

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านสำหรับปฏิกิริยา

การเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์



T119202

สวรรยา กาญจนไพศิษฐ์
สุจิตรา ทบแป
หทัยวรรณ ฝักชัยภูมิ

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 119202
วัน,เดือน,ปี..... - 6 S.A. 2554

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

ปริญญาานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SIMULATION OF A MEMBRANE REACTOR USING FOR ETHANOL
STEAM REFORMING**



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

2010

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อปริญญานิพนธ์ การศึกษาพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน สำหรับปฏิกิริยา
การเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

โดย นางสาวสวรรยา กาญจนไพศิษฐ์

นางสาวสุจิตรา ทบแป

นางสาวหทัยวรรณ ผากชัยภูมิ

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง)

..... กรรมการ

(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)

..... กรรมการ

(อาจารย์ศิริพันธ์ มุรธาชัยภูมิกัญจน์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง

การศึกษาพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน
สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ
โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

จัดทำโดย

นางสาวสวรรยา กาญจนไพศิษฐ์ รหัสนักศึกษา 50011653
นางสาวสุจิตรา ทบแป รหัสนักศึกษา 50011697
นางสาวหทัยวรรณ ผากชัยภูมิ รหัสนักศึกษา 50011805

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

ปริญญานิพนธ์

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบเนื้อเดียวเทียมหนึ่งมิติ (One-dimentional Pseudohomogeneous) ในการสร้างสมการสมดุลโมลและสมดุลพลังงาน ใช้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นอะลูมินา โดยใช้ตัวเร่งนี้เกิด ภายใต้สมมติฐานของแบบจำลองที่สถานะคงตัว เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ คือ อุณหภูมิ ความดัน สัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอล และสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของก๊าซพาคต่อเอทานอล ที่มีผลต่อค่าแปลงผันทางเคมีซึ่งผลที่ได้คือ การเพิ่มปัจจัยต่างๆเหล่านี้สูงขึ้น จะให้ค่าแปลงผันทางเคมีสูงขึ้น และศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่ปฏิบัติการที่อุณหภูมิไม่คงที่เปรียบเทียบกับปฏิบัติการที่อุณหภูมิคงที่ ผลของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์พบว่า การปฏิบัติการที่อุณหภูมิคงที่จะให้ค่าแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงกว่าการปฏิบัติการที่อุณหภูมิไม่คงที่

Report title Simulation of a membrane reactor using for ethanol steam reforming

By Miss Sawanya Kanjanapaisit Student ID.50011653

 Miss Sujittra Tobpae Student ID.50011697

 Miss Hathaiwan Fakchaiyaphum Student ID.50011805

Avisor Assoc.Prof.Dr.Duangkamol Na Ranong

Report for Bachelor degree of Engineering (Chemical Engineering)

 Department of Chemical Engineering

 Faculty of Engineering

 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

This work studied the behavior of the membrane reactor using a mathematical model. For ethanol steam reforming. Using a mathematical model of one-dimensional Pseudohomogeneous in a mole balance and energy balance equation. Kinetic data of the Ni/Al₂O₃ under the hypothesis of steady state condition. To study the effect of operating parameters are temperature, pressure, molar feed ratio of steam to ethanol and the molar feed ratio of sweep gas to ethanol. The result showed that increasing of these parameters affect conversion of membrane reactor is higher. And compared a nonisothermal model with the operating isothermal. The simulation result showed that the isothermal model provide ethanol conversion is higher than the nonisothermal model .

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชา มอบความรู้ คำแนะนำ และความช่วยเหลือในการดำเนินโครงการนี้ให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.ดวงกมล ฌ ระนอง อาจารย์ผู้ควบคุมงานวิจัย ที่มอบ คำแนะนำ คำปรึกษา แนวทางในการแก้ปัญหา และความช่วยเหลือต่างๆ ตลอดจนคำสั่งสอนที่คุณค่าที่นำไปใช้ในการดำเนินชีวิตต่อไปในอนาคต คณะผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านและขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาเป็นอย่างยิ่งที่ช่วยผลักดันให้ปริญญาานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ คณะวิศวกรรมศาสตร์ทุกคนที่ให้ความอบอุ่นและกำลังใจมาตลอดระยะเวลาในการศึกษาเล่าเรียนจนเสร็จสิ้นการศึกษา

สุดท้ายนี้คณะผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกครอบครัวของคณะผู้วิจัยที่เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุกๆด้าน ทำให้สามารถทำปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ คณะผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขออภัย ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
รายการสัญลักษณ์.....	IX
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการศึกษา.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎี.....	4
2.1.1 การผลิตไฮโดรเจน.....	4
2.1.3 หลักการแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน.....	7
2.1.4 หลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน.....	8
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
บทที่ 3 การอธิบาย	
แบบจำลอง.....	13
3.1 รูปแบบเครื่องปฏิกรณ์.....	13
3.2 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน.....	13
3.2.1 สมดุลโมล.....	14
3.2.2 สมดุลพลังงาน.....	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.2.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	17
3.2.4 พลั๊กซ์การแพร่.....	17
3.3 สมการคำนวณค่าแปลงผันทางเคมี.....	17
3.4 สมการคำนวณค่าร้อยละของไฮโดรเจนที่อยู่ฝั่งเพอร์มีเอต.....	17
3.5 ภาวะที่ใช้ในการคำนวณ.....	18
บทที่ 4 ผลการศึกษา.....	19
4.1 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่าน แบบอุณหภูมิไม่คงที่ไม่มีมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม.....	19
4.2 พฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบบเขี่ยเลือกผ่าน.....	20
4.3 ผลของพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านอุณหภูมิไม่คงที่ และคิดเครื่องให้ความร้อน.....	25
4.4 วิจารณ์ผลการศึกษา.....	32
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา.....	30
5.1 สรุปผลการศึกษา.....	30
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	30
เอกสารอ้างอิง.....	31
ภาคผนวก.....	32

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 ผลของพารามิเตอร์ที่มีผลต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน.....	10
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบลักษณะทางเรขาคณิตของ Pd-Ag membrane.....	11
ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถในการแพร่ซึมผ่าน Pd-Ag membrane ของไฮโดรเจน.....	11
ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการคำนวณ.....	18



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การเลือกผ่านของเข็เลือกผ่าน.....	7
2.2 การเลือกผ่านของเครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่าน.....	8
3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ.....	13
3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านสำหรับสมดุล โมลในฝั่งเกิดปฏิกิริยา.....	14
3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านสำหรับสมดุล โมลในฝั่งเพอร์มีเอต.....	15
3.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านสำหรับสมดุลพลังงาน ในฝั่งเกิดปฏิกิริยา.....	16
3.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านสำหรับสมดุลพลังงานในฝั่งเพอร์มีเอต.....	16
4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและแบบเข็เลือกผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบadiabatic	
(a) ค่าการแปรผันทางเคมีของเอทานอล	20
(b) การกระจายอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์.....	20
4.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบการเลือกผ่าน Adiabatic และแบบติดอุปกรณ์ให้ความร้อน	
(a) ค่าการแปรผันทางเคมีของเอทานอล.....	22
(b) การกระจายอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่าน Adiabatic.....	22
(c) การกระจายอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านติดอุปกรณ์ให้ความร้อน.....	23
4.3 การกระจายความดันของไฮโดรเจนและไนโตรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านที่ติด อุปกรณ์ให้ความร้อน	
(a) การกระจายความดันของไฮโดรเจนที่ฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาและฝั่งเพอร์มีเอต.....	24
(b) การกระจายความดันของไฮโดรเจนและไนโตรเจนในฝั่งเพอร์มีเอต.....	25
4.4 ผลของอุณหภูมิต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านแบบมีอุปกรณ์ให้ความร้อน	
(a) ผลของอุณหภูมิต่อค่าการแปรผันทางเคมีของเอทานอล.....	26
(b) ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจน.....	27
(c) ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริง.....	27
4.5 ผลของความดันต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเข็เลือกผ่านแบบมีอุปกรณ์ให้ความร้อน	
(a) ผลของความดันต่อค่าการแปรผันทางเคมีของเอทานอล.....	28
(b) ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจน.....	29

(c) ผลของความดันต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ออกจริง.....	29
4.6 ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านแบบมีอุปกรณ์ให้ความร้อน	
(a) ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอลต่อค่าการแปรผันทางเคมี...	31
(b) ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอลต่อความดันไฮโดรเจนทางฝั่งเพอร์มีเอต.....	31
(c) ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอลต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ออกจริง.....	31
4.7 ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของก๊าซพาต่อเอทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านแบบมีอุปกรณ์ให้ความร้อน	
(a) ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของก๊าซพาต่อเอทานอลต่อค่าการแปรผันทางเคมี...	33
(b) ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของก๊าซพาต่อเอทานอลต่อความดันไฮโดรเจนทางฝั่งเพอร์มีเอต.....	33
(c) ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของก๊าซพาต่อเอทานอลต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ออกจริง.....	34
1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านสำหรับสมดุลโมลในฝั่งเกิดปฏิกิริยา.....	39
2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านสำหรับสมดุลโมลในฝั่งเพอร์มีเอต.....	40
3 เครื่องปฏิกรณ์เขี่ยเลือกผ่านสำหรับสมดุลพลังงานในฝั่งเกิดปฏิกิริยา.....	42
4 เครื่องปฏิกรณ์เขี่ยเลือกผ่านสำหรับสมดุลพลังงานในฝั่งเพอร์มีเอต.....	46

รายการสัญลักษณ์

A_m	= พื้นที่ผิวของเยื่อเลือกผ่าน [cm^2]
A_t	= พื้นที่ผิวของท่อสแตนเลส [cm^2]
C_{p_i}	= ค่าความจุความร้อนของสาร i [J/mol.K]
D	= ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเบดบรรจุ [cm]
E_{reaction}	= พลังงานกระตุ้น [J/mol]
E_{permeate}	= พลังงานกระตุ้นปรากฏ [J/mol]
H_i	= เอนทาลปีของสาร i [J/min]
ΔH_{rxn}^0	= ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 298 K [J/mol]
$\Delta H_{\text{rxn}}(T)$	= ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใดๆ [J/mol]
J	= ฟลักซ์การแพร่ [$\text{mol/cm}^2 \cdot \text{min}$]
K_0	= Frequency factor ของการเกิด ปฏิกิริยา [$\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{atm}$]
K_i	= ค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้า
K_{-i}	= ค่าคงที่ปฏิกิริยาย้อนกลับ
K_p	= ค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยา [atm^{-1}]
\dot{N}_i	= อัตราการไหลเชิงโมลของสาร i [mol/min]
P_0	= pre-exponential factor [$\text{mol}/\text{cm} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5}$]
P_i	= ความดันย่อยของสาร i [atm]
\dot{Q}_s	= อัตราถ่ายเทความร้อนที่ผนังท่อสแตนเลส [J/min]
\dot{Q}_m	= อัตราถ่ายเทความร้อนที่บริเวณเยื่อเลือกผ่าน [J/min]
r_i	= อัตราการเกิดปฏิกิริยา [$\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$]
r_m	= รัศมีของท่อเยื่อเลือกผ่าน [cm]
r_t	= รัศมีของท่อสแตนเลส [cm]
R	= ค่าคงที่ของแก๊ส [J/mol.K]
t	= ความหนาของเยื่อเลือกผ่าน [cm]
T_s	= อุณหภูมิจากอุปกรณ์ให้ความร้อน [K]
T_p	= อุณหภูมิในฝั่งเพอร์มิเมต [K]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

T_R	= อุณหภูมิในฝั่งเกิดปฏิกิริยา [K]
T_{ref}	= อุณหภูมิอ้างอิง [K]
U_s	= สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวมของเชื้อเพลิงผ่าน [J/min.cm ² .K]
U_m	= สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวมของท่อสแตนเลส [J/min.cm ² .K]
V	= ปริมาตรของเบคบรรจุ [cm ³]
W	= น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา [g _{cat}]
W'_s	= งานที่ระบบทำให้สิ่งเวดล้อน [J/min]
Z	= ความยาวของเบคบรรจุ [cm]

Subscribe

C_2H_5OH = เอทานอล

H_2O = น้ำ

CO_2 = คาร์บอนไดออกไซด์

H_2 = ไฮโดรเจน

ตัวอักษรกรีก

ρ = ความหนาแน่นของเบคบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (g/cm³)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากปัญหาสิ่งแวดล้อมและแนวโน้มการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องของราคาพลังงานจากฟอสซิล ซึ่งมีปริมาณลดน้อยลงเรื่อยๆ จึงทำให้มีการแสวงหาพลังงานทางเลือกอื่นเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทน พลังงานไฮโดรเจนก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมคือ เกิดการเผาไหม้กับออกซิเจน โดยมีเพียงไอน้ำที่เป็นผลพลอยได้เท่านั้น ไม่ปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศซึ่งเป็นก๊าซที่เป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อน การใช้ก๊าซไฮโดรเจนกับเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานยนต์แทนเครื่องยนต์ที่มีการสันดาปภายในโดยใช้น้ำมัน และผลิตกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้ยังให้พลังงานสูงกว่าพลังงานจากฟอสซิล ก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบที่สำคัญสองแหล่งคือ เชื้อเพลิงจากฟอสซิล เช่น มีเทน เมทานอล ถ่านหิน เป็นต้น ซึ่งเมื่อใช้สารเหล่านี้ไฮโดรเจนที่ได้ก็จะไม่ใช่พลังงานทดแทนอย่างแท้จริง จึงมีการหันมาใช้พลังงานหมุนเวียนคือ น้ำ แสงอาทิตย์ และสารที่ได้จากชีวมวล เช่น เอทานอล ที่สามารถผลิตได้จากพืชหลายชนิดที่มีการปลูกได้มากในประเทศไทย เช่น อ้อย มันสำปะหลัง โดยกระบวนการหมัก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษากระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากเอทานอล

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนส่วนใหญ่ในอุตสาหกรรมจะผลิตด้วยปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ (ethanol steam reforming) ซึ่งดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ เมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วต้องมีกระบวนการทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ซึ่งต้องมีหน่วยในการแยกไฮโดรเจนออกจากสารอื่นให้บริสุทธิ์เพียงพอที่จะใช้กับเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงมีการนำเอาเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านแพลเลเดียม มาใช้ในกระบวนการนี้ เป็นการรวมเอาเครื่องปฏิกรณ์กับหน่วยแยกรวมไว้เป็นหน่วยเดียวกัน ซึ่งเยื่อเลือกผ่านแพลเลเดียมยอมจะให้ก๊าซไฮโดรเจนผ่านได้ชนิดเดียว ดังนั้นไฮโดรเจนที่ได้จึงมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ดังนั้นงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาสถานะที่เหมาะสมที่จะทำทำให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนบริสุทธิ์สูงสุด โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านสำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ
- 1.2.2 เปรียบเทียบสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่ และแบบอุณหภูมิไม่คงที่ โดยค่าแปลงผันทางเคมี
- 1.2.3 เปรียบเทียบสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน
- 1.2.4 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรเจนจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบเนื้อเดียวเทียม หนึ่งมิติ (one –dimensional pseudohogeneous)
- 1.3.2 ศึกษาการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านแพลตฟอร์มเดียวสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา
- 1.3.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน สัดส่วนอัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซพาต่อเอทานอลและสัดส่วนอัตราการไหลเชิงโมลของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ ที่มีต่อการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

1.4 ขั้นตอนการศึกษา

- 1.4.1 ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์
- 1.4.3 หาคำตอบของสมการแบบจำลองโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป
- 1.4.4 วิเคราะห์ผลการคำนวณ
- 1.4.5 สรุปผลการคำนวณ
- 1.4.6 จัดทำรายงาน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 มีความเข้าใจหลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเพลิงผ่าน
- 1.5.2 ได้วิธีสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการออกแบบและปรับปรุงการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ประสิทธิภาพดีขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 การผลิตไฮโดรเจน [1]

การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายกระบวนการแต่กระบวนการที่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยมากที่สุดและได้รับการคาดว่าจะสามารถใช้จริงในเชิงพาณิชย์ได้ง่ายที่สุดคือ กระบวนการความร้อนเคมี (thermo-chemical processes) เช่น กระบวนการเปลี่ยนรูปซึ่งแบ่งออกได้ เป็นอีกหลายกระบวนการย่อยขึ้นอยู่กับสารที่ใช้

2.1.1.1 กระบวนการทางความร้อน (Thermal process) เป็นการใช้ความร้อนกับแหล่งพลังงาน เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล เชื้อเพลิงเหลว เป็นต้น เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน ตัวอย่างของกระบวนการทางความร้อน เช่น

ก) กระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรคาร์บอน (Reforming)

- กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูงแต่เสียค่าใช้จ่ายน้อยจึงถูกนำมาใช้ในทางการค้า โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพและเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ และสารไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

- กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dry reforming) เป็นกระบวนการที่คล้ายคลึงกับกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ แต่จะต่างกันตรงที่ใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบ ข้อดีของกระบวนการนี้คือช่วยลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกในบรรยากาศ อีกทั้งยังควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำแต่ข้อเสียคือสัดส่วนของไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการนี้จะต่ำกว่ากระบวนการแรก และตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพเร็วกว่าเนื่องจากจะมีคาร์บอนจากคาร์บอนไดออกไซด์ไปเกาะอยู่ที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

- กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน หรือที่เรียกกันว่า ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) ซึ่งเป็นกระบวนการใหม่ที่นำข้อดีของกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกันโดยการป้อนทั้งน้ำและออกซิเจนเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ ในปัจจุบันกระบวนการดังกล่าวกำลังเป็นที่นิยมและเริ่มมีการใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์อย่างแพร่หลาย

ข) กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากถ่านหิน (Gasification)

การแปรสภาพถ่านหินให้เป็นก๊าซ ซึ่งเป็นกระบวนการออกซิเดชันถ่านหินเพียงบางส่วน โดยถ่านหินทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนหรืออากาศและไอน้ำภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง ให้ก๊าซเชื้อเพลิง (fuel gas) ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นส่วนใหญ่ ก๊าซเชื้อเพลิงที่ได้จะถูกนำมาทำให้สะอาดโดยการกำจัดมลพิษก่อน ก๊าซที่ได้นี้สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง หรือเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แอมโมเนีย เมทานอล หรือก๊าซไฮโดรเจน

ค) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วนซึ่งเป็นกระบวนการระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจนกระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบกว่าสองกระบวนการแรกตรงที่ไม่จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอก เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อนทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบต้องไม่สูงจนเกินไปเนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้กลายเป็นน้ำทำให้สูญเสียผลผลิตไฮโดรเจน

นอกจากนั้นข้อจำกัดที่สำคัญอีกประการของการใช้กระบวนการนี้ในเชิงพาณิชย์คือ ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการจะสูงกว่ากระบวนการเปลี่ยนรูปปกติ เนื่องจากต้องมีระบบแยกออกซิเจนจากอากาศก่อนป้อนเข้าสู่ระบบ เพราะหากไม่แยกออกซิเจนออกจะทำให้ปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากอากาศมีปริมาณไนโตรเจนสูง

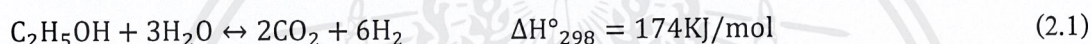
ง) การแตกตัวของแอมโมเนีย

การผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีนี้ โดยให้ความร้อนกับแอมโมเนียเหลวจนกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ 1143 เคลวิน แล้วป้อนไอที่ได้ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ของผสมที่มีก๊าซไนโตรเจน 1 ส่วนและก๊าซไฮโดรเจน 3 ส่วนเป็นผลิตภัณฑ์

จ) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ

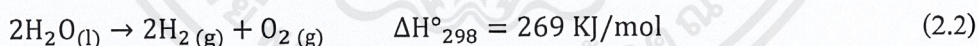
กระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ เป็นกระบวนการที่นำเอทานอลไปผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และนำก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำเอทานอลมาใช้ประโยชน์ด้านพลังงาน ได้อย่างคุ้มค่า

กระบวนการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ แสดงดังสมการ



ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง และหากมีการควบคุมสมดุลสมดุลของปฏิกิริยาโดยการดึงไฮโดรเจนออกจากระบบจะทำให้สมดุลเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ เอทานอลจึงเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนมากขึ้น

2.1.1.2 กระบวนการทางไฟฟ้า (Electrolytic process) การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าทำได้โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าตรงเข้าไปในสารละลายต่างเพื่อแยกน้ำ เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน ตามสมการ

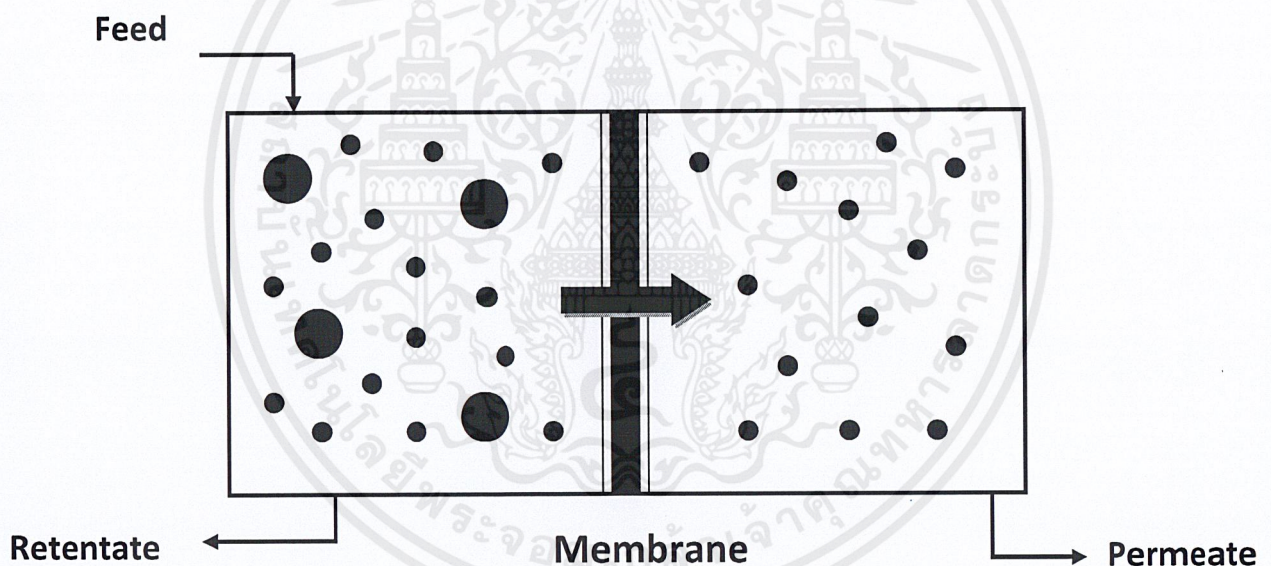


ก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากวิธีการนี้มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.7% เหมาะสำหรับนำไปทำไฮโดรเจนชั้นของน้ำมัน แต่มีข้อเสียคือต้นทุนในการผลิตพลังงานไฟฟ้าเพื่อใช้ในกระบวนการมีค่าใช้จ่ายสูง

2.1.1.3 กระบวนการทางแสง (Photolytic process) หรือ ไบโอฟโตไลซิส เป็นการนำพลังงานแสงเพื่อแยกน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน เช่น กระบวนการโฟโตไบโอฟโตลิติกวอเตอร์สปริตติง และกระบวนการโฟโตอิเล็กโตรเคมีคัลวอเตอร์สปริตติง

2.1.3 หลักการแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน [2,3]

ในปัจจุบันการแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน นำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยาและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี หน้าที่หลักของเยื่อเลือกผ่านคือเป็นตัวกั้นที่ยอมให้สารบางชนิดผ่านได้ซึ่งเยื่อเลือกผ่าน เปรียบเสมือนรั้วกั้นสำหรับแยกสารแต่ละชนิดที่แตกต่างกันไม่ว่าจะเป็นลักษณะทางกายภาพหรือลักษณะทางเคมี โดยการควบคุมอัตราการลำเลียงผ่านกระบวนการเลือกผ่านของเยื่อเลือกผ่านมีผลจากแรงขับเคลื่อน (driving force) ซึ่งอาจเกิดจากความแตกต่างของความเข้มข้น, ความดัน อุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้า เป็นต้น ความสามารถในการแยกของเยื่อเลือกผ่านถูกกำหนดด้วยพารามิเตอร์สองตัว คือ ความสามารถในการแพร่ (permeability) และค่าการเลือกผ่าน (selectivity) โดยความสามารถในการแพร่ผ่านจะหาได้จากฟลักซ์ (อัตราการไหลเชิงโมลหรืออัตราการไหลเชิงปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของเยื่อเลือกผ่าน) ซึ่งขึ้นอยู่กับความหนาของเยื่อเลือกผ่านและแรงขับเคลื่อน ส่วนการเลือกให้ผ่านเป็นตัวบอกความสามารถของเยื่อเลือกผ่านในการแยกโมเลกุลของสาร



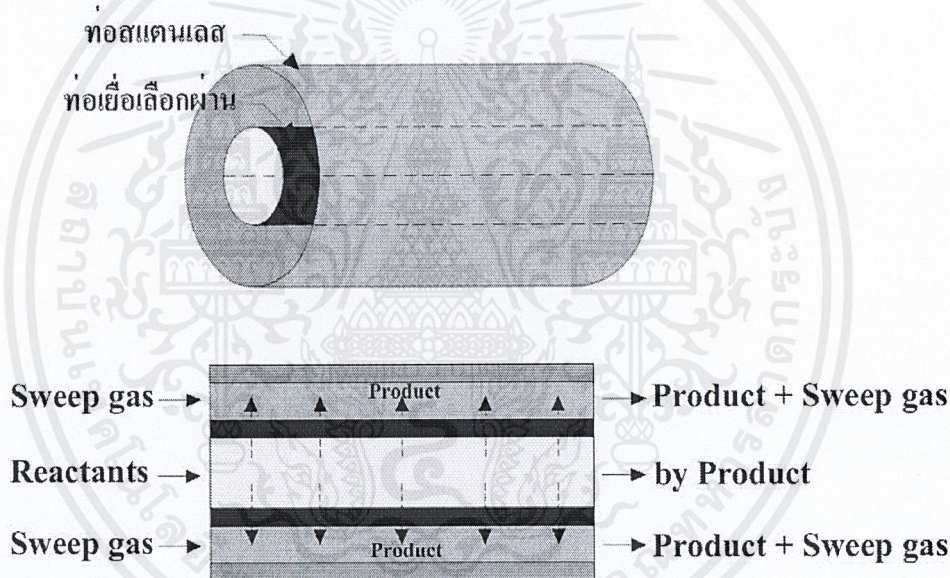
รูปที่ 2.1 การเลือกผ่านของเยื่อเลือกผ่าน

2.1.4 หลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์เยื่อเลือกผ่าน

เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านเป็นการประยุกต์ใช้กระบวนการแยกด้วยเยื่อเลือกผ่านกับกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการรวมกระบวนการแยกและกระบวนการเกิดปฏิกิริยาไว้ในหน่วยเดียวกัน สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์ หรืออาจจะทำให้สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกแยกออกในขณะที่ทำปฏิกิริยา ปริมาณผลผลิตจะเพิ่มขึ้น เยื่อเลือกผ่านที่ใช้จะเป็นเครื่องมือสำหรับบรรณสมมูลของปฏิกิริยา

ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

1. ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า
2. ช่วยเพิ่มความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ
3. ช่วยลดอุณหภูมิในการปฏิบัติการสำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อน



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gallucci และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาผลของตัวแปรที่ควบคุมการแพร่ของไฮโดรเจนผ่านเยื่อเลือกผ่านโลหะแพลเลเดียม แบบจำลองสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปมีเทน (methane steam reforming) ถูกใช้ศึกษาผลของตัวแปร (n, P_0, E_0) โดยใช้สมการ Richardson ผลของความดันและอุณหภูมิจะขึ้นกับค่าแปลงผันทางเคมี และร้อยละของไฮโดรเจนที่ได้จริง (%hydrogen recovery) สำหรับการไหลของก๊าซพาทั้งตามการไหลตามกระแส (co-current) และการไหลทวนกระแส (counter-current mode)

การอธิบายกลไกการแพร่ของไฮโดรเจนผ่านเยื่อเลือกผ่านแพลเลเดียม โดยกลไกการละลาย-การแพร่ จะเป็นไปตาม 7-step activated mechanism [11]

1. โมเลกุลของไฮโดรเจนถูกดูดซับที่บนผิวของเยื่อเลือกผ่านด้านที่มีความดันไฮโดรเจนสูง
2. เกิดการแยกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนที่บริเวณผิวของเยื่อเลือกผ่านเดียวกัน
3. เกิดการดูดซับของโมเลกุลแยกตัวอะตอมของไฮโดรเจน (H^{\cdot}) โดยโปรตอนและ อิเล็กตรอนแยกจากกัน
4. ไฮโดรเจนอะตอม (H^{\cdot}) ละลายเข้าไปในโครงร่างตาข่ายของโลหะ
5. ไฮโดรเจนอะตอมแพร่ผ่านโครงร่างตาข่ายของโลหะจากผิวเยื่อเลือกผ่านด้านที่มีความดันไฮโดรเจนสูงไปยังฝั่งที่มีความดันไฮโดรเจนต่ำกว่า
6. ที่บริเวณความดันไฮโดรเจนต่ำของเยื่อเลือกผ่าน โปรตอนและอิเล็กตรอนจะกลับมารวมตัวเป็นโมเลกุลไฮโดรเจน (H_2)
7. โมเลกุลไฮโดรเจนถูกคายออกจากบริเวณความดันไฮโดรเจนต่ำไปสู่ภายนอก
 - สมการคำนวณฟลักซ์ที่ผ่านเยื่อเลือกผ่าน

$$J_{H_2} = P_0 e^{-E_{\text{permeate}}/RT} [(P_{H_2, \text{reaction}})^n - (P_{H_2, \text{permeate}})^n] / t \quad (2.3)$$

$$J_{H_2} = P_0 e^{-E_{\text{permeate}}/RT} [(P_{H_2, \text{reaction}})^{0.5} - (P_{H_2, \text{permeate}})^{0.5}] / t \quad (2.4)$$

n = 0.5 เมื่ออัตราส่วนระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนต่อโลหะน้อยมาก ($H/Pd \ll 1$)

J_{H_2} = ฟลักซ์ของไฮโดรเจน

E_{permeate} = พลังงานกระตุ้นปรากฏ

P_0 = pre-exponential factor

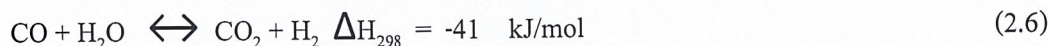
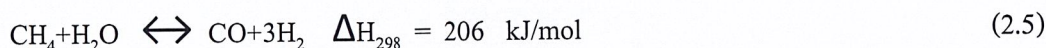
t = ความหนาของเยื่อเลือกผ่าน

R = ค่าคงที่ของก๊าซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- T = อุณหภูมิ
 $P_{H_2, \text{reaction}}$ = ความดันของไฮโดรเจนในฝั่งเกิดปฏิกิริยา
 $P_{H_2, \text{permeate}}$ = ความดันของไฮโดรเจนในฝั่งเพอร์มีเอต

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูประบบมีเทนด้วยไอน้ำ (methane steam reforming) ดังสมการต่อไปนี้



เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านโลหะแพลเลเดียม เป็นการศึกษาโดยการสร้างแบบจำลองทางคณิต ซึ่งได้ผลดังนี้

ตารางที่ 2.1 ผลของพารามิเตอร์ที่มีผลต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

Parameter	Case 1	Case 2	ความแตกต่าง
E_{permeate} (kJ/mol)	48.5	12.48	3.9 เท่า
P_0 (mol m/(s m ² kPa ^{0.5}))	1.0×10^{-4}	3.8×10^{-6}	25 เท่า
conversion	ต่ำ	สูงกว่า	
H ₂ recovery	ต่ำ	สูงกว่า	

เมื่อเพิ่มความดัน หรือ อุณหภูมิแสดงให้เห็นว่า ค่า E_{permeate} มีความสำคัญมากกว่าค่า P_0 และ n ถึงแม้จะเปลี่ยนแปลงไม่มากแต่ส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ มากกว่า ค่า P_0 และ n ถ้า $n = 0.5$ จะให้สมรรถนะสูงกว่า $n = 1$ โดยการทดลองจะศึกษาตัวแปร n , P_0 , E_{permeate} ที่ส่งผลต่อค่าแปรผันทางเคมี (conversion)

ตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อฟลักซ์การแพร่ของไฮโดรเจน ผ่านเยื่อเลือกผ่านโลหะแพลเลเดียม ค่า n จะไม่มีผลต่อเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อพิจารณาที่การไหลแบบสวนทาง ตัวแปรสำคัญอีกตัวคือพลังงานกระตุ้นปรากฏจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์เป็นอย่างมาก และค่า E_{permeate} จะส่งผลกระทบต่อความสามารถในการซึมผ่าน (permeability coefficient) มากกว่า P_0

ค่า P_0 และ ค่า E_{permeate} ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ อ้างอิงมาจาก [7] “ Low temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor Part 1 : Ru-base catalyst ” ซึ่งเป็นงานวิจัยของ Tosti และคณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบลักษณะทางเรขาคณิตของ เยื่อเลือกผ่าน โลหะเพลตเดียม

Tubular membrane	Material supplier	Inner diameter	Wall thickness(μm)	Length (mm)
PX1	Platecxis	10	50	147
GF	Goodfellow	10	60	144

ในงานวิจัยนี้ใช้ Platecxis

ตารางที่ 2.3 ค่าความสามารถในการแพร่ซึมผ่านเยื่อเลือกผ่าน โลหะเพลตเดียมของไฮโดรเจน

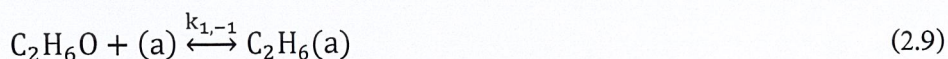
Tubular membrane	Temperature range (K)	Pressure range (kPa)	P_{e_0} (mol/(m.s.Pa ^{0.5}))	E_a (kJ/mol)
PX1	673-723	120-150	7.03×10^{-8}	11.52
GF	473-673	120-200	6.26×10^{-8}	9.34

Abayomi Akande และคณะ[5] ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาเพื่อสร้างสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ ในการศึกษาได้ทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15% นิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 593-793 K และนำข้อมูลจากการทดลองมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการคำนวณจากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สร้างขึ้น

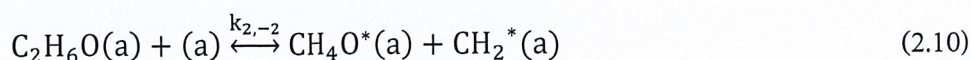
การสร้างสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา อาศัยกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Eley Rideal mechanism ซึ่งมีลำดับการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



1. เกิดการดูดซับของเอทานอลบนบริเวณกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เป็น adsorbed ethanol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{a})$]

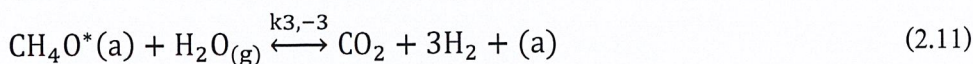


2. เกิดการสลายตัวของ adsorbed ethanol กลายเป็น adsorbed oxygenated hydrocarbon [$\text{CH}_4\text{O}^*(\text{a})$] และ adsorbed hydrocarbon [$\text{CH}_2^*(\text{a})$]

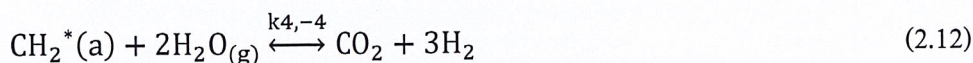


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การเกิดปฏิกิริยาบริเวณผิวสัมผัสของ adsorbed oxygenated hydrocarbon กับไอน้ำที่ไม่ถูกดูดซับ



4. การเกิดปฏิกิริยาบริเวณผิวสัมผัสของ adsorbed hydrocarbon กับไอน้ำที่ไม่ถูกดูดซับ



จากการนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากสมการที่สร้างขึ้น พบว่าสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ลำดับการเกิดที่ 2 มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุดเบี่ยงเบนจากการทดลอง 6% จึงใช้เป็นลำดับกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$r_A = - \frac{k_0 e^{-E/RT} \left[P_A \frac{P_C^2 P_D^6}{K_P N_B^3} \right]}{\left[1 + P_A K_A + \frac{K_F P_C P_D^3}{P_B} + \frac{K_G N_C P_D^3}{P_B^2} \right]^2} \quad (2.13)$$

แต่เนื่องจากเทอมของ $\frac{K_F P_C P_D^3}{P_B}$ และ $\frac{K_G N_C P_D^3}{P_B^2}$ มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ $P_A K_A$ จึงลดรูปลงเหลือ

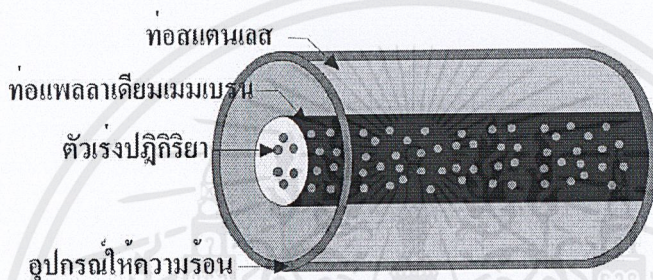
$$r_A = - \frac{k_0 e^{-E/RT} \left[P_A \frac{P_C^2 P_D^6}{K_P P_B^3} \right]}{\left[1 + P_A K_A \right]^2} \quad (2.14)$$

บทที่ 3

การอธิบายแบบจำลอง

3.1 รูปแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ศึกษา ประกอบด้วย ท่อ 2 ท่อ ซ้อนกัน ท่อขนาดใหญ่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ท่อขนาดเล็กทำจากเยื่อเลือกผ่านโลหะแพลเลเดียม โดยด้านในท่อเล็กบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ

3.2 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (Membrane reactor)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้เป็นแบบเนื้อเดียวเทียมหนึ่งมิติ ซึ่งคุณสมบัติต่างๆ (ความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา) มีการเปลี่ยนแปลงเฉพาะในแนวแกนตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์

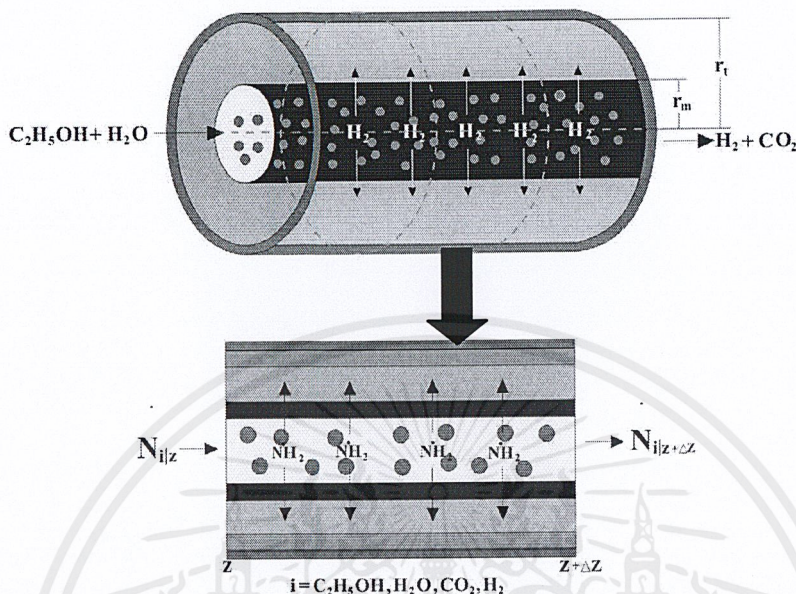
สมมติฐานที่ใช้ในการสร้างสมการดุลโมล (mole balance) และสมดุลพลังงาน (energy balance) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านมีดังนี้

1. เครื่องปฏิกรณ์ปฏิบัติการที่สภาวะคงตัว (steady State)
2. ระบบเป็นแบบอุณหภูมิไม่คงที่ (non-isothermal)
3. ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์แต่ละด้านจะมีค่าคงที่ (isobaric)
4. การไหลของสารเป็นแบบปลั๊กโฟล (plug flow) ไม่มีชั้นขอบ (boundary layer) เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างของไหลกับเยื่อเลือกผ่าน
5. ก๊าซทุกชนิดที่พิจารณาเป็นก๊าซอุดมคติ (ideal gas)
6. กลไกการแพร่ของไฮโดรเจนเป็นไปตามกฎของ Sievert (Sievert's law)
7. ความดันลดเกิดขึ้นน้อยมาก ทั้งในฝั่งปฏิกิริยาและในฝั่งเพอร์มีเอต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.1 สมดุลโมล

ฝั่งเกิดปฏิกิริยา (Reaction side)



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านสำหรับสมดุล โมลในฝั่งเกิดปฏิกิริยา

In by flow rate - out by flow rate - out by diffusion + generate = accumulate

$$\dot{N}_{i|z} - \dot{N}_{i|z+\Delta z} - J_i 2\pi r_m \Delta z + \rho A r_i \Delta z = 0 \quad (3.1)$$

จาก (3.1) จะได้ $\frac{dN_i}{dz} = \rho A r_i - J_i 2\pi r_m$

หรือเมื่อเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

จาก $dw = \rho \pi r_m^2 dz$ จะได้

$$\frac{dN_i}{dw} = r_i - \frac{J_i 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2}$$

$$C_2H_5OH : \frac{dN_{C_2H_5OH}}{dz} = r_{C_2H_5OH} \quad (3.2)$$

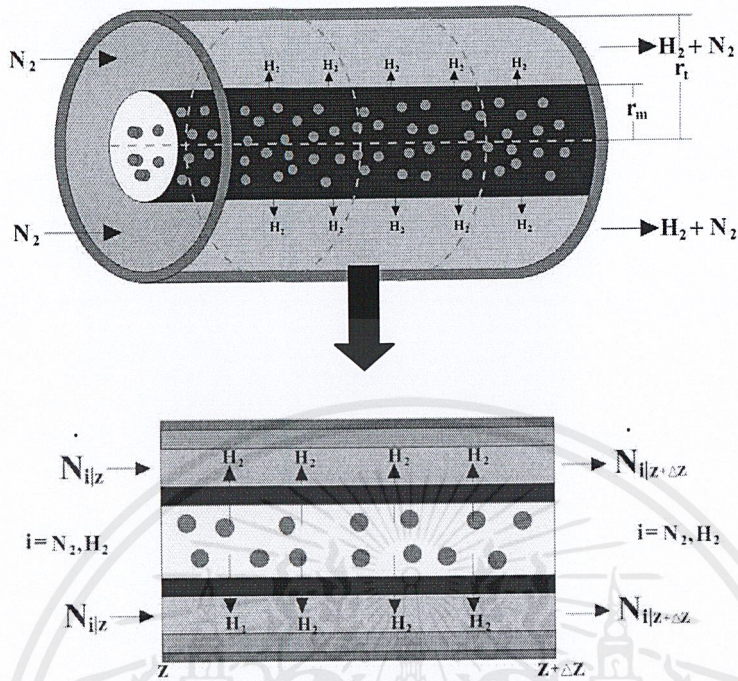
$$H_2O : \frac{dN_{H_2O}}{dz} = 3r_{C_2H_5OH} \quad (3.3)$$

$$CO_2 : \frac{dN_C}{dz} = -2r_{C_2H_5OH} \quad (3.4)$$

$$H_2 : \frac{dN_{H_2}}{dz} = -6r_{C_2H_5OH} - \frac{J_{H_2} 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2} \quad (3.5)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฝั่งเพอร์มีเอต (Permeate side)



รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเลือกผ่านสำหรับสมดุลโมลในเพอร์มีเอต

In by flow rate - out by flow rate + out by diffusion = accumulate

$$\dot{N}_{i|z} - \dot{N}_{i|z+\Delta z} + J_i 2\pi r_m \Delta z = 0$$

หรือเมื่อเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\frac{d\dot{N}_i}{dw} = r_i - \frac{J_i 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2}$$

$$H_2 : \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dw} = \frac{J_{H_2} 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2} \quad (3.6)$$

$$\text{Sweep gas, } N_2 : \frac{d\dot{N}_{N_2}}{dw} = \frac{J_{N_2} 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2} = 0 \quad (3.7)$$

เมื่อ $J_{N_2} = 0$

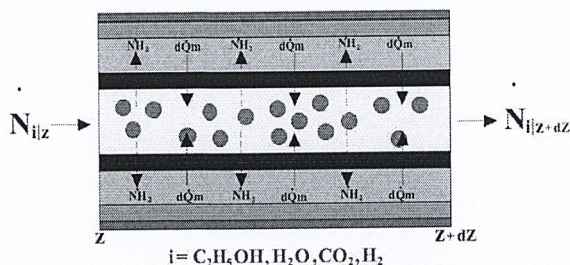
$$\dot{N}_{\text{total permeate}} = \dot{N}_{H_2} + \dot{N}_{N_2} \quad (3.8)$$

$$\dot{N}_{\text{total reaction}} = \dot{N}_{C_2H_5OH} + \dot{N}_{H_2O} + \dot{N}_{CO_2} + \dot{N}_{H_2} \quad (3.9)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 สมดุลพลังงาน

ฝั่งเกิดปฏิกิริยา (Reaction side)



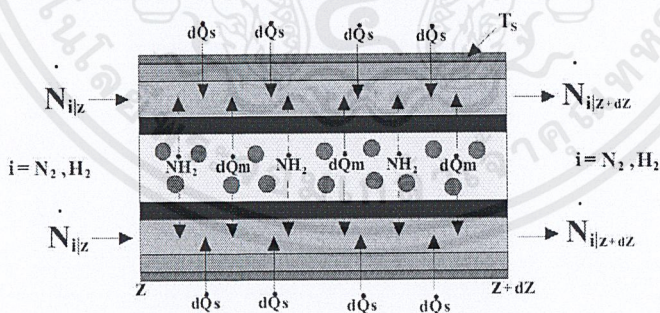
รูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเปลือกผ่านสำหรับสมดุลพลังงานในฝั่งปฏิกิริยา

$$\frac{dT_R}{dz} = \frac{U_m 2\pi r_m (T_p - T_r) + r_{C_2H_5OH} \rho \pi r_m^2 \Delta H_{rxn} - J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)}{C_{p,C_2H_5OH} \dot{N}_{C_2H_5OH} + C_{p,H_2O} \dot{N}_{H_2O} + C_{p,CO_2} \dot{N}_{CO_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}} \quad (3.10)$$

หรือเมื่อต้องการเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\frac{dT_R}{dw} = \frac{\frac{U_m 2\pi r_m (T_p - T_r)}{\rho \pi r_m^2} + r_{C_2H_5OH} \Delta H_{rxn}}{C_{p,C_2H_5OH} \dot{N}_{C_2H_5OH} + C_{p,H_2O} \dot{N}_{H_2O} + C_{p,CO_2} \dot{N}_{CO_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}} - \frac{[J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)]}{\rho \pi r_m^2} \quad (3.11)$$

ฝั่งเพอร์มีเอต (Permeate side)



รูปที่ 3.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบเปลือกผ่านสำหรับสมดุลพลังงานในฝั่งเพอร์มีเอต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{dT_p}{dz} = \frac{U_s 2\pi r_t (T_s - T_p) + U_m 2\pi r_m (T_r - T_p) + [J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)]}{C_{p,N_2} \dot{N}_{N_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}} \quad (3.11)$$

หรือเมื่อต้องการเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\frac{dT_p}{dw} = \frac{\frac{U_s 2\pi r_t (T_s - T_p)}{[\rho \pi r_t^2]} + \frac{U_m 2\pi r_m (T_r - T_p)}{[\rho \pi r_m^2]} + \frac{[J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)]}{[\rho \pi r_m^2]}}{[C_{p,N_2} \dot{N}_{N_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}]} \quad (3.12)$$

ถ้าเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม (adiabatic membrane reactor) ดังนั้น เทอมของ $U_s = 0$ จะได้เป็นดังสมการ

$$\frac{dT_p}{dw} = \frac{\frac{U_m 2\pi r_m (T_r - T_p)}{[\rho \pi r_m^2]} + \frac{[J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)]}{[\rho \pi r_m^2]}}{[C_{p,N_2} \dot{N}_{N_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}]} \quad (3.13)$$

