

บทที่ 1



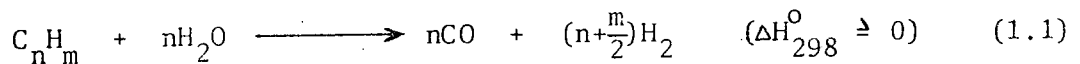
บทนำ

1.1 ปฏิกริยาสตีมรีฟอร์มมิง (1,2,3)

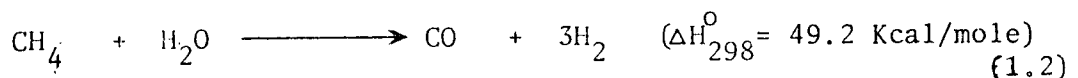
กระบวนการสตีมรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนแปลงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซมีเทน

คำว่า "สตีมรีฟอร์มมิง" มักมีผู้เข้าใจผิดว่าเป็นกระบวนการเดียวกันกับ กระบวนการรีฟอร์มมิง ซึ่งความจริงแล้ว กระบวนการรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการเพิ่มค่าตัวเลขออกเทน (Octane Number) ให้แก่ก๊าซโซลีน ส่วนในอุตสาหกรรมก๊าซ (Gas Industry) กระบวนการรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการที่ เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าความร้อน (Heating Value) สูง เป็นก๊าซผสมที่มีค่าความร้อนต่ำ

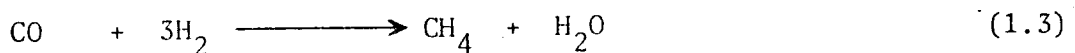
ปฏิกริยาของสตีมรีฟอร์มมิง



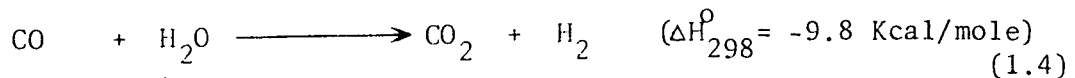
เมื่อใช้ก๊าซมีเทน



ในขณะเดียวกันก็เกิดปฏิกริยาเมทาเนชัน (Methanation Reaction)



และปฏิกริยาอวเตอร์ก๊าซซีฟ (Water Gas Shift Reaction)



ปฏิกริยาทั้ง 3 เป็นปฏิกริยาหลักที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ อาจมีปฏิกริยาย่อยๆเกิดขึ้นอีก ซึ่ง

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นพอรวบรวมไว้ในตารางที่ 1.1



ตารางที่ 1.1 ปฏิกริยาที่อาจเกิดขึ้นระหว่างที่เกิดปฏิกริยาสตีร์ฟอร์มมิง (3)

$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$	(Endothermic)
$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	(Exothermic)
$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$	(Endothermic)
$CO + 3H_2O \longrightarrow CH_4 + H_2O$	(Exothermic)
$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$	(Endothermic)
$CH_4 + CO_2 \longrightarrow CO + H_2 + H_2O + C$	(Endothermic)
$2CH_4 \longrightarrow C_2H_4 + 2H_2$	(Endothermic)

1.2 ประวัติความเป็นมาและความคาดหวังในอนาคต(Historical and Future Aspect) (1,2,4)

1.2.1 งานในช่วงแรก(Early Work) และการพัฒนาเชิงอุตสาหกรรม(Industrial Development)

- พ.ศ.2323 ฟอนตานา(Fontana) ได้สังเกตว่า เกิดก๊าซติดไฟเมื่อผ่านไอน้ำลงบนถ่านโค้กที่ถูกเผาจนร้อนจัด แต่ผลการวิเคราะห์ได้ถูกรายงานอีก 22 ปีต่อมา โดยเรียกว่า "ก๊าซที่ให้แสงสว่าง" (Illumination Gas)

- พ.ศ.2360 เซอร์ฮัมฟรีย์เดวี(Sir Humphrey Davy) พบว่า ในช่วงที่มีการปรับปรุงพัฒนาตะเกียงที่ใช้ในเหมืองถ่านหินให้ปลอดภัยยิ่งขึ้น เกิดปฏิกริยาระหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและโลหะ ซึ่งท่านก็ไม่ทราบว่ามันคืออะไร

- พ.ศ.2395 มาชาน(Marchand) ได้รายงานปฏิกริยาระหว่างโอเลฟิน (Olefin) และโลหะนิกเกิล พบว่ามีชั้นของถ่าน (Carbon layer) เกาะที่ผิวของโลหะนิกเกิล

