

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมต

A mathematical model for CO removal in reformat gas



ประทีป อัจฉริยะ
สุรัชย์ เกียรติเรืองชัย

๒/๒๗๘๖
๒๕๕๐

เลขที่.....
เลขทะเบียน **83208**
วัน,เดือน,ปี - ๖ ส.ค. 2551

b. 119 ๖2A3A
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A mathematical model for CO removal in reformat gas



**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**

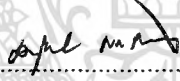
2007

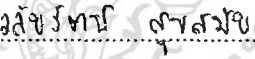
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

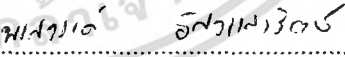
หัวข้อปริญญาโท แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์
ในรีฟอร์มเมต
จัดทำโดย นายประทีป อัจฉริยะ เลขประจำตัว 47010424
นายสุรชัย เกียรติเรืองชัย เลขประจำตัว 47010890
ปริญญาโท วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขา วิศวกรรมเคมี
พ.ศ. 2550
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.วัลย์รัตน์ สุขสมัย

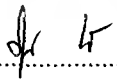
ปริญญาโทนี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาโท


.....กรรมการ
(ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง)


.....กรรมการ
(ดร.วัลย์รัตน์ สุขสมัย)


.....กรรมการ
(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)


.....กรรมการ
(ดร.สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title A mathematical model for CO removal in reformat gas
By Mr. Prateep Ajanapanya Student ID.47010424
 Mr. Surachai Kiatruengchai Student ID.47010890
Advisor Asst.Prof.Dr.Duangkamol Na Ranong
 Dr. Walairat Suksamai
Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)
 Department of Chemical Engineering
 Faculty of Engineering
 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

This research proposes a mathematical model which, use study for CO removal in reformat gas of packed bed reactor and membrane reactor. In building mathematical model, utilized kinetic data of catalyst condemns Pt 0.5 wt. % - Fe 0.02 wt. % on Al₂O₃ support beneath the hypothesis of the model that the steady state condition, model the procedure beneath temperature condition of gas 200 °C, 1 atmoshphere pressure and 0.5 gram of Pt 0.5 wt.%-Fe 0.02 wt.% on Al₂O₃. A membrane chooses to change compare with the packed bed reactor for seek the efficiency for CO removal in reformat gas by consider from the selective CO oxidation reaction. From the simulation results, the simulation graph illustrate selective CO oxidation in membrane reactor better than packed reactor.

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณคุณอาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชา มอบความรู้ คำแนะนำ และความช่วยเหลือในการดำเนินโครงการนี้ให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง อาจารย์ผู้ควบคุมงานวิจัย ที่มอบ คำแนะนำ คำปรึกษา และความช่วยเหลือ รวมถึงแนวทางในการแก้ปัญหา ตลอดทั้งคำสั่งสอนอัน ทรงคุณค่า คณะผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านและขอกราบขอบพระคุณในความ กรุณาเป็นอย่างยิ่งที่ช่วยผลักดันให้ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.วัลย์รัตน์ สุขสมัย ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือต่างๆ ตลอดจนคำสั่งสอนอันทรงคุณค่าที่มอบให้กับคณะผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาที่อบรมสั่งสอนให้คณะผู้วิจัยดำเนินงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงได้ ด้วยดี

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือสำหรับการใช้ เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ คุณรัตนภรณ์ ยวงสวัสดิ์ ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษา ความช่วยเหลือต่างๆ และคอยให้กำลังใจเสมอมา

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ คณะวิศวกรรมศาสตร์ทุกคน ที่ให้ความอบอุ่นและ กำลังใจมาตลอดระยะเวลาในการศึกษาเล่าเรียนจนเสร็จสิ้นการศึกษา

สุดท้ายนี้คณะผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกครอบครัวของคณะผู้วิจัย ที่เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุกๆเรื่อง ทำให้สามารถทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วง ด้วยดี คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ คณะผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุก ท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับ ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
รายการสัญลักษณ์.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการศึกษา.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ทฤษฎี.....	3
2.1.1 วิธีการในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO removal approaches).....	3
2.1.2 การนำไฮโดรเจนไปใช้ประโยชน์.....	11
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
บทที่ 3 การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์.....	17
3.1 แบบจำลองสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (packed bed reactor).....	17
3.2 แบบจำลองสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (membrane reactor).....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการศึกษา.....	22
4.1 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์.....	23
4.2 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมล ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	24
4.3 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจน.....	25
4.4 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สออกซิเจน.....	26
4.5 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมล ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	27
4.6 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของไอน้ำ.....	28
4.7 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไนโตรเจน.....	29
4.8 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	31
4.9 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของแก๊สไฮโดรเจน.....	32
4.10 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอวเตอร่าแก๊สซิฟท์ แบบย้อนกลับ.....	33
4.11 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การแปลงผัน ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	34
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา.....	36
เอกสารอ้างอิง.....	37
ภาคผนวก.....	38

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ประเภทของเชื้อเลือกผ่านอนินทรีย์.....	6
2.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สผ่านเชื้อเลือกผ่าน.....	14
3.1 สมการทางจลนพลศาสตร์ของแต่ละปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์.....	17
3.2 ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์.....	21
ก.1 ค่าคงที่ของสารสำหรับการคำนวณค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Cp).....	45



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันในหอคูดซับและระยะเวลาใน 1 รอบการทำงาน.....	5
2.2 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ Knudsen.....	7
2.3 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ surface.....	7
2.4 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ capillary condensation	8
2.5 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ molecular sieving	8
2.6 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเชื้อแลกเปลี่ยน โพรตอน.....	12
2.7 เปรอร์เซ็นต์การแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์กับอุณหภูมิ ระหว่างเครื่องปฏิกรณ์แบบ เบดบรรจุและเครื่องปฏิกรณ์ระดับ ไมโคร.....	15
4.1 อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	23
4.2 อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	24
4.3 อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	25
4.4 อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	26
4.5 อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	27
4.6 อัตราการไหลของไอน้ำที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	28
4.7 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	29
4.8 อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ต่างๆ.....	31
4.9 อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	32
4.10 อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สซิฟท์แบบย้อนกลับที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	33
4.11 เปรอร์เซ็นต์การแปลงผันที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	34
ก.1 แสดงลักษณะการไหลของสารภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ.....	39
ก.2 แสดงลักษณะการถ่ายเทพลังงานภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ.....	40
ก.3 แสดงลักษณะการแพร่ของสารในเครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเลือกผ่าน.....	42
ก.4 แสดงลักษณะการถ่ายเทพลังงานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเลือกผ่าน.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการสัญลักษณ์

- C_i = ความเข้มข้นของสาร i [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
- $C_{p,i}$ = ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสาร i [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
- d_{pore} = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของเยื่อเลือกผ่าน [cm]
- $D_{KA,i}$ = สัมประสิทธิ์การแพร่ Knudsen (knudsen diffusivity) ของสาร i [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
- E_r = พลังงานเชิงพลังงาน [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
- $F_{i,w}$ = อัตราการไหลเชิงโมลของสาร i [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
- $H_{i,w}$ = ความร้อนการเกิดปฏิกิริยาของสาร i [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- k_E = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน [$\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
- L = ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ [m]
- mw_i = น้ำหนักโมเลกุลของสาร i [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- $N_{i,r}$ = พลังงานการแพร่ของสาร i [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
- P_i = ความดันย่อยของสารประกอบ i [atm]
- r = รัศมีของเครื่องปฏิกรณ์ [m]
- r_{CO} = อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
- r_{H_2} = อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
- r_{WGS} = อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชัน [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
- r_{r-WGS} = อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชันย้อนกลับ [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
- R = ค่าคงที่ของแก๊ส [$\text{kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
- T = อุณหภูมิ [$^{\circ}\text{C}$]
- \dot{v} = อัตราการไหลเชิงปริมาตร [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
- w = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา [g]

ตัวอักษรกรีก

- ρ = ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แหล่งพลังงานฟอสซิล ได้แก่ น้ำมันปิโตรเลียม, แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน เป็นต้น ซึ่งแหล่งพลังงานนี้มีอยู่อย่างจำกัดและมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต จึงจำเป็นที่ต้องจัดหาแหล่งพลังงานทดแทนที่สามารถหมุนเวียนมาใช้ได้ใหม่ เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ได้อย่างยั่งยืน ปัจจุบันไฮโดรเจนนับเป็นพลังงานทดแทนทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งกระบวนการที่นิยมใช้สำหรับผลิตไฮโดรเจนคือ กระบวนการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นรีฟอร์มเมต (reformate gas) ที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักและสิ่งเจือปนอื่นๆ ดังนั้นจึงต้องกำจัดสิ่งเจือปนเพื่อให้แก๊สไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (selective CO oxidation) เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมต ทำให้แก๊สไฮโดรเจนที่ได้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง หรือนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ เช่น สารตั้งต้นในอุตสาหกรรมการผลิตเอทิลีน, สารตั้งต้นในการสังเคราะห์แอมโมเนีย, สารตั้งต้นในกระบวนการผลิตเมทานอล และปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ จำเป็นต้องจำลองการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์โดยอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ เพื่อกำหนดสภาวะเหมาะสมในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยอิทธิพลที่ส่งผลกระทบต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ได้แก่ อุณหภูมิของแก๊สที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้เลือกศึกษาอิทธิพลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจำลองกระบวนการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ เพื่อวิเคราะห์สภาวะที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งข้อมูลที่ได้จะเป็นประโยชน์ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมต เพื่อพัฒนากระบวนการผลิตพลังงานชีวมวลต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

ศึกษาอิทธิพลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ เพื่อนำแบบจำลองที่ได้มาออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมต

1.3 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมตโดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านและเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ใช้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมของแพลตินัม 0.5 % โดยน้ำหนัก และเหล็ก 0.02 % โดยน้ำหนัก (Pt 0.5 wt.%-Fe 0.02 wt.%) โดยมีอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับ ภายใต้สภาวะการเลือกเกิดต่างๆ คือ อุณหภูมิของรีฟอร์มเมตก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ $200\text{ }^{\circ}C$, ความดันของรีฟอร์มเมต 1 atm ปรับเปลี่ยนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0-0.5 กรัม

1.4 ขั้นตอนการศึกษา

- 1.4.1 ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 ศึกษาข้อมูลจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน
- 1.4.3 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจนของเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
- 1.4.4 วิเคราะห์ผลและสรุปผล
- 1.4.5 จัดทำรายงาน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ข้อมูลเกี่ยวกับสภาวะปฏิบัติงานเพื่อใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมตได้

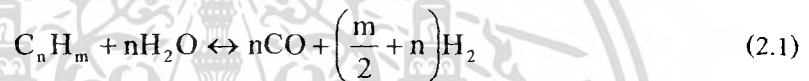
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 วิธีการในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO removal approaches)

กระบวนการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำ (hydrocarbon steam reforming process) เป็นกระบวนการที่ใช้ไอน้ำเพื่อเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 760-980 °C โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นรีฟอร์มเมต (reformate gas) ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นไฮโดรเจน มีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



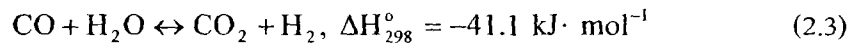
ผลิตภัณฑ์รีฟอร์มเมตประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจน 75 % โดยโมล, แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 8 % โดยโมล, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 15 % โดยโมล[1] ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นี้มีผลกระทบโดยตรงต่อการนำไปใช้ประโยชน์โดยเฉพาะเมื่อนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงจะส่งผลต่อโลหะแพลตินัม (Platinum) บริเวณขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง ถ้ามีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากเกินกว่า 10 พีพีเอ็ม (ppm) นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย จึงจำเป็นต้องทำรีฟอร์มเมตให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้นด้วยวิธีการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อที่จะนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงหรือนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ ต่อไป

การกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากรีฟอร์มเมต สามารถกำจัดได้ด้วยวิธีการดังต่อไปนี้

ก) ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (water-gas shift reaction, WGS) เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยการผ่านไอน้ำลงไปเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน โดยทั่วไปการใช้ประโยชน์จากปฏิกิริยานี้ คือ การ

ลดปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศภายนอก และเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม ปฏิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์แสดงได้ดังสมการ



สามารถแบ่งปฏิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

- ปฏิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง (*high-temperature water-gas shift reaction, HTS*) เป็นการทำให้ปฏิริยาที่อุณหภูมิสูงประมาณ 310-450 °C สามารถลดคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิริยาอีฟอร์มมิ่งที่เหลือประมาณ 3 % โดยโมล

- ปฏิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิต่ำ (*low-temperature water-gas shift reaction, LTS*) เป็นปฏิริยาที่ต่อจากปฏิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง โดยเกิดในช่วงอุณหภูมิ 190-260 °C สามารถลดปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ที่อุณหภูมิสูง ให้เหลือเพียง 1 % โดยโมลหรือน้อยกว่า[2]

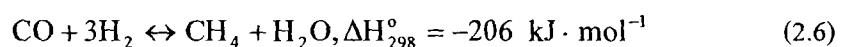
ข) การเลือกเกิดปฏิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

การเลือกเกิดปฏิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (*selective CO oxidation or preferential oxidation*) เป็นวิธีการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์โดยการป้อนออกซิเจนเข้าไปทำปฏิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 100-200 °C [3] ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะมีปฏิริยาที่เกิดขึ้นดังต่อไปนี้



ค) ปฏิริยาการสังเคราะห์มีเทน

ปฏิริยาการสังเคราะห์มีเทน (*methanation*) เกิดจากการทำปฏิริยาของไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิริยาการสังเคราะห์มีเทน แสดงดังสมการต่อไปนี้

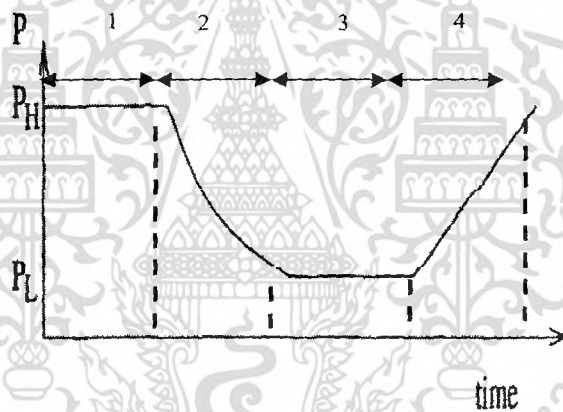


โดยทั่วไปนิยมใช้โลหะนิกเกิล (Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยานั้นอยู่ในช่วง 200-350 °C[4] ปฏิกิริยานี้จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนประมาณ 95% โดยโมล

ง) การดูดซับ

การดูดซับ (adsorption) อาศัยหลักการการดูดซับของแก๊สด้วยตัวดูดซับที่เหมาะสม สำหรับวิธีที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมนั้นเรียกว่า pressure-swing adsorption ซึ่งวิธีนี้ทำงานภายใต้ความดันสูงทำให้แก๊สถูกดูดซับบนตัวดูดซับ โดยตัวดูดซับที่นิยมใช้ได้แก่ คาร์บอน, ซีโอไลต์, ซิลิกา เป็นต้น

หลักการทำงาน หอดูดซับปกติจะมี 2 หอ ซึ่งแต่ละหอจะสลับกันทำงาน โดยมีการทำงาน 4 ขั้นตอน ดังนี้



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันในหอดูดซับและระยะเวลาใน 1 รอบการทำงาน

- ขั้นตอนที่ 1 adsorption เป็นการดูดซับแก๊สบนผิวตัวดูดซับที่ความดันสูง
- ขั้นตอนที่ 2 blow out เกิดเมื่อตัวดูดซับอิ่มตัว โดยจะทำการลดความดันเพื่อทำการ regenerate
- ขั้นตอนที่ 3 desorption เป็นการคายแก๊สที่ตัวดูดซับเก็บเอาไว้
- ขั้นตอนที่ 4 repressurize เป็นการเตรียมหอดูดซับโดยการเพิ่มความดันเพื่อทำให้เกิดการดูดซับของแก๊สบนผิวตัวดูดซับอีกครั้ง

จ) Membrane Purification

เป็นวิธีประยุกต์ใช้ความสามารถของเยื่อเลือกผ่าน โดยแก๊สแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการแพร่ผ่านชั้นของเยื่อเลือกผ่านที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น เยื่อเลือกผ่านสำหรับการทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ (hydrogen purification membrane) มีคุณสมบัติในการเลือกผ่านเฉพาะแก๊สไฮโดรเจน ส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สอื่นๆ จะเกิดการแพร่ผ่านชั้นได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในทำนองเดียวกันเยื่อเลือกผ่านสำหรับการแยกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide selective membrane) จะมีคุณสมบัติในการเลือกผ่านของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนจะถูกแยกออกไป ผลที่ได้คือ แก๊สไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์เช่นกัน นอกจากนี้วิธีการแยกแก๊สโดยใช้เยื่อเลือกผ่าน สามารถกำจัดสิ่งเจือปนออกจากระบบ เช่น แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) เป็นต้น

เยื่อเลือกผ่านที่ใช้สำหรับการแยกสารในสภาวะแก๊สสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

- เยื่อเลือกผ่านชนิดอินทรีย์ (organic membrane) เช่น เยื่อเลือกผ่านพอลิเมอร์ (polymer membrane)
- เยื่อเลือกผ่านชนิดอนินทรีย์ (inorganic membrane) สามารถแสดงชนิดและคุณสมบัติดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ประเภทของเยื่อเลือกผ่านอนินทรีย์

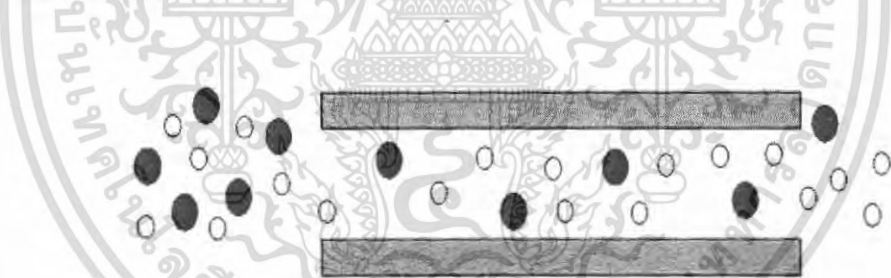
ชนิดของเยื่อเลือกผ่าน	วัสดุ	ขนาดรูพรุน (nm.)	การเลือกผ่าน (Selectivity)	การซึมผ่าน (Permeability)
Dense	Metallic	-	สูง	ต่ำจนถึงปานกลาง
Porous (Oxide, Carbon, Glass, Metal, Zeolite)	Macroporous	น้อยกว่า 50	ไม่เลือกผ่าน	สูง
	Mesoporous	ระหว่าง 2-50	ต่ำจนถึงปานกลาง	ปานกลางถึงสูง
	Microporous	มากกว่า 50	สูง	ปานกลาง
Composite	Glass-metal	-	ปานกลาง	ปานกลาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลไกการแพร่ของแก๊สในแต่ละชนิดของเยื่อเลือกผ่าน[5]

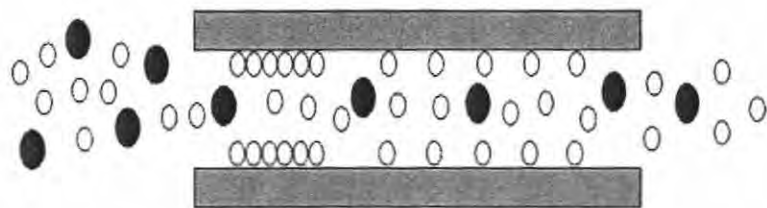
ก) กลไกการแพร่ของแก๊สในเยื่อเลือกผ่านแบบเนื้อแน่น (dense membrane) เป็นกระบวนการแพร่แบบการละลาย (solution-diffusion) โดยโมเลกุลของแก๊สจะถูกดูดซับและละลายเข้าไปในเยื่อเลือกผ่านจากด้านหนึ่ง โดยแพร่ผ่านไปอีกด้านหนึ่งและคายโมเลกุลของแก๊สออกมา ถ้าเป็นไอออนหรืออะตอม (เช่น แก๊สไฮโดรเจน) แพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านโดยโมเลกุลจะถูกดูดซับและแยกออกมาซึ่งหลังจากการแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่าน จะรวมตัวกันอีกครั้ง

ข) กลไกการแพร่ของแก๊สในเยื่อเลือกผ่านแบบมีรูพรุน (porous membrane) ประกอบด้วยกระบวนการแพร่ 4 แบบ คือ Knudsen diffusion ลักษณะการแพร่นั้น โมเลกุลที่แพร่ผ่านรูพรุนจะชนกับผนังรูพรุนจนออกจากรูพรุน โดยจะเกิดขึ้นเมื่อระยะทางเฉลี่ยระหว่างการชน (mean free path) ก่อนข้างที่จะต่ำเมื่อเทียบกับขนาดรูพรุน โดยอาจสังเกตได้จากค่า Knudsen number ($Kn = \lambda / L = \text{mean free path} / \text{ขนาดรูพรุน}$) โดยถ้าค่า Knudsen number มากกว่า 10 จะเกิดการเลือกผ่านของโมเลกุล ถ้าค่า Knudsen number น้อยกว่า 1 จะเป็นการแพร่แบบ viscous flow (การแพร่แบบชนกันเองระหว่างโมเลกุล) ซึ่งการเลือกผ่านของแก๊สจะต่ำ



รูปที่ 2.2 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ Knudsen

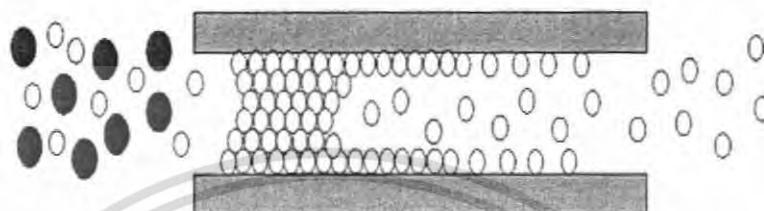
Surface diffusion สามารถแพร่ไปพร้อมกับการแพร่แบบ Knudsen diffusion โดยลักษณะการแพร่นั้น โมเลกุลที่แพร่ผ่านรูพรุนจะถูกดูดซับบนผนังรูพรุนและแพร่ผ่านบนผนังรูพรุน



รูปที่ 2.3 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ surface

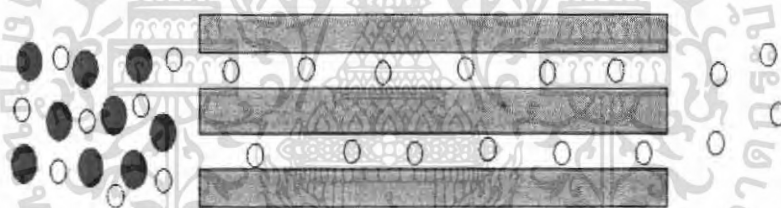
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Capillary condensation สารที่จะทำการแยกจะต้องมีความสามารถในการควบแน่นในรูพรุน จึงจะสามารถซึมผ่านชั้นของเยื่อเลือกผ่านได้ สำหรับวิธีการแพร่แบบ capillary condensation นั้น โดยทั่วไปจะมีค่าการแพร่ผ่าน และการเลือกผ่านค่อนข้างสูง



รูปที่ 2.4 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ capillary condensation

Molecular sieving เกิดเมื่อรูพรุนเล็กมากประมาณ(3.0-5.2 Å) ทำให้โมเลกุลของแก๊สขนาดเล็กแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านได้



รูปที่ 2.5 กระบวนการแพร่ผ่านรูพรุนแบบ molecular sieving

จากการแพร่ของแก๊สผ่านเยื่อเลือกผ่าน ทำให้ทราบว่า Knudsen diffusion จะมีค่าการเลือกผ่านค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับการแพร่แบบ Surface diffusion ,Capillary condensation และแบบ Molecular sieving จะมีการเลือกผ่านค่อนข้างสูง โดยปัจจัยที่มีผลต่อกลไกการแพร่คือ ขนาดรูพรุน อุณหภูมิ ความดัน แรงกระทำระหว่างแก๊สและเยื่อเลือกผ่าน

ฉ) Integrated WGS Membrane Reactor

เป็นการนำหลักการของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และหลักการของเยื่อเลือกผ่านที่มีคุณสมบัติของปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มาสร้างเป็นเครื่องปฏิกรณ์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้จะให้คุณลักษณะเช่นเดียวกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยทั่วไปนิยมใช้เยื่อเลือกผ่านที่ทำจากแพลลาเดียม (Pd)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งมีความสามารถในการแยกแก๊สไฮโดรเจนและใช้สำหรับปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ มีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



เมื่อเลือกผ่านนี้จะมีคุณสมบัติที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าคุณสมบัติในการแยกไฮโดรเจน

เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของแต่ละวิธีการในการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์

ก) ปฏิกิริยาออกเตอรแกซิฟิเคชัน

ข้อดี สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยาฟอรัมมิ่ง 10 % โดยโมล ลดลงเหลือ 0.5 – 1 % โดยโมล

ข้อเสีย ปฏิกิริยาออกเตอรแกซิฟิเคชันที่อุณหภูมิต่ำนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์มีเทน (methanation) ได้ง่าย ดังสมการ



ปฏิกิริยาสังเคราะห์มีเทนนี้ทำให้มีการนำแก๊สไฮโดรเจนไปใช้เป็นสารตั้งต้นผลิตภัณฑ์แก๊สที่ต้องการจึงมีปริมาณลดลง

ข) ปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

ข้อดี สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีปริมาณน้อยกว่า 10 พีพีเอ็ม (ppm) [6] ซึ่งเป็นปริมาณที่ส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้าฟลาตินัมของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC)

ข้อเสีย เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยทางปฏิบัติยังมีข้อจำกัดในเรื่องของการควบคุมอุณหภูมิ รวมถึงข้อจำกัดในเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยานี้มีจำนวนไม่มากนัก ทำให้การกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยวิธีนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลาย

ค) ปฏิกริยาการสังเคราะห์มีเทน

ข้อดี สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากระบบได้ดีโดยสามารถลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ลงมาให้อยู่ในระดับต่ำ 4,000-100 พีพีเอ็ม (ppm)

ข้อเสีย เนื่องจากปฏิกริยาการสังเคราะห์มีเทนในแต่ละโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต้องใช้ไฮโดรเจน 3 โมเลกุล ดังนั้นวิธีการนี้ถ้าปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในปริมาณสูงจะสูญเสียแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณมาก นอกจากนั้นปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาคายความร้อน ต้องมีระบบควบคุมอุณหภูมิที่เหมาะสมเพราะอาจเกิดอันตรายอันเนื่องมาจากความร้อนของปฏิกริยาและไฮโดรเจนที่นำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกริยา

ง) การดูดซับ

ข้อดี สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้และสามารถกำจัดสิ่งเจือปนอื่นๆ เช่น แอมโมเนีย (NH_3), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) นอกจากนั้นยังสามารถตอบสนองปฏิกริยาได้ในระยะเวลาสั้น

ข้อเสีย ไม่สามารถใช้ตัวดูดซับที่เป็นโลหะทั่วไป และยากต่อการนำกลับมาใช้ใหม่ (regeneration) รวมถึงความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งช่วงเวลานั้นมีอย่างจำกัด

จ) Membrane Purification

ข้อดี ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99.999 % โดยโมล

ข้อเสีย ในระบบปฏิบัติการจะต้องอาศัยเครื่องอัดอากาศ (air compressor) ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการลงทุน

ฉ) Integrated WGS Membrane Reactor

ข้อดี ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเล็ก สามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนได้ประมาณ 96 % โดยโมล ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จะเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากเกิดการกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สแอมโมเนีย, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ ออกจากระบบ

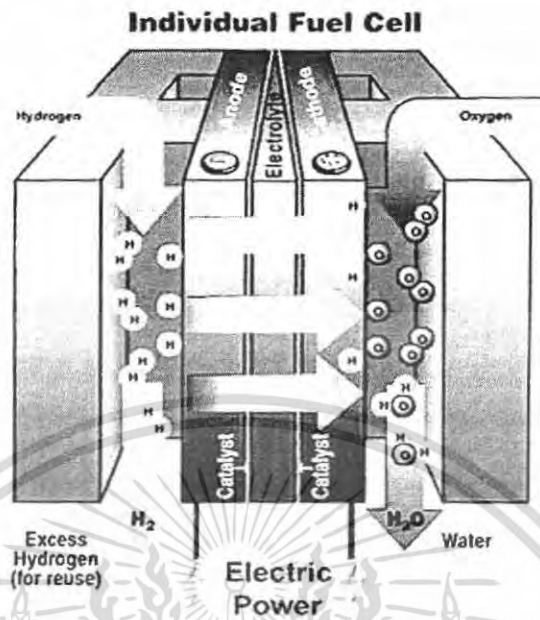
ข้อเสีย อายุการใช้งานที่สั้น เนื่องจากการรวมหลักการของปฏิกริยาแอดเลอร์แก๊สซิฟท์และหลักการของเยื่อเลือกผ่านเพื่อให้ได้ขนาดเครื่องปฏิกรณ์ที่ลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของการทำงานไม่เต็มที่ มีผลต่อปฏิกริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าปฏิกริยาแอดเลอร์แก๊สซิฟท์

2.1.2 การนำไฮโดรเจนไปใช้ประโยชน์

ก) เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง โดยใช้หลักของการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างแก๊สออกซิเจนกับแก๊สไฮโดรเจน ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง คือ ไม่เกิดกระบวนการเผาไหม้ซึ่งจะก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ และมีประสิทธิภาพในการให้พลังงานสูงกว่าเครื่องยนต์แบบเผาไหม้ 1-3 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่นิยมใช้ได้แก่เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เป็นเซลล์ชนิดที่ใช้พอลิเมอร์ชนิดซัลโฟเนตโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (sulphonated polytetrafluoroethylene) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือเป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นพลาตินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกมาจากเซลล์มาที่แก๊สทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเยื่อแผ่นจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกระบวนการนำไอออนของเยื่อแผ่นจะเกิดขึ้นไม่ได้หากไม่มีน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พลาตินัมสำหรับแก๊สเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง แก๊สที่เกิดจากกระบวนการรีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยเชื้อเพลิงที่ใช้จะต้องไม่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เพราะแก๊สดังกล่าวจะเป็นพิษต่อพลาตินัม ความเป็นพิษดังกล่าวสามารถทำให้ลดลงได้โดยการเพิ่มปริมาณของอากาศเพียงเล็กน้อยเข้าไปที่ฝั่งของแอโนดหรือโดยการใช้โลหะผสมของพลาตินัม กับโลหะอื่นๆ เพื่อเพิ่มความต้านทานเป็นพิษ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ มีอุณหภูมิการทำงานที่ 80°C สามารถให้พลังงานไฟฟ้าได้ตั้งแต่ช่วง 50-250 กิโลวัตต์[7] เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานที่บ้านหรือในรถยนต์ เพราะมีอุณหภูมิการทำงานที่ไม่สูง แต่ต้องใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่สะอาด และขั้วไฟฟ้าที่ทำจากพลาตินัมทำให้มีราคาค่อนข้างสูงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้



รูปที่ 2.6 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเชื้อเพลิงเปลี่ยนโปรตอน

หลักการทํางาน

แก๊สไฮโดรเจนจะถูกปล่อยจากด้านแอโนดโดยใช้ความดัน เมื่อแก๊สไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ก็จะมีการแตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรไฟฟ้าภายนอก ส่วนโปรตอนนั้น จะผ่านช่องของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังขั้วแคโทด ซึ่งจะไปรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่รับมาจากวงจรภายนอก รวมไปถึงอะตอมของออกซิเจนซึ่งแตกตัวโดยการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นโมเลกุลของน้ำขึ้นมา ซึ่งการไหลของอิเล็กตรอนนี้จะนำไปใช้เป็นไฟฟ้ากระแสตรงได้ เพื่อประโยชน์ในงานด้านต่างๆ

ข) ใช้ในการผลิตแอมโมเนีย

กระบวนการผลิตแอมโมเนีย เป็นกระบวนการเปลี่ยนแก๊สไนโตรเจนในอากาศให้อยู่ในรูปแอมโมเนีย โดยทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



ค) สารตั้งต้นในอุตสาหกรรมการผลิตเอทิลีน

ง) สารตั้งต้นในกระบวนการผลิตเมทานอล

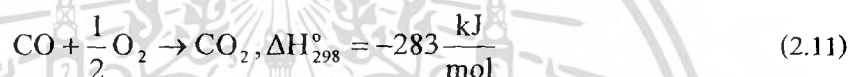
จ) ใช้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เพื่อสังเคราะห์น้ำมันพืชและน้ำมันจากสัตว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

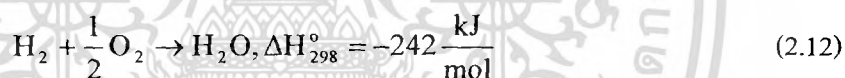
- ก) ใช้ร่วมกับกลอรีนเพื่อผลิตไฮโดรเจนกลอรีด
- ข) ใช้ร่วมกับออกซิเจนเพื่อตัดชิ้นงานได้น้ำ
- ช) ไฮโดรเจนเหลวใช้เป็นเชื้อเพลิงของจรวดและเป็นส่วนผสมสำคัญในการสร้างปฏิกริยานิวเคลียร์
- ณ) ใช้เป็นพลังงานของเซลล์เชื้อเพลิง

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

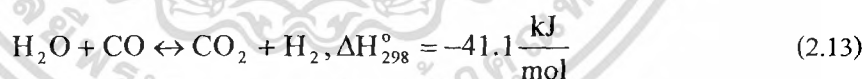
Yongtaek และคณะ[8] ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจน โดยปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์มีดังนี้ ปฏิกริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์



ปฏิกริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน



ปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์



จากปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ซึ่งเป็นปฏิกริยาสมดุล พบว่าที่อุณหภูมิ 200 °C จะมีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ 225 ซึ่งหมายถึงปฏิกริยาจะเกิดไปข้างหน้ามากกว่าปฏิกริยาย้อนกลับ สารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งมีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 70% โดยโมล และมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 20% โดยโมล เป็นการทำให้สมดุลของปฏิกริยาเลื่อนย้อนกลับ ส่งผลให้เกิดปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์แบบย้อนกลับ จากการทดลองหาสมการอัตราการผลิตปฏิกริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์, ปฏิกริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและปฏิกริยาวอเตอร์แก๊ส

ซีฟท์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีปริมาณโลหะผสมของพลาตินัม 0.5 % โดยน้ำหนัก และเหล็ก 0.02 % โดยน้ำหนัก (Pt 0.5 wt.-%-Fe 0.02 wt.%) โดยมีอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับได้ดังนี้

$$-r_{\text{CO}} = 352.8 \exp\left(\frac{-33,092}{RT}\right) P_{\text{O}_2}^{0.5} P_{\text{CO}}^{-0.1} \quad (2.14)$$

$$-r_{\text{H}_2} = 20.53 \exp\left(\frac{-18,742}{RT}\right) P_{\text{O}_2}^{0.5} \quad (2.15)$$

$$-r_{\text{WGS}} = 4,402 \exp\left(\frac{-34,104}{RT}\right) \times \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_p} \right) \quad (2.16)$$

$$K_p = \exp\left(\frac{4,577.8}{T} - 4.33\right) \quad (2.17)$$

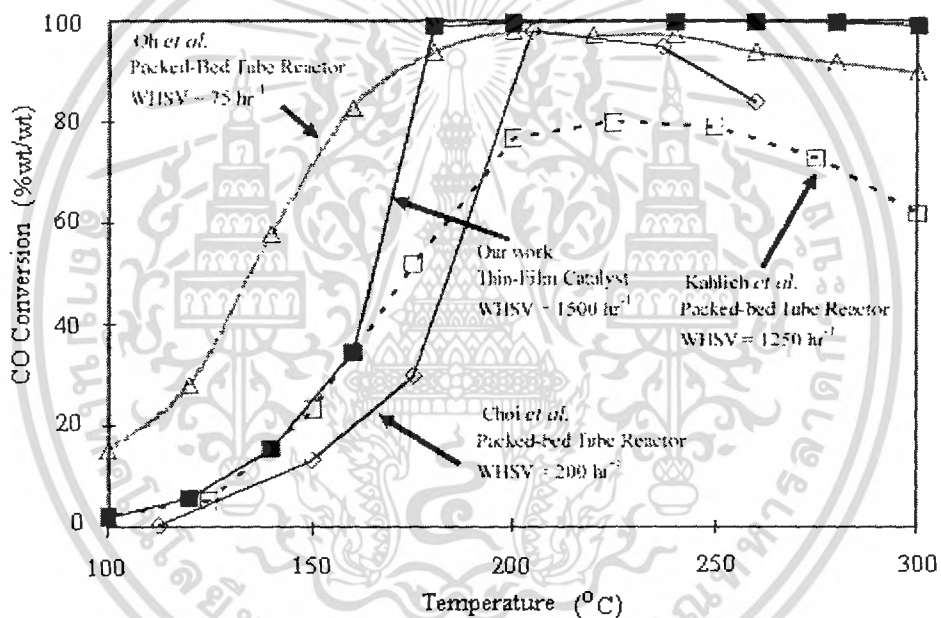
Yasubisa และคณะ [9] ศึกษาพฤติกรรมการแพร่ผ่านของแก๊สแต่ละชนิด ในเยื่อเลือกผ่านชนิด Y-type zeolite โดยใช้โลหะพลาตินัม (Pt) บรรจุ จากการทดลอง หาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สแต่ละชนิด ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สผ่านเยื่อเลือกผ่าน

