

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนเพื่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน
A MODEL OF A MEMBRANE REACTOR FOR HYDROGEN PRODUCTION



นางสาวจุฬารัตน์ ชื่นสุขวิมล
นางสาวชนัดดา คณเฑาะฐ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2546

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....55690
วัน,เดือน,ปี 24 พ.ค. 2548

.....
b.....
i.....

A MODEL OF A MEMBRANE REACTOR FOR HYDROGEN PRODUCTION



A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาานิพนธ์เรื่อง
นักศึกษา

แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนเพื่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน
นางสาวจุฬารัตน์ ชื่นสุขวิมล
นางสาวชนัดดา คณธราช

ปริญญา
สาขาวิชา

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
วิศวกรรมเคมี

พ.ศ.

2547

อาจารย์ผู้ควบคุมปริญญาานิพนธ์ ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

ปริญญาานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการผู้ตรวจสอบปริญญาานิพนธ์



[Signature] ประธานกรรมการ
(ดร.ดวงกมล ณ ระนอง)

[Signature] กรรมการ
(รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา)

[Signature] กรรมการ
(ดร.พรสวรรค์ กาญจนวณิชย์กุล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title	A Model of A Membrane Reactor for Hydrogen Production.
Student	Miss Chularat Chunsuvimol Miss Chanadda Kanarach
Degree	Bachelor of Engineering
Programme	Chemical Engineering
Year	2004
Project Advisor	Dr. Duangkamol Na-Ranong

ABSTRACT

Hydrogen production using a membrane reactor has been investigated for steam reforming of methane (MSR), partial oxidation of methane (POM) and autothermal reaction (ATR). A one-dimensional pseudohomogeneous model was applied for developing the equations of mole and energy balances. The assumed membrane reactor consisted of two concentric tubes; the inside and the outside were made of a palladium membrane and a stainless steel, respectively. Catalysts were packed in annular zone. The calculated results showed that the highest methane conversion was obtained from POM and the lowest value was obtained from MSR when the reactor were operated under the same condition. In order to get more information for improving the reactor performance for ATR, effects of some operating parameters on conversion of methane and hydrogen yield were further investigated. The results showed that the conversion of methane increased with the amount of oxygen in the feed but decreased with the weight ratio of the MSR catalyst in the reactor and the steam to methane ratio in the feed. Furthermore, the hydrogen yield decreased with the amount of oxygen in the feed but increased with the weight ratio of the MSR catalyst in the reactor and the steam to methane ratio in the feed.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดี ด้วยคำแนะนำและคำปรึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ จาก ดร.ดวงกมล ณ ระนอง ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยรู้สึกทราบบ้างในความอนุเคราะห์จากทุกท่านและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ที่ให้ความรู้และความช่วยเหลือทุกด้านมาโดยตลอด

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ นักศึกษาทุกคนที่ช่วยเหลือให้คำแนะนำต่างๆ จนสำเร็จจสมบูรณ์ยิ่งขึ้นและยังให้กำลังใจต่อผู้วิจัยอย่างใกล้ชิดตลอดมา

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และผู้ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูปภาพ.....	VII
รายการสัญลักษณ์.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	4
2.1 การผลิตไฮโดรเจน.....	4
2.2 ปฏิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ.....	6
2.3 ปฏิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน.....	6
2.4 ปฏิริยาออกโตเทอร์มัล.....	6
2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน.....	7
บทที่ 3 การคำนวณ.....	10
3.1 รูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์.....	10
3.2 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์.....	12
3.3 อัตราการเกิดปฏิริยา.....	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์.....	18
4.1 การประเมินความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง.....	18
4.2 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน.....	20
4.3 พฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาแบบต่างๆ.....	23
4.4 พารามิเตอร์ต่างๆที่มีผลต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัล	27
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	30
5.1 สรุป.....	30
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	30
เอกสารอ้างอิง.....	31
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.....	32
ภาคผนวก ข.....	33
ภาคผนวก ค.....	36
ภาคผนวก ง.....	38
ภาคผนวก จ.....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1	ภาวะที่ใช้ในการคำนวณ 16
3.2	พารามิเตอร์สำหรับปฏิบัติการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ 17
3.3	พารามิเตอร์สำหรับปฏิบัติการออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน..... 17
ข.1	ค่าที่ใช้ในการคำนวณความจุความร้อน 33
ข.2	ค่าที่ใช้ในการคำนวณพลังงานเสรีของกิ๊บส์..... 35
ง.1	ความเข้มข้นของสารที่ทำให้เกิดค่าขีดจำกัดการเกิดเปลวไฟและขีดจำกัดการระเบิดของ ของผสมระหว่างไฮโดรเจนและมีเทน 38



สารบัญรูปรภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	การเลือกผ่านของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน 7
2.2	การรวมกันของกระบวนการแยกและกระบวนการเกิดปฏิกิริยา 8
2.3	กลไกการเลือกผ่านเมมเบรนที่ทำจากพอลิเอทิลีนของไฮโดรเจน..... 9
3.1	เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ 10
3.2	เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน..... 10
3.3	เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับกระบวนการออกโตเทอร์มัล 11
3.4	แบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์..... 12
4.1	เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทน 19
4.2บน	ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ เมื่อใช้ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน..... 21
4.2ล่าง	ค่าการกระจายของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยา การเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ..... 21
4.3	ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์ แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ โดยไม่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน..... 22
4.4	ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยาแบบต่างๆในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน 23
4.5	การกระจายของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ..... 24
4.6	การกระจายของค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับ ปฏิกิริยาต่างๆ 25
4.7	การกระจายความเข้มข้นของไฮโดรเจนฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาและฝั่งเพอร์มีเอตในเครื่อง ปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ..... 26
4.8	ผลของปริมาณออกซิเจนที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนและผลได้ของไฮโดรเจนที่ เกิดจากปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน 27
4.9	ผลของสัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนและผลผลิตของไฮโดรเจน ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน..... 28
4.10	ผลของอัตราส่วนของไอน้ำต่อมีเทนที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนและผลได้ของไฮโดรเจน ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน..... 29
ก.1	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ 32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา  อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการสัญลักษณ์

A	พื้นที่ผิวของท่อของเครื่องปฏิกรณ์ [m]
$C_{p,i}$	ความจุความร้อนเชิงโมลที่ความดันคงที่ของสาร i [$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
$E_{a,j}$	พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา j [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
E_p	พลังงานก่อกัมมันต์ของการแพร่ผ่านเมมเบรนของก๊าซไฮโดรเจน [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
F_i	อัตราการไหลเชิงโมลของสาร i . [$\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$]
ΔG	พลังงานเสรีของกิบส์ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
$\Delta H_{a,i}$	ความร้อนของการดูดซับของสาร i [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
$\Delta H_{R,j}$	ความร้อนของปฏิกิริยา j [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
H_i^{Pd}	ฟลักซ์ของสาร i ที่ได้จากการแพร่ผ่านเมมเบรน [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_j	ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา j
$K_{\text{eq},j}$	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา j
K_i	ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของสาร i
P_i	ความดันของสาร i [Pa]
P	ความดันรวม [Pa]
Q_0	ค่าคงที่หน้าฟังก์ชันเอกซ์โปเนนเชียลของการแพร่ผ่านเมมเบรนของไฮโดรเจน [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0.5}$]
r	รัศมีของเครื่องปฏิกรณ์ [m]
R	ค่าคงที่ของก๊าซ [$8.3144\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
R_j	อัตราการเกิดปฏิกิริยา [$\text{kgmol}\cdot\text{kg}\cdot\text{cat}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
Sw	อัตราการไหลของก๊าซพา [$\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$]
T	อุณหภูมิ [K]
U	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวม [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]
w	น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา [kg]
X_i	ค่าคอนเวอร์ชันของสาร i [%]
Y_i	ผลได้ของสาร i [-]
z	ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ [m]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอักษรกรีก

- δ ความหนาของเมมเบรน [m]
- ρ ค่าความหนาแน่นของเบดที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

ตัวห้อยบน

- 0 ณ ปากทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์
- 1 ณ ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
- tube ท่อขนาดเล็ก
- R ผังที่เกิดปฏิกิริยา
- shell ท่อขนาดใหญ่
- P ผังเพอร์มีเอต

ตัวห้อยล่าง

- i $\text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2$
- l ณ ปากทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์
- j 1, 2, 3, 4, 5, 6
- MSR ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ
- POM ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

ไฮโดรเจนเป็นสารที่มีความสำคัญสำหรับอุตสาหกรรมต่างๆ โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเลียม โดยไฮโดรเจนใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการผลิตแอมโมเนีย กระบวนการผลิตเมทานอล เป็นต้น นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังสามารถนำไปใช้ในกระบวนการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) ซึ่งกระบวนการต่างๆเหล่านี้ได้มีการพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วในปัจจุบันทำให้ความต้องการไฮโดรเจนมีมากขึ้น จึงจำเป็นต้องผลิตไฮโดรเจนให้เพียงพอกับความต้องการ

กระบวนการที่ใช้อย่างแพร่หลายในการผลิตไฮโดรเจนคือกระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ (Methane Steam Reforming) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่ผันกลับได้ ดังสมการ



ดังนั้นหากต้องการให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้มาก จำเป็นต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งโดยทั่วไปมักกระทำที่ 1123 เคลวิน หรืออาจใช้วิธีการรบกวนสมดุลของปฏิกิริยาโดยดึงไฮโดรเจนออกจากระบบทำให้ปฏิกิริยาเลื่อนไปด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้น ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนจึงมากขึ้นแม้จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ จากหลักการนี้จึงมีผู้เสนอแนวคิดในการนำเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน (Membrane Reactor) มาใช้กับกระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ [1] ซึ่งทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของมีเทนสูงขึ้นเมื่อเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ใช้เมมเบรน นอกจากนี้ยังสามารถกระทำได้ที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน จากงานวิจัยของ Oklany และคณะ [2] พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่มีแพลเลเดียมเป็นเมมเบรนให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่มีรูพรุน (Microporous Membrane)

แม้ว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนจะสามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ให้ต่ำลงได้ แต่ยังคงอาศัยความร้อนจากแหล่งพลังงานภายนอกในปริมาณสูง ดังนั้นจึงมีแนวโน้มความคิดของปฏิกิริยาอโตเทอร์มัล (Autothermal Operation) [3,4] มาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน งานวิจัยนี้จึงได้มีการศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน และปฏิกิริยาอโตเทอร์มัล โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ รวมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิ, ปริมาณออกซิเจน, สัดส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนของไอน้ำต่อมีเทนที่มีต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาอโตเทอร์มัล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน สำหรับกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ, ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน และปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัล
- 1.2.2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ, ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน และปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัล
- 1.2.3 ศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรเจนจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน สำหรับปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัล เพื่อเป็นแนวทางในการปรับปรุงและพัฒนา

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบเนื้อเดียวเพียงหนึ่งมิติ (One-dimensional Pseudohomogeneous)
- 1.3.2 ศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แพลเลเดียมเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ โดยใช้ $Ni/MgAl_2O_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.3 ศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แพลเลเดียมเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โดยใช้ Ni/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.4 ศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แพลเลเดียมเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัล
- 1.3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจน สัดส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของไอน้ำกับมีเทน ที่มีต่อการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนในการทำปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัล

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์
- 1.4.3 เขียนโปรแกรมเพื่อหาค่าผลเฉลยของสมการในแบบจำลอง
- 1.4.4 ตรวจสอบความถูกต้องของโปรแกรม
- 1.4.5 ตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง
- 1.4.6 วิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ
- 1.4.7 สรุปผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบแนวทางในการออกแบบและพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยเครื่องปฏิกรณ์ให้มีประสิทธิภาพ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 การผลิตไฮโดรเจน [5]

การผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมมีอยู่หลายกระบวนการ เช่น กระบวนการอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) กระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (Steam Reforming of Hydrocarbon) ดังนั้นในการเลือกกระบวนการเพื่อใช้ในการผลิตไฮโดรเจนนั้น ควรคำนึงถึงปริมาณและความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ต้องการเป็นสำคัญ

2.1.1 กระบวนการอิเล็กโทรไลซิส

การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรไลซิสสามารถทำได้โดยผ่านไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปในสารละลายต่าง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัวของน้ำ ตามสมการ



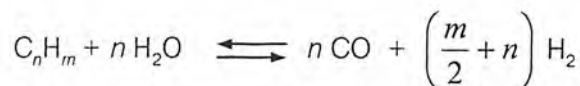
ก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากวิธีการนี้มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.7% เหมาะสำหรับการทำไฮโดรจีเนชันของน้ำมัน แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือต้นทุนในการผลิตพลังงานไฟฟ้าเพื่อใช้ในกระบวนการมีค่าใช้จ่ายสูง

2.1.2 การแตกตัวของแอมโมเนีย

การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการนี้ทำได้โดยให้ความร้อนกับแอมโมเนียเหลวจนกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ 1143 เคลวิน แล้วป้อนไอที่ได้ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ของผลที่มีก๊าซไนโตรเจน 1 ส่วนและก๊าซไฮโดรเจน 3 ส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งเหมาะสมที่จะนำมาใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

2.1.3 กระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ

การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนี้



สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นิยมใช้ในกระบวนการนี้ได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ โพรเพน และบิวเทน (LPG) ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 1023-1073 เคลวิน กระบวนการนี้จะใช้ให้เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมของไฮโดรเจนและออกไซด์ของคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการนี้นิยมใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในอุตสาหกรรม เนื่องจากการปฏิบัติการไม่ซับซ้อน แต่มีข้อเสียคือสิ้นเปลืองพลังงานสำหรับใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

2.1.4 กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน

กระบวนการนี้เป็นที่นิยมใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) รองจากกระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ สารตั้งต้นที่ใช้คือก๊าซธรรมชาติ, ก๊าซที่ได้จากโรงกลั่น (Refinery Gas) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ระหว่าง 1473-1773 เคลวิน

2.1.5 การผลิตไฮโดรเจนจากถ่านหิน

ถ่านหินสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ได้ แต่ในกระบวนการนี้มีการเผาถ่านหินซึ่งทำให้เกิดมลภาวะจากควัน การผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการนี้จึงไม่ได้รับความนิยมเท่าที่ควร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ปฏิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ

กระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ เป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนหรือ ก๊าซสังเคราะห์ เพื่อนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการต่างๆทางอุตสาหกรรมต่อไป

กระบวนการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำประกอบด้วยปฏิริยาผันกลับได้ ดังสมการ



เมื่อคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้น คาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิริยากับไอน้ำเกิดเป็นปฏิริยาวอเตอร์ ก๊าซชิฟท์ (Water-gas shift reaction) ขึ้นมาในระบบ ดังสมการ



ปฏิริยาการเปลี่ยนรูป (Reforming Reaction) ในสมการแรกเป็นปฏิริยาดูดความร้อนซึ่งเกิดได้ดีที่ อุณหภูมิสูง หากตั้งไฮโดรเจนออกจากปฏิริยาจะทำให้สมดุลจะเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ มีเทนจึง เปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนมากขึ้น สิ่งสำคัญในการปฏิบัติการคือในกระบวนการต้องมีอัตราส่วนของไอน้ำ ต่อมีเทนให้อยู่ในช่วง 2.5 - 3 เพื่อป้องกันการเกิดการสะสมของคาร์บอน (Carbon Formation) ซึ่งจะ ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิริยา

2.3 ปฏิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

ปฏิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้ [6]



จะเห็นได้ว่าปฏิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนเป็นปฏิริยาคายความร้อน ซึ่งพลังงานความร้อนที่ คายออกมาสามารถนำไปใช้ในกระบวนการได้ แต่ปฏิริยานี้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนน้อยกว่า ปฏิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ

2.4 ปฏิริยาอโตเทอร์มัล [3]

ปฏิริยาอโตเทอร์มัลเป็นการนำปฏิริยาคายความร้อนและปฏิริยาดูดความร้อนมาใช้ร่วมกัน โดยปฏิริยาคายความร้อนจะให้พลังงานให้แก่ปฏิริยาดูดความร้อน ทำให้อุณหภูมิของส่วนที่ เกิดปฏิริยานั้นสูงพอที่จะทำให้ปฏิริยาดูดความร้อนเกิดได้ดี โดยไม่ต้องใช้พลังงานจากภายนอก หรือใช้ในปริมาณน้อยจึงเป็นการประหยัดพลังงานและลดต้นทุนการผลิต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนี้ได้เลือกปฏิบัติการการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเป็นตัวแทนสำหรับการศึกษากิจกรรมการออกซิเดชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน

2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน

2.5.1 หลักการแยกด้วยเมมเบรน [7]

ในปัจจุบันการแยกด้วยเมมเบรนถูกนำมาใช้มากโดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมอาหารและยา และอุตสาหกรรมเทคโนโลยีชีวภาพ หน้าที่หลักของเมมเบรนคือเป็นตัวกั้นที่ยอมให้สารบางอย่างผ่านได้ ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งเมมเบรนเปรียบเสมือนรั้วกั้นสำหรับแยกสารแต่ละชนิดที่แตกต่างกันโดยการควบคุมอัตราการลำเลียงผ่าน กระบวนการเลือกผ่านเมมเบรนมีผลมาจากแรงขับเคลื่อน(Driving Force)ซึ่งอาจเกิดจากความแตกต่างของความเข้มข้น, ความดัน, อุณหภูมิ, ศักย์ไฟฟ้า เป็นต้น ความสามารถในการแยกของเมมเบรนถูกกำหนดด้วยพารามิเตอร์สองตัวคือ ความสามารถในการแพร่ผ่าน (Permeability) และซีเล็คทีวิตี (Selectivity) โดยความสามารถในการแพร่ผ่านจะหาได้จากฟลักซ์ (อัตราการไหลเชิงโมลหรืออัตราการไหลเชิงปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของเมมเบรน) ซึ่งขึ้นอยู่กับความหนาของเมมเบรนและแรงขับเคลื่อน ส่วนการเลือกให้ผ่านเป็นตัวบอกความสามารถของเมมเบรนในการแยกโมเลกุลของสาร



รูปที่ 2.1 การเลือกผ่านของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน[7]

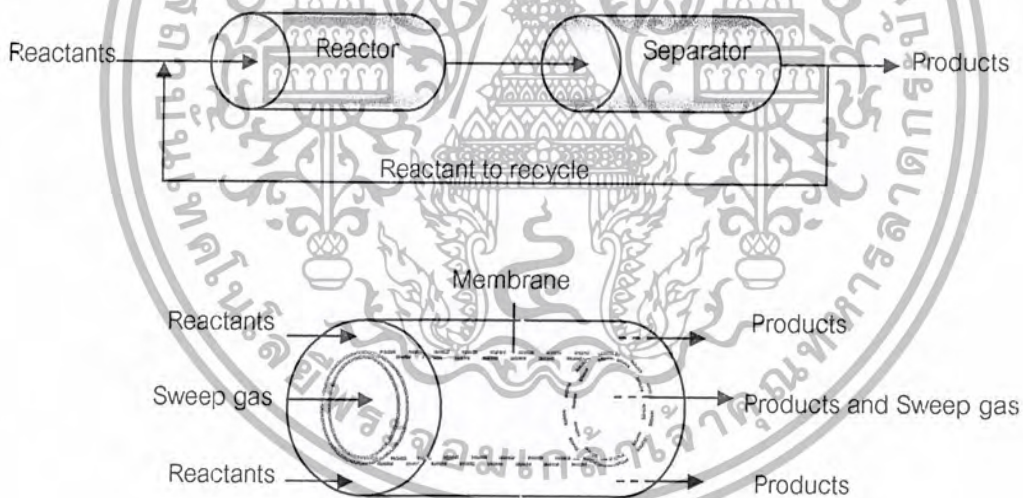
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.2 การประยุกต์ใช้กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนกับกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

การประยุกต์ใช้กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนกับกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา อาจทำได้โดยนำเครื่องปฏิกรณ์มาต่อแบบอนุกรมกับเครื่องแยก ดังรูปที่ 2.2(บน) สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นของผสมที่ได้จะถูกป้อนต่อเข้าสู่เครื่องแยกเพื่อทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ต่อไปหรืออาจรวมกระบวนการแยกและกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไว้ในหน่วยเดียวกัน ดังรูปที่ 2.2 (ล่าง) ซึ่งเมื่อรวมกระบวนการแยกและกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไว้ในหน่วยเดียวกันจะทำให้สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกแยกออกในขณะที่ทำปฏิกิริยา ปริมาณผลผลิตจึงเพิ่มขึ้น เมมเบรนที่ใช้จะเป็นเครื่องมือสำหรับรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา

ข้อดีของการรวมกระบวนการเกิดปฏิกิริยากับกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนไว้ในหน่วยเดียวกัน เมื่อเทียบกับกรต่อเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องแยกเป็นอนุกรมคือ

- ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า
- ช่วยเพิ่มความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ
- ช่วยลดอุณหภูมิในการปฏิบัติการสำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อน

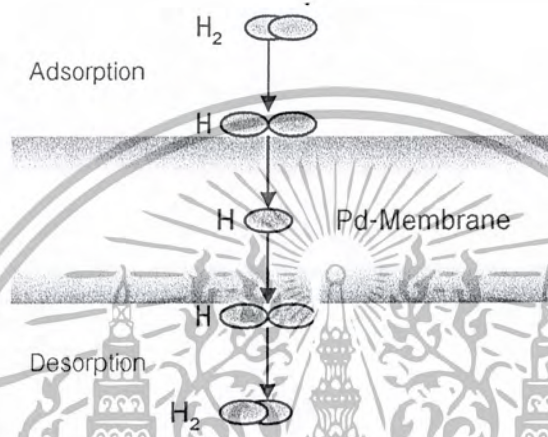


รูปที่ 2.2 การรวมกันของกระบวนการแยกและกระบวนการเกิดปฏิกิริยา [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3 การแยกไฮโดรเจนด้วยแพลเลเดียมเมมเบรน

ไฮโดรเจนสามารถเลือกผ่านแพลเลเดียมเมมเบรนได้ดีตามกลไกการเลือกผ่าน ดังรูปที่ 2.3 กล่าวคือโมเลกุลของไฮโดรเจนจะถูกดูดซับทางเคมี แล้วเกิดการแตกออกเป็นอะตอมบนด้านหนึ่งของเมมเบรน(Dissociative Chemisorption) จากนั้นไฮโดรเจนอะตอมจะเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในเมทริกซ์โลหะ(Metal matrix)และออกไปยังฝั่งตรงข้าม แล้วจึงรวมตัวกันกลายเป็นโมเลกุลของไฮโดรเจนที่อีกด้านหนึ่งของเมมเบรนและคายซับ (Desorb) ออกไป



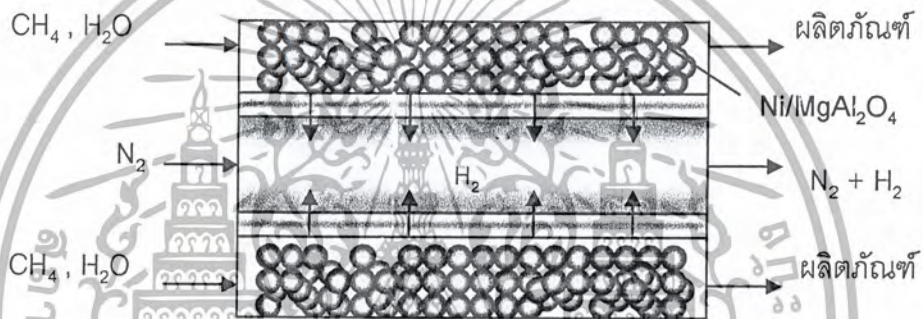
รูปที่ 2.3 กลไกการเลือกผ่านเมมเบรนที่ทำจากแพลเลเดียมของไฮโดรเจน

บทที่ 3 การคำนวณ

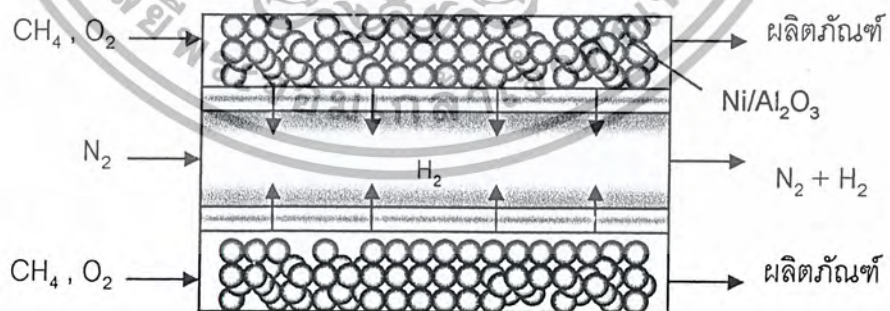
3.1 รูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ ประกอบด้วย ท่อ 2 ท่อซ้อนกัน คือท่อขนาดใหญ่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) และท่อขนาดเล็กทำจากแพลเลเดียมเมมเบรน โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ระหว่างท่อทั้งสอง

รายละเอียดของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับแต่ละปฏิกิริยาแสดงได้ ดังรูปที่ 3.1 – 3.3

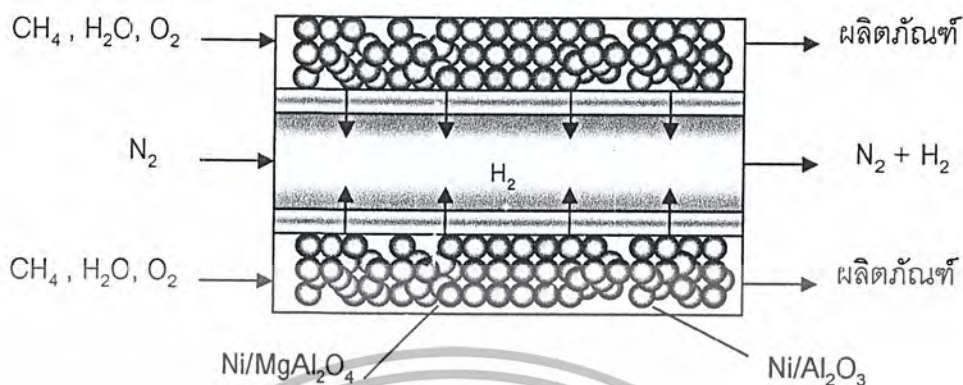


รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาอโตเทอร์มัล

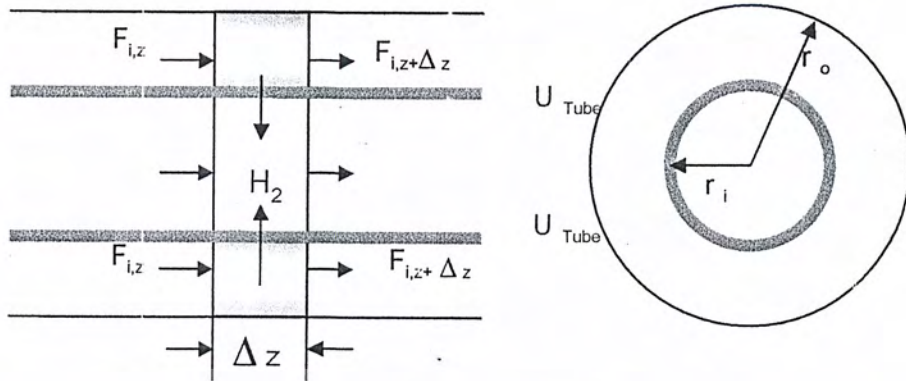
3.2 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นแบบเนื้อเดียวเทียม หนึ่งมิติ ซึ่งคุณสมบัติต่างๆ (อุณหภูมิ, ความเข้มข้น, อัตราการเกิดปฏิกิริยา) มีการเปลี่ยนแปลงเฉพาะในแนวแกนตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์

สมมติฐานที่ใช้ในการสร้างสมการดุลโมล (Mole Balance) และสมการดุลพลังงาน (Energy Balance) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ มีดังนี้

1. เครื่องปฏิกรณ์ ปฏิบัติการที่สภาวะคงตัว (Steady State)
2. ระบบเป็นแบบอุณหภูมิไม่คงที่ (Nonisothermal)
3. ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์แต่ละด้านจะมีค่าคงที่ (Isobaric)
4. การไหลของก๊าซ เป็นแบบปลั๊กโฟล (Plug Flow) ไม่มีชั้นขอบ (Boundary Layer) เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างของไหลกับเมมเบรน
5. ก๊าซทุกชนิดที่พิจารณาเป็นก๊าซอุดมคติ (Ideal Gas)
6. ก๊าซไฮโดรเจนเท่านั้นที่สามารถเลือกผ่านเมมเบรน และอัตราการเลือกผ่านของก๊าซ เป็นไปตามกฎของ Sievert (Sievert's Law)
7. ไม่มีการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon Formation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 แบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์

จากรูปที่ 3.4 ภายใต้สมมติฐานข้างต้น พิจารณารายได้ Δz จะได้

ดุลโมล

ฝั่งที่เกิดปฏิกิริยา :

$$\frac{dF_i^R}{dz} = R \pi (r_o^2 - r_i^2) \rho - H_{i,pd} (2\pi r_i) \tag{3.1}$$

ฝั่งเพอร์มีเอต :

$$\frac{dF_i^P}{dz} = H_{i,pd} (2\pi r_i) \tag{3.2}$$

เมื่อ

$$H_{i,pd} = \frac{Q_0 \exp(-E_p/RT) (\sqrt{p_{H_2}^R} - \sqrt{p_{H_2}^P})}{\delta} \tag{3.3}$$

$$H_{i,pd} = 0 \text{ เมื่อ } i \neq H_2$$

ดุลพลังงาน

ฝั่งที่เกิดปฏิกิริยา :

$$\frac{dT^R}{dz} = \frac{U^{tube} 2\pi r_i (T^P - T^R) + \rho A^R \sum R_j (\Delta H_{R,j}) - 2\pi r_i H_{H_2}^{pd} \bar{C}_{p,H_2} (T^R - T^P)}{\sum F_i^R \bar{C}_{p,i}} \tag{3.4}$$

ฝั่งเพอร์มีเอต :

$$\frac{dT^P}{dz} = \frac{2\pi r_i H_{H_2}^{pd} \bar{C}_{p,H_2} (T^R - T^P) - U^{tube} 2\pi r_i (T^P - T^R)}{\sum F_i^P \bar{C}_{p,i}} \tag{3.5}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยา

3.3.1 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ

Xu และ Froment [8] เสนอกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแบบ Langmuir – Hinshelwood ที่มี $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



$$R_1 = k_1 \frac{[P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}} / K_{\text{eq},1}]}{P_{\text{H}_2}^{2.5} \text{DEN}^2} \quad (3.6)$$



$$R_2 = k_2 \frac{[P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq},2}]}{P_{\text{H}_2} \text{DEN}^2} \quad (3.7)$$



$$R_3 = k_3 \frac{[P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq},3}]}{P_{\text{H}_2}^{3.5} \text{DEN}^2} \quad (3.8)$$

โดย $\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$ (3.9)

$$K_{\text{eq},j} = K_{\text{eq},j}^0 \exp[-E_{a,j} / RT] \quad (3.10)$$

$$k_j = k_j^0 \exp[-\Delta H_{a,j} / RT] \quad (3.11)$$

$$K_i = K_i^0 \exp[-E_{a,i} / RT] \quad (3.12)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

Jin และคณะ [6] ได้จัดทำสมการที่แสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โดยมี $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงได้ดังนี้



$$R_4 = k_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2} \quad (3.13)$$



$$R_5 = k_5 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{K_{\text{eq},5} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (3.14)$$



$$R_6 = k_6 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq},6} P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}} \right) \quad (3.15)$$

โดยค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant, $K_{\text{eq},j}$) นั้น ขึ้นกับอุณหภูมิ และสามารถคำนวณได้จากสมการ (3.16) โดย $j = 5, 6$

$$K_{\text{eq},j} = \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{rxn}}^0(T)}{-RT}\right) \quad (3.16)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราการผลิตของสารแต่ละชนิด

- ปฏิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ

$$R_{\text{CH}_4} = -R_1 - R_3$$

$$R_{\text{CO}} = R_1 - R_2$$

$$R_{\text{CO}_2} = R_2 + R_3$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = -R_1 - R_2 - 2R_3$$

$$R_{\text{H}_2} = 3R_1 + R_2 + 4R_3$$

- ปฏิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

$$R_{\text{CH}_4} = -R_4 - R_5 - R_6$$

$$R_{\text{CO}} = R_5 + 2R_6$$

$$R_{\text{CO}_2} = R_4 - R_6$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = 2R_4 - R_5$$

$$R_{\text{H}_2} = 3R_5 + 2R_6$$

$$R_{\text{O}_2} = -2R_4$$

- ปฏิริยาออกโตเทอร์มัล

$$R_{\text{CH}_4} = (-R_1 - R_3) w_{\text{MSR}} + (-R_4 - R_5 - R_6) w_{\text{POX}}$$

$$R_{\text{CO}} = (R_1 - R_2) w_{\text{MSR}} + (R_5 + 2R_6) w_{\text{POX}}$$

$$R_{\text{CO}_2} = (R_2 + R_3) w_{\text{MSR}} + (R_4 - R_6) w_{\text{POX}}$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = (-R_1 - R_2 - 2R_3) w_{\text{MSR}} + (2R_4 - R_5) w_{\text{POX}}$$

$$R_{\text{H}_2} = (3R_1 - R_2 + 4R_3) w_{\text{MSR}} + (3R_5 + 2R_6) w_{\text{POX}}$$

$$R_{\text{O}_2} = -2R_4 w_{\text{POX}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.3 สมการคำนวณค่าคอนเวอร์ชันของมีเทน

ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนสำหรับนำมาเขียนกราฟเพื่อวิเคราะห์ผลการคำนวณสามารถหาได้จาก สมการ (3.17)

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_{4,0}} - F_{CH_{4,1}}}{F_{CH_{4,0}}} \quad (3.17)$$

3.3.4 สมการคำนวณผลได้ของไฮโดรเจน

ผลได้ของไฮโดรเจนสำหรับนำมาเขียนกราฟเพื่อวิเคราะห์ผลการคำนวณสามารถหาได้จาก สมการ (3.18)

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_{2,1}}^{Pd}}{F_{CH_{4,0}} - F_{CH_{4,1}}} \quad (3.18)$$

3.3.5 ภาวะที่ใช้ในการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ในการคำนวณแสดงได้ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการคำนวณ [1]

พารามิเตอร์	หน่วย	ฝั่งที่เกิดปฏิกิริยา	ฝั่งเพอร์มีเอต
T	K	773	773
P	Pa	1.36×10^5	1.01×10^5
w	Kg	1.1×10^{-2}	-
r	M	4.75×10^{-3}	8.5×10^{-3}
U	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	$U^{shell} = 2.27 \times 10^2$	$U^{tube} = 2.4$
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	1.96×10^{-3}	-
Q	$m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$	-	6.33×10^{-10}
E_p	$kJ \cdot kmol^{-1}$	-	1.89×10^3
F_{CH_4}	$kmol \cdot s^{-1}$	2.98×10^{-8}	-
F_{H_2O}	$kmol \cdot s^{-1}$	8.92×10^{-8}	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ [1]

พารามิเตอร์	หน่วย	k_j^0, K_j^0	E or ΔH_{298}^0 [kJ·kmol ⁻¹]
K_1	kmol·Pa ^{0.5} ·kg ⁻¹ ·s ⁻¹	3.71×10^{14}	2.401×10^5
K_2	kmol·kg ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	5.43×10^{-3}	6.713×10^4
K_3	kmol·Pa ^{0.5} ·kg ⁻¹ ·s ⁻¹	8.96×10^{13}	2.439×10^5
K_{CO}	Pa ⁻¹	8.23×10^{-10}	-7.065×10^4
K_{H_2}	Pa ⁻¹	6.12×10^{-14}	-8.290×10^4
K_{CH_4}	Pa ⁻¹	6.65×10^{-9}	-3.828×10^4
K_{H_2O}	-	1.77×10^5	8.868×10^4

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน [6]

พารามิเตอร์	หน่วย	k_j^0	E_a [kJ·kmol ⁻¹]
k_4	kmol·kg ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻²	1,10	1.66×10^5
k_5	kmol·kg ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻²	4.19×10^{-9}	2.90×10^4
k_6	kmol·kg ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻²	2.42×10^{-9}	2.34×10^5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

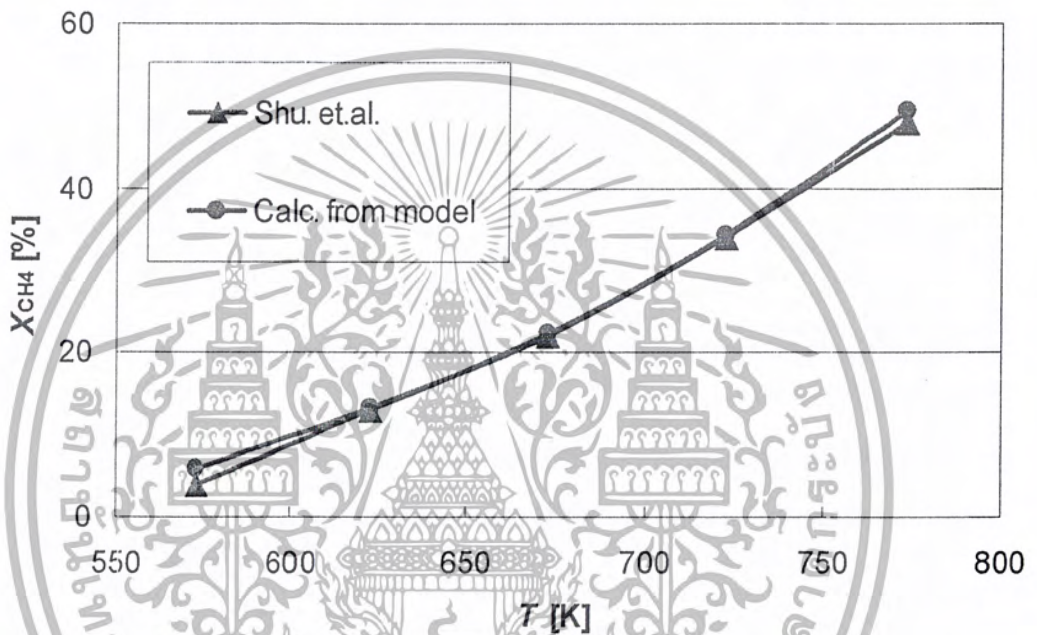
ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

4.1 การประเมินความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง

เนื่องจากรายงานวิจัยนี้เป็นการใช้แบบจำลองในการอธิบายและศึกษาพฤติกรรมต่าง ๆ ของเครื่องปฏิกรณ์เคมี โดยมีได้ทำการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องก่อนจึงจำเป็นต้องทำการค้นคว้าหาข้อมูลเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องรวมถึงสมการแสดงอัตราการแพร่ผ่านเมมเบรนของก๊าซไฮโดรเจน และเลือกใช้เฉพาะข้อมูลที่มีความน่าเชื่อถือสูง หลังจากได้ศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำพบว่า มีผู้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาและกฎอัตราของปฏิกิริยาดังกล่าวไว้หลายแบบซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่ทำการทดลองศึกษา

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้กฎอัตราและค่าคงที่อัตราเร็วจากงานวิจัยของ Xu และ Froment [8] เพราะแบบจำลองนี้สามารถทำนายพฤติกรรมของระบบได้ในช่วงภาวะการปฏิบัติงานกว้าง ส่วนพารามิเตอร์ที่อธิบายอัตราการแพร่ผ่านแพลเลเดียมเมมเบรนของไฮโดรเจนตามกฎของ Sievert (ค่าคงที่การแพร่ผ่านและพลังงานก่อกัมมันต์ของการแพร่ผ่าน) ผู้วิจัยได้เลือกใช้ค่าที่เสนอโดย Shu และคณะ [1]

ในการตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลองได้นำผลการคำนวณมาเปรียบเทียบกับผลการคำนวณของ Shu และคณะ ณ ภาวะการทำงานเดียวกันได้ผลดังรูปที่ 4.1 - พบว่าค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากการคำนวณในช่วงอุณหภูมิ 623 - 723 เคลวิน มีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่ที่อุณหภูมิสูงและต่ำกว่านี้ค่าที่ได้จะแตกต่างจากผลการศึกษาของ Shu และคณะ เพียงเล็กน้อย คือมีค่าผิดพลาดไม่เกิน 4 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นจึงสรุปว่าสามารถนำแบบจำลองที่สร้างขึ้นนี้ไปใช้ในการทำนายพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนได้



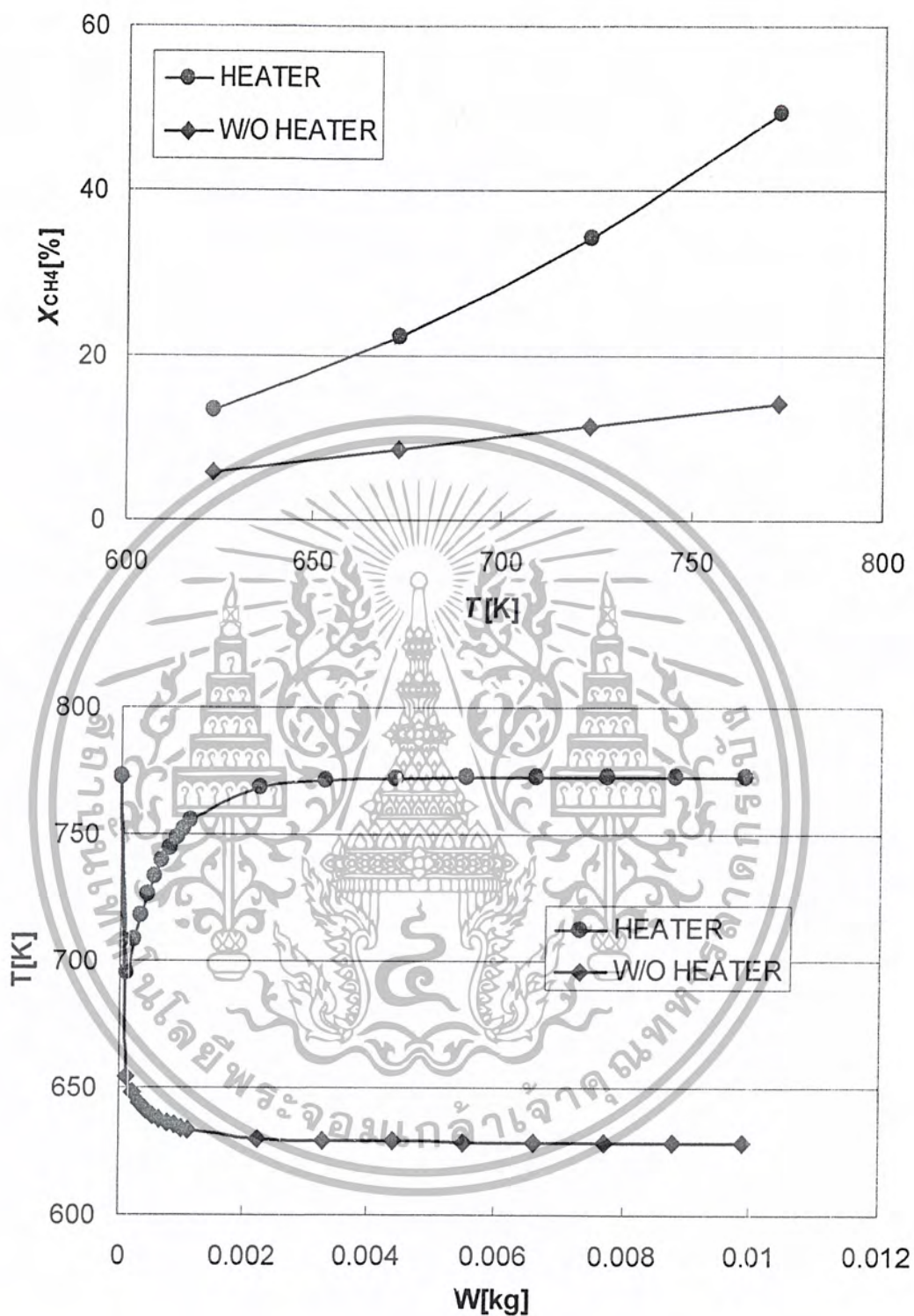
รูปที่ 4.1 เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนโดยใช้แบบจำลองแบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal model) ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน: $H_2O/CH_4 = 3:1$ และ $Sw = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $P_{CH_4,I} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}$, $P_{H_2O,I} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

4.2 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน

รูปที่ 4.2บน แสดงให้เห็นว่าค่าเอนทัลปีของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยา MSR เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน (Heater) มีค่ามากกว่าในกรณีที่ไม่มีอุปกรณ์ให้ความร้อนทุกช่วงอุณหภูมิ ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนอย่างมาก เมื่อนำอุปกรณ์ให้ความร้อนออกไปอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จะต่ำลง (แสดงดังรูปที่ 4.2ล่าง เป็นตัวอย่างของการกระจายตัวของอุณหภูมิที่ 773 K) ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี

รูปที่ 4.3 แสดงค่าเอนทัลปีของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยา MSR, POM และ ATR เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (PBR) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน (MR) ที่ไม่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน พบว่าสำหรับทุกปฏิกิริยาเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนจะให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ทั้งนี้เนื่องมาจากการใช้เมมเบรนจะทำให้เกิดการตั้งไฮโดรเจนออกจากฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาอยู่ตลอดเวลา สมดุลของปฏิกิริยาจึงเลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ และสารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น เมื่อพิจารณาแต่ละปฏิกิริยาพบว่าค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองชนิดมีค่าแตกต่างกันมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น ทั้งนี้เพราะอัตราการแพร่ผ่านเมมเบรนของไฮโดรเจนจะสูงขึ้นตามอุณหภูมิ (สมการที่ 3.3) ทำให้การรบกวนสมดุลโดยใช้เมมเบรนเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง

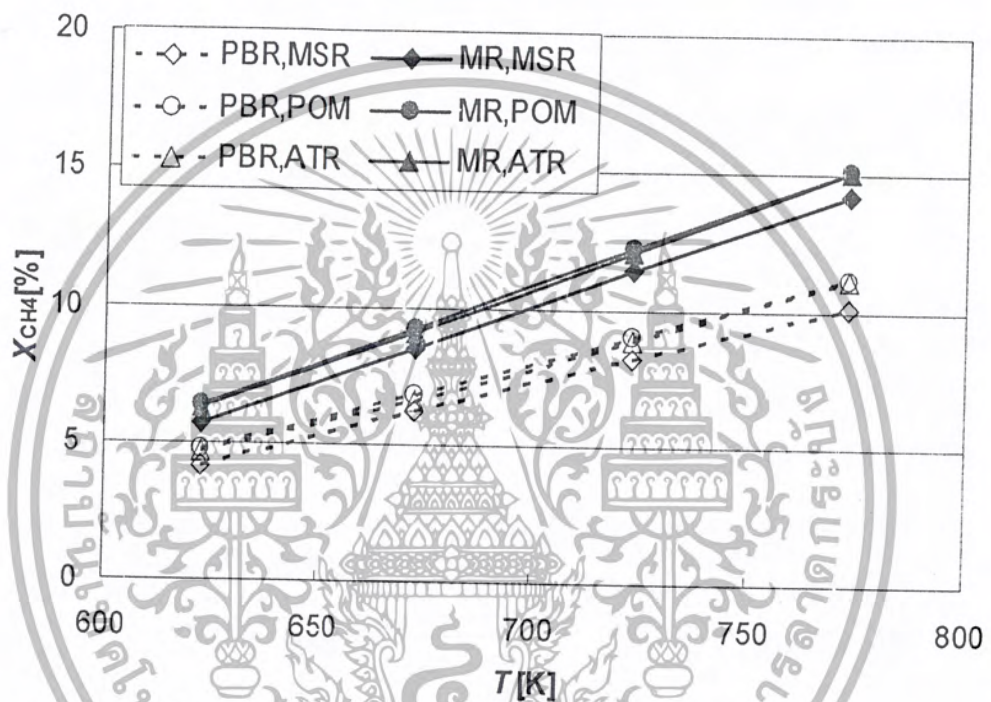
ในการศึกษาต่อไปผู้วิจัยจะพิจารณาเฉพาะการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่ไม่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน ทั้งนี้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาว่าความร้อนที่เกิดขึ้นจะเพียงพอสำหรับใช้ในการเกิดปฏิกิริยาหรือไม่



รูปที่ 4.2 บน ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จาก MSR เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบบเมมเบรน
ล่าง ค่าการกระจายของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยา MSR
ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน: $H_2O/CH_4 = 3 : 1$, $Sw = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,

$$O_2 = 0.1 \text{ mol\%}, w_{MSR} = 0.5, P_{CH_4,I} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}, P_{H_2O,I} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

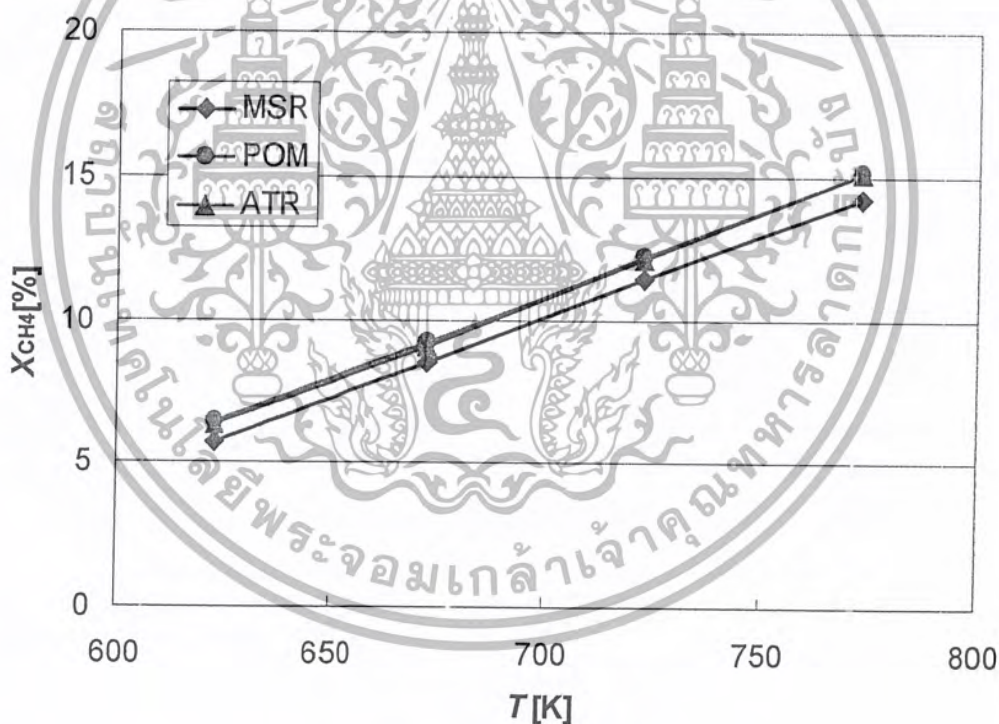


รูปที่ 4.3 ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (PBR) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน (MR) สำหรับปฏิกิริยาต่างๆ โดยไม่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน: $H_2O/CH_4 = 3 : 1$, $Sw = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $O_2 = 0.1 \text{ mol}\%$, $w_{MSR} = 0.5$, $P_{CH_4,i} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}$, $P_{O_2,i} = 1.36 \times 10^2 \text{ Pa}$, $P_{H_2O,i} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3. พฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาแบบต่างๆ

รูปที่ 4.4 แสดงค่าเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยา MSR, POM และ ATR เมื่อทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนที่ไม่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน พบว่าค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยา POM มีค่ามากที่สุด และค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยา MSR มีค่าน้อยที่สุด เนื่องจากการเติมออกซิเจนลงไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำปฏิกิริยา POM แม้เพียงเล็กน้อยก็จะทำให้เกิดความร้อนขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีของปฏิกิริยา MSR ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนจึงสูงกว่ากรณีของปฏิกิริยา MSR เมื่อพิจารณาค่าคอนเวอร์ชันที่ได้จากปฏิกิริยา ATR จะพบว่ามีความใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากปฏิกิริยา POM มากกว่าค่าที่ได้จากปฏิกิริยา MSR ทั้งนี้ เพราะปริมาณออกซิเจนที่เติมลงไปแม้เพียงเล็กน้อยได้ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาเกือบทั้งหมด (ค่าคอนเวอร์ชันของออกซิเจนมีค่าประมาณ 100%) ปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจึงใกล้เคียงกับปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นในกรณีของปฏิกิริยา POM



รูปที่ 4.4 ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนที่ได้จากปฏิกิริยาแบบต่างๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน

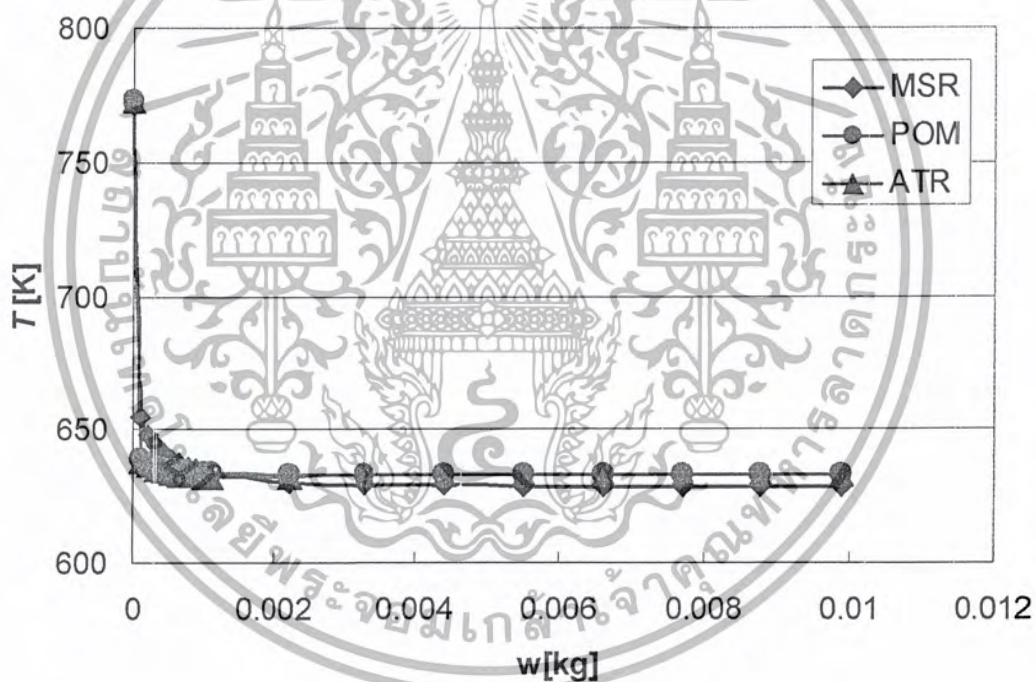
ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน: $H_2O/CH_4 = 3 : 1$, $Sw = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $O_2 = 0.1$

$\text{mol}\%$, $w_{MSR} = 0.5$, $P_{CH_4, I} = 3.35 \times 10^4 \text{ Pa}$, $P_{O_2, I} = 1.36 \times 10^2 \text{ Pa}$,

$P_{H_2O, I} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.5 แสดงการกระจายของอุณหภูมิ (Temperature Profile) ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนเมื่อใช้ทำปฏิกิริยา MSR, POX และ ATR พบว่าอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทุกปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน คือ อุณหภูมิจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรกและจะค่อนข้างคงที่ไม่ขึ้นกับความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ในช่วงต่อมา แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีในช่วงแรกและความร้อนจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกดูดไปใช้ในการทำปฏิกิริยา จนกระทั่งปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล ณ อุณหภูมินั้น ๆ ค่าคอนเวอร์ชันจึงไม่เปลี่ยนแปลงและอุณหภูมิจะเริ่มคงที่ โดยที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา MSR จะเข้าสู่ค่าคงที่ที่ 629 เคลวิน และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา POX และ ATR จะเข้าสู่ค่าคงที่ที่ 633 เคลวิน จะเห็นได้ว่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน (ปฏิกิริยาที่ 4) ทำให้อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์สูงกว่าเมื่อเทียบกับกรณี MSR ซึ่งไม่มีปฏิกิริยานี้เกิดขึ้น



รูปที่ 4.5 การกระจายของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ

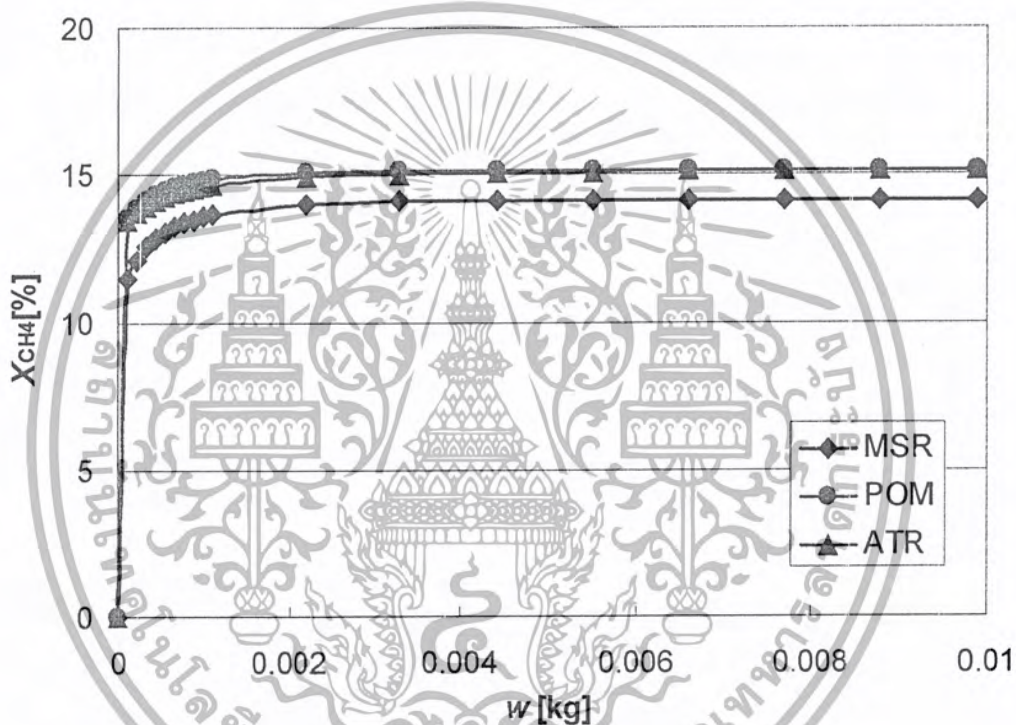
ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3 : 1$, $\text{Sw} = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,

$\text{O}_2 = 0.1 \text{ mol}\%$, $w_{\text{MSR}} = 0.5$, $T = 773 \text{ K}$, $P_{\text{CH}_4,1} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}$,

$P_{\text{O}_2,1} = 1.36 \times 10^2 \text{ Pa}$, $P_{\text{H}_2\text{O},1} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.6 แสดงการกระจายของค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนเมื่อเกิดปฏิกิริยา MSR, POX และ ATR พบว่าค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนของเครื่องปฏิกรณ์ในทุกปฏิกิริยานั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก หลังจากนั้นค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนจะคงที่ตลอดช่วงความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากสารตั้งต้นซึ่งมีอุณหภูมิสูงเมื่อถูกป้อนเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์ทำปฏิกิริยาโดยทันที ปฏิกิริยาไปข้างหน้าจึงเกิดได้ดี ส่งผลให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ขณะเดียวกันความร้อนที่มีอยู่ในตัวของสารตั้งต้นจะถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาทำให้อุณหภูมิลดต่ำลง (รูปที่ 4.4) ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนก็จะค่อย ๆ เข้าสู่ค่าคอนเวอร์ชัน ณ จุดสมดุลที่อุณหภูมินั้น



รูปที่ 4.6 การกระจายของค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน สำหรับปฏิกิริยาต่างๆ ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน : $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3 : 1$, $S_w = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{O}_2 = 0.1 \text{ mol}\%$, $w_{\text{MSR}} = 0.5$, $T = 773 \text{ K}$, $P_{\text{CH}_4,1} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2,1} = 1.36 \times 10^2 \text{ Pa}$, $P_{\text{H}_2\text{O},1} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

รูปที่ 4.7 แสดงการกระจายของความเข้มข้นของไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนเมื่อเกิด MSR, POM และ ATR พบว่าสำหรับทุกปฏิกิริยา ค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนในฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาและฝั่งเพอร์มีเอตมีลักษณะการกระจายที่เหมือนกัน คือจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกและเข้าสู่ค่าคงที่ค่าหนึ่ง ไม่ขึ้นกับความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากในช่วงแรกปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นข้างหน้าได้เร็ว ปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเทียบกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลแล้วปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะมีค่าคงที่ จากการที่ปริมาณของไฮโดรเจนที่แพร่ออกไปยังฝั่งเพอร์มีเอตนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในฝั่งที่ทำปฏิกิริยาตามกฎของ Sievert การกระจายตัวของไฮโดรเจนในฝั่งเพอร์มีเอตจึงมีลักษณะเหมือนกับการกระจายในฝั่งที่เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.7 การกระจายความเข้มข้นของไฮโดรเจนฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาและฝั่งเพอร์มีเอตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน:

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3 : 1, \text{Sw} = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}, \text{O}_2 = 0.1 \text{ mol}\%, w_{\text{MSR}} = 0.5, T = 773 \text{ K},$$

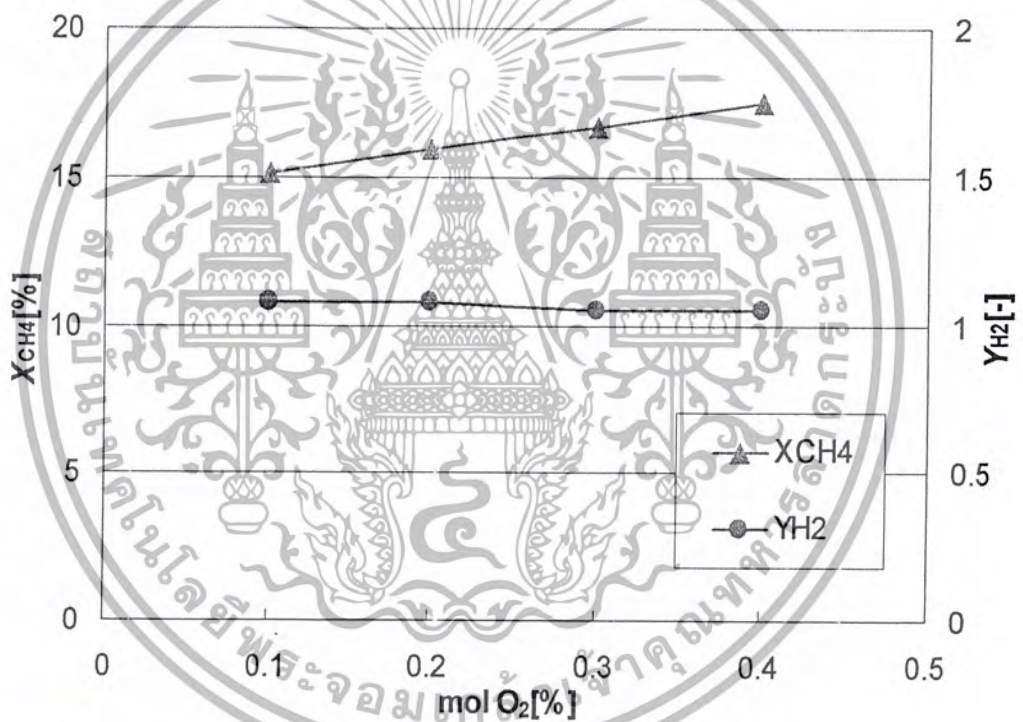
$$P_{\text{CH}_4,1} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}, P_{\text{O}_2,1} = 1.36 \times 10^2 \text{ Pa}, P_{\text{H}_2\text{O},1} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 พารามิเตอร์ต่างๆที่มีผลต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนสำหรับปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัล

ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาผลของ ออกซิเจน สัดส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และ อัตราส่วนระหว่างน้ำกับมีเทน ที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนและผลได้ของไฮโดรเจน

รูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณออกซิเจนจะทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนเพิ่มขึ้น แต่ผลได้ของไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณออกซิเจนในสายป้อนจะทำให้ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับมีเทนตามปฏิกิริยาที่ 4 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนได้มากขึ้น อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จึงสูงขึ้น ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนจึงมีค่ามากตามไปด้วย แต่ออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้มีเทนทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นน้ำแทนที่จะทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนผลได้ของจึงไฮโดรเจนลดลง



รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณออกซิเจนที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนและผลได้ของไฮโดรเจนที่เกิด

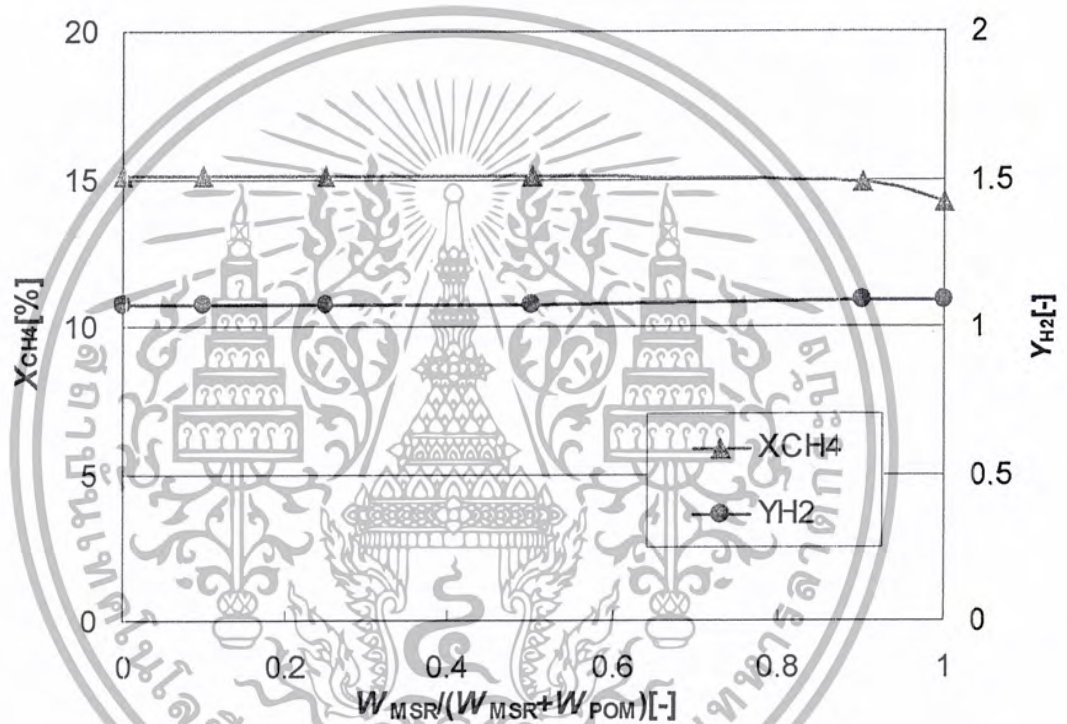
จากปฏิกิริยา ATR ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน :

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3 : 1, \text{Sw} = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}, w_{\text{MSR}} = 0.5, T = 773 \text{ K},$$

$$P_{\text{CH}_4, \text{l}} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}, P_{\text{H}_2\text{O}, \text{l}} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MSR มากขึ้นจะทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนลดลงและผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา POM ที่เพิ่มขึ้น จะทำให้สัดส่วนการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนต่อลดปฏิกิริยาคูดความร้อนเพิ่มมากขึ้นและอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา MSR เพียงอย่างเดียว และปริมาณของมีเทนที่ทำปฏิกิริยากลายเป็นน้ำมากขึ้นผลได้ของไฮโดรเจนจึงลดลง อย่างไรก็ตามผลของสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนและผลได้ของไฮโดรเจนที่แสดงไม่ชัดเจนเท่าที่ควร ทั้งนี้เพราะในการศึกษาได้เติมออกซิเจนลงในสารป้อนเพียงเล็กน้อย



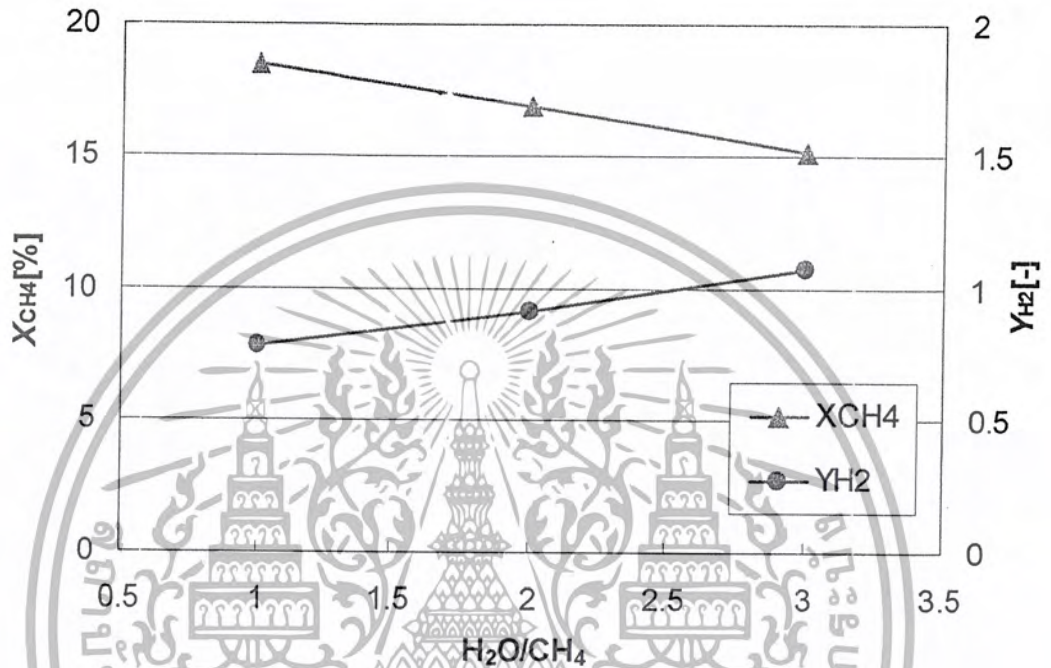
รูปที่ 4.9 ผลของสัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนและผลผลิตของไฮโดรเจนที่เกิดจาก ATR ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน :

$$H_2O/CH_4 = 3 : 1, Sw = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}, O_2 = 0.1 \text{ mol}\%, T = 773 \text{ K},$$

$$P_{CH_4,i} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}, P_{O_2,i} = 1.36 \times 10^2 \text{ Pa}, P_{H_2O,i} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนของไอน้ำต่อมีเทนจะทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนลดลงและผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มสัดส่วนของไอน้ำต่อมีเทนในสายป้อนจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำมากขึ้น ทำให้อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ลดลง ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนจึงลดลง แต่ทำให้ได้ผลได้ของไฮโดรเจนมากขึ้น



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนของไอน้ำต่อมีเทนที่มีต่อค่าคอนเวอร์ชันของมีเทน และผลได้ของไฮโดรเจนที่เกิดจาก ART ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน ภายใต้ภาวะการปฏิบัติงาน : $S_w = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $O_2 = 0.1 \text{ mol}\%$, $w_{MSR} = 0.5$, $T = 773 \text{ K}$, $P_{CH_4, I} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa}$, $P_{O_2, I} = 1.36 \times 10^2 \text{ Pa}$

บทที่ 5

สรุปผลการคำนวณและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการคำนวณ

ผลจากการคำนวณแสดงให้เห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนจะให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุสำหรับทุกปฏิกิริยา และหากเปรียบเทียบปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดในเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรนจะพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนจะให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนมากที่สุดและปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำจะให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนน้อยที่สุด นอกจากนี้ยังสามารถเสนอแนวทางในการปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันได้โดยการเพิ่มปริมาณออกซิเจนและอัตราส่วนไอน้ำต่อมีเทน และลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทนด้วยไอน้ำ

5.2 ข้อเสนอแนะ

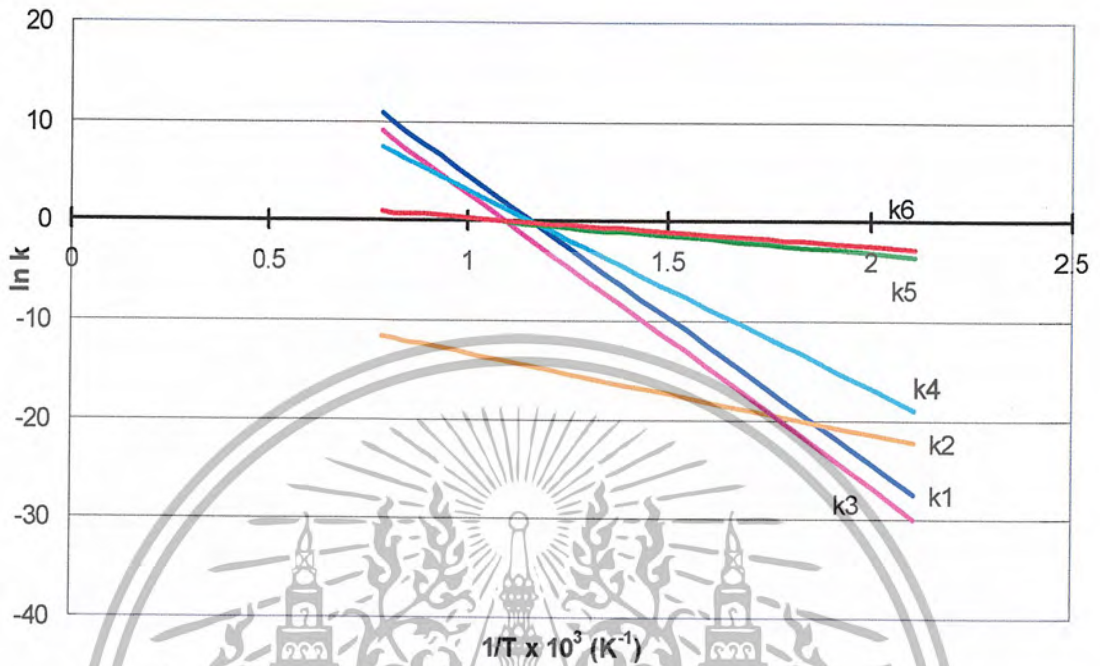
- การใส่ออกซิเจนกับมีเทนพร้อมกันอาจมีข้อจำกัด ทำให้ใส่ออกซิเจนในปริมาณมากไม่ได้ แต่การใส่ออกซิเจนผ่านเมมเบรนจะช่วยเพิ่มปริมาณออกซิเจนที่ใส่เข้าไปได้ นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันการระเบิดของเครื่องปฏิกรณ์
- เนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการคำนวณนี้ มีปริมาณออกซิเจนน้อย หากเพิ่มปริมาณออกซิเจนอาจช่วยเพิ่มค่าคอนเวอร์ชันของมีเทน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Shu J., Grandjean B.P.A. and Kaliaguine S. "Methane Steam Reforming in Asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS Membrane Reactors." Appl. Catal. A., vol. 119, 1994. pp.305-325.
- [2] Oklany J.S., Hou K. and Hughes R. "A Simulative Comparison of Dense and Microporous Membrane Reactors for the Steam Reforming of Methane." Appl. Catal. A., vol.170,1998. pp.13-22.
- [3] "Energy balance for Chemical Reactors." [Online]. Available : http://www.globaldialog.com/~nobhill/ch6_pages.pdf
- [4] Kolios G., Frauhammer J. and Eigenberger G."Autothermal Fixed-Bed Reactor Concepts." Chem. Eng. Sci., vol.55, 2000. pp5945-5967.
- [5] George T. Austin. Shreve's Chemical Process Industries. 5th.ed International Edition. McGraw-Hill,
- [6] Jin W., Gu X., Li S., Huang P., Xu N. and Shi J. "Experimental and Simulation on a Catalyst Packed Tubular Dense Membrane Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas." Chem. Eng. Sci., vol. 55, 2000. pp. 2617-2625
- [7] Jose G.Sanchez Marcano and Theodore T. Tsotsis. Catalytic Membranes and Membrane Reactors. Weimeim : Wiley -VCH Verlag GmbH. 2002
- [8] Xu J. and Froment G.F., AIChE.,vol35,1989
- [9] Yaws, Carl L. Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety and health related properties for organics and inorganics chemical. McGraw-Hill. 1999
- [10] Fogler, H. Scott. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd.ed New Jersey: Prentice-Hall PTR. 1999
- [11]ปจามโทษย์ เดชะอำไพ. ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขในงานวิศวกรรม. พิมพ์ครั้งที่ 3. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย:2544
- [12] Robert H. Perry and Don W. Green. Perry's Chemical Engineerings' Handbook. 7th.ed USA:McGraw-Hill. 1997

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.

รูปที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$

โดย

$$k_1 = 3.71 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{2.40 \times 10^5}{RT}\right) \quad [\text{kmol} \cdot \text{Pa}^{0.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{ก.1})$$

$$k_2 = 5.43 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{6.713 \times 10^4}{RT}\right) \quad [\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}] \quad (\text{ก.2})$$

$$k_3 = 8.96 \times 10^{13} \exp\left(\frac{2.439 \times 10^5}{RT}\right) \quad [\text{kmol} \cdot \text{Pa}^{0.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{ก.3})$$

$$k_4 = 1.10 \exp\left(\frac{1.66 \times 10^5}{RT}\right) \quad [\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}] \quad (\text{ก.4})$$

$$k_5 = 4.19 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{2.90 \times 10^4}{RT}\right) \quad [\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}] \quad (\text{ก.5})$$

$$k_6 = 2.42 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{2.34 \times 10^4}{RT}\right) \quad [\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}] \quad (\text{ก.6})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

ความจุความร้อนของก๊าซ [9]

ความจุความร้อนของก๊าซ (Heat Capacity of Gas) เป็นคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่สำคัญค่าหนึ่งซึ่งนำมาใช้ในการออกแบบกระบวนการทางเคมี ในปฏิกิริยาเคมีของเฟสก๊าซ ความจุความร้อนนั้นนำมาใช้ในการพิจารณาถึง พลังงานความร้อนที่จำเป็นในการทำให้สารตั้งต้นมีอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความจุความร้อนสามารถคำนวณได้จากสมการสถานะที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้

สมการสถานะของความจุความร้อน
สมการสถานะนี้เป็นการใช้ในการคำนวณหาความจุความร้อนของก๊าซในอุดมคติ ซึ่งแสดงอยู่ในรูปของอุณหภูมิ

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{ข.1})$$

โดย C_p คือ ความจุความร้อนของก๊าซในอุดมคติ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
A,B,C,D,E คือ สัมประสิทธิ์สำหรับสารแต่ละชนิด ซึ่งแสดงไว้ที่ตาราง ข.1
T คือ อุณหภูมิ (K)

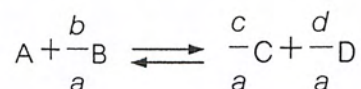
ตาราง ข.1 ค่าที่ใช้ในการคำนวณความจุความร้อน

	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$					$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
สูตร	A	B	C	D	E	T_{MIN}	T_{MAX}
CH ₄	34.942	-3.9957×10^{-2}	1.9184×10^{-4}	-1.5303×10^{-7}	3.9321×10^{-11}	50	1500
CO	29.556	-6.5807×10^{-3}	2.0130×10^{-5}	-1.2227×10^{-8}	2.2617×10^{-11}	60	1500
CO ₂	27.437	4.2315×10^{-2}	-1.9555×10^{-2}	3.9968×10^{-9}	-2.9872×10^{-13}	50	5000
H ₂	25.399	2.0178×10^{-2}	-3.8549×10^{-5}	3.1880×10^{-8}	-8.7585×10^{-12}	250	1500
H ₂ O	33.933	-8.4186×10^{-3}	2.9906×10^{-5}	-1.7825×10^{-8}	3.6934×10^{-12}	100	1500
N ₂	29.342	-3.5395×10^{-3}	1.0076×10^{-5}	-4.3116×10^{-9}	2.5935×10^{-13}	50	1500
O ₂	29.526	-8.8999×10^{-3}	3.8083×10^{-5}	-3.2629×10^{-8}	8.8607×10^{-13}	50	1500

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณค่าคงที่สมดุล [10]

จากการเกิดปฏิกิริยาในเฟสก๊าซ จะได้



สมการที่ใช้ในการคำนวณค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิ T โดยคำนวณจากค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเสรีของกิบส์ คือ

$$-RT \ln[K(T)] = \Delta G_{rxn}^0(T) \quad (ข.2)$$

โดย

$$\Delta G_{rxn}^0 = \frac{c}{a}G_c^0 + \frac{d}{a}G_D^0 - \frac{b}{a}G_B^0 - G_A^0 \quad (ข.3)$$

ซึ่งพลังงานเสรีของกิบส์ที่ใช้ในการคำนวณนี้ ได้จากตาราง ข.2

แต่ค่าคงที่สมดุลที่ใช้ในการคำนวณเป็น K_p (ค่าคงที่ความดันสมดุล) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ K คือ

$$K = K_y K_p \quad (ข.4)$$

โดย

$$K_y \text{ มีหน่วยเป็น } [\text{atm}]^{(d/a+c/a-(b/a)-1)}$$

$$K_p \text{ มีหน่วยเป็น } [\text{atm}]^{(d/a+c/a-(b/a)-1)}$$

$$\text{สำหรับก๊าซอุดมคตินั้น } K_y = 1.0$$

สมการสภาวะที่ใช้ในการคำนวณพลังงานเสรีของกิบส์

สมการสภาวะนี้เป็นการใช้ในการคำนวณหาพลังงานเสรีกิบส์ ซึ่งแสดงอยู่ในรูปของอุณหภูมิ

$$\Delta G_{i,T} = A + BT + CT^2 \quad (\text{ข.5})$$

โดย $\Delta G_{i,T}$ คือ พลังงานเสรีของกิบส์ของการเกิดสาร i ที่เป็นก๊าซอุดมคติ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A, B และ C คือ สัมประสิทธิ์สำหรับสารแต่ละชนิด ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ข.2

T คือ อุณหภูมิ (K)

ตาราง ข.2 ค่าที่ใช้ในการคำนวณพลังงานเสรีของกิบส์

สูตร	$\Delta G_i = A + BT + CT^2$			$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	A	B	C	T_{MIN}	T_{MAX}
CH ₄	-75.262	7.5925×10^{-2}	1.8700×10^{-5}	298	1000
CO	-109.885	-9.2218×10^{-2}	1.4547×10^{-6}	298	1000
CO ₂	-393.360	-3.8212×10^{-2}	1.3322×10^{-6}	298	1000
H ₂ O	-241.74	4.1740×10^{-2}	7.4281×10^{-6}	-	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค.

ระเบียบวิธีของรุงเง-คุดตา[11]

ระเบียบวิธีของรุงเง-คุดตา (Runge-Kutta method) จัดได้ว่าเป็นระเบียบวิธีที่ได้รับความนิยมและใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะในการคำนวณที่ต้องการผลลัพธ์ที่มีความเที่ยงตรงสูง แนวความคิดที่ใช้ในการประดิษฐ์ระเบียบวิธีรุงเง-คุดตานี้ คือ การหาค่าความชันที่มีความเที่ยงตรงสูง เพื่อก่อให้เกิดผลลัพธ์ที่มีความเที่ยงตรงสูงตามมา สมการหลักที่ใช้ในการคำนวณผลลัพธ์ในระเบียบวิธีของรุงเง - คุดตา คือ

$$y_{i+1} = y_i + \Phi(x_i, y_i, h) h \tag{ค.1}$$

โดย $\Phi(x_i, y_i, h)$ เรียกว่า ฟังก์ชันส่วนเพิ่ม (Increment function) ซึ่งมีความหมายของความชันเฉลี่ยตลอดขนาดช่วงความกว้าง h ที่จะนำไปใช้ในการคำนวณหาส่วนที่เพิ่มขึ้นจากผลลัพธ์เดิม ฟังก์ชันส่วนเพิ่มนี้สามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบโดยทั่วไปได้ดังนี้

$$\Phi = a_1 k_1 + a_2 k_2 + a_3 k_3 + \dots + a_n k_n \tag{ค.2}$$

โดย $a_i, i = 1, 2, 3, \dots, n$ เป็นค่าคงที่ และ

$$k_1 = f(x_i, y_i) \tag{ค.3.1}$$

$$k_2 = f(x_i + p_1 h, y_i + q_{11} k_1 h) \tag{ค.3.2}$$

$$k_3 = f(x_i + p_2 h, y_i + q_{21} k_1 h + q_{22} k_2 h) \tag{ค.3.3}$$

$$k_n = f(x_i + p_{n-1} h, y_i + q_{n-1,1} k_1 h + q_{n-1,2} k_2 h + \dots + q_{n-1,n-1} k_{n-1} h) \tag{ค.3.4}$$

โดยตัวห้อย n บอกถึงอันดับที่ของระเบียบวิธีรุงเง-คุดตาที่เลือกใช้ เช่น เมื่อ $n = 1$ เราจะเรียกว่า เป็นระเบียบวิธีรุงเง-คุดตาอันดับหนึ่ง ค่า $k_i, i = 1, 2, 3, \dots, n$ ในสมการ (ค.3) ขึ้นอยู่กับฟังก์ชันของสมการเชิงอนุพันธ์สามัญที่กำหนดมาให้ ส่วนค่า p และ q ต่างๆ นั้นเป็นค่าคงที่ อนึ่ง หากเราพิจารณาสมการ(ค.3) นี้ เราจะพบว่า เราจำเป็นต้องรู้ค่า k_1 ก่อนทำการคำนวณค่า k_2 และรู้ค่า k_2 ก่อนทำการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณหาค่า k_3 เช่นนี้เรื่อยไป ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ระเบียบวิธีรุงเง-คุตตาอันดับสี่ ($n=4$) ในการคำนวณ ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

รุงเง-คุตตาอันดับสี่

ระเบียบวิธีรุงเง-คุตตาอันดับสี่ (Fourth-order Runge-Kutta method) จัดว่าเป็นระเบียบวิธีที่นิยมใช้กันโดยแพร่หลาย การดัดแปลงสมการ (ค.1)-(ค.3) ที่อยู่ในรูปแบบทั่วไป โดยใช้ $n = 4$ ก่อให้เกิดสมการรุงเง-คุตตาอันดับสี่ ลักษณะของผลลัพธ์ที่มีความเที่ยงตรงสูงนี้ทำให้ระเบียบวิธีการนี้ถูกนำไปประยุกต์กับงานการคำนวณในหลายๆด้าน โดยเฉพาะในงานวิจัยค้นคว้าที่ต้องการความเที่ยงตรงสูง รูปแบบของสมการรุงเง-คุตตาอันดับสี่ที่ใช้กันโดยทั่วไป ซึ่งสามารถนำไปประดิษฐ์ขึ้นเป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ได้โดยตรงนั้น มีลักษณะดังนี้

$$y_{i+1} = y_i + [1/6(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)] h \quad (\text{ค.4})$$

โดย

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (\text{ค.5.1})$$

$$k_2 = f(x_i + 1/2 h, y_i + 1/2 h k_1) \quad (\text{ค.5.2})$$

$$k_3 = f(x_i + 1/2 h, y_i + 1/2 h k_2) \quad (\text{ค.5.3})$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + h k_3) \quad (\text{ค.5.4})$$

ภาคผนวก ง.

