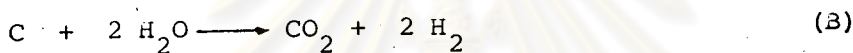
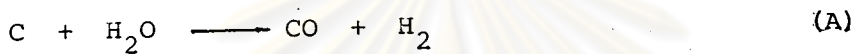




บทที่ 3

ผลงานวิจัยทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการกาซซีไฟถ่านหินด้วยไอน้ำที่ผ่านมา

ในปี ค.ศ. 1923 R.T. Haslam, F.L. Hitchcock and E.W. Rudow (14) ได้ศึกษาปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊ซ (Water-Gas Reaction) ที่อุณหภูมิ 650-1200°ซ สรุปลได้ว่าปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ



โดยเสนอกกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวคาร์บอนและปฏิกิริยาเป็นแบบโมเลกุลเดี่ยว (Monomolecular Reaction) อัตราการเกิดแก๊ซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900°ซ คือ

$$(\text{CO}_2) = 0.5 ((\text{H}_2\text{O}) - (\text{H}_2\text{O})^2)$$

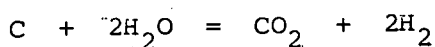
ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900°ซ คือ

$$(\text{CO}_2) = 0.47 ((\text{H}_2\text{O}) - (\text{H}_2\text{O})^{1.85})$$

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900°ซ ปฏิกิริยา (A) จะไม่เกิด แต่ปฏิกิริยา (C) จะมีอัตราเร็วเป็น 2 เท่าของปฏิกิริยา (B)

ส่วนที่อุณหภูมิมากกว่า 900°ซ อัตราเร็วของปฏิกิริยา (C) จะเป็น 2.18 เท่าของปฏิกิริยา (A) การเพิ่มความดันจะมีผลให้อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์มากขึ้น

ปี ค.ศ. 1941 G.S. Scott (15) ศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวของไอน้ำในปฏิกิริยาการกาซซีเคชันถ่านหินลิกไนท์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°ซ ปฏิกิริยาปฐมภูมิที่เกิดขึ้น คือ



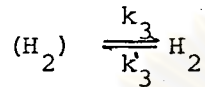
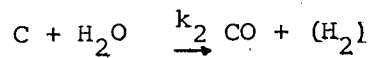
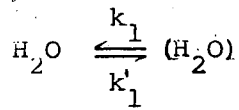
โดยก๊าซแห้งที่เป็นผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย $33\frac{1}{3}\%$ CO_2 และ $66\frac{2}{3}\%$ H_2 อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด (Over-All Reaction) ที่อุณหภูมิ 700°C มีอันดับของปฏิกิริยา (Order of Reaction) = 2 และมีค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) เป็น 26 กิโลแคลอรี/โมล

ปี ค.ศ. 1953 G.E.Goring, G.P.Curran, C.W.Zielke, and Everett Gorin (16) ได้ศึกษาอิทธิพลของความดันและปริมาณคาร์บอนที่ถูกเผาไหม้หมดไปต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของถ่านด้วยก๊าซผสมระหว่าง ไอน้ำ-ก๊าซไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 1600°C สรุปว่าการเพิ่มขึ้นของจำนวนคาร์บอนที่เผาไหม้ จะเป็นเหตุให้เกิดการลดอัตราเร็วปฏิกิริยาทั้งหมดของปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชันและอัตราเร็วปฏิกิริยาการผลิตก๊าซมีเทน แต่เมื่อเพิ่มความดันในระบบ จะเพิ่มอัตราเร็วทั้งหมดและอัตราเร็วปฏิกิริยาการผลิตก๊าซมีเทน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำ อัตราส่วนของ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ จะลดลงแต่จะเพิ่มอัตราเร็วทั้งหมดของปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชันและปฏิกิริยาการผลิตก๊าซมีเทน จากการทดลองของ Hunt, et. al. (17) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบอินทีเกรต-เบดนิ่ง (Integrate Fixed-Bed Reactor) วัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชันของถ่านหินด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิระหว่าง $980-1370^\circ\text{C}$ ความดันบรรยากาศพบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ๆ อัตราเร็วของปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมี มีค่าพลังงานกระตุ้นประมาณ 45 กิโลแคลอรี/โมล อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูง ๆ ค่าพลังงานกระตุ้นจะลดลง และอิทธิพลจากการแพร่จะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ปี ค.ศ. 1955 Pilcher, et. al. (18) ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความดันย่อยของไอน้ำ ที่มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคความร้อนสมดุล (Thermobalance) ที่อุณหภูมิ $800-1450^\circ\text{C}$ ความดันย่อยไอน้ำ 30-360 มม.ปรอท ได้ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเป็น 40.7 กิโลแคลอรี/โมล ที่อุณหภูมิ $1000-1100^\circ\text{C}$ สำหรับที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ อัตราการแพร่จะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยาปรากฏ (Apparent Reaction Order) มีค่าเป็น 0.66 และอัตราส่วน CO/CO_2 จะมีค่ามากตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นแต่จะเป็นอัตราส่วนกลับต่อความดันย่อยของไอน้ำ ซึ่งผลการทดลองนี้ตรงกับผลการทดลองของ May, et. al, (1958) (4), Goring, et. al, (1953) (16) และ Klei, et. al, (1975) (19)

ปี ค.ศ. 1955 Von Ferdersdoff, et. al, (1) ได้เสนอแนะกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$ โดยเกิดสมดุลการดูดซับ (Equilibrium Adsorption) ของไอน้ำบนผิวของคาร์บอน หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของคาร์บอน ก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็น

ผลิตภัณฑ์จะเกิดปฏิกิริยาสมดุลย์ และหลุดตัวออกจากผิวของคาร์บอนเข้าสู่กระแสของก๊าซต่อไป



$$r = k_f \cdot \sigma_c \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} (1 - P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}})$$

$k_f = k_1 k_2 / k'_1$; $\alpha = k'_3 / k_3$; $\beta = k_1 / k'_1$; σ_c = Active Surface Area ต่อมา

Ergun (20) ได้ศึกษาปฏิกิริยาก๊าซซีไฟของคาร์บอน และเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ C-H₂O และ C-CO₂ และเขียนสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาโดยใช้สมการการดูดซับของ แลงมาร์-ไอน์เชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) โดยมีสมมติฐานว่า การดูดซับของก๊าซที่จะเข้าทำปฏิกิริยาบนผิวคาร์บอน และการคายตัวของผลิตภัณฑ์มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว

$$r = k \cdot \sigma_c / (1 + P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}})$$

r = อัตราเร็วปฏิกิริยา (Reaction Rate of C-H₂O)

k = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (Reaction Rate Constant)

σ_c = ปริมาณพื้นที่ผิวที่ว่างไวปฏิกิริยา (Active Surface Area)

α = อัตราส่วนค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยากลับหลังของปฏิกิริยาการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน

β = อัตราส่วนค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยากลับหลังของปฏิกิริยาการดูดซับไอน้ำ

$P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{H}_2}$ = ความดันย่อยของไอน้ำและไฮโดรเจน

ปี ค.ศ. 1958 May. et. al. (4) ได้ศึกษาปฏิกิริยาชิฟท์ (Shift reaction) และปฏิกิริยา C-H₂O สรุปว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาชิฟท์ช้ากว่าปฏิกิริยาระหว่าง C-H₂O

อย่างมากและอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะลดลงตามอุณหภูมิ

ปี ค.ศ. 1963 Von Fredersdorf and Elliot (1) ได้ศึกษาปฏิกิริยา C-H₂O ว่ามีปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ



โดยปฏิกิริยา A และปฏิกิริยา D เกิดขึ้นบนผิวสัมผัสของของแข็งและก๊าซ แต่ปฏิกิริยา D อาจเกิดขึ้นในวัฏภาคก๊าซก็ได้ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาซีพีทจะมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

ปี ค.ศ. 1967 Leven Spiel (21) และ ปี ค.ศ. 1968 Wen (22) ได้เสนอ หุ่นจำลองของการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งกับก๊าซ เรียก "The Shrinking Core Model" โดยเสนอว่า ในขั้นแรก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวด้านนอกสุดของของแข็ง เมื่อเวลาผ่านไป ผิวของอนุภาคที่จะเกิดปฏิกิริยาจะหดตัว โดยมีชั้นของ แก๊สอิ่มตัวไว้ข้างนอกแทน ดังนั้น จึงเกิดความต้านทานการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

1. การแพร่ของก๊าซเข้าทำปฏิกิริยาผ่านฟิล์มที่หยุดนิ่งของก๊าซ ซึ่งห่อหุ้มอนุภาคไว้
2. การแพร่ของก๊าซผ่านชั้นของแก๊สอิ่มตัว
3. ปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของของแข็ง

ขั้นตอนทั้งสามที่เกิดขึ้นขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่ง อาจจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยากี้ได้ ขึ้นกับสภาวะการเกิดปฏิกิริยาของระบบ

ค.ศ. 1975 Jensen (23) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาก๊าซซีพีเค ชั้นของ แก๊สอิ่มตัวด้วยไอน้ำ ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดซ์ ที่อุณหภูมิ 1000-1300 °ซ โดยพบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของคาร์บอน โดยมีค่าพลังงานกระตุ้น 19.8 กิโลแคลอรี/โมล ซึ่งผลการทดลองเข้าได้ดีกับหุ่นจำลองแบบแกนกลางหดตัว (The Shrinking Core Model) อุณหภูมิที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยานี้อยู่ระหว่าง 1100-1200 °ซ เพราะว่าให้ค่าความว่องไวการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก และปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซผลิตภัณฑ์มีน้อย แต่อย่างไรก็ตาม ค่าพลังงานกระตุ้นที่ทดลองได้ค่อนข้างจะมีค่าต่ำ

ส่วนปฏิกิริยาซีพีที่เกิดขึ้นน้อยมากที่ผิวของอนุภาค เนื่องจากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า แต่เมื่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา และหลุดตัวออกจากผิวของคาร์บอน โดยแพร่ผ่านชั้นของเถ้า (Ash Layer) ที่ห่อหุ้มอยู่ ทำให้เวลาในการสัมผัสกันกับไอน้ำที่แพร่ส่วนทางเข้าไปในชั้นของเถ้า มีมากพอที่จะเกิดปฏิกิริยาอะตอม-ก๊าซ ซีพี ได้ และเป็นที่ทราบกันว่าองค์ประกอบของธาตุบางชนิดในเถ้า มีปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยานี้ด้วย ดังนั้นจึงพบว่าอนุภาคขนาดใหญ่จะมีความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นเร็วกว่าอนุภาคขนาดเล็ก

Riede and Havesian (24) ได้ทดลองปฏิกิริยาก๊าซซีพีที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิ 500-900 °C ความดันย่อยระหว่าง 70-120 มม.ปรอท ความเร็วของก๊าซ 5-15 ซม./วินาที พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมีพื้นผิว ค่าพลังงานกระตุ้น 16.4 กิโลแคลอรี/โมล

ปี ค.ศ. 1976 Chan and Papic (25) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างถ่านหินกับไอน้ำในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ความดันปกติ อุณหภูมิ 800-1000 °C พบว่าผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย H_2 , CO_2 , CO โดยอัตราเร็วปฏิกิริยาไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมาก ผลการทดลองเข้าได้ดีกับหุ้จาลองแบบแกนกลางขาดตัว โดยให้ค่าพลังงานกระตุ้น 32.7 กิโลแคลอรี/โมล

ปี ค.ศ. 1981 Satyanarayana Katta, et al. (26) ได้ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอน-ไอน้ำ และคาร์บอน-ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ที่อุณหภูมิ 920-1040 °C ความดัน 1 บรรยากาศ ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Longmuir-Hinshelwood และหุ้จาลองของ Eucken โดยที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและองค์ประกอบของก๊าซ พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยา $C-H_2O$ เป็น 2.5-5 เท่าของปฏิกิริยา $C-CO_2$ ที่อุณหภูมิ 950-1040 °C ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา $C-H_2O$ มีค่าเท่ากับ 48.2 กิโลแคลอรี/โมล ของปฏิกิริยา $C-CO_2$ เท่ากับ 69 กิโลแคลอรี/โมล

จากการศึกษาปฏิกิริยาก๊าซซีพีที่อุณหภูมิด้วยก๊าซผสมของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนโดย Mark J. Purdy et al. (27) ในเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์ โดยการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิและอัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนที่ป้อนเข้าทำปฏิกิริยา พบว่าอุณหภูมิเฉลี่ยของเตาและอัตราส่วนโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนเป็นฟังก์ชันที่สำคัญมากต่ออัตราการเกิดของก๊าซผลิตภัณฑ์ ถ้าเพิ่มอัตราส่วน

ดังกล่าว จะมีผลให้อัตราการเกิดของก๊าซผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น

ปี ค.ศ. 1982 Martin Schmal, et al. (28) ได้ศึกษาผลของปฏิกิริยา
กาซซิไฟถ่านหินด้วยไอน้ำ ด้วยเครื่องมือสมดุลงทางความร้อนในสภาวะที่เรียกว่า Isothermal
ที่อุณหภูมิ 800-1000 °ซ ความดันบรรยากาศขนาดอนุภาค-14+20 เทลเลอร์เมล์ โดยทำการ
ไล่สารระเหยออกก่อน (Devolatiled) ผลการทดลองอธิบายได้ดีด้วยหุ่นจำลองแบบจำลอง
แกนกลางปราศจากปฏิกิริยา (Unreacted Core Model) ที่อุณหภูมิมากกว่า 850 °ซ
และอธิบายได้ดีด้วยหุ่นจำลองต่อเนื่อง (Contineous Model) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 850 °ซ



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย