the heater. Heating power was controlled to follow a pre-set temperature profile based on the reactor internal thermocouple reading. A maximum heating rate of 5 °C min⁻¹ was established under experimental conditions to a final temperature of 500 °C and the reactor was held at that condition for 1 h. The reactor components and sample weight were recorded prior to assembling the reactor for each experiment. Gas samples were taken from the system after it had cooled to room temperature after the final pressure at room temperature had been recorded. The final weight of non-gaseous products was determined at the end of each experiment after de-pressurizing and disassembling the reactor. The initial pressure of nitrogen used was 0.2 MPa, generating a maximum pressure of approximately 10 MPa at 500 °C. The initial hydrogen pressure used was 1 MPa, which was higher than for the initial nitrogen atmosphere to allow for increased hydrogen availability, representing 0.61 mol, or 1.2 g of hydrogen gas available

6.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยวิธีซัพพิดแห้ง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยวิธีนี้ ไม่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มี% นิกเกิลสูงมากได้ อันเนื่องมาจากข้อจำกัดของปริมาณรูพรุน และความสามารถในการละลายของนิกเกิลในเตา ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มี% นิกเกิลสูงเกินกว่าที่เตรียมได้ เช่น 24% Ni บนตัวรองรับ SA-3232 หรือ 12% Ni บนตัวรองรับ CS303 ต้องเตรียมด้วยวิธีซัพพิดมากกว่าหนึ่งครั้ง เรียกการเตรียมแบบนี้ว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยวิธีซัพพิดหลายครั้ง (Multiple Impregnation by dry Method) (ดูรูปที่ 6.5) สำหรับการคำนวณแสดงในภาคผนวกที่ ผ.ท.3



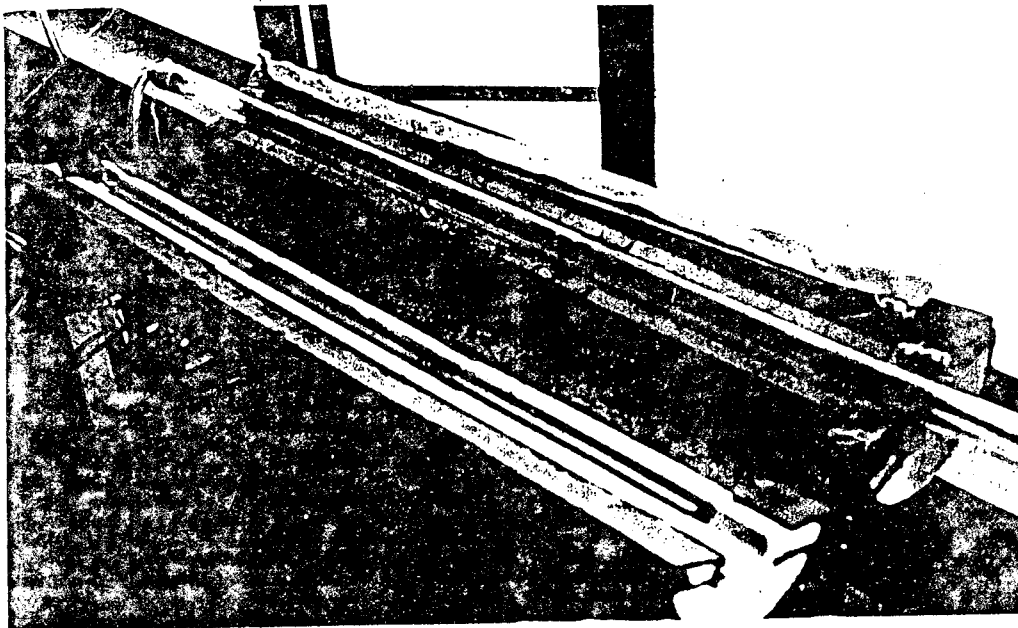
รูปที่ 6.5 เครื่องมือสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีซัพพิดแห้ง

วิธีการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักตัวรองรับอะลูมินา
2. เติมตัวรองรับอะลูมินาลงในขวดสุด
3. ตั้งเครื่องมือดังรูปที่ 6.5
4. เปิดสารละลายนิกเกิลในเตาที่เตรียมขึ้นมา ในปริมาณที่พอดีกับปริมาณรูพรุนของตัวรองรับอะลูมินาที่ชั่งมา ซึ่งได้คำนวณเพื่อให้ได้ % Ni บนตัวรองรับอะลูมินาเรียบร้อยแล้ว

5. เปิดบีมดูด เพื่อดูดอากาศที่อยู่ในรูปพรุนของตัวรองรับออกให้หมด มิฉะนั้น อาจกีดกันไม่ให้ สารละลายนิเกิลไนเตรด เข้าไปในรูปพรุน
6. ค่อยๆ ไขสารละลายนิเกิลไนเตรดลงจากกรวยแยก พร้อมทั้งเขย่าขวดดูด ไปด้วย จนกระทั่งสารละลายนิเกิลไนเตรดหมด
7. ทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที จึงนำไปอบแห้งในตู้อบเป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมงที่ 110°C

6.1.4 การเผาที่อุณหภูมิสูง (ดูรูปที่ 6.6)

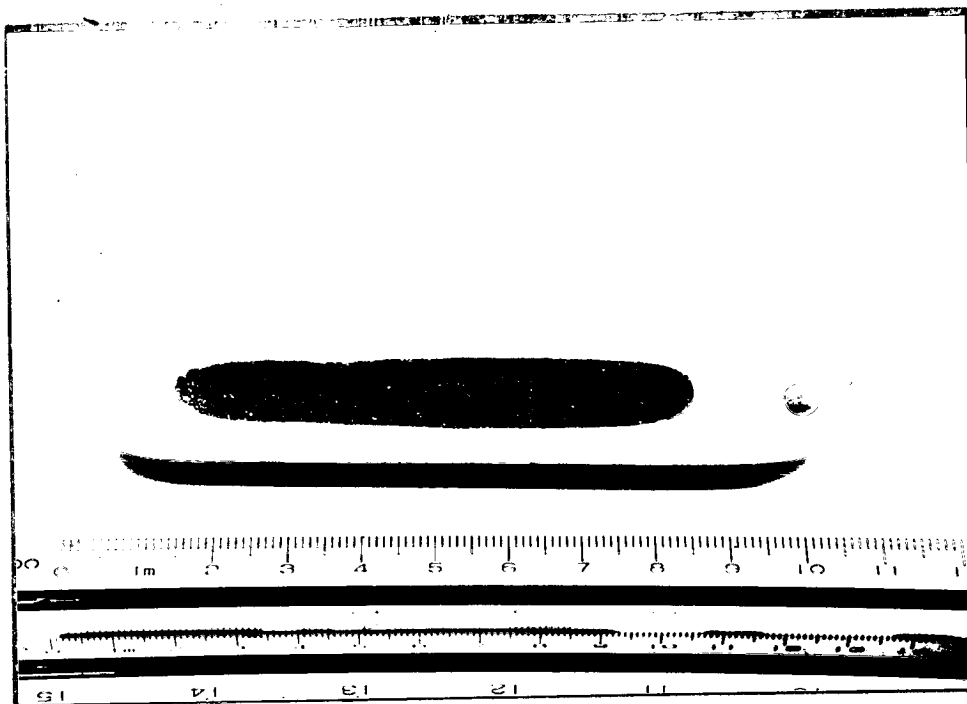


รูปที่ 6.6 เครื่องมือสำหรับเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง

วิธีการทดลอง

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นที่อบแห้งแล้ว เเทลงในภาชนะรองรับเพื่อ วางในเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง
2. ปล่อก๊าซไนโตรเจน ในอัตราเร็วคงที่
3. ค่อยๆ เพิ่มความร้อนแก่เครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง ด้วยอัตราเร่ง 3°C ต่อ นาที จนกระทั่งถึง 500°C จึงปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

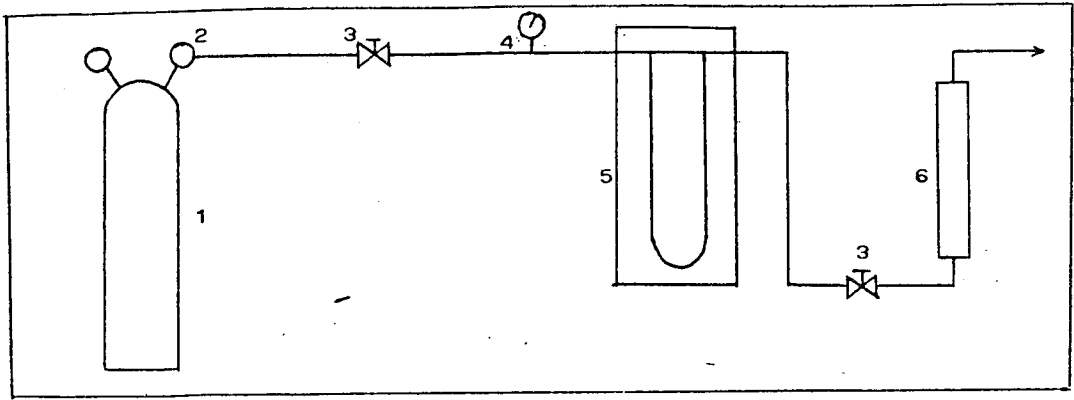
ในกรณีทำการซบแบบหลายครั้ง หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิสูงเสร็จแล้ว ต้องเตรียมสารละลายนิเกิลไนเตรดใหม่ให้มีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูปนูนของตัว เร่งปฏิกิริยาที่ยังเหลืออยู่ แล้วทำเหมือนเดิม (ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นหลังการเผาที่อุณหภูมิสูง 500 °ซ แสดงไว้ในรูป 6.7)



รูปที่ 6.7 แสดงลักษณะของตัว เร่งปฏิกิริยานิเกิลที่เตรียมขึ้นเองหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูง 500 °ซ ซึ่งลักษณะของเม็ดที่ได้ออกสีเทา

6.1.5 การคาลิเบรตเครื่องมือวัดอัตราเร็วของก๊าซมีเซนแบบมาโนมิเตอร์

เครื่องมือวัดอัตราเร็วของก๊าซมีเซนแบบมาโนมิเตอร์ที่สร้างขึ้นนี้ จะใช้งานได้ ก็ต่อเมื่อต้องทำการคาลิเบรตเสียก่อน เพื่อให้รู้ว่าความสูงของปรอทที่อ่านได้ตรงกับอัตราเร็วของก๊าซมีเซนเท่าไร (ดูรูปที่ 6.8) การคาลิเบรตทำได้ถูกต้อง โดยการปรับความดันที่จุดก่อนเข้า เครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์ เท่ากับความดันที่จุดเดียวกันในเวลาปฏิบัติการ ทำได้ โดยการปรับวาล์วที่อยู่ระหว่างเครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์ และเครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ และวาล์วที่อยู่ก่อน เครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์ เพื่อให้มีความดันลดขณะทำการคาลิเบรต เท่ากับความดันลดของระบบขณะปฏิบัติการ เพื่อให้ได้อัตราเร็วของก๊าซเป็นจริง เหมือนขณะทำการทดลอง

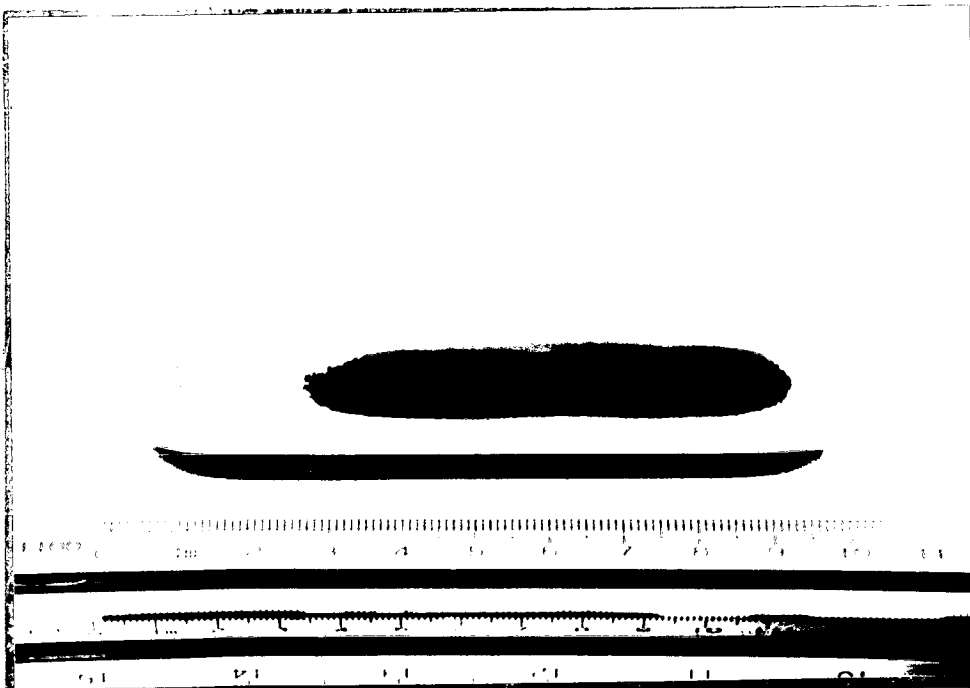


รูปที่ 6.8 แผนภาพเครื่องมือแสดงการคาลิเบรตก๊าซมีเทน

- | | |
|-----------------------|--|
| 1. ก๊าซมีเทน | 4. เกจวัดความดัน |
| 2. เครื่องปรับความดัน | 5. เครื่องมือวัดอัตราการไหลของก๊าซแบบมาโนมิเตอร์ |
| 3. วาล์ว | 6. เครื่องมือวัดอัตราการไหลของก๊าซแบบฟองก๊าซ |

6.1.6 การรีดักชันนิกเกิลออกไซด์เป็นนิกเกิล

หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจะได้นิกเกิลออกไซด์เกาะบนตัวรองรับอะลูมินา ต้องเปลี่ยนเป็นนิกเกิลเสียก่อน โดยการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจนในเตาปฏิกรณ์เคมีที่ความเร็วเชิงสเปซ (Space Velocity) ของก๊าซไฮโดรเจน $2000 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$ อุณหภูมิ 600°C ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมขึ้นหลังการรีดักชันแสดงในรูปที่ 6.9)



รูปที่ 6.9 แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมขึ้นเองหลังจากการรีดักชัน ซึ่งลักษณะของเม็ดที่ได้ ออกสีดำ

6.1.7 การวิเคราะห์ปริมาณของนิเกิลที่เกาะบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยอะตอม-
มิก แอบซอร์ปชัน

ทำได้โดยซึ่งน้ำหนักของ $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้ทราบน้ำหนักที่แน่นอน (ประมาณ 0.1 กรัม) จากนั้นก็ย่อย (Digest) ด้วย กรดเกลือที่เข้มข้น 20 ลบ.ซม. กรดไนตริกเข้มข้น 5-10 ลบ.ซม. และน้ำประมาณ 10 ลบ.ซม. แล้วทำให้ร้อนกรดและน้ำจะระเหยออกไป ต้องเติมน้ำตลอดเวลาเพื่อไม่ให้แห้ง สังเกตจุดจนกระทั่งเห็นตัวรองรับเป็นสีขาว นั้นหมายความว่านิเกิลออกไซด์ ถูกสกัดออกมาหมดแล้ว แล้วเติมกรดไฮโดรฟลูออไรด์ (HF) ลงไปประมาณ 2 หยด เพื่อย่อยตัวรองรับอะลูมินา ทำไปเรื่อยๆจนกระทั่งละลายตัวรองรับหมด เติมน้ำลงไป 40 ลบ.ซม. แล้วทำปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม. ในขวดทำปริมาตร (Volumetric Flask)

6.1.8 การทดลองเพื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่เตรียมขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรม และหาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาแบบยกกำลัง

การทดลองกระทำที่ความดัน 5 บรรยากาศสัมบูรณ์ อุณหภูมิ 760°C อัตราส่วนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน ประมาณ 3 ต่อ 1 การทดลองแต่ละชุดเหมือนกัน (ดูแผนการทดลองในหัวข้อที่ 5.5) คือ ต้องเช็คการรั่วของเครื่องมือด้วยก๊าซไนโตรเจน และ เช็คอัตราส่วนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน โดยให้ก๊าซไนโตรเจนพาไอน้ำออกมาจากตัวทำให้ก๊าซอ้อมตัวแต่ไม่ผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี อัตราเร็วของไอน้ำที่ออกจากตัวทำให้ก๊าซอ้อมตัวได้จากการวัดปริมาตรของน้ำที่ควบแน่นจากไอน้ำเมื่อผ่านตัวหล่อเย็น (ดูรูปที่ 6. 10)

วิธีการทดลอง

1. ปล่องก๊าซไนโตรเจนผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี แล้วทำเตาปฏิกรณ์ให้ร้อนขึ้นจนถึง 760°C
2. ผ่านก๊าซมีเทน เข้าตัวทำให้ก๊าซอ้อมตัวและตัวควบแน่น พร้อมทั้งให้ตัวทำให้ก๊าซอ้อมตัวและตัวควบแน่นร้อนขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่ควบคุมไว้ (ทันทีที่ผ่านก๊าซมีเทนต้องปิดก๊าซไนโตรเจน)
3. ปล่องก๊าซมีเทนที่มีไอน้ำออกมาทิ้งไป โดยไม่ผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี จนกระทั่งเห็นว่าระบบอยู่ในสภาวะนิ่งคืออุณหภูมิ 760°C ความดัน 5 บรรยากาศสัมบูรณ์

4. สับวาล์วเพื่อให้ก๊าซมีเทนและไอน้ำ ผ่านเข้าเตาปฏิกรณ์เคมี พร้อมทั้งเริ่มจับเวลาการทดลอง
5. ทิ้งระบบให้อยู่ในสภาวะคงที่ ประมาณ 1-2 ชั่วโมง จึงดึงก๊าซผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ พร้อมทั้งวัดปริมาตรของน้ำในถ้วยล่อเย็น เพื่อหาอัตราเร็วของไอน้ำขาออก รวมทั้งวัดปริมาตรของน้ำที่ยังเหลือในถ้วยทำให้ก๊าซอิ่มตัว เพื่อหาอัตราเร็วของก๊าซที่ป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์เคมี
6. เมื่อทดลองเสร็จ ผ่านก๊าซในโตรเจนเข้าไป พร้อมทั้งปิดก๊าซมีเทน รวมทั้งปิดเตาปฏิกรณ์เคมี, ปล่อยให้ก๊าซอิ่มตัว ด้วควบแน่น จะปิดก๊าซในโตรเจนก็ต่อเมื่อเห็นว่า ส่วนต่างๆ ของเครื่องมือเย็นลงแล้ว

6.2 ผลการทดลอง

6.2.1 การเช็คปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับอะลูมินา แสดงไว้ในตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 การหาปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับอะลูมินา

ชนิดของตัวรองรับ	ปริมาตรของรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)
CS-303	0.25
SA-3232	0.65

6.2.2 การเผาที่อุณหภูมิสูง

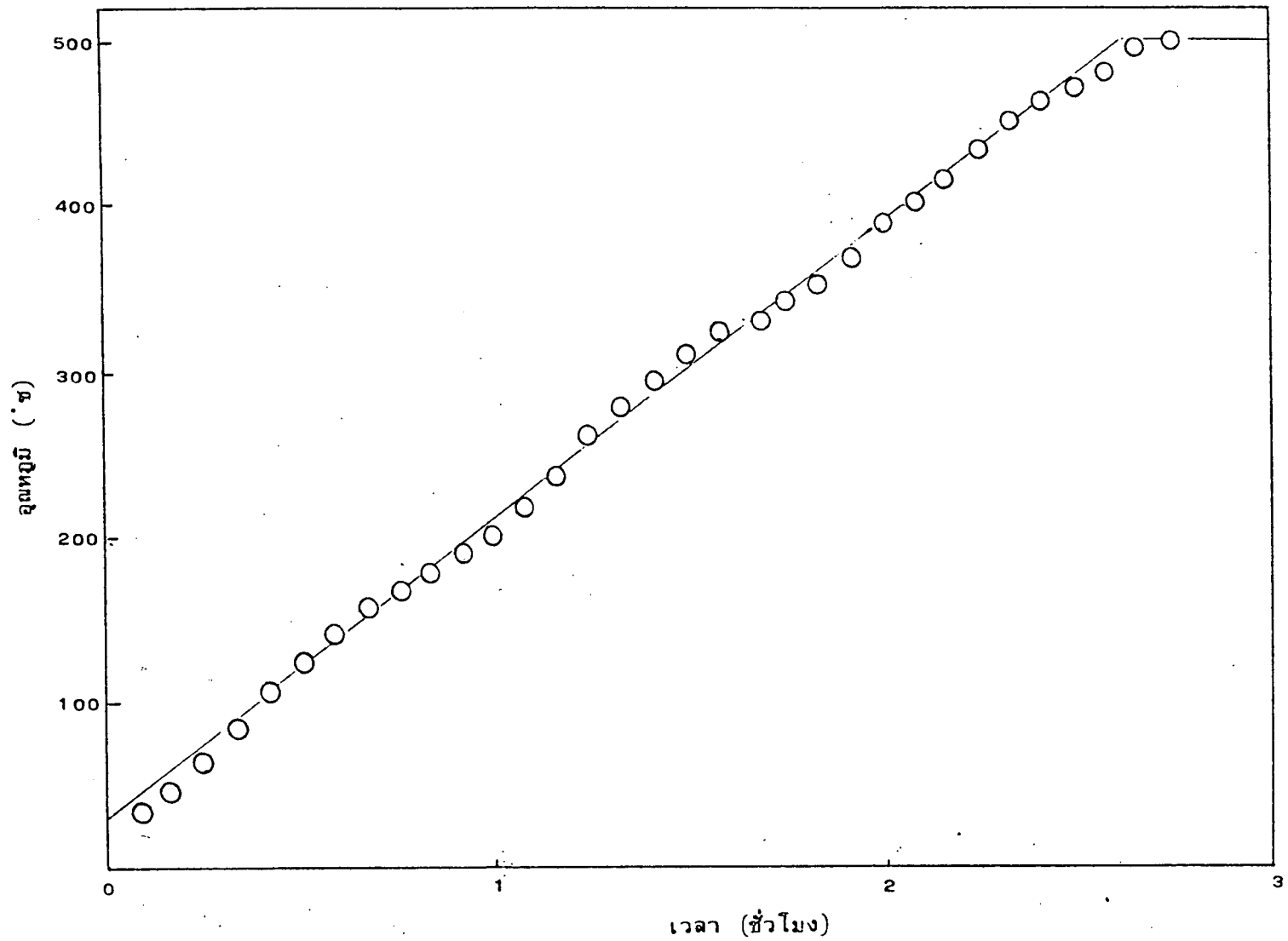
การเผาตัวเร่งปฏิกิริยานี้ เกิดที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิสูงด้วยอัตราเร่ง 3°ซ ต่อ นาที จนกระทั่งถึง 500°ซ จึงปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชุดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทั้ง 5 ชุด ทั้งเป็นแบบการขับชนิดแห้งครั้งเดียวและหลายครั้ง แสดงได้ในรูปที่ 6.11 - 6.17



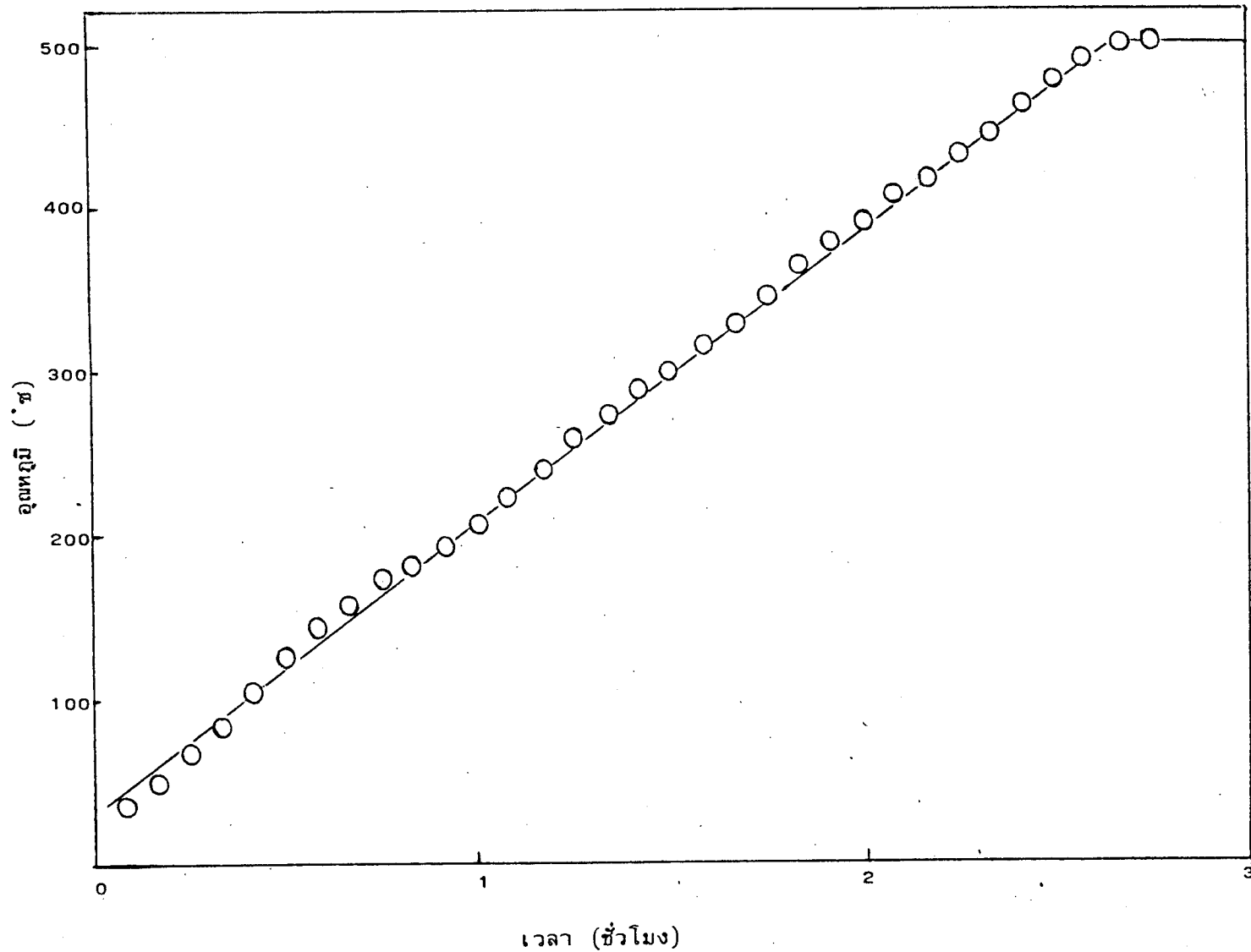
รูปที่ 6.10 เครื่องมือที่ใช้ทดลองสำหรับการศึกษากฎกิริยามวล เอนสตีมรีฟอร์มมิง

6.2.3 การสร้างเส้นโค้งคาลิเบรตของก๊าซมีเทน

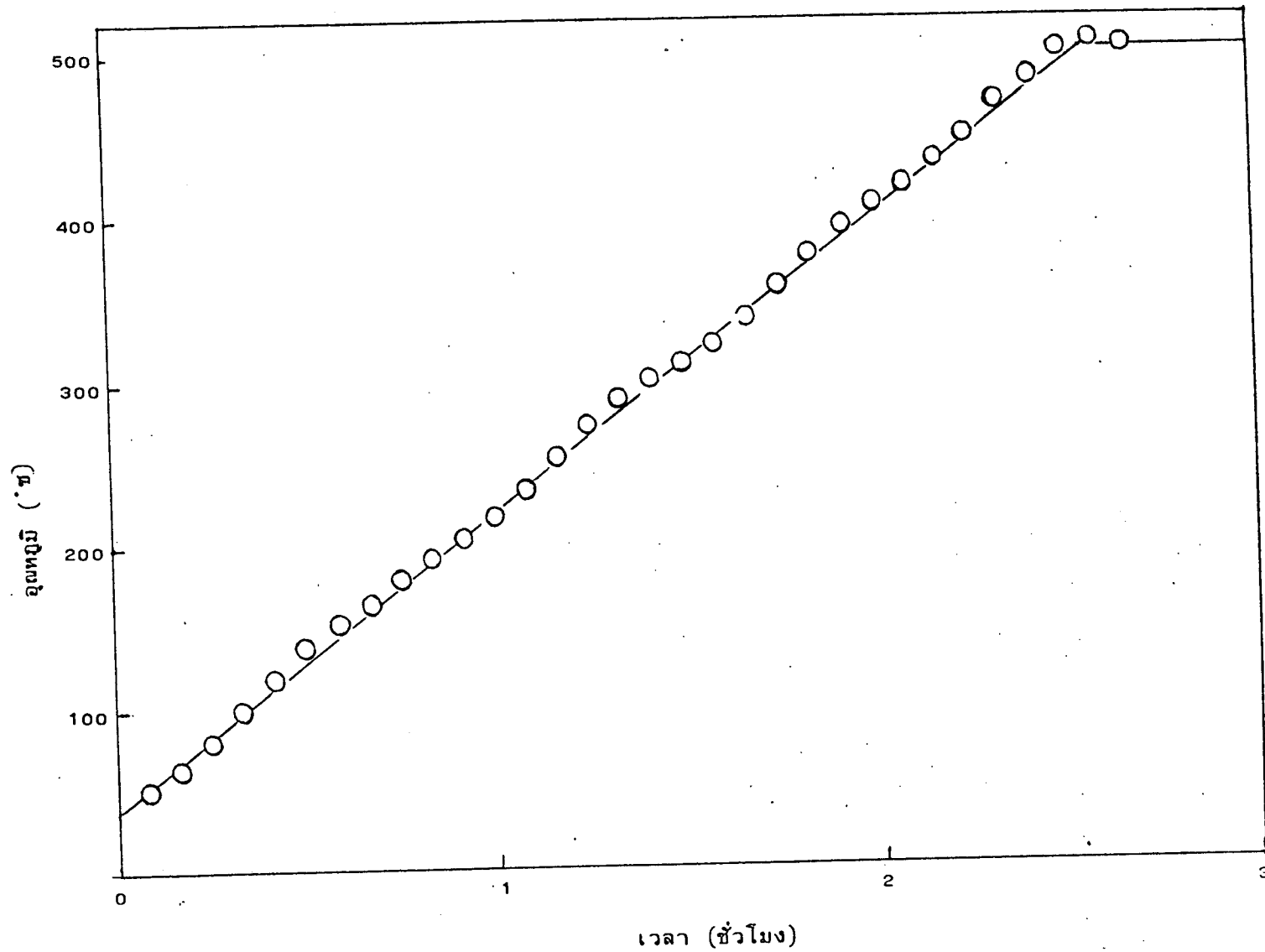
แสดงไว้ในรูปที่ 6.18



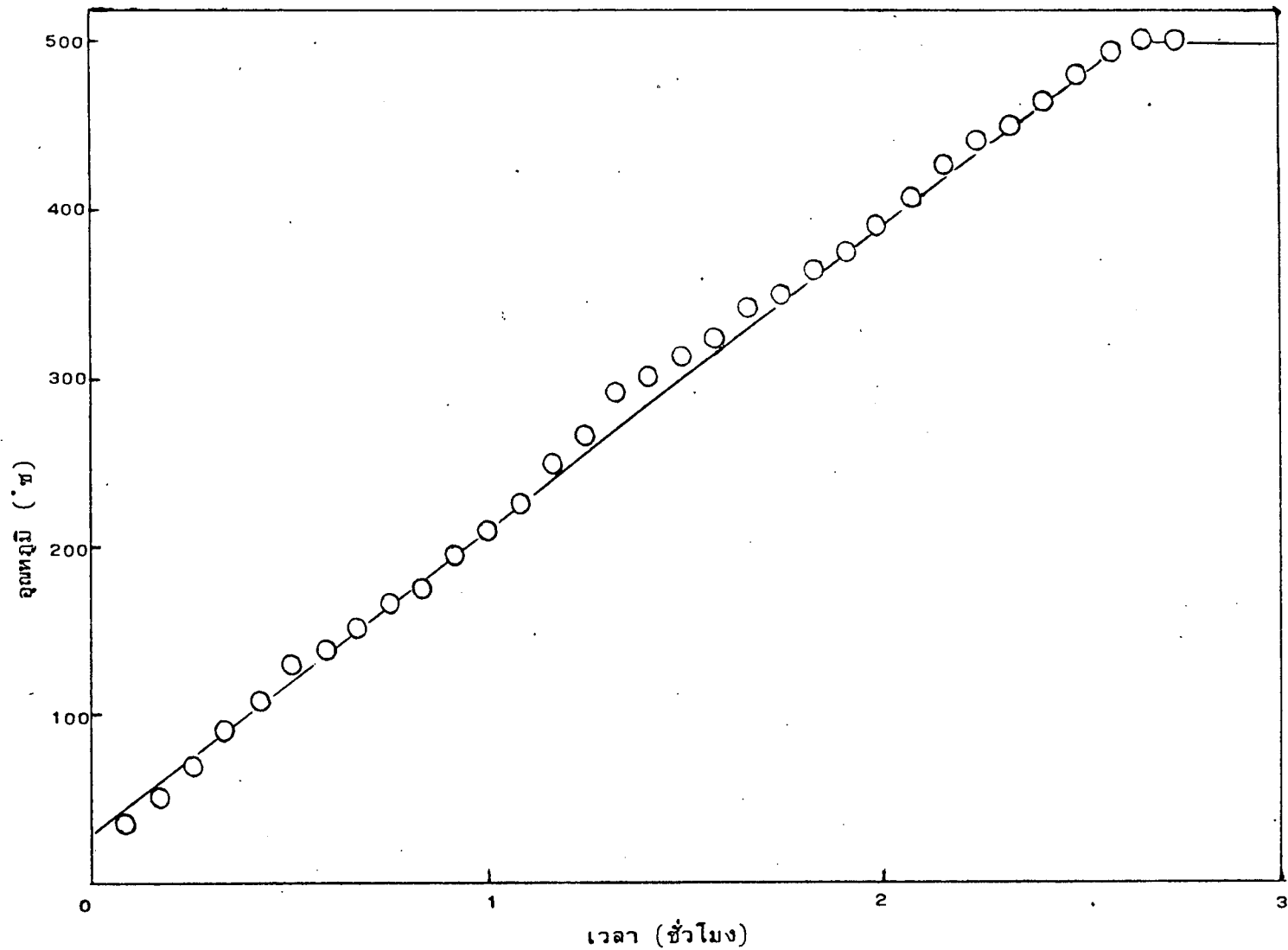
รูปที่ 6. 11 แสดงลักษณะของการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองของชุด 12% Ni บนตัวรองรับ CS303 โดยวิธีการซับชนิดแห้งหลายครั้ง (ครั้งที่ 1 จาก 0% เป็น 4%) ด้วยอัตราเร่ง 3°ซต่อนาที จนกระทั่งถึง 500°ซ แล้วปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



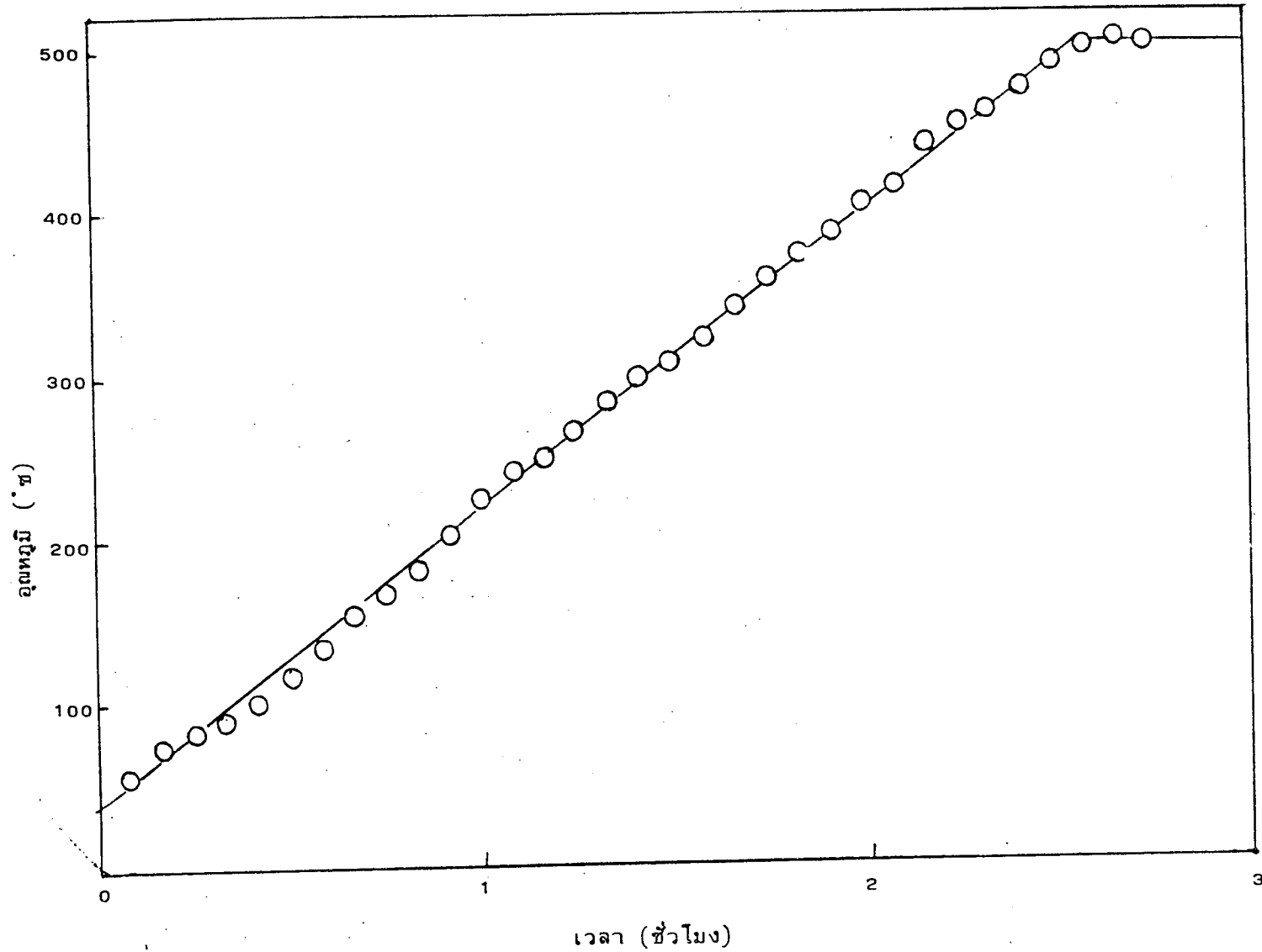
รูปที่ 6. 12 แสดงลักษณะของการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองของชุด 12% Ni บนตัวรองรับ CS303 โดยวิธีการซับชนิดแห้งหลายครั้ง (ครั้งที่ 2 จาก 4% เป็น 8%) ด้วยอัตราเร่ง 3°Cต่อนาที จนกระทั่งถึง 500°C แล้วปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



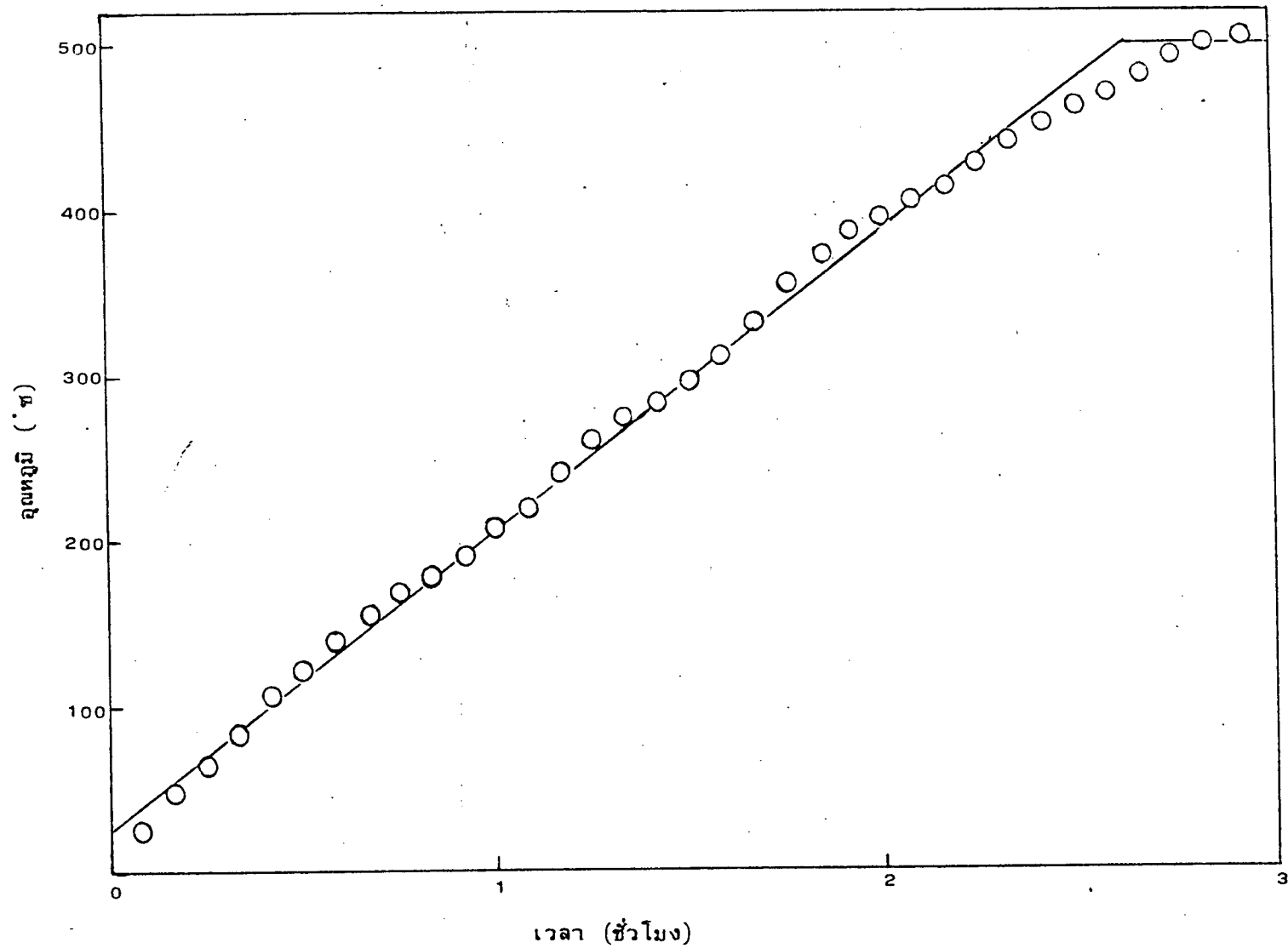
รูปที่ 6. 13 แสดงลักษณะการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองของชุด 12% Ni บนตัวรองรับ CS303 โดยวิธีการซับชนิดแห้ง
หลายครั้ง (ครั้งที่ 3 จาก 8% เป็น 12%) ด้วยอัตราเร่ง 3 °ซต่อนาที จนกระทั่งถึง 500 °ซ แล้วปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



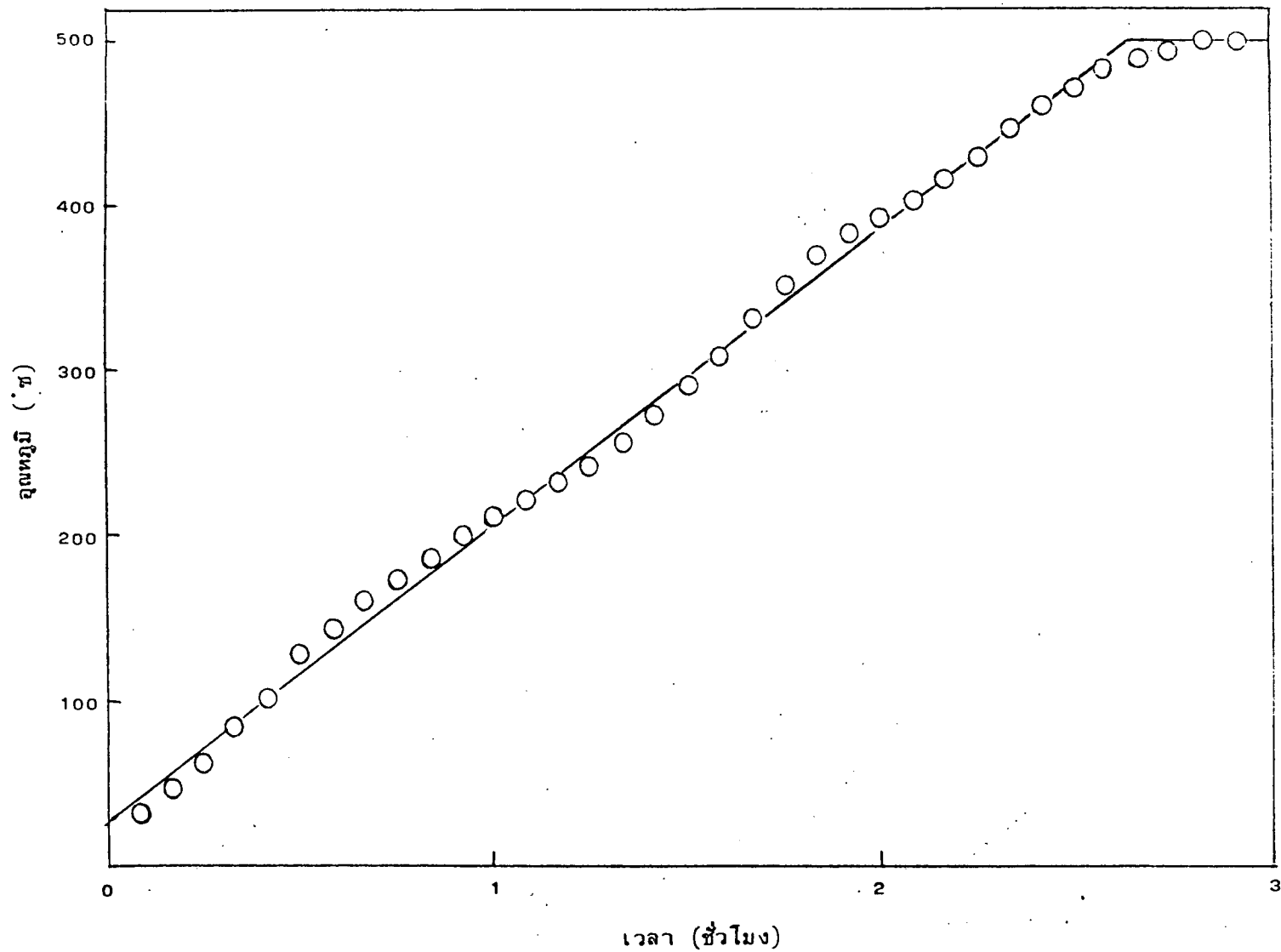
รูปที่ 6.14 แสดงลักษณะของการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองชุด 8% Ni บนตัวรองรับ SA-3232 โดยวิธีการ
 ชับชนิดแท่งครั้งเดียว และชุดของ 16% Ni โดยวิธีการทับชนิดแท่งหลายครั้ง (ครั้งที่ 1 จาก 0% เป็น 8%) ด้วยอัตรา
 เร่ง 3°ซ/นาที จนกระทั่งถึง 500°ซ แล้วปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