อันตรายจากการเกิดเปลวไฟ และ การระเบิด (Flammability and Explosion Hazards)[12]
 เนื่องจากของผสมระหว่างไฮโดรเจน-ออกซิเจน และ มีเทน - ออกซิเจนนั้น หากมีสัดส่วน
 ที่ไม่เหมาะสมอาจทำให้เกิดการระเบิดได้ ดังนั้นการปฏิบัติการที่เกี่ยวกับของผสมเหล่านี้ ต้องมีการ
 พิจารณาในเรื่องขีดจำกัดการเกิดเปลวไฟ (Flammability Limits) และ ขีดจำกัดการระเบิด (Explosion
 Limits)

ตาราง ง.1 ความเข้มข้นของสารที่ทำให้เกิดค่าขีดจำกัดการเกิดเปลวไฟและขีดจำกัดการระเบิดของ
 ของผสมระหว่างไฮโดรเจน และมีเทน

ของผสม	ขีดจำกัดการเกิดเปลวไฟ (mol%)	ขีดจำกัดการระเบิด (mol %)
H ₂ -อากาศ	4-75	20-65
H ₂ -O ₂	4-95	15-90
CH ₄ -อากาศ	5-15	6-14
CH ₄ -O ₂	5-61	10-50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ.

ตัวอย่างโปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ

```

!      NONISOTHERMAL MEMBRANE REACTOR FOR METHANE STEAM REFORMING

      IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,J-L,N-Z)
      COMMON TR,TR1,TP,TP1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P
      COMMON HR1,HR2,HR3,SUMHR
      COMMON NFCPCH4,NFCPCO,NFCPCO2,NFCPH2O,NFCPH2,NFCPINERT,NFCPH2P,
NFCPINERTP,SUMNFCP,SUMNFCPP
      COMMON NTR,NTP,FTR,FTP,AR,AP,TRC1,TPC1
      COMMON NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,NFH2P1,NFINERT,NFINERTP
      CHARACTER *9 FILENO$,FILE3$
      INTEGER ::I,J,MN,COUNT,mcount,mncount

      DIMENSION TEMP(0:50),TEMPP(0:50), CH2(0:50),M(0:50),NN2(0:50)

!      VOLUMETRIC FLOW RATE (REACTION SIDE) AT STP CONDITION [m^3/s]
      FSTP=2.7D-6

!      CATALYST WEIGHT [kg]
      W=1.1D-2

!      LENGTH OF THE REACTOR [m]
      L=3.6D-2

!      OUTER AND INNER DIAMETERS OF THE REACTOR [m]
      RADO=1.7D-2/2.0D0
      RADI=9.5D-3/2.0D0

!      CROSS SECTIONAL AREA (ANNULAR CATALYST BED,PERMEATED TUBE)[m^2]
      AR=(22.0D0/7.0D0)*(RADO**2.0D0-RADI**2.0D0)
      AP=(22.0D0/7.0D0)*RADI**2.0D0

      FILENO$='RESULT'
      FILE3$ ='data.txt'

      OPEN (UNIT=2,FILE=FILENO$,STATUS='NEW',FORM='FORMATTED')
      OPEN (UNIT=10,FILE=FILE3$,STATUS='OLD')

      DO 15 I=1,50
      READ (10,*) TEMP(I),TEMPP(I),CH2(I),M(I),NN2(I)
      IF (TEMP(I).EQ.0.0D0) THEN
      GOTO 16
      END IF
15    CONTINUE
16    CLOSE (10)

DO    129 J=1,50
      I = 0
      IF (TEMP(J) .EQ. 0.0D0) THEN
      GOTO 200
      END IF
      TRj = DBLE(TEMP(J))

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

TP = DBLE(TEMPP(J))
CH2IN= DBLE(CH2(J))
MN = DBLE(M(J))
NN2 = DBLE(NN2(J))

! LENGTH INTERVAL FOR THE CALCULATION [m]
DZ=L/MN

! RATIO OF PRESSURE OF EACH COMPONENT TO INITIAL PRESSURE OF CH4
! ASSUMPTION : PT0 IS CONSTANT [Pa]
PT0=136.0D+3
B =3.0D0
C =CH2IN
D =5.0D-2

! TOTAL PRESSURE OF THE PERMEATED SIDE FOR Z=0 [Pa]
! ASSUMPTION : PP IS CONSTANT [Pa]
PP=101.0D+3

! PARTIAL PRESSURE OF EACH COMPONENT(REACTION,PERMEATE)FOR INITIAL CONDITION
[Pa]
PCH4 =PT0/(1+B+C+D)
PCO =0.0D0
PCO2 =0.0D0
PH2O =B*PCH4
PH2 =C*PCH4
PINERT =D*PCH4

PH2P =C*PCH4
PINERTP=PP-PH2P

WRITE (2,1) 'SWEEP-RATE PCH4I PCOI PCO2I PH2OI PH2I PINERTI PH2P PINERTP TEMP
TEMPP FTSTP CH2IN PTR PTP Cat-W MN'
WRITE (2,2) NN2(J),PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PINERT,PH2P,PINERTP,TR,TP,FSTP,CH2IN,
PT0,PP,W*1000,MN

! CONVERSION FACTOR (IDEAL GAS LAW) FOR INITIAL CALCULATION
TRC1=8.2D-2*1.0133D+2*TR*1.0D3
TPC1=8.2D-2*1.0133D+2*TP*1.0D3

! CONVERTING TOTAL FLOW RATE OF THE INERT GAS TO THE REACTION CONDITION (T
AND P) [m^3/s]
FR=FSTP*TR*1.0133D+5/(273.0D0*PT0)
FP=((NN2(J)*1.0D-6/60.0D0)*TP*1.0133D+5)/(273.0D0*PP)

! TOTAL VOLUMETRIC FLOW RATE AT Z=0 (REACTION,PERMEATED) [m^3/s]
FTR=FR
FTP=FP

! MOLAR FLOW RATE OF CH4 AT Z=0 [kmol/s]
NNCH41 =PCH4*FTR/TRC1

! MOLAR FLOW RATE OF EACH COMPONENT AT Z=0 (REACTION,PERMEATE) [kmol/m^2.s]
NFCH4 =NNCH41
NFCO =0.0D0
NFCO2 =0.0D0
NFH2O =NFCH4*B
NFH2 =NFCH4*C

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

NFINERT =NFCH4*D
 NFH2P =0.0D0
 NFINERTP=PP*FTP/TPC1

! TOTAL MOLAR FLOW RATE (REACTION,PERMEATE) [kmol/s]
 NTR= PT0*FTR/TRC1
 NTP= PP *FTP/TPC1

XCH4 =0.0D0
 XH2O =0.0D0

! INITIAL VALUE FOR THE CALCULATION

NFCH40 =NFCH4
 NFCO0 =NFCO
 NFCO20 =NFCO2
 NFH2O0 =NFH2O
 NFH20 =NFH2
 NFH2P0 =NFH2P
 TR0 =TR
 TP0 =TP

NFCH41 =NFCH4
 NFCO1 =NFCO
 NFCO21 =NFCO2
 NFH2O1 =NFH2O
 NFH21 =NFH2
 NFH2P1 =NFH2P
 TR1 =TR
 TP1 =TP

WRITE (2,1) 'W-cat NFCH4 NFCO NFCO2 NFH2O NFH2 NFINERT NFH2P NFINERTP FTR FTP
 XCH4 XH2O TR1 TP1 TRC1 TPC1'

WRITE (2,3) I,NFCH4,NFCO,NFCO2,NFH2O,NFH2,NFINERT,NFH2P,NFINERTP,FTR,FTP,XCH4,
 XH2O,TR1,TP1,TRC1,TPC1

!*****CALCULATION*****

! For nonisothermal reactor,no heater *

!*****

CONSTANT1=2.0D0*(22.0D0/7.0D0)*RADI
 CONSTANT2=W/L
 CONSTANT3=2.0D0*(22.0D0/7.0D0)*RADO
 CONSTANT4=1.96D3 *AR

UP =2.4D-3

COUNT=0
 mcount = 0.1*mn
 mncount= 0.01*mn

300 DO 30 I=0,MN

COUNT=COUNT+1

CALL RATES(TR1,PCH4,PCO,PCO2,PH2C,PH2,PH2P,HH2PD,K1,K2,K3,KCH4,KCO,KH2O,KH2,
 KEQ1,KEQ2,KEQ3,RCH4,RCO,RCO2,RH2O,RH2,R1,R2,R3)

CALL HEATCAP(TR1,TP1,R1,R2,R3,HR1,HR2,HR3,SUMHR,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

NFH21,NFINERT,NFH2P1,NFINERTP,SUMNFCP,SUMNFCPP)

K0NFCH4=-RCH4 *CONSTANT2*DZ
 K0NFCO = RCO *CONSTANT2*DZ
 K0NFCO2= RCO2 *CONSTANT2*DZ
 K0NFH2O=-RH2O *CONSTANT2*DZ
 K0NFH2 =(RH2 *CONSTANT2-HH2PD*CONSTANT1)*DZ
 K0NFH2P= HH2PD*CONSTANT1*DZ

K0TR=((UP*CONSTANT1*(TP1-TR1))+(CONSTANT4*SUMHR)-(CONSTANT1*HH2PD*CPH2
 *(TR1-TP1)))*DZ/(SUMNFCP)

K0TP=((CONSTANT1*HH2PD*CPH2*(TR1-TP1))-(UP*CONSTANT1*(TP1-TR1)))*DZ/(SUMNFCPP)

NFCH41 =NFCH40+K0NFCH4/2.0D0
 NFCO1 =NFCO0 +K0NFCO /2.0D0
 NFCO21 =NFCO20+K0NFCO2/2.0D0
 NFH2O1 =NFH2O0+K0NFH2O/2.0D0
 NFH21 =NFH20 +K0NFH2 /2.0D0
 NFH2P1 =NFH2P0+K0NFH2P/2.0D0

TR1 =TR0 +K0TR /2.0D0
 TP1 =TP0 +K0TP /2.0D0

CALL CALC (NTR1,NTR,NTP1,NTP,FTR1,FTR,FTP1,FTP,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,
 NF:NERT,NFINERTP,NFH2P1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,PINERT,PINERTP,PT0,PP,TRC1,TPC1,
 TR,TP,TR1,TP1)

CALL RATES(TR1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,HH2PD,K1,K2,K3,KCH4,KCO,KH2O,KH2,
 KEQ1,KEQ2,KEQ3,RCH4,RCO,RCO2,RH2O,RH2,R1,R2,R3)

CALL HEATCAP(TR1,TP1,R1,R2,R3,HR1,HR2,HR3,SUMHR,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,
 NFH21,NFINERT,NFH2P1,NFINERTP,SUMNFCP,SUMNFCPP)

K1NFCH4=-RCH4 *CONSTANT2*DZ
 K1NFCO = RCO *CONSTANT2*DZ
 K1NFCO2= RCO2 *CONSTANT2*DZ
 K1NFH2O=-RH2O *CONSTANT2*DZ
 K1NFH2 =(RH2 *CONSTANT2-HH2PD*CONSTANT1)*DZ
 K1NFH2P= HH2PD*CONSTANT1*DZ

K1TR=((UP*CONSTANT1*(TP1-TR1))+(CONSTANT4*SUMHR)-(CONSTANT1*HH2PD*CPH2
 *(TR1-TP1)))*DZ/(SUMNFCP)

K1TP=((CONSTANT1*HH2PD*CPH2*(TR1-TP1))-(UP*CONSTANT1*(TP1-TR1)))*DZ/(SUMNFCPP)

NFCH41 =NFCH41+K1NFCH4/2.0D0
 NFCO1 =NFCO1 +K1NFCO /2.0D0
 NFCO21 =NFCO21+K1NFCO2/2.0D0
 NFH2O1 =NFH2O1+K1NFH2O/2.0D0
 NFH21 =NFH21 +K1NFH2 /2.0D0
 NFH2P1 =NFH2P1+K1NFH2P/2.0D0

TR1 =TR1 +K1TR /2.0D0
 TP1 =TP1 +K1TP /2.0D0

CALL CALC (NTR1,NTR,NTP1,NTP,FTR1,FTR,FTP1,FTP,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,
 NFINERT,NFINERTP,NFH2P1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,PINERT,PINERTP,PT0,PP,TRC1,TPC1,
 TR,TP,TR1,TP1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CALL RATES(TR1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,HH2PD,K1,K2,K3,KCH4,KCO,KH2O,KH2,KEQ1,KEQ2,KEQ3,RCH4,RCO,RCO2,RH2O,RH2,R1,R2,R3)

CALL HEATCAP(TR1,TP1,R1,R2,R3,HR1,HR2,HR3,SUMHR,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,NFINERT,NFH2P1,NFINERTP,SUMNFCP,SUMNFCPP)

K2NFCH4=-RCH4 *CONSTANT2*DZ
 K2NFCO = RCO *CONSTANT2*DZ
 K2NFCO2= RCO2 *CONSTANT2*DZ
 K2NFH2O=-RH2O *CONSTANT2*DZ
 K2NFH2 =(RH2 *CONSTANT2-HH2PD*CONSTANT1)*DZ
 K2NFH2P= HH2PD*CONSTANT1*DZ

K2TR=((UP*CONSTANT1*(TP1-TR1))+(CONSTANT4*SUMHR)-(CONSTANT1*HH2PD*CPH2*(TR1-TP1)))*DZ/(SUMNFCP)

K2TP=((CONSTANT1*HH2PD*CPH2*(TR1-TP1))-(UP*CONSTANT1*(TP1-TR1)))*DZ/(SUMNFCPP)

NFCH41=NFCH41+K2NFCH4
 NFCO1 =NFCO1 +K2NFCO
 NFCO21=NFCO21+K2NFCO2
 NFH2O1=NFH2O1+K2NFH2O
 NFH21 =NFH21 +K2NFH2
 NFH2P1=NFH2P1+K2NFH2P

TR1 =TR1 +K2TR
 TP1 =TP1 +K2TP

CALL CALC (NTR1,NTR,NTP1,NTP,FTR1,FTR,FTP1,FTP,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,NFINERT,NFINERTP,NFH2P1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,PINERT,PINERTP,PT0,PP,TRC1,TPC1,TR,TP,TR1,TP1)

CALL RATES(TR1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,HH2PD,K1,K2,K3,KCH4,KCO,KH2O,KH2,KEQ1,KEQ2,KEQ3,RCH4,RCO,RCO2,RH2O,RH2,R1,R2,R3)

CALL HEATCAP(TR1,TP1,R1,R2,R3,HR1,HR2,HR3,SUMHR,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,NFINERT,NFH2P1,NFINERTP,SUMNFCP,SUMNFCPP)

K3NFCH4=-RCH4 *CONSTANT2*DZ
 K3NFCO = RCO *CONSTANT2*DZ
 K3NFCO2= RCO2 *CONSTANT2*DZ
 K3NFH2O=-RH2O *CONSTANT2*DZ
 K3NFH2 =(RH2 *CONSTANT2-HH2PD*CONSTANT1)*DZ
 K3NFH2P= HH2PD*CONSTANT1*DZ

K3TR=((UP*CONSTANT1*(TP1-TR1))+(CONSTANT4*SUMHR)-(CONSTANT1*HH2PD*CPH2*(TR1-TP1)))*DZ/(SUMNFCP)

K3TP=((CONSTANT1*HH2PD*CPH2*(TR1-TP1))-(UP*CONSTANT1*(TP1-TR1)))*DZ/(SUMNFCPP)

NFCH41=NFCH40+(K0NFCH4+2.0D0*K1NFCH4+2.0D0*K2NFCH4+K3NFCH4)/6.0D0
 NFCO1 =NFCO0 +(K0NFCO +2.0D0*K1NFCO +2.0D0*K2NFCO +K3NFCO) /6.0D0
 NFCO21=NFCO20+(K0NFCO2+2.0D0*K1NFCO2+2.0D0*K2NFCO2+K3NFCO2)/6.0D0
 NFH2O1=NFH2O0+(K0NFH2O+2.0D0*K1NFH2O+2.0D0*K2NFH2O+K3NFH2O)/6.0D0
 NFH21 =NFH20 +(K0NFH2 +2.0D0*K1NFH2 +2.0D0*K2NFH2 +K3NFH2) /6.0D0
 NFH2P1=NFH2P0+(K0NFH2P+2.0D0*K1NFH2P+2.0D0*K2NFH2P+K3NFH2P)/6.0D0

TR1 =TR0 +(K0TR +2.0D0*K1TR +2.0D0*K2TR +K3TR)/6.0D0
 TP1 =TP0 +(K0TP +2.0D0*K1TP +2.0D0*K2TP +K3TP)/6.0D0

CALL CALC (NTR1,NTR,NTP1,NTP,FTR1,FTR,FTP1,FTP,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

NFINERT,NFINERTP,NFH2P1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,PINERT,PINERTP,PT0,PP,TRC1,TPC1,TR,TP,TR1,TP1)

! COLLECTING DATA IN THE RESULT FILE

IF ((i+1)*w/mn .LT. 1.1D-3) THEN
IF (COUNT .GE. mncount) THEN

XCH4=(NFCH4-NFCH41)/NFCH4
XH2O=(NFH2O-NFH2O1)/NFH2O

WRITE (2,4) (i+1)*w/mn,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,NFINERT,NFH2P1,
NFINERTP,FTR1,FTP1,XCH4,XH2O,TR1,TP1,TRC1,TPC1

COUNT=-1

END IF
END IF

IF (COUNT .GE. Mcount) THEN

XCH4=(NFCH4-NFCH41)/NFCH4
XH2O=(NFH2O-NFH2O1)/NFH2O

WRITE (2,4) (i+1)*w/mn,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,NFINERT,NFH2P1,
NFINERTP,FTR1,FTP1,XCH4,XH2O,TR1,TP1,TRC1,TPC1

COUNT=-1

END IF

! RESTORATION
NFCH40=NFCH41
NFCO0 =NFCO1
NFCO20=NFCO21
NFH2O0=NFH2O1
NFH20 =NFH21
NFH2P0=NFH2P1
TR0 =TR1
TP0 =TP1

30 CONTINUE

199 WRITE (2,*) ''

129 CONTINUE

! FORMAT FOR WRITE
1 FORMAT (A300)
2 FORMAT (17E20.5,I15)
3 FORMAT (I10,17E30.10)
4 FORMAT (17E30.10)

200 END

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

! CALCULATING RATE OF FORMATION OF PRODUCTS (DISAPPEARANCE OF REACTANTS), RATE CONSTANT OF EACH REACTION, EQUILIBRIUM CONSTANT FOR ADSORPTION OF EACH COMPONENT AND FOR EACH REACTION

SUBROUTINE RATES(TR1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,HH2PD,K1,K2,K3,KCH4,KCO, KH2O,KH2,KEQ1,KEQ2,KEQ3,RCH4,RCO,RCO2,RH2O,RH2,R1,R2,R3)
IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,J-L,N-Z)

! REACTION RATE CONSTANT; K1,K3 [kgmol.Pa^{0.5}/(kg-cat.s)],K2 [kgmol/(kg-cat.s.Pa)]
K1=3.71D+14*EXP(-28877.6D0/TR1)
K2=5.43D-3 *EXP(- 8073.9D0/TR1)
K3=8.96D+13*EXP(-29334.6D0/TR1)

! ADSORPTION EQUILIBRIUM CONSTANT; KCH4,KH2,KCO [1/Pa];KH2O [-]
KCH4=6.65D-9 *EXP(4604.28D0/TR1)
KH2O=1.77D+5 *EXP(-10665.8D0/TR1)
KH2 =6.12D-14*EXP(9970.65D0/TR1)
KCO =8.23D-10*EXP(8497.3D0 /TR1)

! EQUILIBRIUM CONSTANT FOR REACTION; KEQ1,KEQ3 [Pa²]; KEQ2 [-]
KEQ1=1.198D+23*EXP(-26830.0D0/TR1)
KEQ2=1.767D-2 *EXP(- 4400.0D0/TR1)
KEQ3=2.117D+21*EXP(-22430.0D0/TR1)

! RATE OF EACH REACTION; [kgmol/(kg.s)]
DEN=1.0D0+KCO*PCO+KH2*PH2+KCH4*PCH4+KH2O*PH2O/PH2
R1 =K1*(PCH4*PH2O-PH2**3.0D0*PCO/KEQ1)/(DEN**2.0D0*PH2**2.5D0)
R2 =K2*(PCO *PH2O-PH2*PCO2/KEQ2) /(DEN**2.0D0*PH2)
R3 =K3*(PCH4*PH2O**2.0D0-PH2**4.0D0*PCO2/KEQ3)/(DEN**2.0D0*PH2**3.5D0)

! RATE OF FORMATION (PRODUCT) and CONSUMPTION (REACTANT)
RCO =R1-R2
RCO2=R2+R3
RH2 =3.0D0*R1+R2+4.0D0*R3
RCH4=R1+R3
RH2O=R1+R2+2.0D0*R3

! MOLAR FLUX OF H2 PERMEATING THROUGH PD MEMBRANE [kmol/(m².s)]
! BASED ON SIEVERT'S LAW
HH2PD=6.33D-10*EXP(-1888.29D0/TR1)*(SQRT(PH2)-SQRT(PH2P))/20D-6

RETURN
END

! SUBROUTINE FOR HEAT OF REACTION AND HEAT CAPACITY OF EACH SPECIES
SUBROUTINE HEATCAP
(TR1,TP1,R1,R2,R3,HR1,HR2,HR3,SUMHR,NFCH41,NFCO1,NFCO21,NFH2O1,NFH21,NFINERT,NFH2P1, NFINERTP,NFCPCH4,NFCPCO,NFCPCO2,NFCPH2O,NFCPH2,NFCPINERT,NFCPH2P,NFCPINERTP,SU MNFCP,SUMNFCPP,CPCH4,CPCO,CPCO2,CPH2O,CPH2,CPINERT,CPH2P,CPINERTP)
IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,J-L,N-Z)

! CALCULATION FOR HEAT OF REACTION FOR EACH REACTION*RATE OF REACTION(FOR REACTION SIDE)

ACH4 = 34.942D0
ACO = 29.556D0
ACO2 = 27.437D0
AH2O = 33.933D0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned} \text{AH2} &= 25.399\text{D0} \\ \text{AN2} &= 29.342\text{D0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{BCH4} &= -3.9957\text{D-2} \\ \text{BCO} &= -6.5807\text{D-3} \\ \text{BCO2} &= 4.2315\text{D-2} \\ \text{BH2O} &= -8.4186\text{D-3} \\ \text{BH2} &= 2.0178\text{D-2} \\ \text{BN2} &= -3.5395\text{D-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CCH4} &= 1.9184\text{D-4} \\ \text{CCO} &= 2.0130\text{D-5} \\ \text{CCO2} &= -1.9555\text{D-5} \\ \text{CH2O} &= 2.9906\text{D-5} \\ \text{CH2} &= -3.8549\text{D-5} \\ \text{CN2} &= 1.0076\text{D-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{DCH4} &= -1.5303\text{D-7} \\ \text{DCO} &= -1.2227\text{D-8} \\ \text{DCO2} &= 3.9968\text{D-9} \\ \text{DH2O} &= -1.7825\text{D-8} \\ \text{DH2} &= 3.1880\text{D-8} \\ \text{DN2} &= -4.3116\text{D-9} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{A1} &= 3.0\text{D0} \cdot \text{AH2} + \text{ACO} - \text{AH2O} - \text{ACH4} \\ \text{A2} &= \text{AH2} + \text{ACO2} - \text{AH2O} - \text{ACO} \\ \text{A3} &= 4.0\text{D0} \cdot \text{AH2} + \text{ACO2} - 2.0\text{D0} \cdot \text{AH2O} - \text{ACH4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{B1} &= 3.0\text{D0} \cdot \text{BH2} + \text{BCO} - \text{BH2O} - \text{BCH4} \\ \text{B2} &= \text{BH2} + \text{BCO2} - \text{BH2O} - \text{BCO} \\ \text{B3} &= 4.0\text{D0} \cdot \text{BH2} + \text{BCO2} - 2.0\text{D0} \cdot \text{BH2O} - \text{BCH4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C1} &= 3.0\text{D0} \cdot \text{CH2} + \text{CCO} - \text{CH2O} - \text{CCH4} \\ \text{C2} &= \text{CH2} + \text{CCO2} - \text{CH2O} - \text{CCO} \\ \text{C3} &= 4.0\text{D0} \cdot \text{CH2} + \text{CCO2} - 2.0\text{D0} \cdot \text{CH2O} - \text{CCH4} \end{aligned}$$

! CALCULATION FOR HEAT OF REACTION FOR EACH REACTION * RATE OF REACTION (FOR REACTION SIDE)

$$\text{HR1} = -206.5\text{D3} + \text{A1} \cdot (\text{TR1} - 298.0\text{D0}) + ((\text{B1}/2.0\text{D0}) \cdot (\text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0} - 298.0\text{D0}^{**2} \cdot 2.0\text{D0})) + ((\text{C1}/3.0\text{D0}) \cdot (\text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0} - 298.0\text{D0}^{**3} \cdot 3.0\text{D0}))$$

$$\text{HR2} = 41.5\text{D3} + \text{A2} \cdot (\text{TR1} - 298.0\text{D0}) + ((\text{B2}/2.0\text{D0}) \cdot (\text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0} - 298.0\text{D0}^{**2} \cdot 2.0\text{D0})) + ((\text{C2}/3.0\text{D0}) \cdot (\text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0} - 298.0\text{D0}^{**3} \cdot 3.0\text{D0}))$$

$$\text{HR3} = -165.0\text{D3} + \text{A3} \cdot (\text{TR1} - 298.0\text{D0}) + ((\text{B3}/2.0\text{D0}) \cdot (\text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0} - 298.0\text{D0}^{**2} \cdot 2.0\text{D0})) + ((\text{C3}/3.0\text{D0}) \cdot (\text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0} - 298.0\text{D0}^{**3} \cdot 3.0\text{D0}))$$

$$\text{SUMHR} = (\text{R1} \cdot \text{HR1}) + (\text{R2} \cdot \text{HR2}) + (\text{R3} \cdot \text{HR3})$$

! CALCULATION FOR TOTAL MOLAR FLOW RATE * SUM OF HEAT CAPACITY

$$\text{CPCH4} = \text{ACH4} + (\text{BCH4} \cdot \text{TR1}) + (\text{CCH4} \cdot \text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DCH4} \cdot \text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

$$\text{CPCO} = \text{ACO} + (\text{BCO} \cdot \text{TR1}) + (\text{CCO} \cdot \text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DCO} \cdot \text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

$$\text{CPCO2} = \text{ACO2} + (\text{BCO2} \cdot \text{TR1}) + (\text{CCO2} \cdot \text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DCO2} \cdot \text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

$$\text{CPH2O} = \text{AH2O} + (\text{BH2O} \cdot \text{TR1}) + (\text{CH2O} \cdot \text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DH2O} \cdot \text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

$$\text{CPH2} = \text{AH2} + (\text{BH2} \cdot \text{TR1}) + (\text{CH2} \cdot \text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DH2} \cdot \text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

$$\text{CPINERT} = \text{AN2} + (\text{BN2} \cdot \text{TR1}) + (\text{CN2} \cdot \text{TR1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DN2} \cdot \text{TR1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

$$\text{CPH2P} = \text{AH2} + (\text{BH2} \cdot \text{TP1}) + (\text{CH2} \cdot \text{TP1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DH2} \cdot \text{TP1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

$$\text{CPINERTP} = \text{AN2} + (\text{BN2} \cdot \text{TP1}) + (\text{CN2} \cdot \text{TP1}^{**2} \cdot 2.0\text{D0}) + (\text{DN2} \cdot \text{TP1}^{**3} \cdot 3.0\text{D0})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

NFCPCH4 = NFCH41 *CPCH4
NFCPCO = NFCO1 *CPCO
NFCPCO2 = NFCO21 *CPCO2
NFCPH2O = NFH2O1 *CPH2O
NFCPH2 = NFH21 *CPH2
NFCPINERT = NFINERT*CPINERT
NFCPH2P = NFH2P1 *CPH2P
NFCPINERTP= NFINERTP*CPINERTP
SUMNFCP = NFCPCH4+NFCPCO+NFCPCO2+NFCPH2O+NFCPH2+NFCPINERT
SUMNFCPP = NFCPH2P+NFINERTP

```

```

RETURN
END

```

```

! SUBROUTINE FOR CONVERTING MOLAR FLUX TO PARTIAL PRESSURE
SUBROUTINE CALC (NTR1,NTR,NTP1,NTP,FTR1,FTR,FTP1,FTP,NFCH41,NFCO1,NFCO21,
NFH2O1,NFH21,NFINERT,NFINERTP,NFH2P1,PCH4,PCO,PCO2,PH2O,PH2,PH2P,PINERT,PINERTP,PT0,
PP,TRC1,TPC1,TR,TP,TR1,TP1)

```

```

IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,J-L,N-Z)

```

```

NTR1=(NFCH41+NFCO1+NFCO21+NFH2O1+NFH21+NFINERT)

```

```

NTP1=(NFINERTP+NFH2P1)

```

```

FTR1=FTR*NTR1*TR1/(NTR*TR)

```

```

FTP1=FTP*NTP1*TP1/(NTP*TP)

```

```

! CONVERSION FACTOR (IDEAL GAS LAW) FOR EACH TEMPERATURE

```

```

TRC1=8.2D-2*1.0133D+2*TR1*1.0D3

```

```

TPC1=8.2D-2*1.0133D+2*TP1*1.0D3

```

```

PCH4=NFCH41*TRC1/FTR1

```

```

PCO =NFCO1 *TRC1/FTR1

```

```

PCO2=NFCO21*TRC1/FTR1

```

```

PH2O=NFH2O1*TRC1/FTR1

```

```

PH2 =NFH21 *TRC1/FTR1

```

```

PINERT=PT0-(PCH4+PCO+PCO2+PH2O+PH2)

```

```

PH2P=NFH2P1*TPC1/FTP1

```

```

PINERTP=PP-PH2P

```

```

RETURN
END

```