Gas	D_i^* ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
H_2	1.9×10^{-7}
CO_2	3.8×10^{-8}
O_2	4.3×10^{-8}
N_2	4.0×10^{-8}
CO	3.5×10^{-8}

สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สจะสัมพันธ์กับเวลาที่แก๊สแต่ละชนิดอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน ดังนั้น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านมากกว่าแก๊สไฮโดรเจน จึงทำให้มีเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่าแก๊สไฮโดรเจน

X.Ouyang และคณะ[10] ศึกษาผลของข้อจำกัดการถ่ายเทความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเลือกเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจน จากการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโคร (microreactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (packed bed reactor) รัศมี 2 มิลลิเมตรและ 4 มิลลิเมตร พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโครมีเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 180-280 °C เท่ากับ 100% และในช่วงอุณหภูมิ 300 °C เปอร์เซ็นต์การแปลงผันมีค่าลดลงประมาณ 1% และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุจะมีเปอร์เซ็นต์การแปลงผันน้อยกว่าเครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโครดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.7 เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์กับอุณหภูมิ ระหว่างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ และเครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโคร

เนื่องจากในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุมีชั้นความหนาของตัวเร่งปฏิกิริยา มากกว่าชั้นความหนาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฉาบอยู่บนเครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโคร เมื่อคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะเกิดความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาขึ้น ซึ่งปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการนำความร้อนต่ำ เมื่อมีความร้อนเกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุจะมีการสะสมความร้อน ส่งผลให้อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น อุณหภูมิที่สูงขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุทำให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์แบบย้อนกลับได้มากขึ้น ทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของ

คาร์บอนมอนอกไซด์ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุต่ำกว่าเครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโครซึ่งมีการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่าเพราะมีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ระดับไมโครมากกว่า

จากงานวิจัยข้างต้น นำข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมของแพลตินัม 0.5 % โดยน้ำหนัก และเหล็ก 0.02 % โดยน้ำหนัก (Pt 0.5% wt - Fe 0.02%wt) โดยมีอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 °C, ความดัน 1 atm



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากรีฟอร์มเมต จำเป็นต้องจำลองกระบวนการโดยอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของคาร์บอนมอนอกไซด์ ในงานวิจัยนี้ใช้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์จากงานวิจัยของ Yongtaek และคณะ[4] โดยใช้ข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมของพลาดินัม 0.5% โดยน้ำหนัก และเหล็ก 0.02% โดยน้ำหนัก (Pt 0.5% wt - Fe 0.02%wt) โดยมีอะลูมินา (Al₂O₃) เป็นตัวรองรับ ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมีสมการจลนพลศาสตร์ดังนี้

ตารางที่ 3.1 สมการทางจลนพลศาสตร์ของแต่ละปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์	สมการจลนพลศาสตร์
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$-r_{\text{CO}} = 352.8 \exp\left(\frac{-33,092}{RT}\right) P_{\text{O}_2}^{0.5} P_{\text{CO}}^{-0.1}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$-r_{\text{H}_2} = 20.53 \exp\left(\frac{-18,742}{RT}\right) P_{\text{O}_2}^{0.5}$
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$-r_{\text{WGS}} = 4,402 \exp\left(\frac{-34,104}{RT}\right) \times \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_p} \right)$

งานวิจัยนี้เลือกเปรียบเทียบการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในรีฟอร์มเมตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุเปรียบเทียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองตามประเภทของเครื่องปฏิกรณ์เป็น 2 รูปแบบดังนี้

3.1 แบบจำลองสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (packed bed reactor)

ในการสร้างแบบจำลองนั้นอาศัยสมการอนุรักษ์เชิงมวล (mass balance) โดยกำหนดให้สมมติฐาน (assumptions) ที่ใช้สำหรับการสร้างแบบจำลองได้แก่

- แก๊สทุกชนิดประพฤติตัวเป็นแก๊สอุดมคติ
- ไม่มีความดันตกในระบบ
- ระบบอยู่ในสภาวะคงตัว (steady state)
- ระบบอยู่ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (isothermal condition)

จากสมมูลโมลของสารรอบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ แสดงได้ดังสมการ
แก๊สไฮโดรเจน

$$\frac{dF_{H_2}}{dw} = r_{H_2} + r_{r-WGS} \quad (3.1)$$

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$\frac{dF_{CO}}{dw} = r_{CO} - r_{r-WGS} \quad (3.2)$$

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$\frac{dF_{CO_2}}{dw} = -r_{CO_2} + r_{r-WGS} \quad (3.3)$$

แก๊สออกซิเจน

$$\frac{dF_{O_2}}{dw} = \frac{(r_{CO} + r_{H_2})}{2} \quad (3.4)$$

แก๊สไนโตรเจน

$$\frac{dF_{N_2}}{dw} = 0 \quad (3.5)$$

ไอน้ำ

$$\frac{dF_{H_2O}}{dw} = -r_{H_2} - r_{r-WGS} \quad (3.6)$$

ในกรณีที่เครื่องปฏิกรณ์อยู่ในสภาวะความร้อนคงที่ (adiabatic condition) ใช้สมการดุลโมลสารแต่ละชนิดเช่นเดียวกันกับกรณีสภาวะอุณหภูมิคงที่ (isothermal condition) แต่มีการเพิ่มสมดุลพลังงานภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุได้ดังสมการ

$$\frac{\partial T}{\partial w} = \frac{[(-r_{CO} H r_{CO}) + (-r_{H_2} H r_{H_2}) + (-r_{r-WGS} H r_{r-WGS})]}{[(F_{H_2} C_{P_{H_2}}) + (F_{H_2O} C_{P_{H_2O}}) + (F_{N_2} C_{P_{N_2}}) + (F_{CO} C_{P_{CO}}) + (F_{CO_2} C_{P_{CO_2}}) + (F_{O_2} C_{P_{O_2}})]} \quad (3.7)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 แบบจำลองสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (membrane reactor)

กำหนดให้สมมติฐานที่ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน ได้แก่

- ความดันย่อยของแก๊สในแนวแกน z มีค่าคงที่
- อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ไม่คงที่ (nonisothermal condition)
- แก๊สทุกชนิดประพฤติตัวเป็นแก๊สอุดมคติ
- ระบบอยู่ในสภาวะคงตัว (steady state)
- กำหนดให้การแพร่ของโมเลกุลแก๊สผ่านชั้นของเยื่อเลือกผ่านเป็นแบบ Knudsen

จากสมการดุลโมลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านได้สมการ

แก๊สไฮโดรเจน

$$D_{K,H_2} \left(2\pi L \frac{d^2 C_{H_2}}{dw^2} + 2\pi L \frac{dC_{H_2}}{dw} \right) = r_{H_2} + r_{r-WGS} \quad (3.8)$$

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$D_{K,CO} \left(2\pi L \frac{d^2 C_{CO}}{dw^2} + 2\pi L \frac{dC_{CO}}{dw} \right) = r_{CO} - r_{r-WGS} \quad (3.9)$$

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$D_{K,CO_2} \left(2\pi L \frac{d^2 C_{CO_2}}{dw^2} + 2\pi L \frac{dC_{CO_2}}{dw} \right) + r_{CO} - r_{r-WGS} = 0 \quad (3.10)$$

แก๊สออกซิเจน

$$D_{K,O_2} \left(2\pi L \frac{d^2 C_{O_2}}{dw^2} + 2\pi L \frac{dC_{O_2}}{dw} \right) + \frac{-r_{CO} - r_{H_2}}{2} = 0 \quad (3.11)$$

แก๊สไนโตรเจน

$$D_{K,N_2} \left(2\pi L \frac{d^2 C_{N_2}}{dw^2} + 2\pi L \frac{dC_{N_2}}{dw} \right) = 0 \quad (3.12)$$

ไอน้ำ

$$D_{K,H_2O} \left(2\pi L \frac{d^2 C_{H_2O}}{dw^2} + 2\pi L \frac{dC_{H_2O}}{dw} \right) + r_{H_2} + r_{r-WGS} = 0 \quad (3.13)$$

สมการสมดุลพลังงานภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

$$k_E \frac{\partial^2 T}{\partial w^2} 2\pi L + k_E \frac{\partial T}{\partial w} 2\pi L = (-r_{CO} H r_{CO}) + (-r_{H_2} H r_{H_2}) + (-r_{r-WGS} H r_{r-WGS}) \quad (3.14)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านแบบ Knudsen ได้สมการดังนี้
แก๊สไฮโดรเจน

$$D_{KA,H_2} = 4,850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{mw_{H_2}}} \quad (3.15)$$

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$$D_{KA,CO} = 4,850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{mw_{CO}}} \quad (3.16)$$

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$D_{KA,CO_2} = 4,850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{mw_{CO_2}}} \quad (3.17)$$

แก๊สออกซิเจน

$$D_{KA,O_2} = 4,850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{mw_{O_2}}} \quad (3.18)$$

แก๊สไนโตรเจน

$$D_{KA,N_2} = 4,850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{mw_{N_2}}} \quad (3.19)$$

ไอน้ำ

$$D_{KA,H_2O} = 4,850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{mw_{H_2O}}} \quad (3.20)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 ค่าเริ่มต้นที่ใช้ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ตัวแปรต่างๆ	ค่าของตัวแปร	หน่วย
อัตราการไหลเชิงโมลของ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, F_{CO}	1.226×10^{-6}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
อัตราการไหลเชิงโมลของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, F_{CO_2}	2.698×10^{-5}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
อัตราการไหลเชิงโมลของ ไอน้ำ, F_{H_2O}	0	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
อัตราการไหลเชิงโมลของ แก๊สออกซิเจน, F_O	1.226×10^{-6}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
อัตราการไหลเชิงโมลของ แก๊สไนโตรเจน, F_{N_2}	4.905×10^{-6}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
อัตราการไหลเชิงโมลของ แก๊สไฮโดรเจน, F_{H_2}	8.829×10^{-5}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์, L	0.05	m
ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของเยื่อเลือก ผ่าน, d_{pore}	5×10^{-7}	cm
ค่าคงที่ของแก๊ส, R	8.314	$\text{kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ความร้อนของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ คาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 25°C , $H_{CO,298}^0$	-283	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ความร้อนของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25°C , $H_{H_2,298}^0$	-242	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ความร้อนของปฏิกิริยาแอดซอร์ชันแก๊สซิฟิ์ แบบย้อนกลับที่อุณหภูมิ 25°C , $H_{r-WGS,298}^0$	-41.1	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
อัตราการไหลเชิงปริมาตรของรีฟอร์มเมต	167	sccm ($P=1\text{atm}$, $T=0^\circ\text{C}$)
ค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อน	0.2	$\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการศึกษา

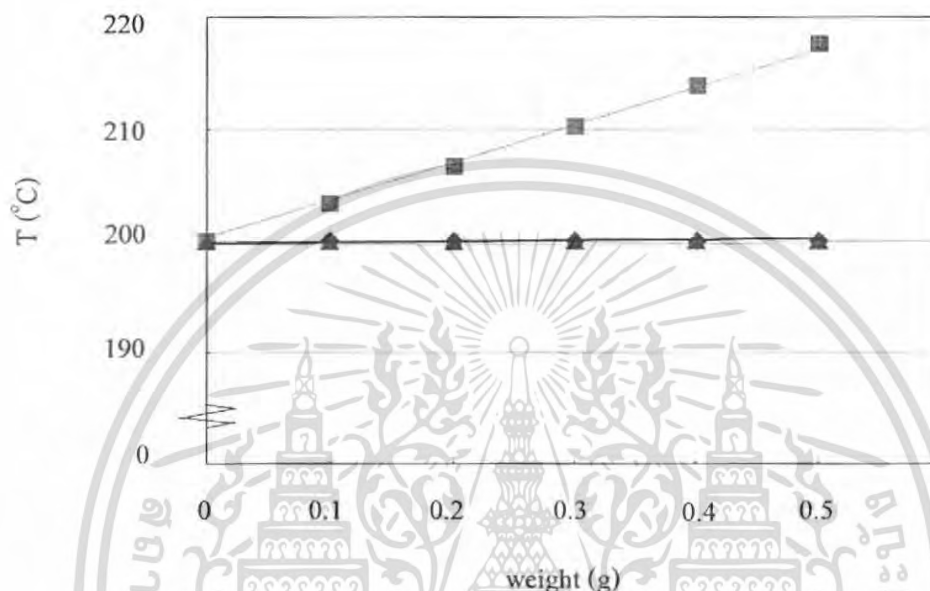
ในบทนี้จะกล่าวถึงผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมของพลาตินัม 0.5 % โดยน้ำหนัก และเหล็ก 0.02 % โดยน้ำหนัก (Pt 0.5 wt.% - Fe 0.02 wt.%) โดยมีอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิของแก๊สก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ $200\text{ }^{\circ}C$, ความดัน 1 atm และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ศึกษาเปรียบเทียบโดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน, แบบเบดบรรจุสภาวะอุณหภูมิกคงที่ (isothermal condition) และสภาวะความร้อนคงที่ (adiabatic condition) แสดงการวิเคราะห์ซึ่งนำไปสู่ข้อสรุปตามวัตถุประสงค์ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุสภาวะความร้อนคงที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุสภาวะอุณหภูมิคงที่และอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านมีแนวโน้มค่อนข้างคงที่



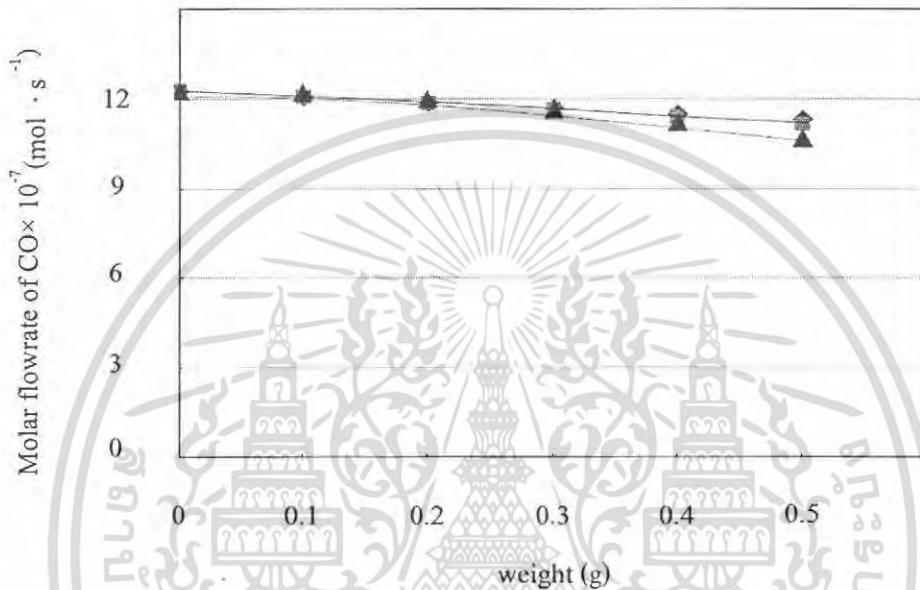
รูปที่ 4.1 อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

จากการศึกษาผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ พบว่า เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่สภาวะความร้อนคงที่มีแนวโน้มของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่สภาวะความร้อนคงที่จะมีการถ่ายเทความร้อนได้น้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์เกิดการอัดตัวกัน รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ เกิดการสะสมความร้อน ทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มสูงขึ้น แต่ในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนแล้ว จะเกิดการถ่ายเทความร้อนได้มากกว่าเนื่องจากชั้นของเยื่อเลือกผ่านมีความบาง ส่งผลให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านมีค่าค่อนข้างคงที่

4.2 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสถานะอุณหภูมิจึงที่และสถานะความร้อนคงที่มีค่าลดลงเล็กน้อยและลดลงในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน แต่อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว

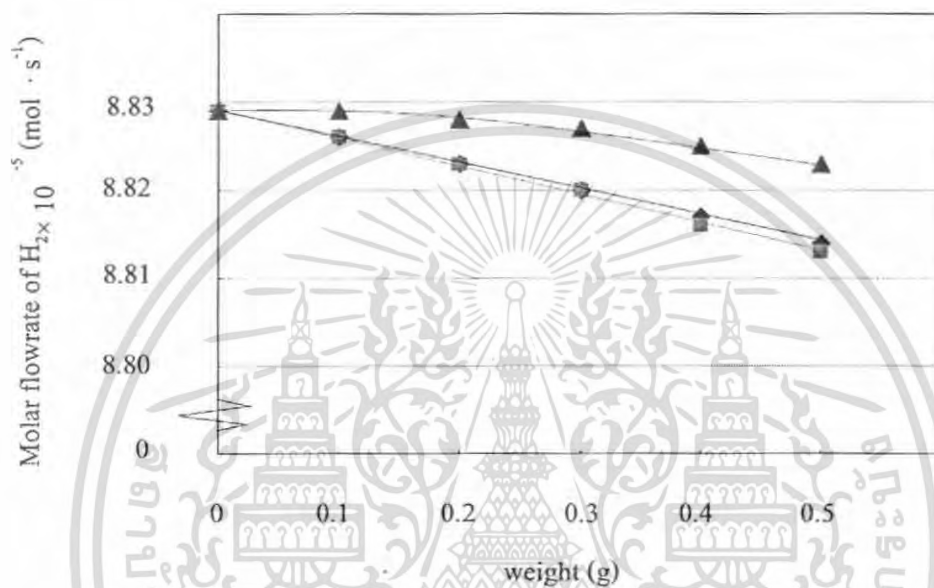


รูปที่ 4.2 อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

4.3 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจน

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านมีค่าลดลง แต่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสถานะอุณหภูมิกิ่งที่และสภาวะความร่อนคงที่มีค่าใกล้เคียงกันและลดลงในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน



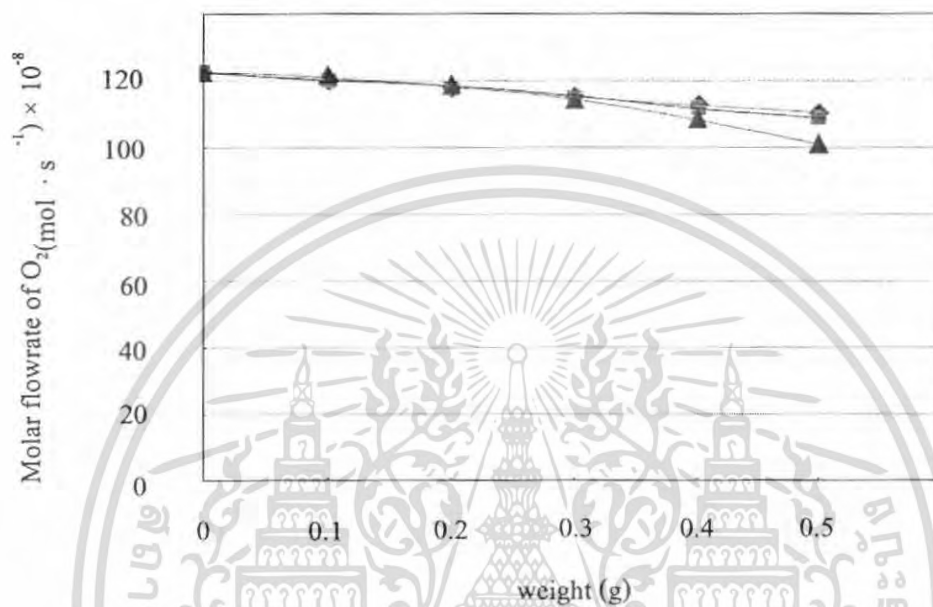
รูปที่ 4.3 อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาค่างๆ

(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สออกซิเจน

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเล็กผ่านมีแนวโน้มนำลดลงอย่างรวดเร็วและมากกว่าอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนในเครื่องปฏิกรณ์สภาวะอุณหภูมิคงที่และสภาวะความร้อนคงที่เล็กน้อยในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

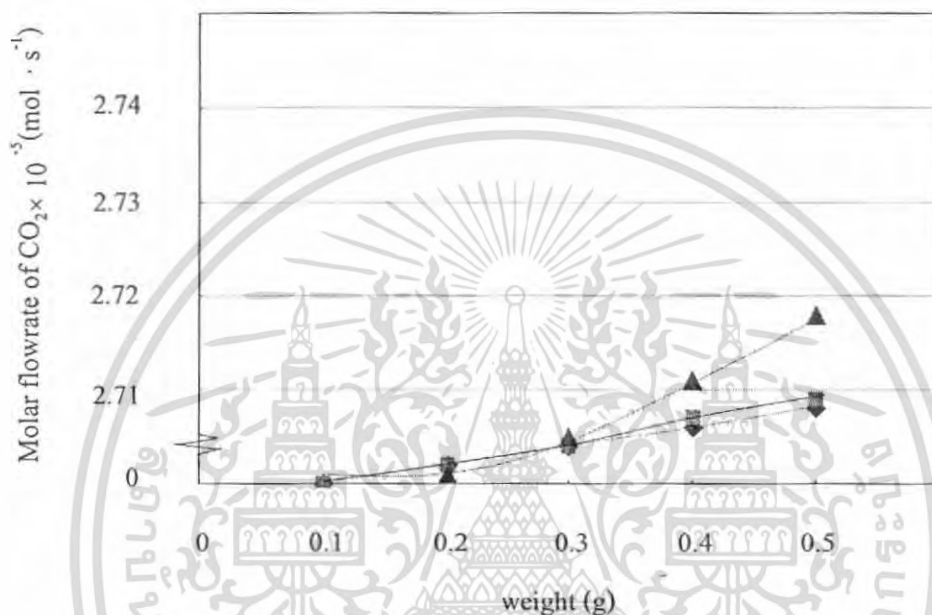


รูปที่ 4.4 อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยที่อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์ ในสภาวะอุณหภูมิคงที่และสภาวะความร้อนคงที่มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน



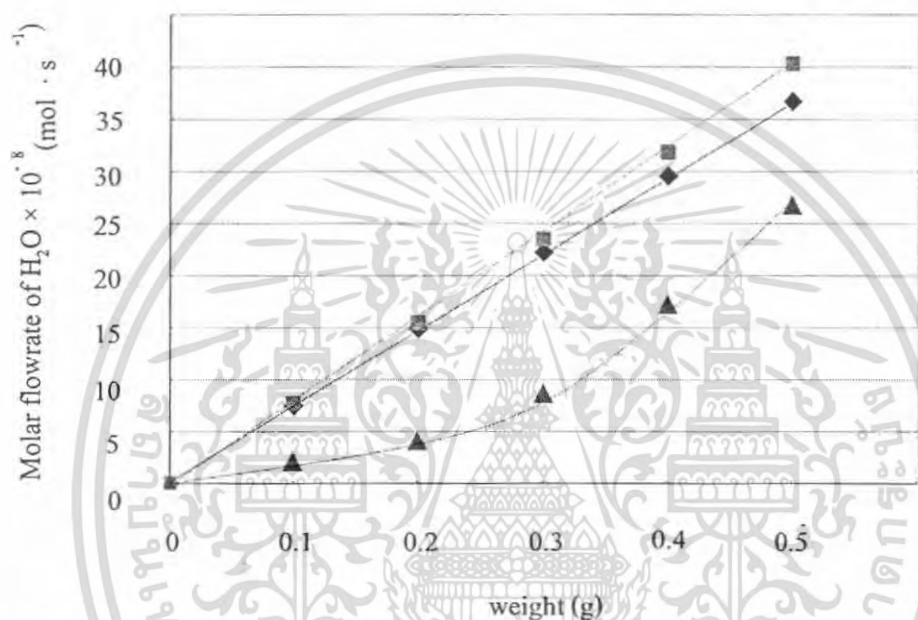
รูปที่ 4.5 อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของไอน้ำ

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและมากกว่าอัตราการไหลของไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสถานะอุณหภูมิตั้งที่และสถานะความร้อนคงที่ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

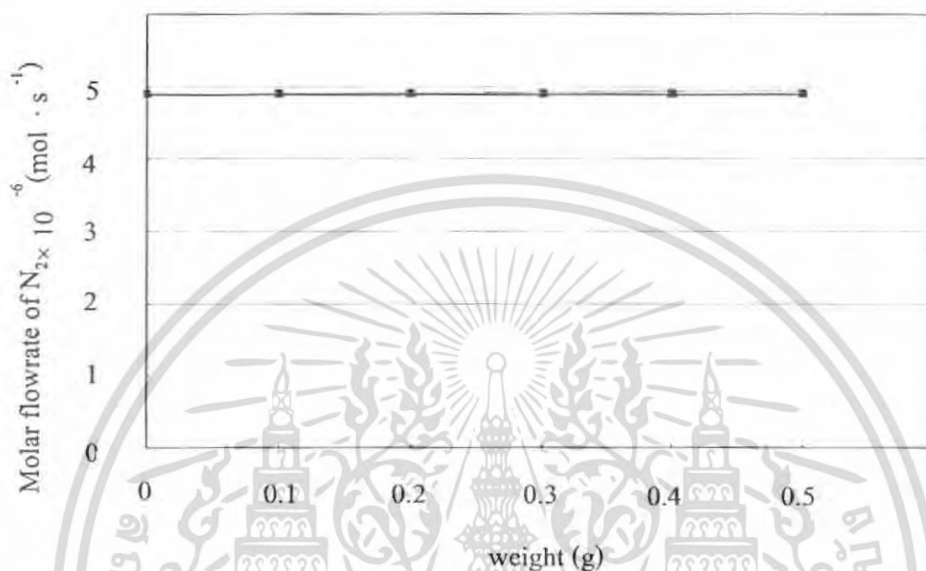


รูปที่ 4.6 อัตราการไหลของไอน้ำที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ
(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไนโตรเจน

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเคลื่อนผ่านมีปริมาณค่อนข้างคงที่เช่นเดียวกับอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสถานะอุณหภูมิคงที่และสถานะความร้อนคงที่



รูปที่ 4.7 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ
(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

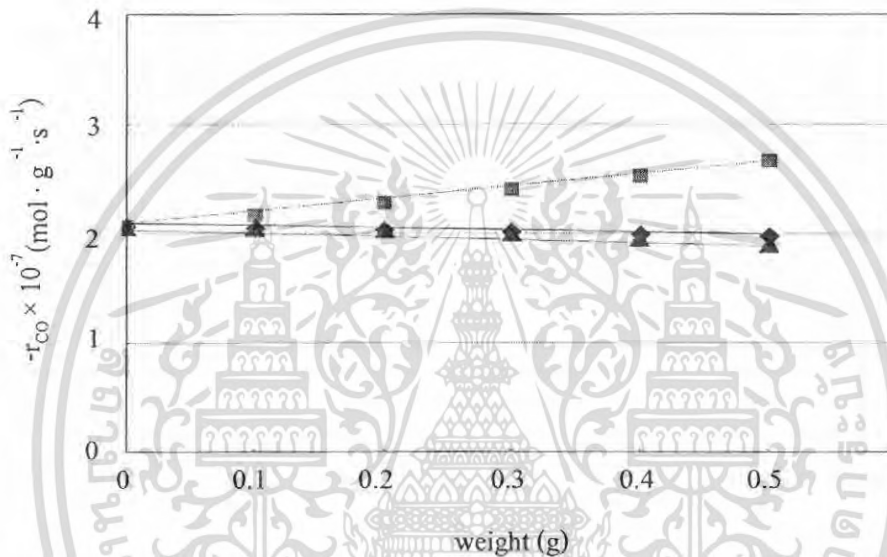
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษา ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สชนิดต่างๆ พบว่า เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้น้อยกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุเพราะสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าน้อย เวลาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนจึงมีค่าน้อย เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนสามารถแพร่ออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ทำให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านมีปริมาณลดลงน้อยกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านจะเกิดได้มากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามาก เวลาในการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่ามากปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์จึงถูกใช้ในการทำปฏิกิริยามาก ทำให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านมีปริมาณลดลงมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ นอกจากนี้ยังส่งผลต่อปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านโดยทำให้มีปริมาณมาก น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์แบบย้อนกลับจึงมีปริมาณมากตามไปด้วย ในทำนองเดียวกันแก๊สออกซิเจนซึ่งถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านในปริมาณที่มาก ส่งผลให้ปริมาณของแก๊สออกซิเจนลดลงมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

4.8 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะความดันคงที่มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะอุณหภูมิคงที่มีค่าค่อนข้างคงที่ แต่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเพลิงผ่านมีแนวโน้มลดลง



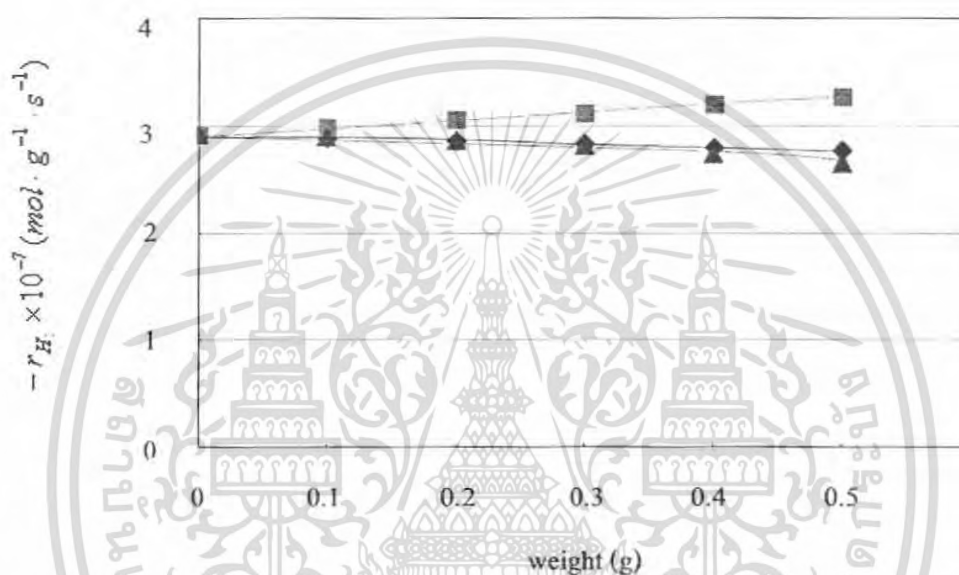
รูปที่ 4.8 อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.9 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจน

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะความร้อนคงที่มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะอุณหภูมิคงที่มีค่าค่อนข้างคงที่ แต่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านมีแนวโน้มลดลง

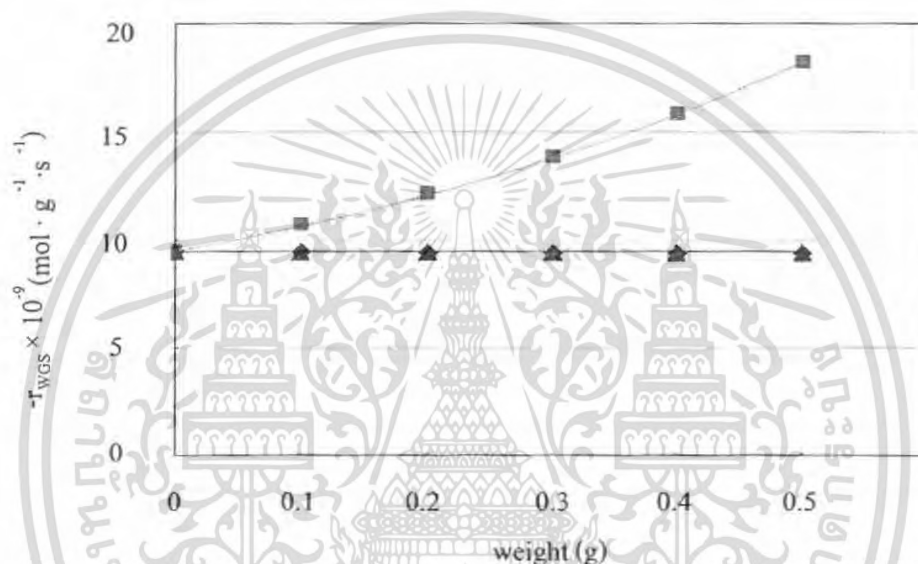


รูปที่ 4.9 อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สซิฟท์แบบย้อนกลับ

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สซิฟท์แบบย้อนกลับในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะความร้อนคงที่มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะอุณหภูมิคงที่และเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านมีค่าค่อนข้างคงที่ในอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน

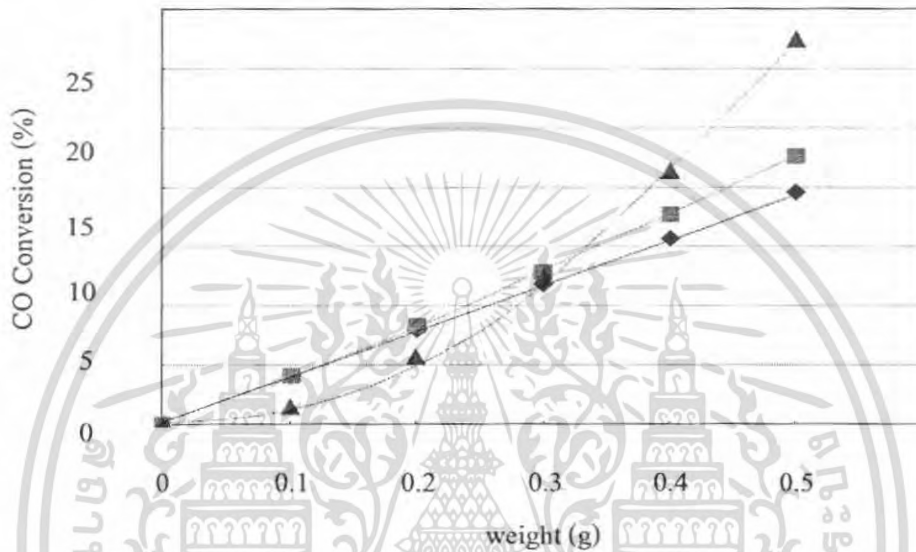


รูปที่ 4.10 อัตราการเกิดปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สซิฟท์แบบย้อนกลับที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.11 ผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การแปลงผันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสถานะอุณหภูมิคงที่และสถานะความร้อนคงที่มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านมีเปอร์เซ็นต์การแปลงผันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 4.11 เปอร์เซ็นต์การแปลงผันที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ
(◆ isothermal, ■ adiabatic และ ▲ membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาพบว่า อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะความร้อนคงที่มีแนวโน้มมากขึ้นและมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่าน ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะความร้อนคงที่มีมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่าน

ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านจะมีค่ามากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุเนื่องจากปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุทั้งสภาวะอุณหภูมิคงที่และสภาวะความร้อนคงที่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการศึกษา

5.1 สรุปผลการศึกษา

ในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะผสมของพลาตินัม 0.5 % โดยน้ำหนัก และเหล็ก 0.02 % โดยน้ำหนัก (Pt 0.5% wt - Fe 0.02% wt) โดยมีอะลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวรองรับ ภายใต้สภาวะการเลือกเกิดต่างๆ คือ อุณหภูมิของแก๊สก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ 200 °C ความดันของแก๊ส 1 atm และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านสามารถเกิดได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ เมื่อพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ และอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สชนิดต่างๆกัน ซึ่งสอดคล้องกับความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน แต่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในสภาวะความร้อนคงที่จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์, ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน และปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟท์ เกิดได้เร็วกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น โดยปรับเปลี่ยนสภาวะในการจำลองกระบวนการเช่น อุณหภูมิของแก๊สก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์, ความดันของแก๊สและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

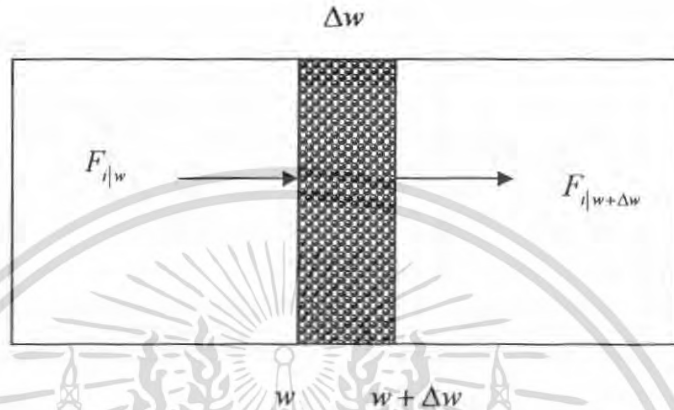
เอกสารอ้างอิง

- [1] George T. Austin, “**Shreve’s Chemical Process Industries**”, 5th edition, Mcgraw-Hill Book Company.
- [2] Ahmad Nafees, “**Electrochemical Removal of Carbon Monoxide from Hydrogen Using Nickel Catalyst**”, King Fahd University of Petroleum and Minerals, 2005.
- [3] กรมพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน, **โครงการพัฒนาสาธิตการผลิตและการจัดเก็บไฮโดรเจน**, [Online] Available: <http://www.dede.go.th>
- [4] Roger A. Sheldon, “**Catalytic Reactions of CO and H₂**”, D.Reidel Publishing company, 1996, p. 65
- [5] S.C.A. Kluiters, “**Status review on membrane systems for hydrogen separation**”, Research Framework Programme of the European Union with acronym MIGREYD ECN, December 2004
- [6] Apanee Luengnaruemitchai, Monchai nimsuk, Pattarasuda Nakam, Sujitra Wongkasemjit, Somchai Osuwan, “**A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite-supported Pt catalyst for selective CO oxidation in H₂-rich stream**”, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 206 – 213.
- [7] สุรัฐ ขวัญเมือง, ธนิษฐ์ ปราณินรารัตน์, อธิคม เพียงใจก และวราภรณ์ ลิ้มสุขนิรันดร์, **Fuel Cells พลังงานแห่งอนาคต**, [Online] Available: encyclopedia.learn.in.th.
- [8] Yongtaek Choi, Harvey G. Stenger, “**Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications**”, Journal of Power Sources 129 ,(2004) 246-254.
- [9] Yasuhisa Hasegawa, Ken-Ichiro Sotowa, Katsuki Kusakabe, “**Permeation behavior during the catalytic oxidation of CO in a Pt-loaded Y-type zeolite membrane**”, Chemical Engineering Science, 2003, 58, p. 2797-2803
- [10] X.Ouyang, R.S.Besser, “**Effect of reaction heat transfer limitations on CO preferential oxidation**”, Biomedical and Materials Engineering, Stevens Institute of Technology Castle Point on Hudson Hoboken, New Jersey.
- [11] Yunus A. Cengel, Michael A. Boles, “**Thermodynamics**”, McGraw-Hill Publishing company, 1989

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

1. การพิสูจน์สมการแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ



รูปที่ ก.1 แสดงลักษณะการไหลของสารภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

สมการสมดุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในรูปที่ ก.1 เป็นดังนี้

$$\left[\begin{array}{c} \text{อัตราการไหลเข้าเชิงโมล} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการไหลออกเชิงโมล} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการผลิต} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการสะสม} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right]$$

ภายใต้สภาวะคงตัวไม่มีการสะสมของสาร i สามารถเขียนสมการสมดุลโมลได้ดังนี้

$$F_{i|w} - F_{i|w+\Delta w} + (r_i)(\Delta w) = 0$$

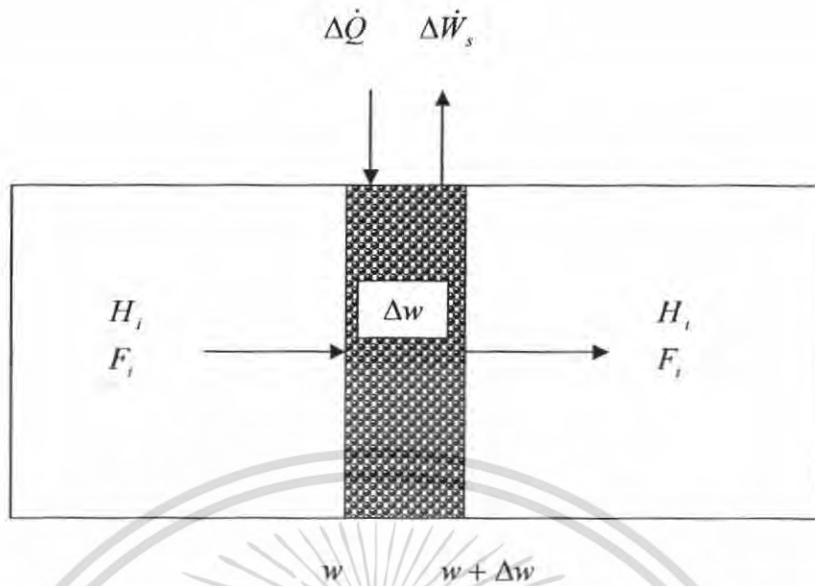
$$\frac{F_{i|w+\Delta w} - F_{i|w}}{\Delta w} = r_i$$

(ก.1)

Take $\lim \Delta w \rightarrow 0$ ในสมการ (ก.1)

$$\frac{dF_i}{dw} = r_i$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.2 แสดงลักษณะการถ่ายเทพลังงานภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

สมดุลพลังงานของสารรอบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุในรูปที่ ก.2 เป็นดังนี้

$$\left[\begin{array}{c} \text{อัตราพลังงาน} \\ \text{ที่เข้า} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{งานที่ออกจากระบบ} \\ \text{ที่เข้า} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการไหลพลังงาน} \\ \text{ขาเข้าของสาร } i \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการไหลพลังงาน} \\ \text{ขาออกของสาร } i \end{array} \right] \\
 = \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการสะสมพลังงาน} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right]$$

ภายใต้สภาวะคงตัว ไม่มีการสะสมของสาร i , ไม่มีงานที่ออกจากระบบและไม่มีพลังงานเข้าไปในระบบ สามารถเขียนสมการสมดุลโมลได้ดังนี้

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_i H_i|_w - \sum F_i H_i|_{w+\Delta w} = \frac{\partial E}{\partial t} \quad (\text{ก.2})$$

นำ Δw ไปหารในสมการ (ก.2)

Take $\lim \Delta w \rightarrow 0$ ในสมการ (ก.2)

$$- \left(\frac{\sum F_i H_i|_{w+\Delta w} - \sum F_i H_i|_w}{\Delta w} \right) = 0$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-\frac{\partial F_i H_i}{\partial w} = 0$$

$$-\Sigma H_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial w} \right) - \Sigma F_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial w} \right) = 0 \quad (\text{ก.3})$$

จาก $\frac{dF_i}{dw} = r_i$ แทนลงใน(ก.3)

$$\Sigma(-r_i)(-\Sigma H_i) = \Sigma F_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial w} \right) \quad (\text{ก.4})$$

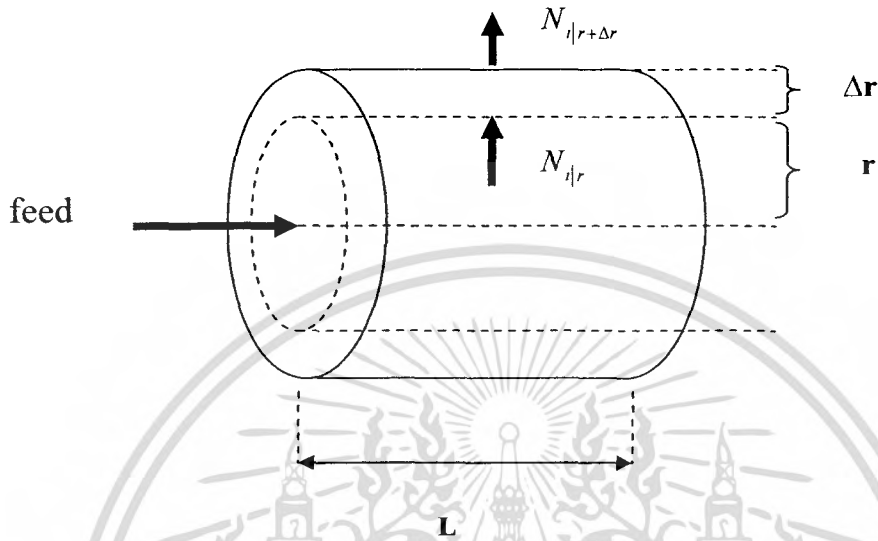
จาก $dH = C_{pi} dT$ แทนใน(ก.4)

$$\Sigma[(-r_i)(H_i)] = \Sigma F_i C_{pi} \left(\frac{\partial T}{\partial w} \right)$$

$$\frac{\partial T}{\partial w} = \frac{\Sigma[(-r_i)(H_i)]}{\Sigma(F_i C_{pi})}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การพิสูจน์สมการแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเมมเบรน



รูปที่ ก.3 แสดงลักษณะการแพร่ของสารในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

สมการสมดุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านในรูปที่ ก.3 เป็นดังนี้

$$\left[\begin{array}{c} \text{อัตราการไหลเข้าเชิงโมล} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการไหลออกเชิงโมล} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการผลิต} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการสะสม} \\ \text{ของสาร } i \end{array} \right]$$

ภายใต้สภาวะคงตัวไม่มีการสะสมของสาร i สามารถเขียนสมการสมดุลโมลได้ดังนี้

$$2\pi L r N_{i|r} - 2\pi L r N_{i|r+\Delta r} + r_i \Delta w = 0 \quad (\text{ก.5})$$

$$\text{จาก } w = \rho V$$

$$dw = \rho dV$$

$$dw = \rho \, 2\pi L r dr \quad \text{แทนในสมการ (ก.5) จะได้}$$

$$2\pi L r N_{i|r} - 2\pi L r N_{i|r+\Delta r} + r_i \rho 2\pi r \Delta r = 0$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-\left(\frac{rN_{|r+\Delta r} - rN_{|r}}{\Delta r}\right) + r_i \rho r = 0 \quad (\text{ก.6})$$

Take $\lim \Delta r \rightarrow 0$ ในสมการ (ก.6)

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_i) + \rho r_i = 0 \quad (\text{ก.7})$$

จาก $N_i = -D_{\text{eff}} \frac{dC_i}{dr}$ แทนในสมการ (ก.7)

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-rD_{\text{eff}} \frac{dC_i}{dr} \right) + \rho r_i = 0$$

$$D_{\text{eff}} \left[\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_i}{dr} \right] + r_i \rho = 0 \quad (\text{ก.8})$$

จาก $w = \rho V$

$$dw = \rho dV$$

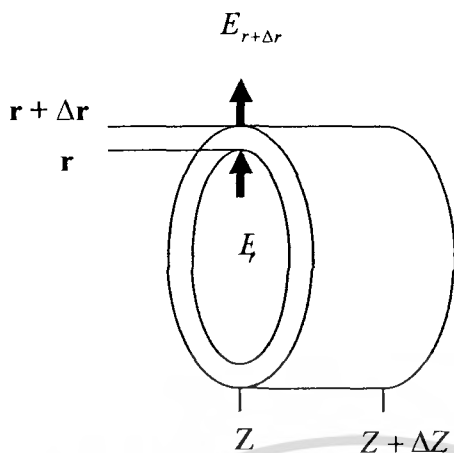
$$dw = \rho \cdot 2\pi L r dr$$

$$dr = \frac{dw}{2\pi L r \rho}$$

$$dr^2 = \frac{1}{2\pi L \rho} dw^2 \text{ แทนในสมการ (ก.8)}$$

$$D_{\text{eff}} \left(2\pi L \frac{d^2 C_i}{dw^2} + 2\pi L \frac{dC_i}{dw} \right) + r_i = 0$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.4 แสดงลักษณะการถ่ายเทพลังงานในเครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเพลิงผ่าน

สมการสมดุลพลังงานรอบเครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเพลิงผ่านในรูปที่ ก.4 เป็นดังนี้

$$\left[\begin{array}{c} \text{อัตราการถ่ายเทพลังงาน} \\ \text{เข้าสู่ชั้นเปลือกผ่าน} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการถ่ายเทพลังงานออก} \\ \text{จากชั้นเปลือกผ่าน} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{อัตราการสะสมพลังงาน} \\ \text{ภายในชั้นเปลือกผ่าน} \end{array} \right]$$

ภายใต้สภาวะคงตัวไม่มีการสะสมของพลังงานภายในเครื่องปฏิกรณ์ สามารถเขียนสมการสมดุลพลังงานได้ดังนี้

$$(E_r, 2\pi r \Delta z)_r - (E_{r+\Delta r}, 2\pi r \Delta z)_{r+\Delta r} = 0 \quad (\text{ก.9})$$

หารสมการ (ก.9) ด้วย $2\pi r \Delta r \Delta z$ และ take $\lim \Delta r$ และ $\Delta z \rightarrow 0$ ได้สมการ (ก.10)

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial (rE_r)}{\partial r} = 0 \quad (\text{ก.10})$$

ฟลักซ์เชิงพลังงานความร้อนในแนวแกนรัศมีแสดงได้ดังสมการ (ก.11)

$$E_r = q_r + \Sigma N_r H_r \quad (\text{ก.11})$$

แทนสมการ (ก.11) ลงใน (ก.10)

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial [r[q_r + \Sigma N_r H_r]]}{\partial r} = 0$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Sigma N_r H_r) - \frac{1}{r} \Sigma H_r \frac{\partial (r N_r)}{\partial r} = 0 \quad (\text{ก.12})$$

ขยายพจน์ของฟลักซ์การพาพลังงานในแนวแกนรัศมี

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Sigma N_r H_r) = \frac{1}{r} \Sigma H_r \frac{\partial (r N_r)}{\partial r} + \frac{\Sigma N_r \partial H_r}{\partial r} \quad \text{นำไปแทนใน(ก.12) ได้}$$

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial (r q_r)}{\partial r} - \Sigma H_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r N_r)}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{ก.13})$$

จากสมการ (ก.7) แทนลงใน (ก.13) จะได้สมการเป็น

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial (r q_r)}{\partial r} = -\rho_r \Sigma H_r \quad (\text{ก.14})$$

นำ (ก.15), (ก.16) และ $q_r = -k_E \frac{\partial T}{\partial r}$ ไปแทนใน (ก.14) ได้เป็น

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_E \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\rho_r \Sigma H_r$$

$$k_E \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{k_E}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = -\rho_r \Sigma H_r$$

$$\text{จาก } dw = \rho dV$$

$$w = \rho V$$

$$dw = \rho 2\pi L r dr$$

$$dr = \frac{dw}{2\pi L r \rho} \quad (\text{ก.15})$$

$$dr^2 = \frac{1}{2\pi L \rho} dw^2 \quad (\text{ก.16})$$

นำ (ก.15), (ก.16) จะได้สมการสมดุลพลังงานเป็น

$$k_E \frac{\partial^2 T}{\partial w^2} 2\pi L + k_E \frac{\partial T}{\partial w} 2\pi L = -r_r \Sigma H_r$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1 การคำนวณความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction)

$$\Delta H_{R_{CO}} = \Delta H_{R_{CO}, 298} + \sum \Delta n_i C_{pi} (T - 298)$$

$$\Delta H_{R_{H_2}} = \Delta H_{R_{H_2}, 298} + \sum \Delta n_i C_{pi} (T - 298)$$

$$\Delta H_{R_{wGS}} = \Delta H_{R_{wGS}, 298} + \sum n_i C_{pi} (T - 298)$$

การคำนวณค่าความจุความร้อน

โดย การคำนวณค่าความจุความร้อนสามารถคำนวณจากสมการ

$$C_p = a + b(T+273) + c(T+273)^2 + d(T+273)^3 \text{ (หน่วย J/mol.K)}$$

ตารางที่ ก.1 ค่าคงที่ของสารสำหรับการคำนวณค่าความจุความร้อนจำเพาะ (C_p) [11]

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
ออกซิเจน	O_2	25.48	1.52	-0.71	1.31
ไอน้ำ	H_2O	32.24	0.19	-1.05	-3.59
คาร์บอนไดออกไซด์	CO_2	22.26	5.98	-3.50	7.46
คาร์บอนมอนอกไซด์	CO	28.16	0.16	0.53	-2.22
ไฮโดรเจน	H_2	29.11	-0.19	0.40	-0.87

การคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่

กำหนดให้การแพร่เป็นแบบ Knudsen Diffusion โดยมีสมการดังนี้

$$D_{KA} = 4850 d_{pore} \sqrt{\frac{T}{mw_i}} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (\text{ก 17})$$

การคำนวณเปอร์เซ็นต์การแปลงผัน

สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์การแปลงผันของคาร์บอนมอนอกไซด์ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{F_{CO,m} - F_{CO,out}}{F_{CO,m}} \times 100$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ระบบสมการที่ใช้ในโปรแกรมพอลิแมทซ์ (Polymath)

ข.1 ระบบสมการที่ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ในสถานะไอโซเทอร์มอล (isothermal condition)

Indep Var = w, Solved with = RKF 45, Initial value = 0, Final value = 0.5

Differential equations/explicit equations	Initial value
$dF_{H_2}/dW = R_{H_2} + R_{r-WGS}$	8.829×10^{-5}
$dF_{CO}/dW = R_{CO} - R_{r-WGS}$	1.226×10^{-6}
$dF_{CO_2}/dW = -R_{CO_2} + R_{r-WGS}$	2.698×10^{-5}
$dF_{H_2O}/dW = -R_{H_2} - R_{r-WGS}$	0
$dF_{O_2}/dW = (R_{CO} + R_{H_2})/2$	1.226×10^{-6}
$dF_{N_2}/dW = 0$	4.905×10^{-6}
$R_{H_2} = -20.53/60000 \times P_{O_2}^{0.5} \times \exp(-18.742/R/T)$	-
$R_{CO} = -352.8/60000 \times P_{CO}^{-0.1} \times P_{O_2}^{0.5} \times \exp(-33.092/R/T)$	-
$R_{r-WGS} = -4,402/60000 \times ((P_{CO} \times P_{H_2O}) - (P_{CO_2} \times P_{H_2}/K_p)) \times \exp(-34.104/R/T)$	-
$K_p = \exp((4577.8/T) - 4.33)$	-
$F_t = F_{H_2} + F_{CO_2} + F_{H_2O} + F_{O_2} + F_{CO} + F_{N_2}$	-
$P_{H_2} = P_t \times F_{H_2}/F_t$	-
$P_{H_2O} = P_t \times F_{H_2O}/F_t$	-
$P_{O_2} = P_t \times F_{O_2}/F_t$	-
$P_{CO} = P_t \times F_{CO}/F_t$	-
$P_{N_2} = P_t \times F_{N_2}/F_t$	-
$P_{CO_2} = P_t \times F_{CO_2}/F_t$	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.2 ระบบสมการที่ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ในสภาวะอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ไม่คงที่ (nonisothermal condition)

Indep Var = w, Solved with = RKF 45, Initial value = 0, Final value = 0.5

Differential equations/explicit equations	Initial value
$dF_{H_2}/dW = R_{H_2} + R_{r-WGS}$	8.829×10^{-5}
$dF_{CO}/dW = R_{CO} - R_{r-WGS}$	1.226×10^{-6}
$dF_{CO_2}/dW = -R_{CO_2} + R_{r-WGS}$	2.698×10^{-5}
$dF_{H_2O}/dW = -R_{H_2} - R_{r-WGS}$	0
$dF_{O_2}/dW = (R_{CO} + R_{H_2})/2$	1.226×10^{-6}
$dF_{N_2}/dW = 0$	4.905×10^{-6}
$R_{H_2} = -20.53/60000 \times P_{O_2}^{0.5} \times \exp(-18.742/R/T)$	-
$R_{CO} = -352.8/60000 \times P_{CO}^{-0.1} \times P_{O_2}^{0.5} \times \exp(-33.092/R/T)$	-
$R_{r-WGS} = -4,402/60000 \times ((P_{CO} \times P_{H_2O}) - (P_{CO_2} \times P_{H_2}/K_p)) \times \exp(-34.104/R/T)$	-
$K_p = \exp((4577.8/T) - 4.33)$	-
$dT/dW = ((Hr_{CO} \times (-R_{CO})) + (Hr_{H_2} \times (-R_{H_2})) + (Hr_{r-WGS} \times (-R_{r-WGS}))) / ((F_{H_2} \times Cp_{H_2}) + (F_{H_2O} \times Cp_{H_2O}) + (F_{O_2} \times Cp_{O_2}) + (F_{CO_2} \times Cp_{CO_2}) + (F_{CO} \times Cp_{CO}) + (F_{N_2} \times Cp_{N_2}))$	473
$F_1 = F_{H_2} + F_{CO_2} + F_{H_2O} + F_{O_2} + F_{CO} + F_{N_2}$	-
$P_{H_2} = P_1 \times F_{H_2}/F_1$	-
$P_{H_2O} = P_1 \times F_{H_2O}/F_1$	-
$P_{O_2} = P_1 \times F_{O_2}/F_1$	-
$P_{CO} = P_1 \times F_{CO}/F_1$	-
$P_{N_2} = P_1 \times F_{N_2}/F_1$	-
$P_{CO_2} = P_1 \times F_{CO_2}/F_1$	-
$Cp_{O_2} = (25.48 + (1.520 \times 10^{-2} \times T) + (-0.7155 \times 10^{-5} \times T \times T) + (1.312 \times 10^{-9} \times T \times T \times T))/1000$	-
$Cp_{H_2} = (29.11 + (-0.1916 \times 10^{-2} \times T) + (0.4003 \times 10^{-5} \times T \times T) + (-0.8704 \times 10^{-9} \times T \times T \times T))/1000$	-
$Cp_{CO_2} = (22.26 + (5.981 \times 10^{-2} \times T) + (-3.051 \times 10^{-5} \times T \times T) + (7.469 \times 10^{-9} \times T \times T \times T))/1000$	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Differential equations/explicit equations	Initial value
$C_{p_{H_2O}} = (32.24 + (0.1923 \times 10^{-2} \times T) + (1.055 \times 10^{-5} \times T \times T) + (-3.595 \times 10^{-9} \times T \times T \times T)) / 1000$	-
$C_{p_{CO}} = (28.16 + (-0.1675 \times 10^{-2} \times T) + (0.5372 \times 10^{-5} \times T \times T) + (-2.222 \times 10^{-9} \times T \times T \times T)) / 1000$ $C_{p_{N_2}}$	-
$H_{r_{CO}} = 283 \times 10^3 + (C_{p_{CO_2}} - C_{p_{CO}} - (0.5 \times C_{p_{O_2}})) \times (T - 298)$	-
$H_{r_{WGS}} = 41.1 \times 10^3 + ((C_{p_{H_2O}} - C_{p_{CO}}) - (C_{p_{CO_2}} + C_{p_{H_2}})) \times (T - 298)$	-
$H_{r_{H_2}} = 242 \times 10^3 + (C_{p_{H_2O}} - C_{p_{H_2}} - (0.5 \times C_{p_{O_2}})) \times (T - 298)$	-
$k = 0.2$	-



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.3 ระบบสมการที่ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน

Indep Var = w, Solved with = RKF 45, Initial value = 0, Final value = 0.5

Differential equations/explicit equations	Initial value
$du/dw = ((R_{H_2} + R_{r-wGS})/2\pi/L/D_{H_2}) - u$	0
$dC_{H_2}/dw = u$	24.184795
$du_1/dw = ((R_{CO} - R_{r-wGS})/2\pi/L/D_{CO}) - u_1$	0
$dC_{CO}/dw = u_1$	0.3224639
$du_2/dw = ((-R_{CO} + R_{r-wGS})/2\pi/L/D_{CO_2}) - u_2$	0
$dC_{CO_2}/dw = u_2$	6.4492787
$du_3/dw = ((-R_{H_2} - R_{r-wGS})/2\pi/L/D_{H_2O}) - u_3$	0
$dC_{H_2O}/dw = u_3$	0
$du_4/dw = ((R_{H_2} + R_{CO})/4\pi/L/D_{O_2}) - u_4$	0
$dC_{O_2}/dw = u_4$	0.161232
$du_5/dw = -u_5$	0
$dC_{N_2}/dw = u_5$	2.7409434
$D_{H_2} = 4850 \times D \times (T/MW_{H_2})^{(1/2)}$	-
$D_{CO} = 4850 \times D \times (T/MW_{CO})^{(1/2)}$	-
$D_{CO_2} = 4850 \times D \times (T/MW_{CO_2})^{(1/2)}$	-
$D_{H_2O} = 4850 \times D \times (T/MW_{H_2O})^{(1/2)}$	-
$D_{O_2} = 4850 \times D \times (T/MW_{O_2})^{(1/2)}$	-
$Ph_2 = P \times Ch_2/Ct$	-
$Po_2 = P \times Co_2/Ct$	-
$Ph_2o = P \times Ch_2o/Ct$	-
$Pco_2 = P \times Cco_2/Ct$	-
$Pco = P \times Cco/Ct$	-
$Pn_2 = P \times Cn_2/Ct$	-
$Pt = 1$	-
$Ct = Ch_2 + Cco + Cco_2 + Ch_2o + Co_2 + Cn_2$	-
$Rh_2 = -20.53/60000 \times Po_2^{0.5} \times \exp(-18.742/R/T)$	-
$Rco = -352.8/60000 \times Pco^{-0.1} \times Po_2^{0.5} \times \exp(-33.092/R/T)$	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Differential equations/explicit equations	Initial value
$R_{rev} = -4402/60000 \times ((P_{co} \times Ph_{2o}) - (P_{co}^2 \times Ph_2/K_p)) \times \exp(-34.104/R/T)$	-
$K_p = \exp((4577.8/T) - 4.33)$	-



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้