3.2.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$r_{C_2H_5OH} = - \frac{k_0 e^{-E_{\text{reaction}}/RT} [P_{C_2H_5OH} \frac{P_{CO_2}^2 P_{H_2}^6}{K_p P_{H_2O}^3}]}{[1 + P_{C_2H_5OH} K_A]^2} \quad (3.14)$$

3.2.4 ฟลักซ์การแพร่ (Hydrogen flux)

$$J_{H_2} = [P_{H_2} (\exp(-E_{\text{permeate}}/RT))] [\sqrt{P_{H_2, \text{reaction}}} - \sqrt{P_{H_2, \text{permeate}}}] / t \quad (3.15)$$

$$P_{H_2, \text{reaction}} = [P_{\text{total, reaction}}] [\dot{N}_{H_2, \text{reaction}} / \dot{N}_{\text{total, reaction}}] \quad (3.16)$$

$$P_{H_2, \text{permeate}} = [P_{\text{total, permeate}}] [\dot{N}_{H_2, \text{permeate}} / \dot{N}_{\text{total, permeate}}] \quad (3.17)$$

สามารถประเมินประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์จากค่าต่างๆต่อไปนี้

3.3 สมการคำนวณค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอล

ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสำหรับนำมาเขียนกราฟเพื่อวิเคราะห์ผลการคำนวณสามารถหาได้จากสมการ (3.16)

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{\dot{N}_{C_2H_5OH,0} - \dot{N}_{C_2H_5OH}}{\dot{N}_{C_2H_5OH,0}} \quad (3.18)$$

119202

3.4 สมการคำนวณร้อยละของไฮโดรเจนที่ได้จริง (%Hydrogen recovery)

$$\%H_{2,\text{recovery}} = \frac{\dot{N}_{H_2,\text{permeate(out)}}}{\dot{N}_{H_2,\text{permeate(out)}} + \dot{N}_{H_2,\text{reaction(out)}}} \times 100$$

3.5 ภาวะที่ใช้ในการคำนวณ

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการคำนวณ [6] และ [7]

สัญลักษณ์	หน่วย	ฝั่งเกิดปฏิกิริยา	ฝั่งเพอร์มีเอต
E_{reaction}	J/mol	21,000	
E_{permeate}	J/mol	11,520	
K_A	atm ⁻¹	5	
K_0	mol/(min.gcat.atm)	297	
K_p	atm ⁴	14,900	
$N_{\text{ethanol},0}$	mol/min	0.0027	
P_0	mol/(cm ² .min.atm ^{0.5})	1.32×10^{-5}	
t	cm	0.003	
ρ	gcat/cm ³	0.0707	
U_s	J/(min.cm ² .K)	0.00144	
U_m	J/(min.cm ² .K)		1.362
T_s	K		1,000
$T_{p,0}$	K		673
$T_{r,0}$	K	673	
r_m	cm	0.75	
r_t	cm		1.5
$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$	J/mol	174,000	

แก้สมการหาค่าต่างๆโดยใช้ โปรแกรม POLY MATH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

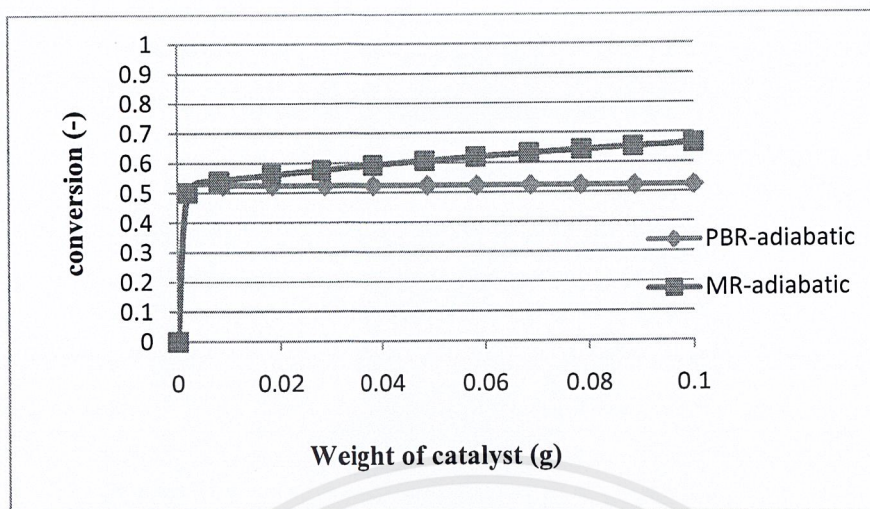
บทที่ 4

ผลการศึกษา

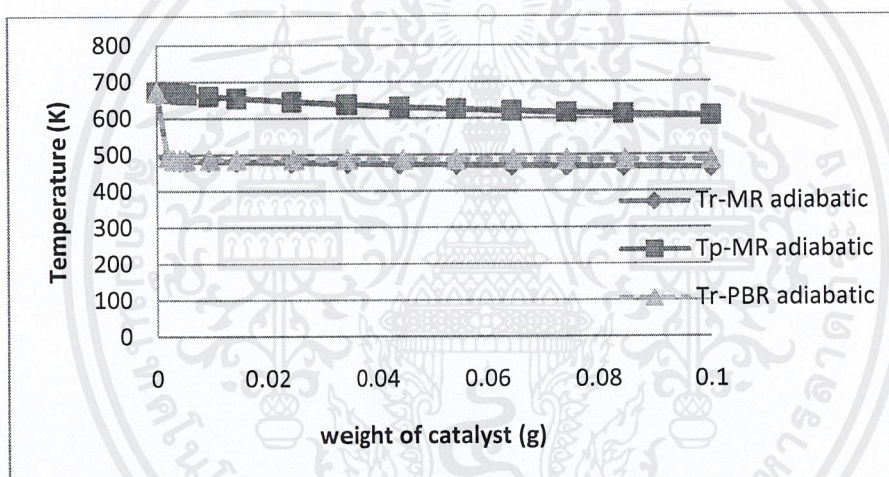
4.1 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (Adiabatic packed bed reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านแบบอณูหมู่ไม่คงที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม (Adiabatic membrane reactor)

รูปที่ 4.1a แสดงค่าการแปลงผันทางเคมีเมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (PBR adiabatic) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (MR adiabatic) จะพบว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ทั้งนี้เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจะมีการแพร่ของไฮโดรเจนจากฝั่งเกิดปฏิกิริยาผ่านเยื่อเลือกผ่านไปอยู่ตลอดเวลา ทำให้เกิดการรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา ระบบจึงต้องปรับสมดุลใหม่สมดุลของปฏิกิริยาจึงเลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ และสารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น

รูปที่ 4.1b แสดงการกระจายของอุณหภูมิตามน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน จะพบว่าในเริ่มแรกอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และคงที่ที่ค่าหนึ่งเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล ส่วนเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน อุณหภูมิในฝั่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรกจนถึงค่าหนึ่งและต่อมาอุณหภูมิได้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนเท่ากับฝั่งเพอร์มีเอต เนื่องจากมีการถ่ายเทความร้อนจากฝั่งเพอร์มีเอต



(a)



(b)

รูปที่ 4.1 (a) ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

(PBR adiabatic) และ เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (MR adiabatic)

(b) การกระจายอุณหภูมิที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (PBR adiabatic) และ

เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (MR adiabatic)

ภายใต้การปฏิบัติงานที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673 \text{ K}$ $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 12:1$,

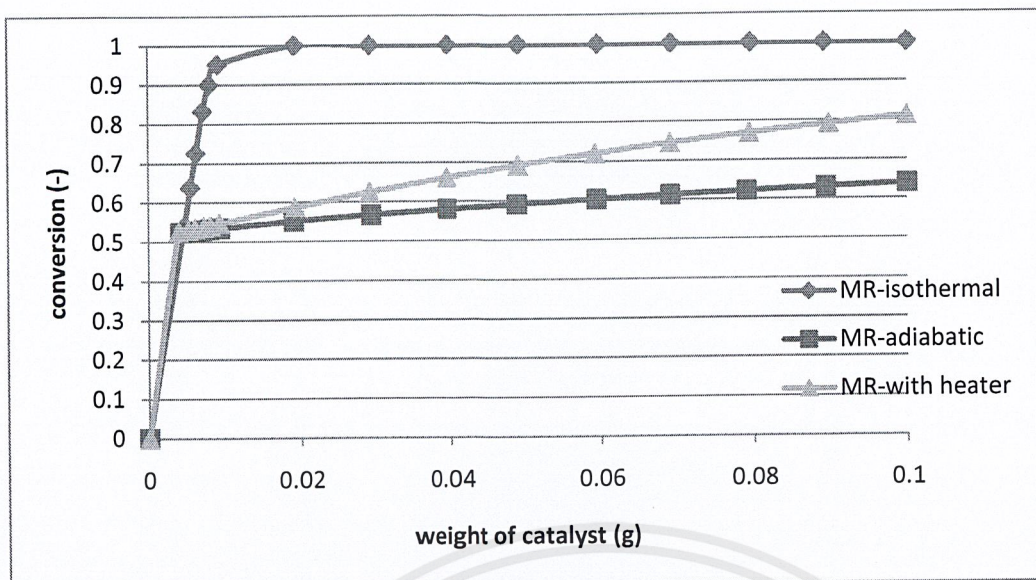
$\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / \dot{N}_{\text{sweep gas}} = 1:5$ $P_{\text{total, reaction}} = 5 \text{ atm}$, $P_{\text{total, permeate}} = 1 \text{ atm}$, $\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 0.0027$

mol/min , $\dot{N}_{\text{total, reaction},0} = 0.035 \text{ mol/min}$

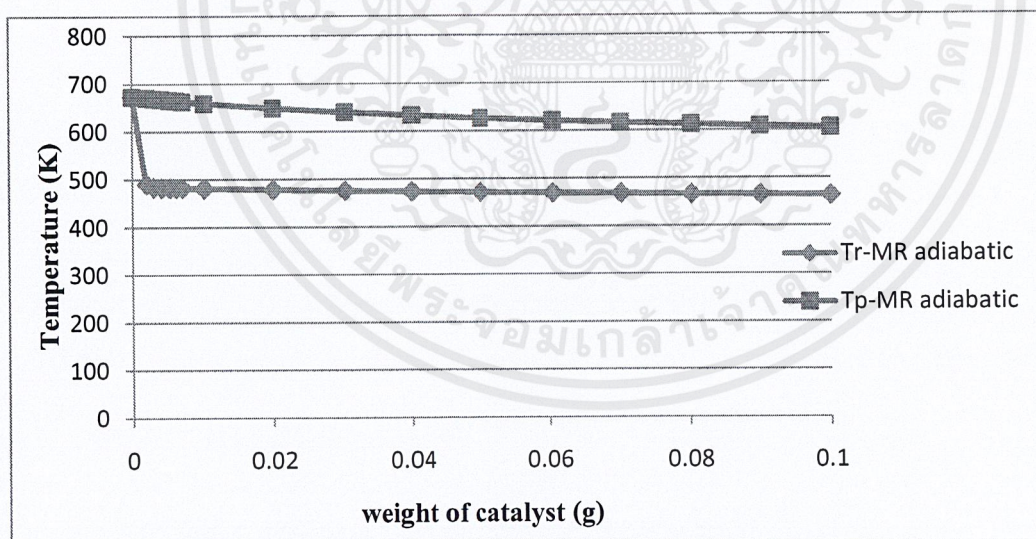
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 พฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์เยื่อเลือกผ่าน

รูปที่ 4.2a แสดงการเปรียบเทียบค่าการแปลงผันทางเคมีของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน 3 แบบ คือ ภายใต้สภาวะปฏิบัติงานที่อุณหภูมิคงที่ (MR isothermal) อุณหภูมิไม่คงที่ที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม (MR adiabatic) และ อุณหภูมิไม่คงที่ที่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน จะพบว่าค่าการแปลงผันทางเคมีของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านภายใต้สภาวะปฏิบัติงานที่อุณหภูมิคงที่มีค่าสูงสุด และเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านภายใต้สภาวะปฏิบัติงานที่อุณหภูมิไม่คงที่ที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมให้ค่าการแปลงผันทางเคมีต่ำสุด ทั้งนี้เนื่องจากที่สภาวะอุณหภูมิคงที่นั้นเป็นสภาวะปฏิบัติงานอุดมคติ อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จะเท่ากันทุกตำแหน่งทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วจนเข้าสู่ค่าคงที่ แต่สำหรับสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จะเปลี่ยนแปลงไปตามน้ำหนักรวมตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ค่าการแปลงผันทางเคมีจึงเพิ่มขึ้นน้อยเมื่อเทียบกับสภาวะปฏิบัติงานที่อุณหภูมิคงที่ และเมื่อพิจารณาที่สภาวะแบบอุณหภูมิไม่คงที่ที่มีการติดอุปกรณ์ให้ความร้อน (heater) ค่าการแปลงผันทางเคมีจะมีค่ามากกว่าในกรณีที่ไม่มีแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมทุกๆช่วงน้ำหนักรวมตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนอย่างมาก เมื่อนำอุปกรณ์ให้ความร้อนออกไป (รูป 4.2b) ทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จะลดต่ำลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดีเท่ากับกรณีที่มีอุปกรณ์ให้ความร้อน (4.2c) เป็นการกระจายตัวของอุณหภูมิที่อุณหภูมิขาเข้าทั้งฝั่งเกิดปฏิกิริยาและฝั่งเพอร์มีเอตเท่ากับ 673 เคลวิน

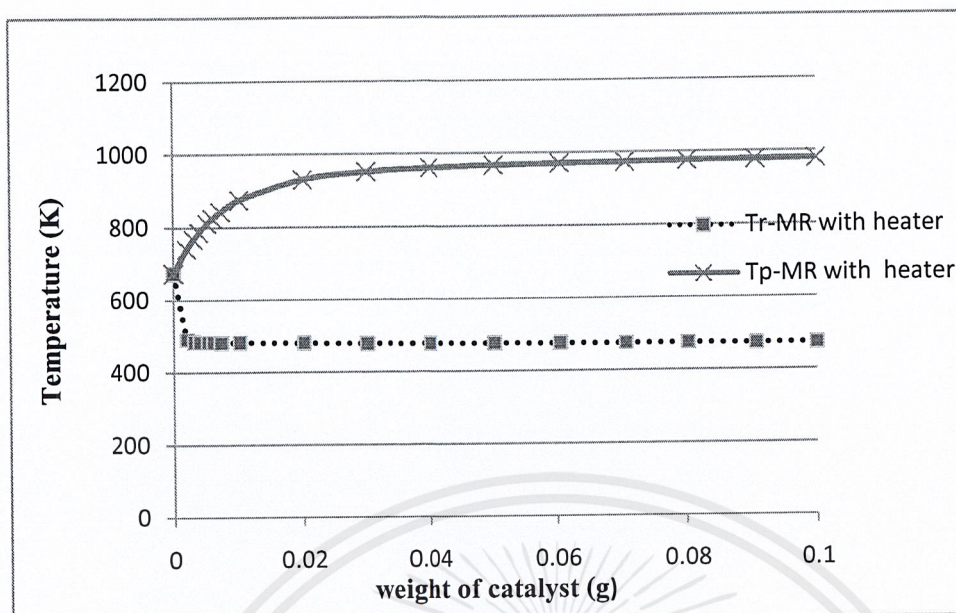


รูปที่ 4.2a ค่าแปลงผันทางเคมีของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน ภายใต้ การปฏิบัติงานที่ ภาวะ isothermal, adiabatic และ non-isothermal with heater ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673 \text{ K}$, $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},0} / \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 12:1$, $\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} / \dot{N}_{\text{N}_2} = 1:5$, $P_{\text{total, reaction}} = 5 \text{ atm}$, $P_{\text{total, permeate}} = 1 \text{ atm}$, $\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 0.0027 \text{ mol/min}$, $\dot{N}_{\text{total, reaction},0} = 0.035 \text{ mol/min}$



รูปที่ 4.2b ผลของค่าการกระจายของอุณหภูมิ(T_r, T_p)ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน ภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ adiabatic และ ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673 \text{ K}$, $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O},0} / \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 12:1$, $\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} / \dot{N}_{\text{N}_2} = 1:5$, $P_{\text{total, reaction}} = 5 \text{ atm}$, $P_{\text{total, permeate}} = 1 \text{ atm}$, $\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 0.0027 \text{ mol/min}$, $\dot{N}_{\text{total, reaction},0} = 0.035 \text{ mol/min}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2c ผลของค่าการกระจายของอุณหภูมิ (T_r, T_p) ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

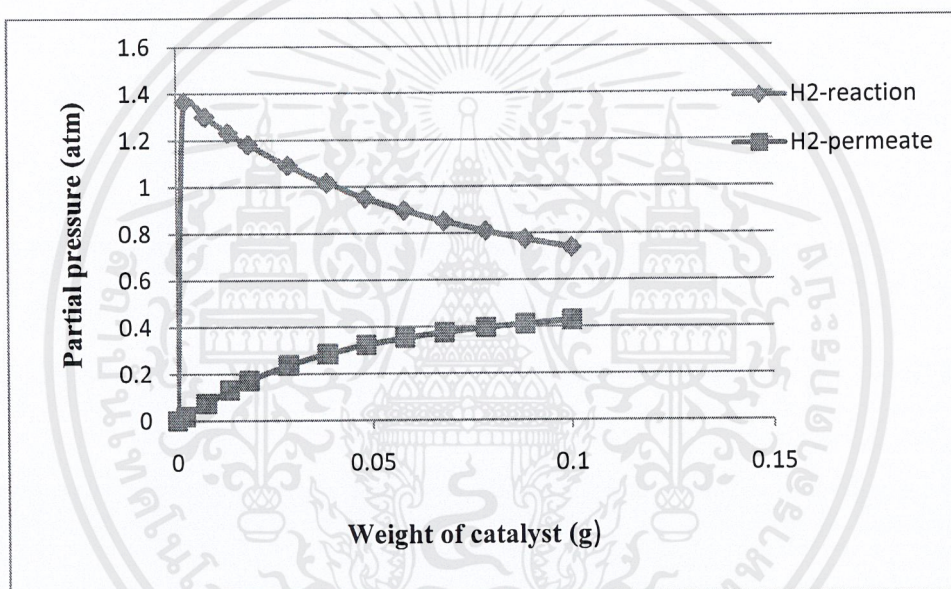
ภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ non-isothermal with heater

ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673$ K, $\dot{N}_{H_2O,0} / \dot{N}_{C_2H_5OH,0} = 12:1$, $\dot{N}_{C_2H_5OH,0} / \dot{N}_{N_2} = 1:5$,

$P_{total, reaction} = 5$ atm, $P_{total, permeate} = 1$ atm, $\dot{N}_{C_2H_5OH,0} = 0.0027$ mol/min,

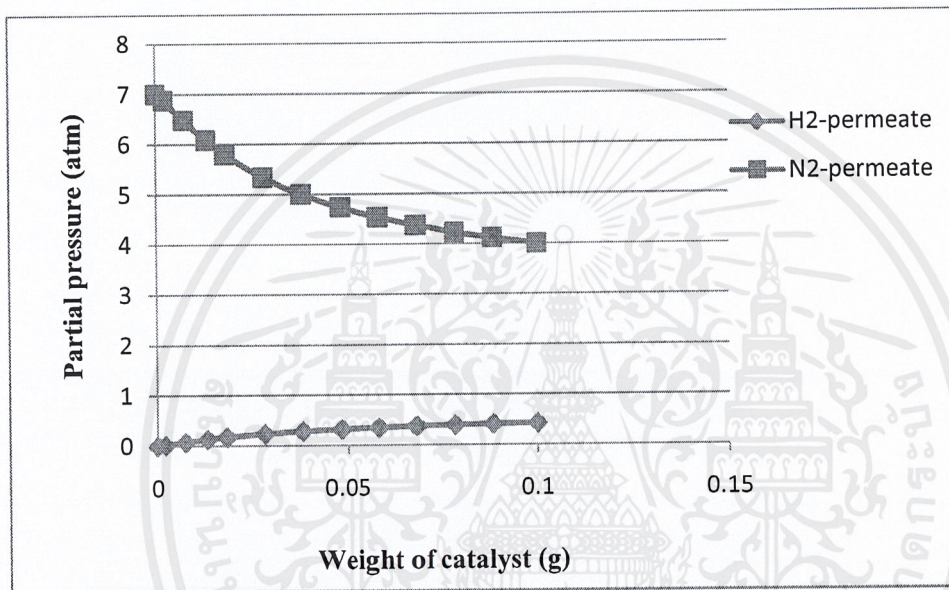
$\dot{N}_{total, reaction,0} = 0.035$ mol/min

รูปที่ 4.3a การกระจายความดันของไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านแบบไม่มีการถ่ายเทความร้อนให้กับสิ่งแวดล้อม แสดงให้เห็นว่าในช่วงแรกความเข้มข้นของไฮโดรเจนในฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาและฝั่งเพอร์มีเอตจะมีลักษณะที่เหมือนกัน คือจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก และจากนั้นความเข้มข้นของไฮโดรเจนในฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาจะเริ่มลดลงเรื่อยๆจนเข้าสู่ค่าคงที่ค่าหนึ่ง เนื่องจากในช่วงแรกปฏิกิริยาจะเกิดไปข้างหน้าได้รวดเร็ว หลังจากนั้นเมื่อไฮโดรเจนเกิดการแพร่ออกไปยังฝั่งเพอร์มีเอตมากขึ้น อัตราการแพร่ผ่านของไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนภายในฝั่งเกิดปฏิกิริยาเริ่มลดลง ส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนในฝั่งเพอร์มีเอตเพิ่มขึ้น และเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลแล้วความดันของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะมีค่าคงที่



รูปที่ 4.3 a การกระจายความดันของไฮโดรเจนที่ฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาและฝั่งเพอร์มีเอตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ adiabatic ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673\text{K}$, $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 12:1$, $\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / \dot{N}_{\text{sweep gas}} = 1:5$, $P_{\text{total, reaction}} = 5 \text{ atm}$, $P_{\text{total, permeate}} = 1 \text{ atm}$, $\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 0.0027 \text{ mol/min}$, $\dot{N}_{\text{total, reaction},0} = 0.035 \text{ mol/min}$

จากรูปที่ 4.3b แสดงการกระจายของความดันของไฮโดรเจนและไนโตรเจนในฝั่งเพอร์มีเอตพบว่า ความดันของไนโตรเจนจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรกและเริ่มคงที่ที่ค่าๆหนึ่ง ส่วนความดันย่อยของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกและเริ่มคงที่ที่ที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาค่าเดียวกันกับความดันไนโตรเจนคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากในช่วงแรกฝั่งเพอร์มีเอตมีปริมาณไฮโดรเจนต่ำเมื่อเทียบกับฝั่งปฏิกิริยาดังนั้นอัตราการแพร่จึงสูง และจะคงที่ไม่ขึ้นกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออัตราการแพร่เริ่มคงที่



รูปที่ 4.3b ผลของความดันภายในฝั่งเพอร์มีเอตที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่อง

ปฏิกิริยาแบบเชื้อเพลิงผ่านภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ adiabatic ที่

$$T_{r,0} = T_{p,0} = 673 \text{ K}, \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 12:1, \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / \dot{N}_{\text{sweep gas}} = 1:5,$$

$$P_{\text{total, reaction}} = 5 \text{ atm}, P_{\text{total, permeate}} = 1 \text{ atm}, \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 0.0027 \text{ mol/min},$$

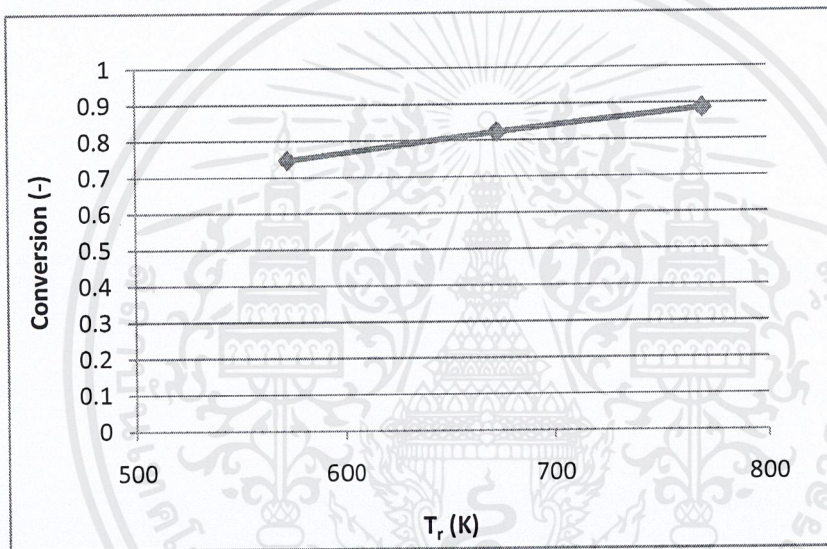
$$\dot{N}_{\text{total, reaction},0} = 0.035 \text{ mol/min}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 ผลพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่และติดเครื่องให้ความร้อน

4.3.1 ผลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.4a พบว่าเมื่ออุณหภูมิขาเข้าฝั่งเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีเพิ่มขึ้นเนื่องปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ยิ่งอุณหภูมิสูงปฏิกิริยายิ่งเกิดได้ดี อัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.4b แต่ค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.4c



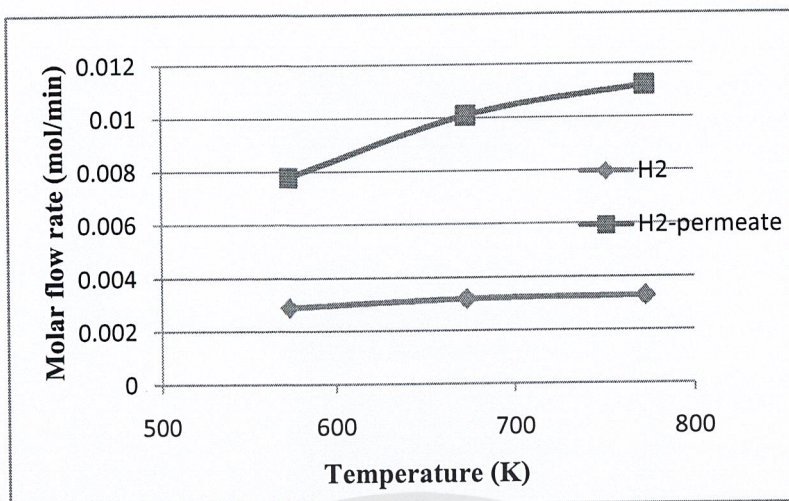
รูปที่ 4.4a ผลของค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อ

เลือกผ่านภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ non-isothermal with heater ที่

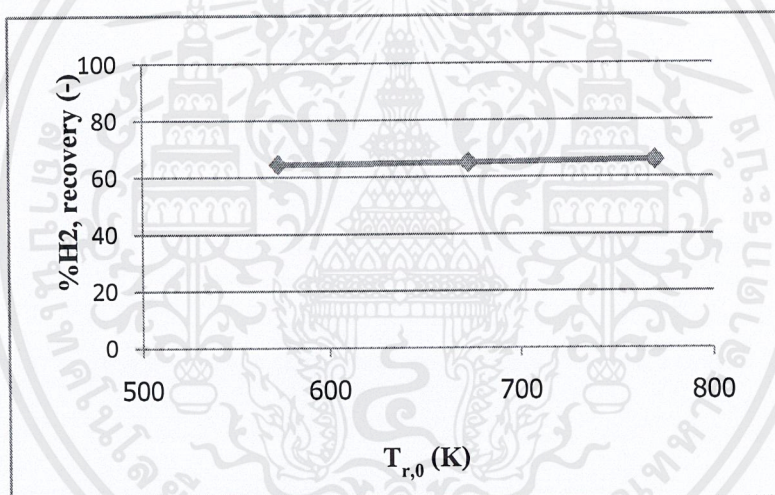
$$T_{p,0} = 673 \text{ K}, \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 12:1, \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / \dot{N}_{\text{sweep gas}} = 1:5,$$

$$P_{\text{total, reaction}} = 5 \text{ atm}, P_{\text{total, permeate}} = 1 \text{ atm}, W = 0.1 \text{ g}, \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 0.0027 \text{ mol/min},$$

$$\dot{N}_{\text{total, reaction},0} = 0.035 \text{ mol/min}$$



(b)



(c)

รูปที่ 4.4 (b) ผลของอัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิเข้าฝั่ง

ปฏิกิริยา ($T_{r,0}$) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

(c) ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริงที่ อุณหภูมิเข้าฝั่งเกิด

ปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน ภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ non-

isothermal with heater ที่ $T_{p,0} = 673$ K $\dot{N}_{H_2O} / \dot{N}_{C_2H_5OH} = 12:1$,

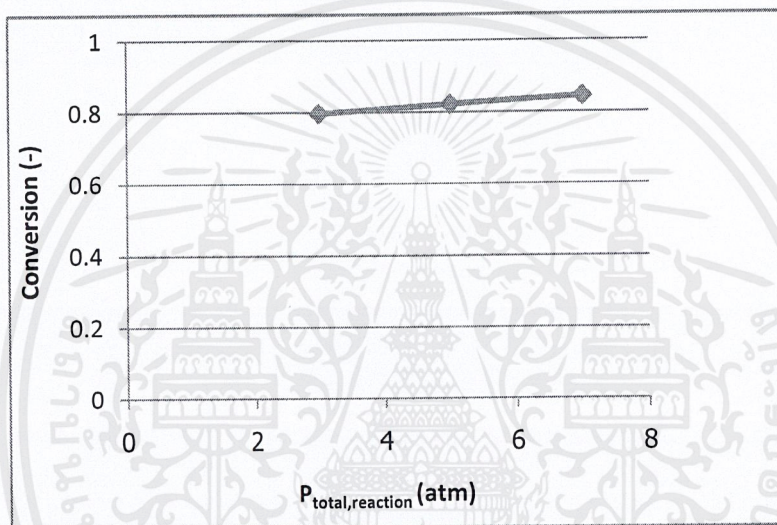
$\dot{N}_{C_2H_5OH} / \dot{N}_{sweep\ gas} = 1:5$, $P_{total, reaction} = 5$ atm, $P_{total, permeate} = 1$ atm, $W = 0.1$ g,

$\dot{N}_{C_2H_5OH,0} = 0.0027$ mol/min, $\dot{N}_{total, reaction,0} = 0.035$ mol/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 ผลของความดัน

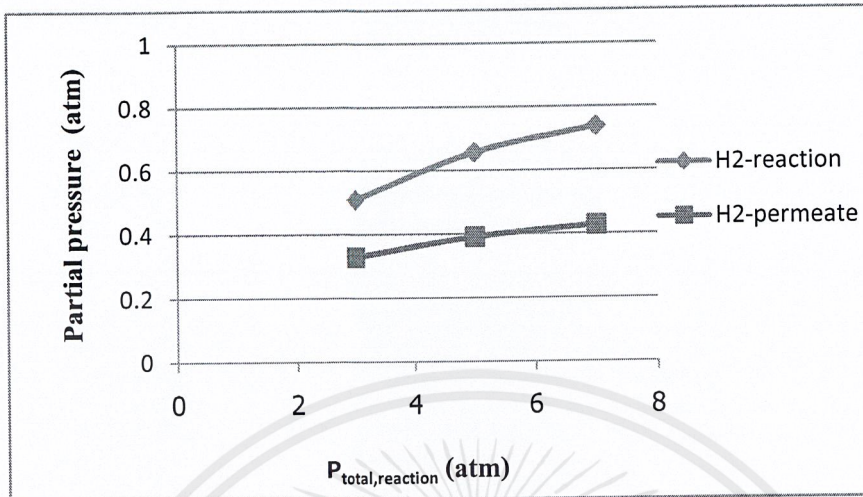
จากรูปที่ 4.5a เมื่อความเพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านที่สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่แบบติดเครื่องให้ความร้อนจะทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อความดันรวมในฝั่งเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ทำให้ความดันของไฮโดรเจนสูงขึ้นด้วย (รูปที่ 4.5b) เป็นผลทำให้ไฮโดรเจนแพร่ออกไปยังฝั่งเพอร์มีเอตได้มากขึ้น ปฏิกิริยาจึงเลื่อนไปด้านผลิตภัณฑ์ พิจารณา รูปที่ 4.5c เมื่อเพิ่มความดันรวมในฝั่งปฏิกิริยาจะทำให้ความดันของไฮโดรเจนสูงขึ้น ทำให้เกิดการแพร่ได้ดี ค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริงสูงขึ้น



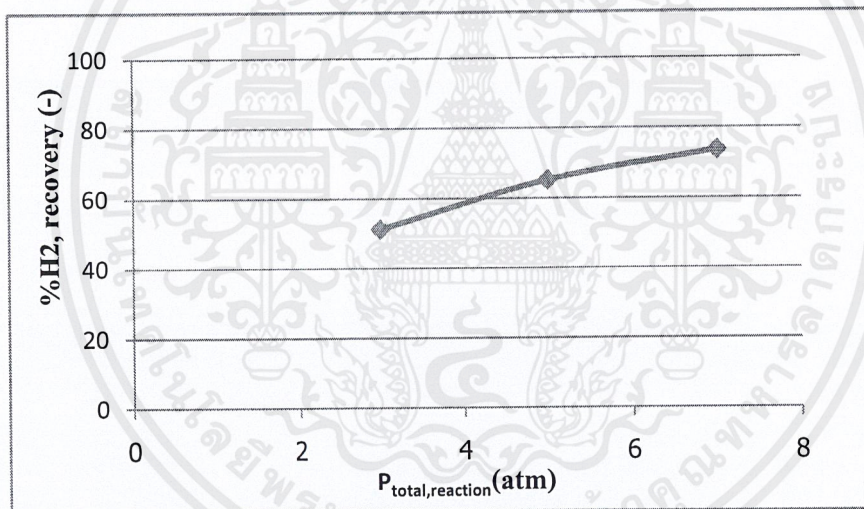
รูปที่ 4.5a ผลของค่าการแปลงผันทางเคมีที่ความดันรวมฝั่งเกิดปฏิกิริยา

($P_{total, reaction}$) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านภายใต้การปฏิบัติงานที่ ภาวะ non-isothermal with heater ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673$ K, $\dot{N}_{H_2O} / \dot{N}_{C_2H_5OH} = 12:1$, $\dot{N}_{C_2H_5OH}$

$\dot{N}_{sweep\ gas} = 1:5$, $P_{total, permeate} = 1$ atm, $W = 0.1$ g, $\dot{N}_{C_2H_5OH,0} = 0.0027$ mol/min, $\dot{N}_{total, reaction,0} = 0.035$ mol/min



(b)



(c)

รูปที่ 4.5 (b) ผลของความดันของไฮโดรเจนที่ความดันรวมฝั่งเกิดปฏิกิริยา ($P_{\text{total, reaction}}$) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

(c) ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริงที่อุณหภูมิเข้าฝั่งเกิดปฏิกิริยาที่ความดันรวมฝั่งเกิดปฏิกิริยา ($P_{\text{total, reaction}}$) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน ภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ non-isothermal with heater ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673 \text{ K}$

$$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 12:1, \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \dot{N}_{\text{sweep gas}} = 1:5, P_{\text{total, permeate}} = 1 \text{ atm},$$

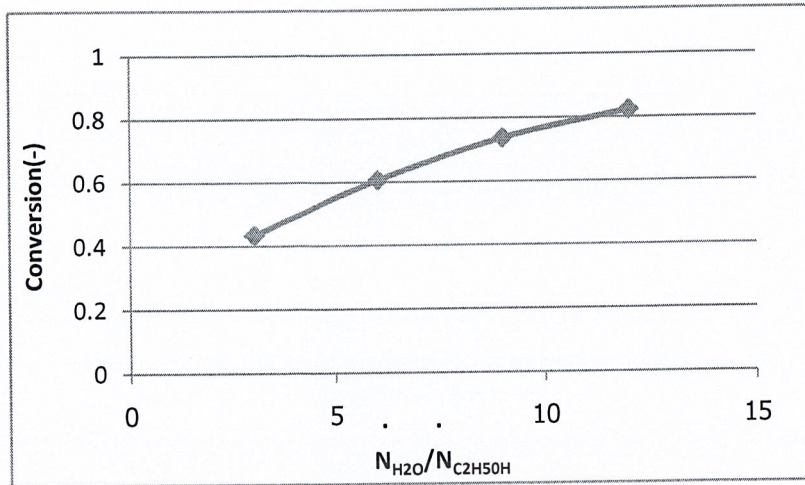
$$W = 0.1 \text{ g}, \dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0} = 0.0027 \text{ mol/min}, \dot{N}_{\text{total, reaction},0} = 0.035 \text{ mol/min}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

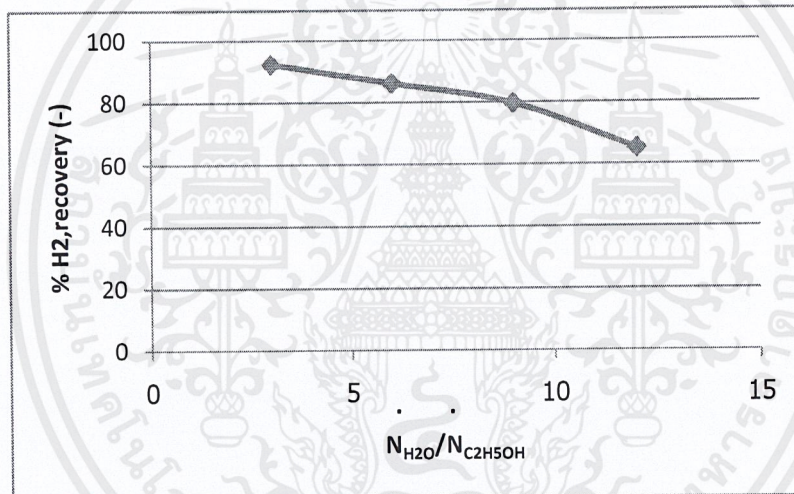
4.3.3 ผลของสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอล (molar feed ratio steam/ ethanol)

จากรูปที่ 4.6a แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มสัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอล ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีขึ้นทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงขึ้น และรูปที่ 4.6b แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณไอน้ำในสายป้อนที่สูงขึ้น จะเป็นการเจือจางไฮโดรเจนในฝั่งปฏิกิริยาทำให้ความแตกต่างของความดันไฮโดรเจนระหว่างฝั่งเกิดปฏิกิริยากับฝั่งเพอร์มีเอตต่ำลง ทำให้การแพร่ต่ำลงค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริงจึงต่ำลง





(a)



(b)

รูปที่ 4.6 (a) ผลของค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลที่อัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

(b) ผลของค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริงที่อัตราการป้อนเชิงโมลของไอน้ำต่อเอทานอลต่างๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

ภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ non-isothermal with heater ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673 \text{ K}$,

$\dot{N}_{H_2O}/\dot{N}_{C_2H_5OH} = 12:1, P_{\text{total,permeate}} = 1 \text{ atm}, P_{\text{total,reaction}} = 5 \text{ atm}, W=0.1 \text{ g}$,

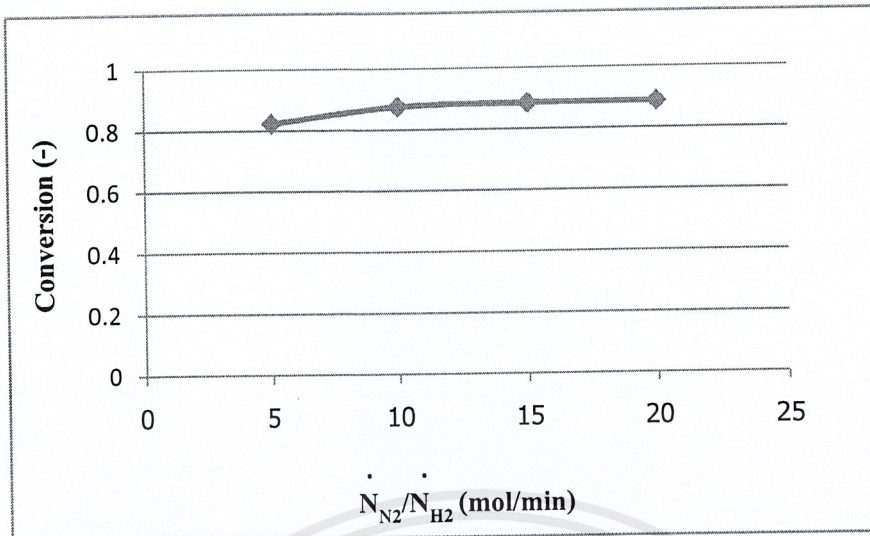
$\dot{N}_{C_2H_5OH,0} = 0.0027 \text{ mol/min}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

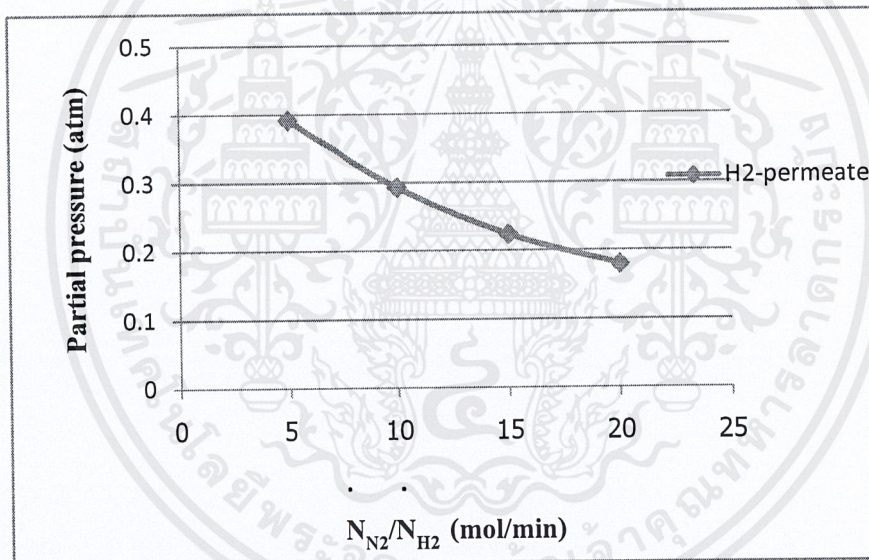
4.3.4 ผลของก๊าซพา (Sweep gas)

จากกราฟ รูปที่ 4.7a และ 4.7c แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนอัตราการไหลเชิงของก๊าซพาสูงทำให้ได้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลและเปอร์เซ็นต์รีคัพเวอร์รีของไฮโดรเจนสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อก๊าซไฮโดรเจนแพร่เข้าไปในฝั่งเพอร์มีเอต ก๊าซพาจะเป็นตัวพาก๊าซไฮโดรเจนไปยังปากทางออกของฝั่งเพอร์มีเอต ดังนั้นหากพาออกไปได้เร็วเท่าไรก็จะทำให้ความดันก๊าซไฮโดรเจน(ความเข้มข้น) ที่ฝั่งเพอร์มีเอตลดลง (รูปที่ 4.7b) เมื่อเทียบกับฝั่งเกิดปฏิกิริยาทำให้เกิดการแพร่ได้ดีขึ้น ทำให้เลื่อนไปด้านผลิตภัณฑ์ทำให้ได้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงขึ้น แต่ข้อจำกัดของการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซพา คือ ไฮโดรเจนที่ออกจากฝั่งเพอร์มีเอตจะมีความเข้มข้นต่ำ





(a)



(b)

รูปที่ 4.7(a) ผลของค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลที่สัดส่วนอัตราการป้อน

เชิงโมลต่างๆในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

(b) ผลของค่าความดันไฮโดรเจนฝั่งเพอร์มีเอตที่สัดส่วนอัตราการป้อน

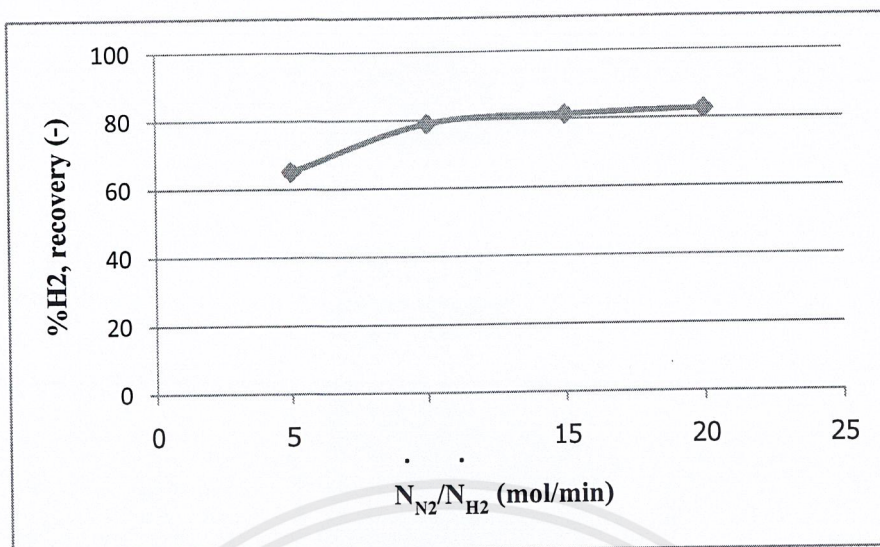
เชิงโมลต่างๆในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

ภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ non-isothermal with heater ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673$ K,

$\dot{N}_{H_2O}/\dot{N}_{C_2H_5OH} = 12:1$, $P_{total,permeate} = 1$ atm, $P_{total,reaction} = 5$ atm, $W = 0.1$ g,

$\dot{N}_{C_2H_5OH,0} = 0.0027$ mol/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7c ผลของค่าร้อยละไฮโดรเจนที่ได้จริงที่สัดส่วนอัตราการป้อนเชิงโมลต่างๆ ใน เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านภายใต้การปฏิบัติงานที่ภาวะ non-isothermal with heater ที่ $T_{r,0} = T_{p,0} = 673$ K, $\dot{N}_{H_2O} / \dot{N}_{C_2H_5OH} = 12:1$, $P_{total,permeate} = 1$ atm, $P_{total,reaction} = 5$ atm, $W = 0.1$ g, $\dot{N}_{C_2H_5OH,0} = 0.0027$ mol/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 วิจารณ์ผลการศึกษา

การศึกษาครั้งนี้ต้องการที่จะลดภาวะในการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปเอทานอลด้วยไอน้ำ เพื่อลดพลังงานและค่าใช้จ่ายที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ให้ต่ำที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาที่อุณหภูมิที่สูงประมาณ 673-873 เคลวิน ความดัน 2 บรรยากาศ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลบนตัวรองรับอะลูมินา เป็นการเปรียบเทียบสมรรถนะระหว่างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน[12] ผลที่ได้พบว่า เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านมีสมรรถนะที่ดีกว่าแบบเบดบรรจุและในงานวิจัยที่ทำการศึกษาที่อุณหภูมิต่ำลงมา คือ ที่ 673-723 เคลวิน ความดัน 2 บรรยากาศ เปรียบเทียบสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล แพลตทินัม และ รูทีเนียม ในเครื่องปฏิกรณ์แบบอุณหภูมิคงที่ พบว่าการใช้ รูทีเนียม ให้สมรรถนะสูงที่สุด แต่ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนิกเกิล และ แพลตทินัม ให้ผลใกล้เคียงกัน [7,13] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 573-773 เคลวิน ความดัน 5 บรรยากาศ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา เนื่องจากราคาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาถูกกว่าแพลตทินัม และรูทีเนียม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบอุณหภูมิไม่คงที่ที่ติดอุปกรณ์ให้ความร้อนเนื่องจากต้องการจะใกล้เคียงกับภาวะปฏิบัติการจริงมากที่สุด โดยนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านอุณหภูมิคงที่ และแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบอุณหภูมิไม่คงที่ที่ไม่มีมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม

ส่วนกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่นำมาใช้เป็นงานวิจัยของ Akande และคณะ เป็นแบบจำลองที่ใช้ได้ใกล้เคียงกับการทดลองซึ่งเป็นการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ส่วนพารามิเตอร์ที่อธิบายเกี่ยวกับอัตราการแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านแพลตเตียม ผู้วิจัยได้ใช้ค่าที่เสนอในงานวิจัยของ Tosti และคณะ

สรุปผลการศึกษา

5.1 สรุปผลการศึกษา

จากผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่สถานะเดียวกัน เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านแบบอุณหภูมิกงที่ จะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลจะสูงกว่าแบบอุณหภูมิต่ำที่สถานะเดียวกัน และเมื่อพิจารณาเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านแบบอุณหภูมิต่ำที่ที่ใช้อุปกรณ์ให้ความร้อนจะให้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลจะสูงกว่า แบบไม่ใช้อุปกรณ์ให้ความร้อน

ผลของการคำนวณยังชี้ให้เห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของเอทานอล ต้องดำเนินการที่สถานะที่อุณหภูมิต่ำ ความดัน สัดส่วนของแก๊สพาคต่อเอทานอลและสัดส่วนของน้ำต่อเอทานอลสูงๆ จึงจะได้ค่าการแปลงผันทางเคมีของเอทานอลสูง และจากผลการคำนวณสถานะที่ดีที่สุด คือ ที่อุณหภูมิต่ำ 773 เคลวิน ความดันในการเกิดปฏิกิริยา 7 บรรยากาศ สัดส่วนของแก๊สพาคต่อเอทานอล 15:1 และสัดส่วนของน้ำต่อเอทานอล 12:1

5.3 ข้อเสนอแนะ

การศึกษาของงานวิจัยนี้ไม่ได้คำนึงการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจจะเกิดขึ้นได้ เมื่อดำเนินการจริงและเพิ่มพารามิเตอร์ในการศึกษาจะทำให้ได้ผลใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] H. Scott Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th.ed , Pearson Education International. 2006.
- [2] ชันทอง สุนทรภา, เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน , โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547 .
- [3] รัตนา จิระรัตนานนท์. กระบวนการแยกด้วยเยื่อแผ่นสังเคราะห์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2541.
- [4] F. Gallucci, M. De Falco, S. Tosti , L. Marrelli , A. Basile , The effect of the hydrogen flux pressuer and temperature dependence factor on the membrane reactor performances, International journal of hydrogen energy 32, 2007, pp 4052-4058.
- [5] A . Abayomi, A. Ahmed, A. I. Raphael , D. Ajay, Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni/Al₂O₃ in a packed bed tubular reactor, International journal of hydrogen energy 31 ,2006, pp 1707-1715.
- [6] M. Pankaj ,G. Shouvik , V. Anand, K. Ranajit , Stream reforming of ethanol using a commercial nikel-based catalyst, Ind.Eng.Chem.Res. 46, 2007 , pp 8471- 8479.
- [7] S. Tosti , F. Basile , F. Borgognoni ,Low pressure ethanol ethanol Stream reforming in a Pd-Ag membrane reactor ,Part 1 : Ru-based catalyst , Journal of Membrane Science 308, 2008, pp 258-263.
- [8] V. Mas , M.L.Bergamini , G.Baronetti , N.Amadeo , M.Laborde , Kinetic study of ethanol Stream reforming using a nikel-based catalyst, Top Catal. 51, 2008, pp 39-48.
- [9] George T. Austin, Shreve's Chemical Process Industries. 5th.ed International Edition, McGraw-Hill.
- [10] J.M. Smith, H.C.Van Ness,M.M. Abbott, Introduction to Chemical Enginrring Thermo dynamics.7th.ed , McGraw-Hill.
- [11] F.A. Lewis ,The palladium hydrogen system London, Academic Press 94, 1967.

- [12] F. Gallucci, M. De Falco, S. Tosti , L. Marrelli , A. Basile, Ethanol stream reforming in a Pd-Ag membrane reactor : A modeling work comparison with the traditional system, International journal of hydrogen energy 33, 2008, pp 644-651.
- [13] S. Tosti , F. Basile , F. Borgognoni ,Low pressure ethanol ethanol Stream reforming in a Pd-Ag membrane reactor ,Part 2 : Pt-based catalyst and Ni-based catalyst and general comparision, Journal of Membrane Science 308, 2008, pp 258-263.



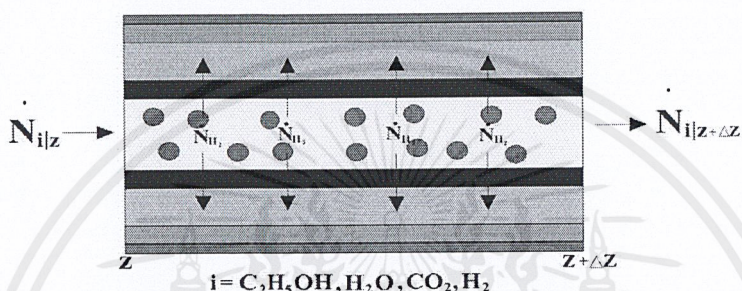
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

พิสูจน์สมการสมดุลโมลและสมดุลพลังงาน

1. สมดุลโมล

1.1 ฟังเกิดปฏิกิริยา (Reaction side)



รูปที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเล็กผ่านสำหรับสมดุล โมลในฟังเกิดปฏิกิริยา

In by flow rate - out by flow rate - out by diffusion + generate = accumulate

$$\dot{N}_{i|z} - \dot{N}_{i|z+\Delta z} - J_i 2\pi r_m \Delta z + \rho A r_i \Delta z = 0 \quad (1)$$

จาก (1) จะได้ $\frac{d\dot{N}_i}{dz} = \rho A r_i - J_i 2\pi r_m$

หรือเมื่อเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

จาก $dw = \rho \pi r_m^2 dz$ จะได้

$$\frac{d\dot{N}_i}{dw} = r_i - \frac{J_i 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \frac{d\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{dz} = r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (2)$$

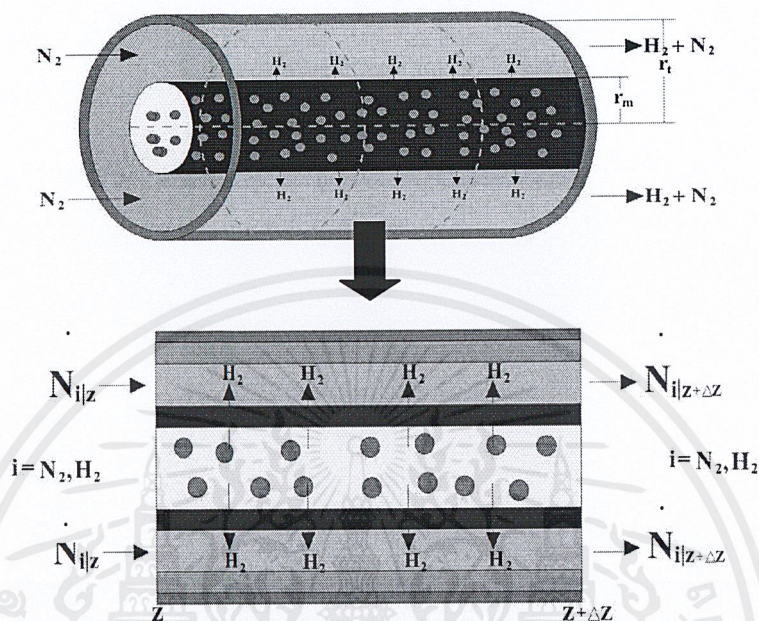
$$\text{H}_2\text{O} : \frac{d\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = 3r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (3)$$

$$\text{CO}_2 : \frac{d\dot{N}_{\text{C}}}{dz} = -2r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (4)$$

$$\text{H}_2 : \frac{d\dot{N}_{\text{H}_2}}{dz} = -6r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \frac{J_{\text{H}_2} 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2} \quad (5)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 ฝั่งเพอร์มีเอต (Permeate side)



รูปที่ 2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านสำหรับสมมูลโมลในฝั่งเกิดเพอร์มีเอต

In by flow rate - out by flow rate + out by diffusion = accumulate

$$\dot{N}_{i|z} - \dot{N}_{i|z+\Delta z} + J_i 2\pi r_m \Delta z = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dN_i}{dz} = \rho A r_i - J_i 2\pi r_m$$

หรือเมื่อเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\frac{dN_i}{dw} = r_i - \frac{J_i 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2}$$

$$H_2 : \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dw} = \frac{J_{H_2} 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2} \quad (7)$$

$$\text{Sweep gas, } N_2 : \frac{d\dot{N}_{N_2}}{dw} = \frac{J_{N_2} 2\pi r_m}{\rho \pi r_m^2} = 0 \quad (8)$$

เมื่อ $J_{N_2} = 0$

$$\dot{N}_{\text{total permeate}} = \dot{N}_{H_2} + \dot{N}_{N_2} \quad (9)$$

$$\dot{N}_{\text{total reaction}} = \dot{N}_{C_2H_5OH} + \dot{N}_{H_2O} + \dot{N}_{CO_2} + \dot{N}_{H_2} \quad (10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการกฏอัตรา (rate of reaction)

$$r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = - \frac{k_0 e^{-E_{\text{reaction}}/RT} [\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \frac{\text{P}_{\text{CO}_2}^2 \text{P}_{\text{H}_2}^6}{K_P \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}^3}]}{[1 + \text{P}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} K_A]^2} \quad (11)$$

Permeate flux (hydrogen flux)

$$J_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} (\exp(-E_{\text{reaction}}/RT)) [\sqrt{\text{P}_{\text{H}_2, \text{lumen}}} - \sqrt{\text{P}_{\text{H}_2, \text{shell}}}] / t \quad (12)$$

$$\text{P}_{\text{H}_2, \text{reaction}} = [\text{P}_{\text{total, reaction}}] [\dot{\text{N}}_{\text{H}_2, \text{reaction}} / \dot{\text{N}}_{\text{total, reaction}}]$$

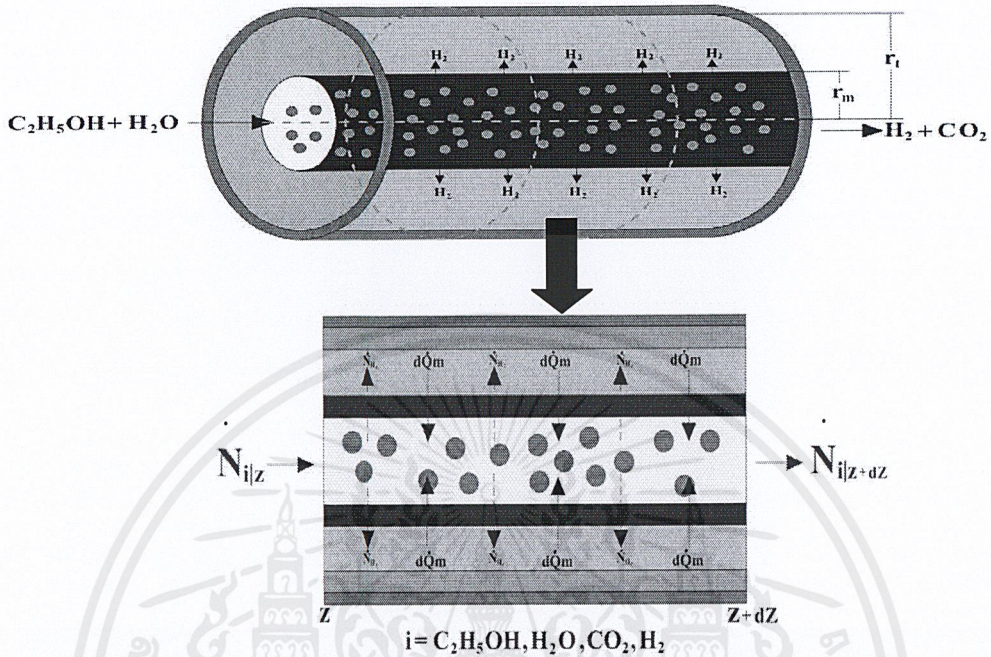
$$\text{P}_{\text{H}_2, \text{permeate}} = [\text{P}_{\text{total, permeate}}] [\dot{\text{N}}_{\text{H}_2, \text{permeate}} / \dot{\text{N}}_{\text{total, permeate}}]$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. สมดุลพลังงาน

2.1 ฟังก์ชันปฏิกิริยา (Reaction side)



รูปที่ 3 เครื่องปฏิกรณ์เชื้อเพลิงผ่านสำหรับสมดุลพลังงานในฟังก์ชันปฏิกิริยา

$$\text{In} - \text{Out} + \text{Generation} = \text{Accumulation} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{In} = d\dot{Q}_m + & [\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} C_{p,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (T_r - T_{\text{ref}})]_z + [\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,\text{H}_2\text{O}} (T_r - T_{\text{ref}})]_z \\ & + [\dot{N}_{\text{CO}_2} C_{p,\text{CO}_2} (T_r - T_{\text{ref}})]_z + [\dot{N}_{\text{H}_2} C_{p,\text{H}_2} (T_r - T_{\text{ref}})]_z \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{Out} = & [\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} C_{p,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (T_r - T_{\text{ref}})]_z + d[\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} C_{p,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (T_r - T_{\text{ref}})] \\ & + [\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,\text{H}_2\text{O}} (T_r - T_{\text{ref}})]_z + d[\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,\text{H}_2\text{O}} (T_r - T_{\text{ref}})] + [\dot{N}_{\text{CO}_2} C_{p,\text{CO}_2} (T_r - T_{\text{ref}})]_z \\ & + d[\dot{N}_{\text{CO}_2} C_{p,\text{CO}_2} (T_r - T_{\text{ref}})] + [\dot{N}_{\text{H}_2} C_{p,\text{H}_2} (T_r - T_{\text{ref}})]_z + d[\dot{N}_{\text{H}_2} C_{p,\text{H}_2} (T_r - T_{\text{ref}})] \\ & + [J_{\text{H}_2} dA_m C_{p,\text{H}_2} (T_p - T_{\text{ref}})] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{Generation} = & (-r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) \rho \pi r_m^2 dz [H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\circ + C_{p,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (T_r - T_{\text{ref}})] \\ & + r_{\text{H}_2\text{O}} \rho \pi r_m^2 dz [H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + C_{p,\text{H}_2\text{O}} (T_r - T_{\text{ref}})] \\ & + r_{\text{CO}_2} \rho \pi r_m^2 dz [H_{\text{CO}_2}^\circ + C_{p,\text{CO}_2} (T_r - T_{\text{ref}})] \\ & + r_{\text{H}_2} \rho \pi r_m^2 dz [H_{\text{H}_2}^\circ + C_{p,\text{H}_2} (T_r - T_{\text{ref}})] \end{aligned} \quad (16)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก

$$\frac{r_{C_2H_5OH}}{-1} = \frac{r_{H_2O}}{-3} = \frac{r_{CO_2}}{2} = \frac{r_{H_2}}{6}$$

$$\begin{aligned} \text{Generation} = & r_{C_2H_5OH} \rho \pi r_m^2 dz [-[H_{C_2H_5OH}^\circ + C_{p,C_2H_5OH}(T_r - T_{ref})] \\ & -3[H_{H_2O}^\circ + C_{p,H_2O}(T_r - T_{ref})] + 2[H_{CO_2}^\circ + C_{p,CO_2}(T_r - T_{ref})] \\ & + 6[H_{H_2}^\circ + C_{p,H_2}(T_r - T_{ref})]] \end{aligned} \quad (17)$$

ที่สภาวะ steady state

$$\text{Accumulation} = 0 \quad (18)$$

แทนสมการ (14), (15), (17) และ (18) แทนในสมการ (13)

$$\begin{aligned} 0 = & (U_m 2\pi r_m dz (T_p - T_r) - d[\dot{N}_{C_2H_5OH} C_{p,C_2H_5OH}(T_r - T_{ref})] - d[\dot{N}_{H_2O} C_{p,H_2O}(T_r - T_{ref})] \\ & - d[\dot{N}_{CO_2} C_{p,CO_2}(T_r - T_{ref})] - d[\dot{N}_{H_2} C_{p,H_2}(T_r - T_{ref})] - [J_{H_2} 2\pi r_m dz C_{p,H_2}(T_p - T_{ref})] \\ & + r_{C_2H_5OH} \rho \pi r_m^2 dz [-[H_{C_2H_5OH}^\circ + C_{p,C_2H_5OH}(T_r - T_{ref})] \\ & -3[H_{H_2O}^\circ + C_{p,H_2O}(T_r - T_{ref})] + 2[H_{CO_2}^\circ + C_{p,CO_2}(T_r - T_{ref})] \\ & + 6[H_{H_2}^\circ + C_{p,H_2}(T_r - T_{ref})]] \end{aligned} \quad (19)$$

$$- d[\dot{N}_{C_2H_5OH} C_{p,C_2H_5OH}(T_r - T_{ref})] = -C_{p,C_2H_5OH} [\dot{N}_{C_2H_5OH} dT_r + T_r d\dot{N}_{C_2H_5OH} - T_{ref} d\dot{N}_{C_2H_5OH}] \quad (20)$$

$$- d[\dot{N}_{H_2O} C_{p,H_2O}(T_r - T_{ref})] = -C_{p,H_2O} [\dot{N}_{H_2O} dT_r + T_r d\dot{N}_{H_2O} - T_{ref} d\dot{N}_{H_2O}] \quad (21)$$

$$- d[\dot{N}_{CO_2} C_{p,CO_2}(T_r - T_{ref})] = -C_{p,CO_2} [\dot{N}_{CO_2} dT_r + T_r d\dot{N}_{CO_2} - T_{ref} d\dot{N}_{CO_2}] \quad (22)$$

$$- d[\dot{N}_{H_2} C_{p,H_2}(T_r - T_{ref})] = -C_{p,H_2} [\dot{N}_{H_2} dT_r + T_r d\dot{N}_{H_2} - T_{ref} d\dot{N}_{H_2}] \quad (23)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แทนสมการ (20) - (23) ลงในสมการที่ (19)

$$\begin{aligned}
 0 = & U_m 2\pi r_m dz (T_p - T_r) - C_{p,C_2H_5OH} [\dot{N}_{C_2H_5OH} dT_R + T_r d\dot{N}_{C_2H_5OH} - T_{ref} d\dot{N}_{C_2H_5OH}] \\
 & - C_{p,H_2O} [\dot{N}_{H_2O} dT_r + T_r d\dot{N}_{H_2O} - T_{ref} d\dot{N}_{H_2O}] - C_{p,CO_2} [\dot{N}_{CO_2} dT_r + T_r d\dot{N}_{CO_2} - T_{ref} d\dot{N}_{CO_2}] \\
 & - C_{p,H_2} [\dot{N}_{H_2} dT_r + T_r d\dot{N}_{H_2} - T_{ref} d\dot{N}_{H_2}] - [J_{H_2} 2\pi r_m dz C_{p,H_2} (T_p - T_{ref})] \\
 & + r_{C_2H_5OH} \rho \pi r_m^2 dz [-[H_{C_2H_5OH}^\circ + C_{p,C_2H_5OH} (T_R - T_{ref})] - 3[H_{H_2O}^\circ + C_{p,H_2O} (T_r - T_{ref})] \\
 & + 2[H_{CO_2}^\circ + C_{p,CO_2} (T_r - T_{ref})] + 6[H_{H_2}^\circ + C_{p,H_2} (T_r - T_{ref})]] \quad (24)
 \end{aligned}$$

เมื่อ

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{rxn}^\circ &= 6H_{H_2}^\circ + 2H_{CO_2}^\circ - 3H_{H_2O}^\circ - H_{C_2H_5OH}^\circ \\
 \Delta C_p &= C_{p,H_2} + 2C_{p,CO_2} - 3C_{p,H_2O} - C_{p,C_2H_5OH}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น จึงเขียนสมการ (24) ใหม่ แล้วหารตลอดด้วย dz

$$\begin{aligned}
 0 = & U_m 2\pi r_m (T_p - T_r) - C_{p,C_2H_5OH} \left[\dot{N}_{C_2H_5OH} \frac{dT_R}{dz} + T_r \frac{d\dot{N}_{C_2H_5OH}}{dz} - T_{ref} \frac{d\dot{N}_{C_2H_5OH}}{dz} \right] \\
 & - C_{p,H_2O} \left[\dot{N}_{H_2O} \frac{dT_r}{dz} + T_r \frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} - T_{ref} \frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} \right] - C_{p,CO_2} \left[\dot{N}_{CO_2} \frac{dT_r}{dz} + T_r \frac{d\dot{N}_{CO_2}}{dz} - T_{ref} \frac{d\dot{N}_{CO_2}}{dz} \right] \\
 & - C_{p,H_2} \left[\dot{N}_{H_2} \frac{dT_r}{dz} + T_r \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dz} - T_{ref} \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dz} \right] - [J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_p - T_{ref})] \\
 & + r_{C_2H_5OH} \rho \pi r_m^2 [\Delta H_{rxn}^\circ + \Delta C_p (T_R - T_{ref})] \quad (25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dT_R}{dz} = & \{ U_m 2\pi r_m (T_p - T_r) - C_{p,C_2H_5OH} (T_r - T_{ref}) \frac{d\dot{N}_{C_2H_5OH}}{dz} \\
 & - C_{p,H_2O} (T_r - T_{ref}) \frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} - C_{p,CO_2} (T_r - T_{ref}) \frac{d\dot{N}_{CO_2}}{dz} \\
 & - C_{p,H_2} (T_r - T_{ref}) \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dz} - [J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_p - T_{ref})] \\
 & + r_{C_2H_5OH} \rho \pi r_m^2 [\Delta H_{rxn}^\circ + \Delta C_p (T_r - T_{ref})] \} / [C_{p,C_2H_5OH} \dot{N}_{C_2H_5OH} + C_{p,H_2O} \dot{N}_{H_2O} \\
 & + C_{p,CO_2} \dot{N}_{CO_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}] \quad (26)
 \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{d\dot{N}_{C_2H_5OH}}{dz} = -r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 \quad (27)$$

$$\frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} = -3r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 \quad (28)$$

$$\frac{d\dot{N}_{CO_2}}{dz} = 2r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 \quad (29)$$

$$\frac{d\dot{N}_{H_2}}{dz} = 6r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 - J_{H_2}2\pi r_m \quad (30)$$

แทนสมการ (26) - (30) ใน (25) และจัดสมการใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{dT_r}{dz} = & \{U_m 2\pi r_m (T_p - T_r) - C_{p,C_2H_5OH}(T_r - T_{ref}) - r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 \\ & - C_{p,H_2O}(T_r - T_{ref}) - 3r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 - C_{p,CO_2}(T_r - T_{ref})2r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 \\ & - C_{p,H_2}(T_r - T_{ref})(2r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 - J_{H_2}2\pi r_m) - [J_{H_2}2\pi r_m C_{p,H_2}(T_p - T_{ref})] \\ & + r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 [\Delta H_{rxn}^\circ + \Delta C_p(T_r - T_{ref})] \} / C_{p,C_2H_5OH}\dot{N}_{C_2H_5OH} + C_{p,H_2O}\dot{N}_{H_2O} \\ & + C_{p,CO_2}\dot{N}_{CO_2} + C_{p,H_2}\dot{N}_{H_2} \end{aligned}$$

จัดสมการใหม่ได้

$$\frac{dT_r}{dz} = \frac{U_m 2\pi r_m (T_p - T_r) + r_{C_2H_5OH}\rho\pi r_m^2 \Delta H_{rxn}^\circ - J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)}{C_{p,C_2H_5OH}\dot{N}_{C_2H_5OH} + C_{p,H_2O}\dot{N}_{H_2O} + C_{p,CO_2}\dot{N}_{CO_2} + C_{p,H_2}\dot{N}_{H_2}} \quad (31)$$

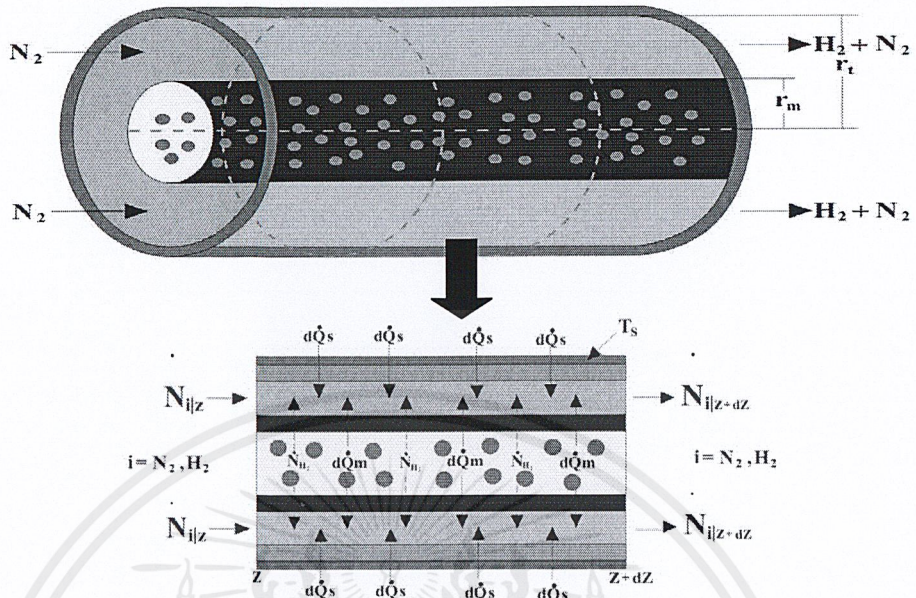
หรือเมื่อเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

จาก $dw = \rho\pi r_m^2 dz$ จะได้

$$\frac{dT_r}{dw} = \frac{\frac{U_m 2\pi r_m (T_p - T_r)}{\rho\pi r_m^2} + r_{C_2H_5OH}\Delta H_{rxn}^\circ - \frac{[J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)]}{\rho\pi r_m^2}}{C_{p,C_2H_5OH}\dot{N}_{C_2H_5OH} + C_{p,H_2O}\dot{N}_{H_2O} + C_{p,CO_2}\dot{N}_{CO_2} + C_{p,H_2}\dot{N}_{H_2}} \quad (32)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ฝั่งเพอร์มีเอต (Permeate side)



รูปที่ 4 เครื่องปฏิกรณ์เยื่อเลือกผ่านสำหรับสมมูลพลังงานในฝั่งเพอร์มีเอต

$$\text{In} - \text{Out} + \text{Generation} = \text{Accumulation} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \text{In} = & d\dot{Q}_s + d\dot{Q}_m + [N_{N_2} \dot{C}_{p,N_2} (T_p - T_{ref})]_z + [N_{H_2} \dot{C}_{p,H_2} (T_p - T_{ref})]_z \\ & + [J_{H_2} dA_m \dot{C}_{p,H_2} (T_r - T_{ref})] \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \text{Out} = & [N_{N_2} \dot{C}_{p,N_2} (T_p - T_{ref})]_{z+d} + d[N_{N_2} \dot{C}_{p,N_2} (T_p - T_{ref})] \\ & + [N_{H_2} \dot{C}_{p,H_2} (T_p - T_{ref})]_{z+d} + d[N_{H_2} \dot{C}_{p,H_2} (T_p - T_{ref})] \end{aligned} \quad (35)$$

$$\text{Generation} = 0 \quad (36)$$

ที่สภาวะ steady state

$$\text{Accumulation} = 0 \quad (37)$$

แทนสมการ (34) - (36) แทนในสมการ (33)

$$\begin{aligned} 0 = & d\dot{Q}_s + d\dot{Q}_m + [N_{N_2} \dot{C}_{p,N_2} (T_p - T_{ref})]_z + [N_{H_2} \dot{C}_{p,H_2} (T_p - T_{ref})]_z \\ & + [J_{H_2} dA_m \dot{C}_{p,H_2} (T_r - T_{ref})] - [N_{N_2} \dot{C}_{p,N_2} (T_p - T_{ref})]_{z+d} - d[N_{N_2} \dot{C}_{p,N_2} (T_p - T_{ref})] \\ & - [N_{H_2} \dot{C}_{p,H_2} (T_p - T_{ref})]_{z+d} - d[N_{H_2} \dot{C}_{p,H_2} (T_p - T_{ref})] \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จัดสมการใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned}
 0 &= d\dot{Q}_s + d\dot{Q}_m + [J_{H_2} dA_m C_{p,H_2} (T_r - T_{ref})] - d[\dot{N}_{N_2} C_{p,N_2} (T_p - T_{ref})] \\
 &\quad - d[\dot{N}_{H_2} C_{p,H_2} (T_p - T_{ref})] \\
 0 &= U_s 2\pi r_t dz (T_s - T_p) + U_m 2\pi r_m dz (T_r - T_p) + [J_{H_2} 2\pi r_m dz C_{p,H_2} (T_r - T_{ref})] \\
 &\quad + C_{p,N_2} [\dot{N}_{N_2} dT_p + T_p d\dot{N}_{N_2} - \dot{N}_{N_2} dT_{ref} - T_{ref} d\dot{N}_{N_2}] \\
 &\quad - C_{p,H_2} [\dot{N}_{H_2} dT_p + T_{pd} d\dot{N}_{H_2} - \dot{N}_{H_2} dT_{ref} - T_{ref} d\dot{N}_{H_2}] \quad (38)
 \end{aligned}$$

หารตลอดสมการที่ (38) ด้วย dz

$$\begin{aligned}
 0 &= U_s 2\pi r_t (T_s - T_p) + U_m 2\pi r_m (T_r - T_p) + [J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_{ref})] \\
 &\quad + C_{p,N_2} \left[\dot{N}_{N_2} \frac{dT_p}{dz} + T_p \frac{d\dot{N}_{N_2}}{dz} - T_{ref} \frac{d\dot{N}_{N_2}}{dz} \right] \\
 &\quad - C_{p,H_2} \left[\dot{N}_{H_2} \frac{dT_p}{dz} + T_{pd} \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dz} - T_{ref} \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dz} \right] \quad (39)
 \end{aligned}$$

$$\text{จาก } \frac{d\dot{N}_{N_2}}{dz} = 0 \quad (40)$$

$$\frac{d\dot{N}_{H_2}}{dz} = J_{H_2} 2\pi r_m \quad (41)$$

นำสมการ (40) และ (41) แทนใน (39) จัดสมการใหม่

$$\begin{aligned}
 [C_{p,N_2} \dot{N}_{N_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}] \frac{dT_p}{dz} &= U_s 2\pi r_t (T_s - T_p) + U_m 2\pi r_m (T_r - T_p) \\
 &\quad + [J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_{ref})] + J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} T_p \\
 &\quad + J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} T_{ref}
 \end{aligned}$$

จัดสมการใหม่

$$\frac{dT_p}{dz} = \frac{U_s 2\pi r_t (T_s - T_p) + U_m 2\pi r_m (T_r - T_p) + [J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_{ref})]}{C_{p,N_2} \dot{N}_{N_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}} \quad (42)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือเมื่อเทียบกับน้ำหนักตัวแรงปฏิกิริยา

จาก $dw = \rho\pi r_m^2 dz$ จะได้

$$\frac{dT_p}{dw} = \frac{\frac{U_s 2\pi r_t (T_s - T_p)}{[\rho\pi r_m^2]} + \frac{U_m 2\pi r_m (T_r - T_p)}{[\rho\pi r_m^2]} + \frac{[J_{H_2} 2\pi r_m C_{p,H_2} (T_r - T_p)]}{[\rho\pi r_m^2]}}{[C_{p,N_2} \dot{N}_{N_2} + C_{p,H_2} \dot{N}_{H_2}]} \quad (43)$$

การคำนวณความร้อนของปฏิกิริยาของความร้อน (Heat of reaction)

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn}^0 + \Delta C_{pi}(T - 298)$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = 6H_{H_2}^0 + 2H_{CO_2}^0 - 3H_{H_2O}^0 - H_{H_2}^0$$

$$\Delta C_p = C_{p,H_2} + 2C_{p,CO_2} - 3C_{p,H_2O} - C_{p,C_2H_5OH}$$

การคำนวณค่าความจุความร้อน

โดย คำนวณค่าความจุความร้อนสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$C_p = a + b(T) + c(T)^2 + d(T)^3 \quad (\text{หน่วย J/mol.K})$$

ตารางที่ 1 ค่าคงที่ของสารสำหรับการคำนวณค่าความจุความร้อนจำเพาะ (C_p)

สาร	สูตร	a	$b \times 10^{-2}$	$c \times 10^{-5}$	$d \times 10^{-9}$
ไนโตรเจน	N_2	28.90	-0.15	0.80	-2.87
ไอน้ำ	H_2O	32.24	0.19	1.05	-3.59
คาร์บอนไดออกไซด์	CO_2	22.26	5.98	-3.50	7.46
ไฮโดรเจน	H_2	29.11	-0.19	0.40	-0.87
เอทานอล	C_2H_5OH	61.31	0.15	8.75	19.83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้