- พ.ศ.2411 เทสสิ่ ดู มอเท(Tessie du Motay) และมาแชล(Marchal) ได้อธิบายกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยการผ่านไอน้ำและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนลงบนแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เกิดแคลเซียมคาร์บอเนตและก๊าซไฮโดรเจน

-พ.ศ.2432 มอน(Mond) ใช้โลหะนิกเกิลแทนแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกริยาของ เทสสิ่ ดู มอเท และมาแชล และในเวลาใกล้เคียงกัน แลง(Lang) ศึกษาปฏิกริยาเอกพันธ์ (Ho-

mogeneous Reaction) ระหว่างไอน้ำและมีเทน ซึ่งในการทดลองนี้ให้อัตราส่วนจำนวนโมลของไอน้ำต่อมีเทน เป็นหนึ่ง จะเกิดการเปลี่ยนรูปกลายเป็นผลิตภัณฑ์ แต่น้อย (Small Conversion) แม้ว่าจะทำที่ 1220 - 1320 องศาเซลเซียสก็ตาม ยิ่งกว่านั้นเกิดการสะสมของถ่านด้วย (Formation of coking)

- พ.ศ.2467 นิวแมน (Newmann) และ จาคอบ (Jacob) เป็นกลุ่มแรกที่ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำและมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างละเอียด โดยได้เสนอว่า ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาใกล้เคียงกับสมดุลของปฏิกิริยาเมทาเนชันและวอเตอร์แก๊สชิฟ พร้อมทั้งเขียนบทความออกมา

- พ.ศ.2473 ได้มีเอกสารสิทธิบัตร (Patent) ที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ให้คำนิยามของ "ตัวเร่งปฏิกิริยา" ว่าเป็นสารที่ประกอบด้วยโลหะกรุปเหล็ก ซึ่งมีการเติมพวกโลหะออกไซด์ที่ไม่ถูกรีดิว ตั้งแต่กลุ่มที่ 2 ถึง 6 ของตารางพีริออดิก (Periodic Table) ลงไป และในเวลาใกล้เคียงกัน บริษัท สแตนดาร์ดคอยล์ ออฟ นิวเจอร์ซีย์ (Standard Oil of New Jersey) เป็นบริษัทแรกที่สามารถพัฒนานำมาใช้ในอุตสาหกรรมได้ โดยตั้งที่ บาตอง รูจ (Baton Rouge)

- พ.ศ.2479 ไอ.ซี.ไอ. (I.C.I.) ตั้งเตาปฏิกรณ์เคมีสตีมรีฟอร์มเมอร์ (Steam Reformer) ขึ้นเช่นกัน

ต่อมาได้มีการพัฒนาในเชิงโลหะวิทยามากขึ้น เริ่มมีการออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีเพื่อสามารถปฏิบัติการได้ด้วยความดันสูง ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายยิ่งขึ้น สามารถนำไปประยุกต์ในโรงงานแอมโมเนียและโรงงานเมทธานอลได้

- พ.ศ.2505 ไอ.ซี.ไอ. ได้สร้างเตาปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular Reformer) สามารถปฏิบัติการได้ที่ 15 บรรยากาศ โดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นวัตถุดิบ

- พ.ศ.2510 เตาปฏิกรณ์เคมีของทอปโซ (Topsøe Reformer) สามารถปฏิบัติการที่ 40 บรรยากาศ หลังจากนั้นได้มีการพัฒนาเตาปฏิกรณ์เคมี เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

1.2.2 แนวโน้มในปัจจุบัน (Present Trends)

ปัจจุบันกระบวนการสตีมรีฟอร์มมิ่ง เป็นกระบวนการสำคัญในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซสังเคราะห์ ถึงแม้ว่าก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากกระบวนการออก-

ซิเดชันแบบไม่สมบูรณ์ของน้ำมันเชื้อเพลิง (Fuel Partial Oxidation) และกระบวนการก๊าซ-ซิฟ ถ่านหิน (Coal Gasification) ก็ตาม แต่ถ้าต้องการก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้ในโรงงานแอมโมเนีย การผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยกระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งนั้นราคาต่อหน่วยจะถูกที่สุด (ไม่พิจารณาแหล่งของวัตถุดิบ) ซึ่งเห็นได้ชัดว่ามากกว่า 80% ของการผลิตแอมโมเนีย ก๊าซไฮโดรเจนได้มาจากกระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่ง

นอกจากนี้แล้ว กระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งยังใช้สำหรับการผลิต เมทานอลและอัล-ดีไฮด์