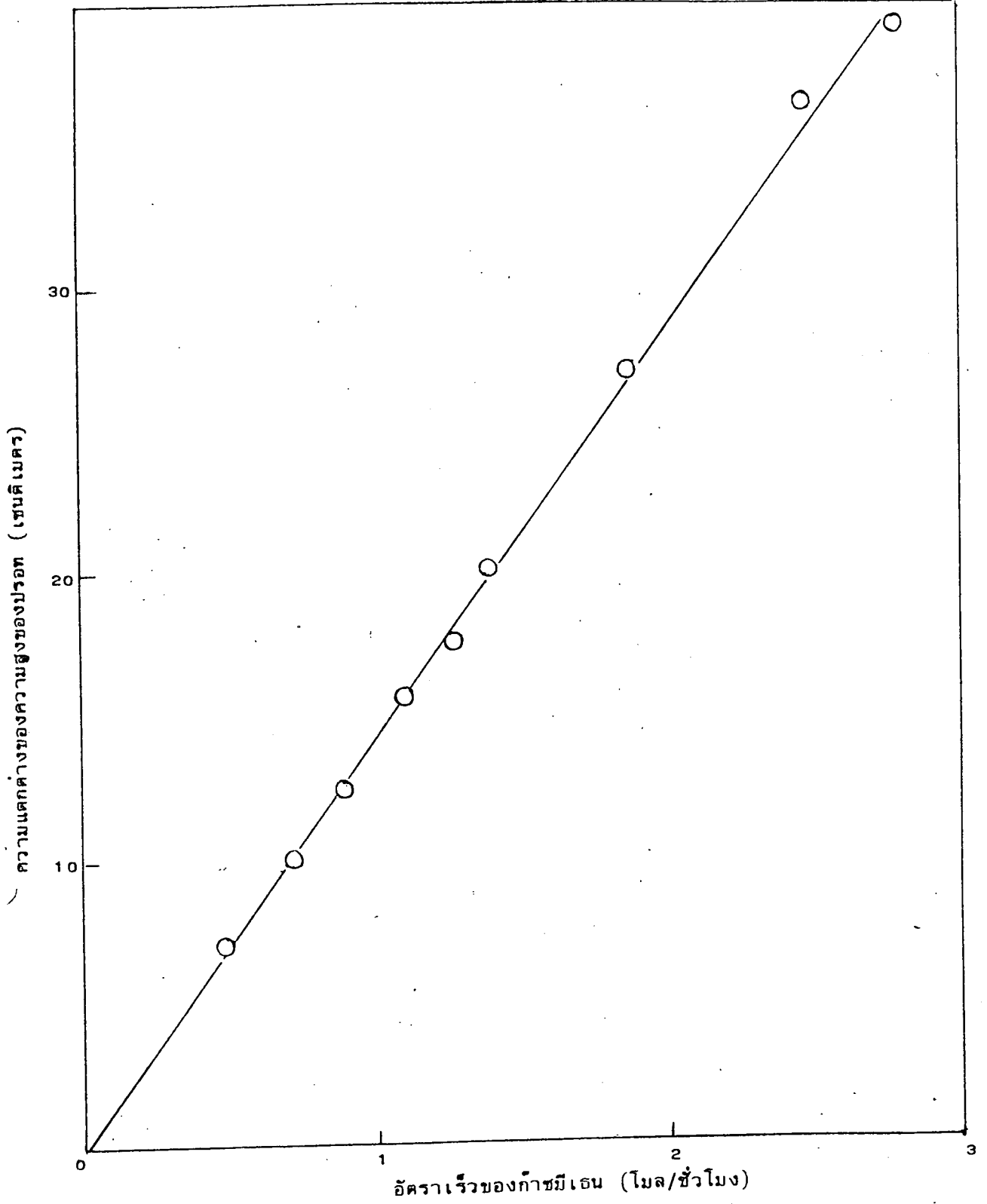
รูปที่ 6.15 แสดงลักษณะของการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองของชุด 16% Ni บนตัวรองรับ SA-3232 โดยวิธีการซับชนิดแห้งหลายครั้ง (ครั้งที่ 2 จาก 8% เป็น 16%) ด้วยอัตราเร่ง 3°ซ/นาที จนกระทั่งถึง 500°ซ แล้วปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 6.16 แสดงลักษณะของการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองของชุด 12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232 โดยวิธีการ
 ชับชนิดแท่งครั้งเดียว และชุดของ 24% Ni โดยวิธีการทับชนิดแท่งหลายครั้ง (ครั้งที่ 1 จาก 0% เป็น 12%) ด้วยอัตราเร่ง
 3°ซต่อนาที จนกระทั่งถึง 500°ซ แล้วปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 6.17 แสดงลักษณะของการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองของชุด 24% Ni บนตัวรองรับ SA-3232 โดยวิธีการซับชนิดแห้งหลายครั้ง (ครั้งที่ 2 จาก 12% เป็น 24%) ด้วยอัตราเร่ง 3°ซก่อนาที จนกระทั่งถึง 500°ซ แล้วปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 6.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซมีเทนกับความแตกต่างของความสูงของปรอท
ในช่วงการทดลอง

6.2.4 การวิเคราะห์หาปริมาณของนิกเกิลเกาะบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยเครื่องอะตอมมิก
แบบขอบชั้น

แสดงในตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณของนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาด้วย
 เครื่องอะตอมมิก แบบขอบชั้น

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	% Ni/Al ₂ O ₃ ที่ได้จากการวิเคราะห์ ด้วยเครื่องอะตอมมิก แบบขอบชั้น
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในห้องปฏิบัติการ	
8% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	7.67
12% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	11.35
16% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	14.18
24% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	21.13
12% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ CS303	10.29
ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรม	11.52
หมายเลขตัวเร่งปฏิกิริยา C11-9-02	

6.2.5 การวิเคราะห์หาชนิดของสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมขึ้นเอง
ในห้องปฏิบัติการหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูง รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ใน
อุตสาหกรรมด้วยเครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟรคชัน

แสดงในตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 ผลการวิเคราะห์หาชนิดของสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง เอกซเรย์
ดิฟแฟรคชัน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	สารประกอบที่พบ
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในห้องปฏิบัติการ :	
8% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	Al ₂ O ₃ + quartz + NiO
12% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	Al ₂ O ₃ + NiO + quartz + สารประกอบอื่น ปนเล็กน้อยซึ่งหาไม่ได้ว่าเป็นอะไร
16% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	Al ₂ O ₃ + NiO + quartz + สารประกอบอื่น ปนเล็กน้อยซึ่งหาไม่ได้ว่าเป็นอะไร
24% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ SA-3232	Al ₂ O ₃ + NiO + quartz + สารประกอบอื่น ปนเล็กน้อยซึ่งหาไม่ได้ว่าเป็นอะไร
12% Ni/Al ₂ O ₃ บนตัวรองรับ CS303	Al ₂ O ₃ + NiO
ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรม :	Al ₂ O ₃ + NiO
หมายเลขตัวเร่งปฏิกิริยา C11-9-02	

6.2.6 การทดลองเพื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา และการหาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาแบบยกกำลัง

6.2.6.1 การหาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าความว่องไวเชิงปฏิกิริยาสูงสุด

โดยดูจากค่า% การเปลี่ยนรูปของมีเทนที่สภาวะเดียวกันคือที่อุณหภูมิ 760°C ความดัน 5 บรรยากาศสัมบูรณ์ ค่าอัตราส่วนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน 3.06 ± 0.08 โดยเมื่อ

$$\% \text{ conversion of } \text{CH}_4 = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}} \times 100 \quad (37)$$

วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ส่วนผลการทดลองแสดงในตารางที่ 6.4



6.2.6.2 การหาสมการอัตราเร็วแบบยกกำลัง

จากตารางที่ 6.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองที่ให้ค่าความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาสูงสุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นบนตัวรองรับ SA-3232 12 % Ni ดังนั้นการศึกษาหาอัตราเร็วแบบยกกำลังก็ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชุดนี้

ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 6.5

การวิเคราะห์แบบถดถอย (Regression Analysis) ใช้วิเคราะห์ข้อมูลในตารางที่ 6.5 โดยใช้พหุนามเมียบลอันดับ 3 (Third Degree Polynomial) รูปแสดงในรูปที่ 6.19

$$x = a + b(T, F,) + c(T, F,)^2 + d(T, F,)^3 \quad (6.1)$$

เมื่อ x = สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของก๊าซมีเทนกลายเป็นผลิตภัณฑ์

$T, F,$ = ตัวประกอบเวลา

และอัตราเร็วของปฏิกิริยาหาได้โดยการดิฟเฟอเรนเชียล (Differentiation) สมการที่ (6.1) ได้

ตารางที่ 6.4 ผลการทดลองเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนัก (กรัม)	ก๊าซมีเทนขาเข้า (กรัมโมล/ชม.)	ไอน้ำขาเข้า (โมล/ชม.)	อัตราส่วนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน	ก๊าซผลิตภัณฑ์ขาออก (กรัมโมล/ชม.)	ความดันย่อยขาออกของก๊าซผลิตภัณฑ์ (บรรยากาศ)					% การเปลี่ยนรูป
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
เตรียมขึ้นเอง 8% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	1.0000	0.1350	0.4091	3.03	0.5762	2.6033	0.4464	0.2640	0.1417	1.5446	83.37
* เตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	1.0010	0.1350	0.4167	3.09	0.5495	2.4806	0.4500	0.2928	0.0661	1.7105	91.83
เตรียมขึ้นเอง 16% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	1.0000	0.1350	0.4028	2.98	0.5736	2.6786	0.4034	0.2431	0.0993	1.5756	86.68
เตรียมขึ้นเอง 24% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	1.0001	0.1350	0.4242	3.14	0.6031	2.6350	0.4287	0.2706	0.1088	1.5569	86.54
เตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ CS303	1.0011	0.1350	0.4058	3.01	0.5495	2.6488	0.4167	0.2448	0.0800	1.6097	89.21
ไซโนอุตสาหกรรม 12% Ni C11-9 -02	0.9999	0.1350	0.4167	3.09	0.5896	2.5823	0.4092	0.2733	0.0806	1.6546	89.44

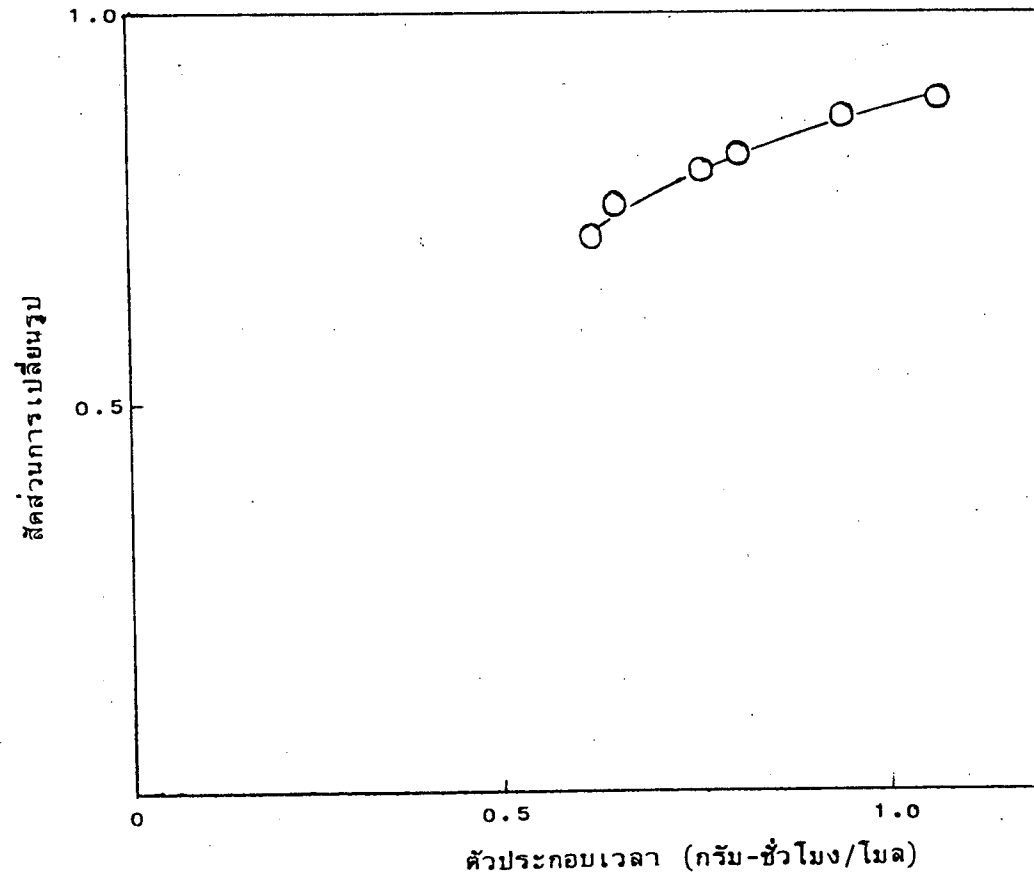
* ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองในห้องปฏิบัติการที่ให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาสูงสุด

ตารางที่ 6.5 ข้อมูลสำหรับหาสมการอัตราเร็วแบบยกกำลังของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232

สภาวะการทดลอง อุณหภูมิ 760 °ซ ความดัน 5 บรรยากาศ อัตราส่วนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน 3.07 ± 0.08

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0003 กรัม

ตัวประกอบเวลา (กรัม-ชม./โมล)	ก๊าซมีเทนขาเข้า (กรัมโมล/ชม.)	ไอน้ำขาเข้า (โมล/ชม.)	อัตราส่วนไอน้ำ ต่อก๊าซมีเทน	ก๊าซผลิตภัณฑ์ ขาออก (กรัมโมล/ชม.)	ความดันย่อยขาออกของ ก๊าซผลิตภัณฑ์ (บรรยากาศ)					สัดส่วน การเปลี่ยนรูป
					H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
1.0691	0.9381	2.9570	3.15	3.5946	2.4324	0.6442	0.1184	0.0951	1.7099	0.8891
0.9330	1.0721	3.3636	3.14	3.9784	2.3580	0.6308	0.1115	0.1131	1.7866	0.8678
0.8026	1.2463	3.8562	3.09	4.6158	2.3539	0.6170	0.1138	0.1661	1.7492	0.8148
0.7540	1.3267	4.0698	3.07	4.8664	2.3416	0.5885	0.0998	0.1804	1.7897	0.7923
0.6435	1.5545	4.6667	3.00	5.3471	2.3593	0.5571	0.1227	0.2246	1.7363	0.7517
0.6118	1.6349	4.9074	3.00	5.6285	2.1847	0.6053	0.0968	0.2872	1.8260	0.7097



รูปที่ 6.19 ข้อมูลการเปลี่ยนรูปสำหรับการวิเคราะห์แบบถดถอยของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมขึ้นเอง
(12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232)

$$x' = b + 2c(T.F.) + 3d(T.F.)^2 \quad (6.2)$$

ค่าคงที่ a, b, c, d แสดงในตารางที่ 6.6

ตารางที่ 6.6 ค่าคงที่และค่าทางสถิติในสมการที่ (6.1) หลังจากการทำการวิเคราะห์ข้อมูลแบบถดถอยในตารางที่ 6.4

ค่าคงที่	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232
a	$2,25125477 \times 10^{-5}$
b	1,77728124
c	-1,12494545
d	0,226039242
สัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจพหุคูณ (R^2) = 0,999436022	
สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงซ้อน = 0,999717972	
ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณ = 0,0104202597	
ค่าสถิติ F = 5316	

สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาแบบยกกำลัง

$$x' = \text{Rate} = k P_{\text{CH}_4}^\alpha P_{\text{H}_2\text{O}}^\beta \quad (6.3)$$

จากสมการที่ (6.3) ได้

$$\ln x' = \ln k + \alpha \ln P_{\text{CH}_4} + \beta \ln P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.4)$$

สามารถหาค่า k, α , β ได้โดยใช้การวิเคราะห์แบบถดถอย ข้อมูลสำหรับหาค่าแสดงไว้ในตารางที่ 6.7 ส่วนผลการวิเคราะห์ที่แสดงในตารางที่ 6.8

ตารางที่ 6.7 ข้อมูลสำหรับหาค่า k , α , β ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมขึ้นเอง
(12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232)

ตัวประกอบเวลา (กรัม-ช.ม./ไมล)	ความดันย่อย (บรรยากาศ)		ln ความดันย่อย		อัตราเร็ว (ไมล/กรัม- ช.ม.)	ln อัตราเร็ว lnx
	P_{CH_4}	P_{H_2O}	$\ln P_{CH_4}$	$\ln P_{H_2O}$		
1.0691	0.0951	1.7099	-2.3528	0.5364	0.1470	-1.9173
0.9330	0.1131	1.7866	-2.1795	0.5803	0.2684	-1.3153
0.8026	0.1661	1.7492	-1.7952	0.5592	0.4083	-0.8958
0.7540	0.1804	1.7897	-1.7126	0.5820	0.4664	-0.7627
0.6435	0.2246	1.7363	-1.4934	0.5518	0.6103	-0.4938
0.6118	0.2872	1.8260	-1.2476	0.6021	0.6546	-0.4237

ตารางที่ 6.8 ผลการวิเคราะห์จากการวิเคราะห์แบบถดถอยเพื่อหาค่า k, α, β ของตัวเร่งปฏิกิริยา
นิกเกิลที่เตรียมขึ้นเอง (12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232)

	k	α	β
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเอง (12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232)	1.8337	1.2688	1.2405
สัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจพหุคูณ (R^2)	=	0.924453438	
สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงซ้อน	=	0.961485017	
ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณ	=	0.200144779	
ค่าสถิติ F	=	61	

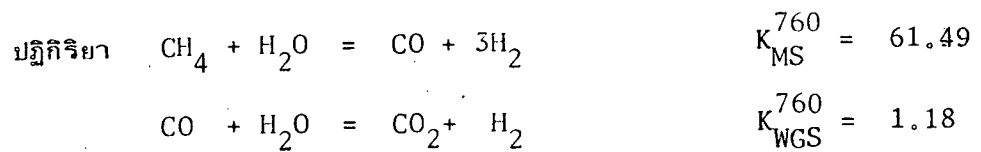
ได้สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาแบบยกกำลัง

$$\text{rate} = 1.83 P_{\text{CH}_4}^{1.27} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1.24}$$

6.2.7 การทำการเข้าใกล้สมดุลของปฏิกิริยามี เรนส์ตีร์ฟอร์มมิงและปฏิกิริยาออกเดอรั- ก๊าซซีฟ

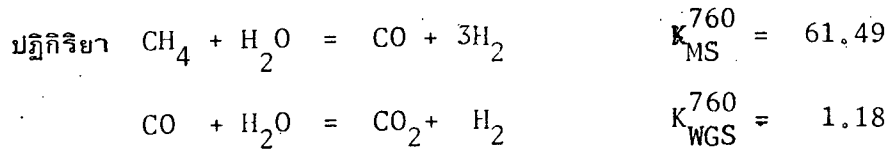
ผลของการหาค่าเหล่านี้แสดงไว้ในรูปที่ 6.20, 6.21 และตารางที่ 6.9.

ตารางที่ 6.9 ข้อมูลทาง การเข้าใกล้สมดุล ของปฏิกริยามีเอนสตีร์ฟอร์มมิงและปฏิกริยาอวเตอร
ก๊าซซีพของชุดการทดลองเพื่อหาชุดตัว เร่งปฏิกริยาที่ดีที่สุด

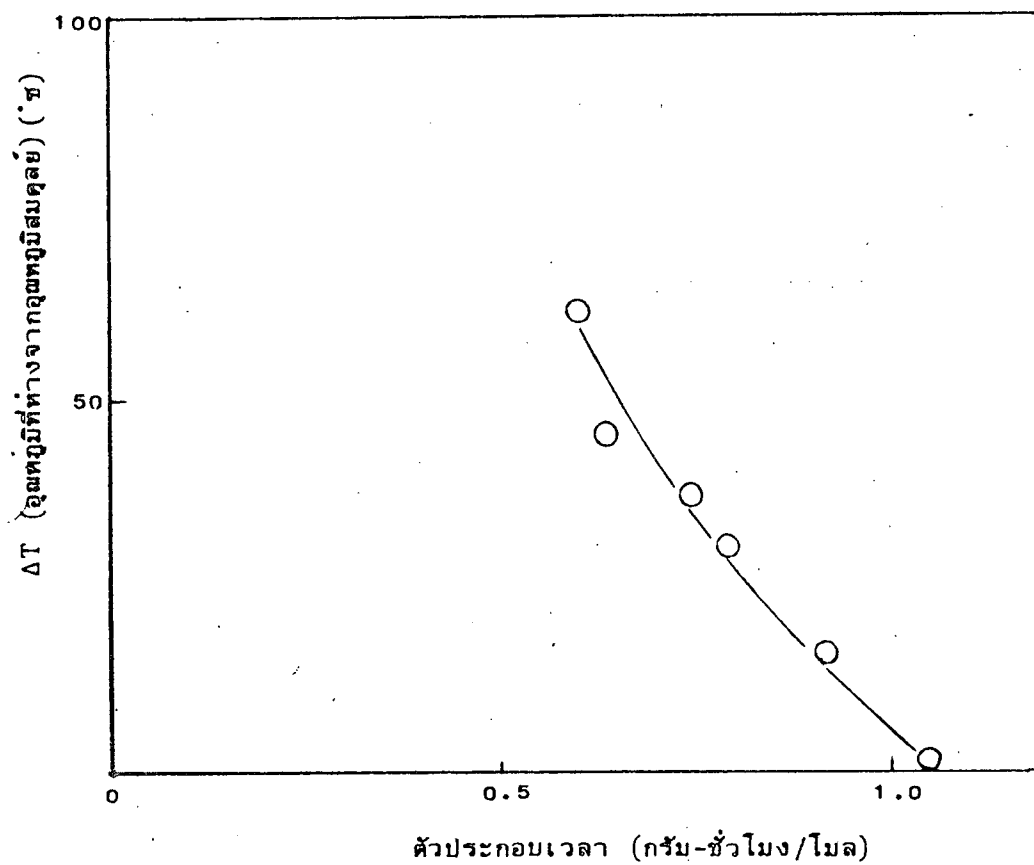


ชนิดของตัว เร่งปฏิกริยา	ปฏิกริยามี เอนสตีร์ฟอร์มมิง			ปฏิกริยาอวเตอร ก๊าซซีพ		
	K_{MS}	T_E °C	$\Delta T = (T_A - T_E)$	K_{WGS}	T_E °C	$\Delta T = (T_A - T_E)$
เตรียมขึ้นเอง 8% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	35.98	739	21	0.9967	805	-45
เตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	60.75	759	1	0.9436	814	-54
เตรียมขึ้นเอง 16% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	49.55	752	8	1.0245	797	-37
เตรียมขึ้นเอง 24% Ni บนตัวรองรับ SA-3232	46.30	749	11	1.0683	786	-26
เตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ CS303	60.14	759	1	0.9667	814	-54
ใช้ในอุตสาหกรรม 12% Ni C-11-9-02	52.84	754	6	1.0424	793	-33

ตารางที่ 6. 10 ข้อมูลทาง การเข้าใกล้สมดุลของปฏิกิริยามี เอนสตีร์ฟอรัมมิงและปฏิกิริยาอว เตอร์-
 ก๊าซซีพ ของชุดการทดลองเพื่อหาสมการอัตราเร็วแบบยกกำลังของตัว เร่งปฏิกิริยา
 ที่เตรียมขึ้นเอง (12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232)

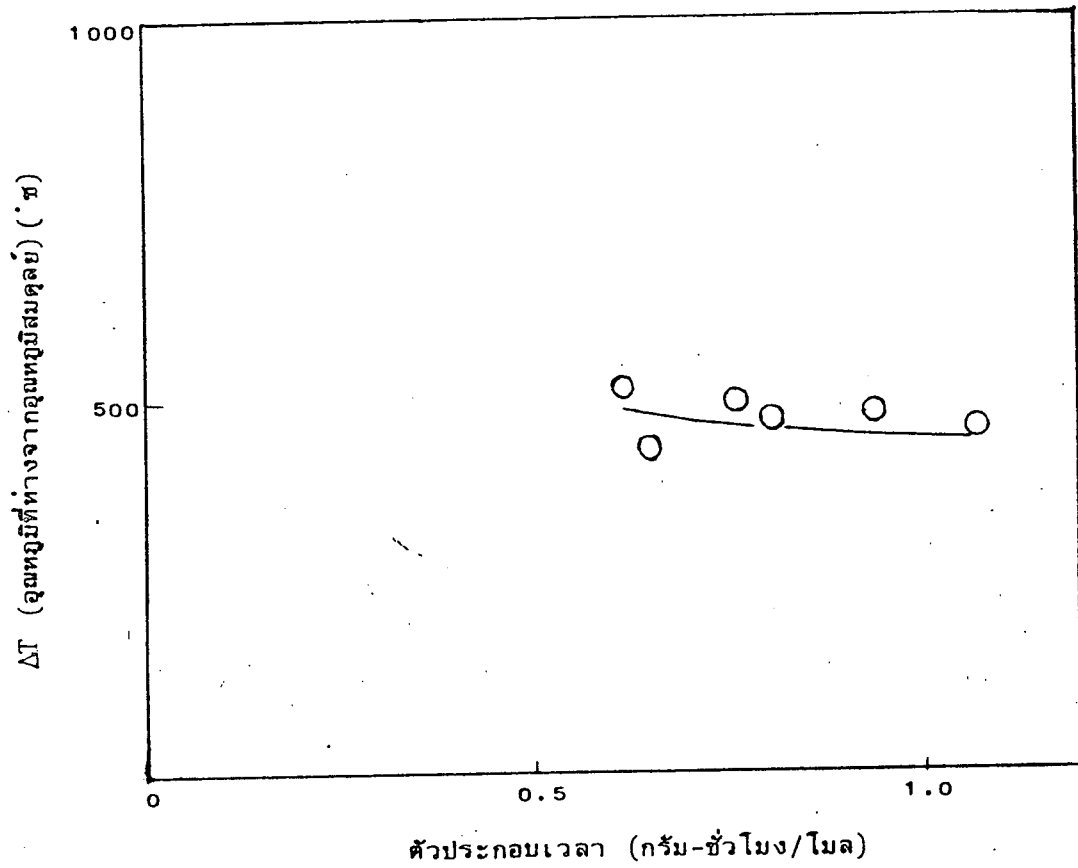


ตัวประกอบเวลา (กรัม.ชม./โมล)	ปฏิกิริยามี เอนสตีร์ฟอรัมมิง			ปฏิกิริยาอว เตอร์ก๊าซซีพ		
	K_{MS}	T_E °C	$\Delta T = (T_A - T_E)$	K_{WGS}	T_E °C	$\Delta T = (T_A - T_E)$
1.0691	57.01	757	3	0.2614	1214	-454
0.9330	40.93	744	16	0.2333	1234	-474
0.8026	27.70	730	30	0.2482	1223	-463
0.7540	23.40	723	37	0.2219	1242	-482
0.6435	18.76	715	45	0.2993	1187	-427
0.6118	12.03	700	60	0.1913	1264	-504



รูปที่ 6. 20 การเข้าใกล้สมดุลของปฏิกิริยามีเทนสตีร์ฟอร์มมิงเมื่อตัวประกอบเวลาเปลี่ยนไป

(ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232)



รูปที่ 6.21 การเข้าใกล้สมดุลของปฏิกิริยาอวเตอร่าก๊าซซีฟ เมื่อตัวประกอบเวลาเปลี่ยนแปลง
(ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมขึ้นเอง 12% Ni บนตัวรองรับ SA-3232)