

การกำจัดออกซิเจนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน



นางสาว วราภรณ์ เอกพันธ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2529

ISBN 974-567-276-9

012058

i 17031091

REMOVAL OF OXYGEN CONTAMINATION IN HYDROGEN GAS

MISS WARAPORN EKPHANT

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

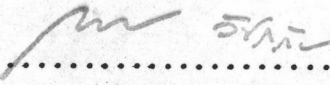
Graduate School

1986

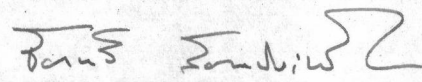
หัวข้อวิทยานิพนธ์ การกำจัดออกซิเจนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน
โดย นางสาว วราภรณ์ เอกพันธ์
ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ
ดร. จริญญา พิษิตกุล




บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ)

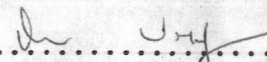
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ)


..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ)


..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. พียะสาร ประเสริฐธรรม)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. จริญญา พิษิตกุล)


..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ เอมอร จิตฺธิธรรม)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การกำจัดออกซิเจนในบรรยากาศของ แก๊สไฮโดรเจน
ชื่อนิสิต	นางสาว วราภรณ์ เอกพันธ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยคณบดี ดร. อรุณี ปานเจริญ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. จริญญา พิเศษกุล
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2529



บทคัดย่อ

การกำจัดออกซิเจนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิไม่สูงนัก ช่วง 150-400 °C สามารถกระทำได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาครั้งนี้จึงศึกษาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาดีบุกซึ่งเตรียมขึ้นเอง โดยใช้ดีบุกไนเตรตเตรียมโดยวิธีซบแห้งบนตัวรองรับอะลูมินา โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น 5 ชุด คือ 1%, 3%, 5%, 8% และ 12% จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมนั้นชุดของ 1% Ni ไม่สามารถสังเกตปฏิกิริยาได้ ชุดของ 3% Ni เริ่มสังเกตเห็นปฏิกิริยา และชุดของ 8% Ni สามารถเปลี่ยนรูปออกซิเจนได้ดีที่สุด คือ 50% เมื่อสัดส่วนโมลของออกซิเจนเป็น 0.036 สัดส่วนโมลของไฮโดรเจนเป็น 0.6 และสัดส่วนโมลของไนโตรเจนเป็น 0.36 ที่อุณหภูมิ 175 °C เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพพบว่าชุดของ 8% Ni มีพื้นที่ผิวที่สามารถทำปฏิกิริยามากที่สุดคือ 0.38 ตารางเมตรต่อกรัม

Thesis Title Removal of Oxygen Contamination in Hydrogen gas
Name Miss Waraporn Ekphant
Thesis Advisor Assistant Professor Ura Pancharoen, Eng.Sc.D
 Dr.Charunya Pichitkul
Department Chemical Engineering
Academic Year 1986



ABSTRACT

The removal of oxygen contamination in hydrogen gas at a few higher temperature(150-400 c) can be taken by way of using catalysts. The purpose of this thesis was to study nickel catalyst prepared in the laboratory. Nickel catalysts were prepared by dry impregnation of nickel nitrate on alumina in 5 series, 1%, 3%, 5%, 8% and 12% of nickel on alumina. From the experiments, the reaction could not be observed on 1% nickel, the reaction was slightly observed on 3% Ni and the best conversion of oxygen, hydrogen and nitrogen were 0.036, 0.6 and 0.36 respectively at 175 c. On the study of physical properties of the catalysts, the 8% Ni on alumina catalyst was found to possess the largest active surface area of 0.38 square metre per gram.



กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุรา ปานเจริญ, รองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม และ ดร.จรรยา พิษิตกุล ที่ให้ความดูแล ช่วยเหลือ ให้คำแนะนำปรึกษา งานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์ และใคร่ขอขอบพระคุณอาจารย์คณะกรรมการ สอภวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ช่วยชี้แนะให้งานนี้เสร็จสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ตลอดจนเพื่อนร่วมงานใน ห้องปฏิบัติการคาตาไลซิส และเพื่อนนิสิตปริญญาโททุก ๆ ท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือความ สะดวกต่อการทำงานบางประการ

สำหรับทุนอุดหนุนการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ได้รับจากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหา-
วิทยาลัย ซึ่งใคร่ขอขอบคุณไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

วราภรณ์ เอกพันธ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2529

รายการตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า
2.1 ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยา วีริพันธ์	4
2.2 ความดันคาพิลารีของตัวรองรับต่างชนิดกัน	7
2.3 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับและ แบบตกตะกอน	11
2.4 คุณสมบัติของตัวรองรับ	15
2.5 ตัวรองรับแบ่งตามคุณสมบัติที่เป็นเบส กรด กลาง ครึ่งกรดครึ่งเบส และจุดหลอมเหลว	17
2.6 ตัวรองรับแบ่งตามพื้นที่ผิว	17
3.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีต่าง ๆ	30
3.2 ความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับบนสารไม่มีรูพรุนกับค่า P/P ₀	35
3.3 Tyler Standard sieve series (TSSS)	37
6.1 การหาปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับอะลูมินา	65
6.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของนิเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยเครื่อง อะตอมมิกแอบซอร์บชัน	65
6.3 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้เตรียม	66
6.4 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น	73
6.5 สภาวะการวิเคราะห์หาพื้นที่ของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง กาซโครมาโตกราฟี	74
6.6 ผลการทดลองสำหรับการหาพื้นที่ผิวของโลหะทั้งหมดต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ...	75
ก.5.1 ผลการวัดขนาดอนุภาคของ 8% นิเกิลบนอะลูมินา โดยสังกะนิงอีเลคตรอนไมโครสโคป101	
ก.5.2 ผลการวัดขนาดอนุภาคของ 3% นิเกิลบนอะลูมินา	101
ก.5.3 ผลการวัดขนาดอนุภาคของ 5% นิเกิลบนอะลูมินา	102
ก.5.4 ผลการวัดขนาดอนุภาคของ 12% นิเกิลบนอะลูมินา	103

รายการรูปประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงพฤติกรรมของการดูดซับ แก๊สไอโธที่แพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	6
2.2 แสดงการดูดซับของ คลอโรฟลาตินิก บนตัวรองรับ Columbia Carbon และ Chi-Alumina ที่อุณหภูมิห้อง	9
2.3 แสดงภาพตัดขวางของตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดต่างกันก่อนและหลังการระเหย ...	10
2.4 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรูดักขึ้น เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 538 ^o ซี มาก่อน	14
2.5 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรูดักขึ้น เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 732 ^o ซี มาก่อน	14
2.6 แสดงลักษณะการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน	19
2.7 แสดงถึงวิธีการหาดัชนีมิลเลอ	22
2.8 ระนาบ (100), (110), (111) ซึ่งสัมพันธ์ว่าเป็นระนาบของผลึกไอโธเหล็กของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนีย	22
3.1 BDDT'S FIVE TYPES OF ADSORPTION ISOTHERMS	24
3.2 แสดงชั้นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ	26
3.3 แสดงรูปภายในตัวเร่งปฏิกิริยา	32
4.1 แสดงเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบตหยุดนิ่งที่มีการไหลแบบปลัก ...	39
4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับค่าตัวประกอบเวลา	40
4.3 แสดงปรากฏการณ์ถ่ายเทที่เกิดขึ้น ภายในเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาขณะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น	42
4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน	44

รูปที่	หน้า
5.1 เครื่องมือสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีซัพ	48
5.2 เครื่องมือสำหรับเผาที่อุณหภูมิสูง	50
5.3 เครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ	51
5.4 เครื่องมือสำหรับหาพื้นที่ผิวแบบ BET	52
5.5 เครื่องมือสำหรับหาพื้นที่ผิวแบบ BET	53
5.6 ภาชนะสำหรับบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา	53
5.7 แสดงเครื่องมือสำหรับหาพื้นที่ผิวโลหะแบบการดูดซับทางเคมีของ ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์	54
5.8 เครื่องมือสำหรับหาปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ	55
5.9 เครื่องสแกนนิ่ง อีเลคตรอนไมโครสโคป	56
5.10 แสดงเครื่องกาชโครมาโตกราฟฟีของบริษัท GOW MAC จำกัด และเครื่องบันทึกสัญญาณของบริษัท OHGURA จำกัด	57
5.11 แสดงเครื่องขยายขนาดวัสดุ (Profile Projector)	57
5.12 แสดงภาพเครื่องมือทำการทดลอง	58
5.13 แสดงแผนภาพทิศทางการไหลของก๊าซในเครื่องมือทำการทดลอง Flow Diagram ..	59
6.1 แสดงลักษณะการเผาที่อุณหภูมิสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น	67
6.2 การหาพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของ BET ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ ของปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพันธ์	68
6.3 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับ ทางกายภาพของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3% Ni บน Al_2O_3	69
6.4 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับ ทางกายภาพของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Ni บน Al_2O_3	70

รูปที่	หน้า
6.5 แสดง โครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับ ทางกายภาพของกาซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัว เร่งปฏิกิริยา 8% Ni บน Al_2O_3	71
6.6 แสดง โครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับ ทางกายภาพของกาซคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัว เร่งปฏิกิริยา 12% Ni บน Al_2O_3	72
6.7 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย เครื่อง เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น	76
6.8 ภาพการวิเคราะห์ด้วย เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนของตัว เร่งปฏิกิริยา 3% Ni บน Al_2O_3	77
6.9 ภาพการวิเคราะห์ด้วย เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอน ของตัว เร่งปฏิกิริยา 5% Ni บน Al_2O_3	78
6.10 ภาพการวิเคราะห์ด้วย เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอน ของตัว เร่งปฏิกิริยา 8% Ni บน Al_2O_3	79
6.11 ภาพการวิเคราะห์ด้วย เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอน ของตัว เร่งปฏิกิริยา 12%Ni บน Al_2O_3	80
6.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปออกซิเจนกับตัวประกอบเวลา เมื่อใช้ตัว เร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ $175^{\circ}C$	82
6.13 กราฟมาตรฐานวัดอัตราการไหลของกาซออกซิเจนด้วย เครื่องวัดอัตราการ ไหลแบบมาโนมิเตอร์	83
6.14 กราฟมาตรฐานวัดอัตราการไหลของกาซไฮโดรเจนด้วย เครื่องวัดอัตราการ ไหลแบบมาโนมิเตอร์	84
6.15 กราฟมาตรฐานวัดอัตราการไหลของกาซไนโตรเจนด้วย เครื่องวัดอัตราการ ไหลแบบมาโนมิเตอร์	85

รูปที่	หน้า
6.16	แสดงโครมาโตแกรมตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์ก๊าซตัวอย่างด้วยเครื่อง ก๊าซโครมาโตกราฟี ทำการวิเคราะห์หีสองครั้งด้วยวาล์วเก็บตัวอย่าง 86
8.1	กราฟมาตรฐาน สำหรับวัดหาปริมาณก๊าซออกซิเจนด้วยเครื่อง โครมาโตกราฟี 108
8.2	กราฟมาตรฐาน สำหรับวัดหาปริมาณก๊าซไฮโดรเจนด้วยเครื่อง โครมาโตกราฟี 109
8.3	กราฟมาตรฐาน สำหรับวัดหาปริมาณก๊าซไนโตรเจนด้วยเครื่อง โครมาโตกราฟี 110



	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
รายการตารางประกอบ	ช
รายการรูปประกอบ	ญ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	3
2. ทฤษฎีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	4
2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์	5
2.2 กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.3 ตัวรองรับ	15
2.4 โพรโมเตอร์	16
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเกาะบนตัวรองรับ	18
2.6 ธรรมชาติของผลึก	21
3. คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	23
3.1 การวัดพื้นที่ผิว	23
3.2 การหาปริมาตรของรูพรุนหรือช่องว่างของรูพรุน	33
3.3 การแจกแจงขนาดของรูพรุน	34
3.4 การแจกแจงขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา	36
3.5 การวัดโดยใช้เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน	37
3.6 การวัดโดยการใส่ลิแกนด์อินทรีย์	38

4.	การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	39
4.1	การวัดค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาจากการทดลอง	39
4.2	การกำจัดผลของการถ่ายเทมวลสารและความร้อน ในการทดลอง	41
4.3	การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลต่อการถ่ายเทมวลและ และความร้อนเกี่ยวข้องโดยวิธีทำการทดลอง	43
4.4	การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวล และความร้อนเกี่ยวข้องโดยวิธีคำนวณจากสมการขีดจำกัด	43
5.	เครื่องมือทดลองและหลักการ	48
5.1	เครื่องมือสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีขับ	48
5.2	เครื่องมือสำหรับเผาที่อุณหภูมิสูง	49
5.3	เครื่องมือสำหรับทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยา	51
5.4	เครื่องมือวิเคราะห์	56
5.5	แผนการทดลองเพื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เตรียมขึ้น ...	58
6.	วิธีการทดลอง และ ผลการทดลอง	60
6.1	วิธีการทดลอง	60
6.2	ผลการทดลอง	65
7.	สรุปผลการทดลองและอภิปราย	88
7.1	สรุปผลการทดลอง	88
7.2	อภิปราย	88
	เอกสารอ้างอิง	92
	ภาคผนวก	95
	ศัพท์ทางวิชาการ	111
	ประวัติ	113