ส่วนในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันดิบ ก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ในกระบวนการกำจัดกำมะถัน (Desulfurization) และไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) นั้น ลำพังมาจากกระบวนการคาตาไลติก รีฟอร์มมิ่ง (Catalytic Reforming) นั้นไม่พอ จำเป็นต้องมาจากกระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งซึ่งเป็นหน่วยพิเศษที่สร้างขึ้นในโรงกลั่น

1.2.3 ความคาดหวังในอนาคต (Future Aspects)

การขาดแคลนก๊าซธรรมชาติเป็นจำนวนมากรวมทั้งผลพลอยได้จากการขาดแคลนน้ำมันปริมาณที่ได้มากมายเช่นนี้เป็นการทำทลายความสามารถของมนุษย์ในการนำเอาไปใช้ให้เป็นประโยชน์ เช่น สามารถเปลี่ยนก๊าซธรรมชาติเป็นพลังงานที่ใช้ในการขนส่ง ยิ่งในช่วงหลังปี พ.ศ.2516 ซึ่งเกิดวิกฤตการณ์ขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงอย่างรุนแรงทั่วโลกจึงมีการศึกษาเพื่อหาพลังงานทดแทนการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากกระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งจากก๊าซธรรมชาติไปเป็นเชื้อเพลิง เมทานอลก็เป็นทางเลือกทางหนึ่ง แต่อย่างไรก็ตามการผลิตเชื้อเพลิง เมทานอลในปัจจุบันยังไม่คุ้มกับการลงทุน แต่ก็เชื่อว่าในอนาคตอันใกล้เชื้อเพลิง เมทานอลจะเป็นพลังงานที่สำคัญของมนุษยชาติ

นอกจากนี้ยังมีการวิจัยเพื่อใช้กระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งเปลี่ยนก๊าซธรรมชาติและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลวให้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง ซึ่งเชื้อเพลิงแข็งก็เป็นเชื้อเพลิงอีกชนิดที่กำลังมีการคาดหมายว่า จะมีบทบาทสำคัญต่อไป

ในประเทศเยอรมันมีการนำก๊าซสังเคราะห์จากกระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งไปผลิตเป็นไฟฟ้า เช่นเดียวกับประเทศญี่ปุ่นนำเอาก๊าซสังเคราะห์ไปผลิตเป็นก๊าซรีดิวซิง (Reducing Gas) สำหรับถลุงเหล็ก

จากที่กล่าวมา เห็นได้ชัดว่ากระบวนการสตีมีฟอร์มมิ่งมีบทบาทในอุตสาหกรรม มีการ

นำเอาผลิตภัณฑ์ไปใช้ประโยชน์หลายอย่าง มีการพัฒนาต่อเนื่องตลอดเวลาเพื่อให้ประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมมากที่สุดเท่าที่จะทำได้

1.3 กระบวนการสตีร์ฟอร์มมิงในประเทศไทย

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศกสิกรรม อุตสาหกรรมผลิตปุ๋ยจึงเป็นอุตสาหกรรมที่จำเป็น โดยเฉพาะได้มีการพบก๊าซธรรมชาติในอ่าวไทยซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นประโยชน์ได้ และหลังจากโรงงานแยกก๊าซธรรมชาติเสร็จ สามารถแยกก๊าซมีเทนเพื่อผลิตแอมโมเนีย ซึ่งแอมโมเนียเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตปุ๋ยที่ใช้ในประเทศ เช่น ปุ๋ยยูเรีย (Urea) ปุ๋ยโมโนแอมโมเนียมฟอสเฟต (MAP) และปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP)

เมื่อมองดูโรงงานผลิตแอมโมเนีย จะเห็นว่าหน่วยผลิตไฮโดรเจนคือ หน่วยสตีร์ฟอร์มเมอร์ ซึ่งเห็นได้ชัดว่าในขณะนี้กระบวนการสตีร์ฟอร์มมิงได้มีบทบาทในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีในประเทศไทยแล้ว

1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.4.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบซับซ้อนเพื่อใช้ในปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง

1.4.2 ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมขึ้นในเตาปฏิกรณ์เคมีที่สร้างขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ และเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จริงในอุตสาหกรรม

1.4.3 ศึกษาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาแบบยกกำลังของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1.5.1 เป็นความพยายามที่จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นใช้เองเป็นครั้งแรกในประเทศ

1.5.2 ความรู้ที่ได้รับทางตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำไปประยุกต์หรือใช้เพื่อรองรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่กำลังจะเกิดขึ้นในประเทศไทย

1.5.3 เป็นการปูทางการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในประเทศไทย