

แบบจำลองสมดุลของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์



นายสุเชษฐ วิบูลย์สลิธธารา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

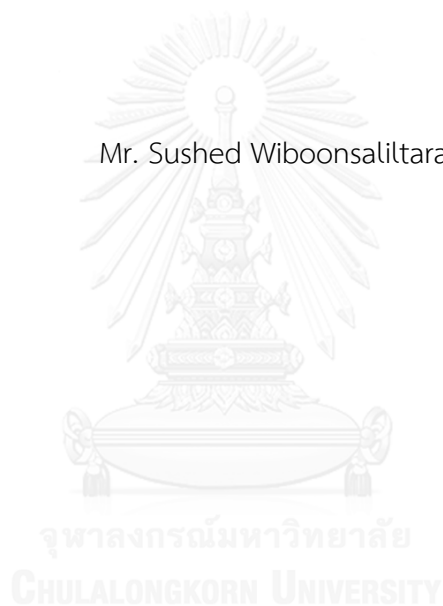
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EQUILIBRIUM MODEL OF HYDROGEN PRODUCTION FROM HYDROCARBON AND
ALCOHOL

Mr. Sushed Wiboonsalitra



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

แบบจำลองสมดุลของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจาก

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์

โดย

นายสุเชษฐ วิบูลย์สถิตธารา

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธาราชวัช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. พิมพ์พร พลเพชร)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. ผึ้งผาย พรรณวดี)

สุเชษฐ วิบูลย์สลิลธารา : แบบจำลองสมดุลของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์ (EQUILIBRIUM MODEL OF HYDROGEN PRODUCTION FROM HYDROCARBON AND ALCOHOL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช, หน้า.

ไฮโดรเจนที่ผลิตจากของเสียจากอุตสาหกรรมที่ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์เป็นแหล่งพลังงานใหม่ที่น่าสนใจ ในงานวิจัยนี้จึงได้สร้างแบบจำลองสมดุลสำหรับการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (มีเทน และโพรเพน) และแอลกอฮอล์ (เมทานอล และเอทานอล) โดยแบ่งรูปแบบของแบบจำลองจากการเลือกคิดสมดุลของบางปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ โดยสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน โพรเพน และเอทานอล ได้แบบจำลองที่เหมาะสมคือแบบจำลองที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว ส่วนกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลที่ใช้ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แบบจำลองที่เหมาะสมคือแบบจำลองที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว และการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว และที่ใช้ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แบบจำลองที่เหมาะสมคือแบบจำลองที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว การเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และการเกิดมีเทนพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โพรเพน และเอทานอล ได้แบบจำลองที่เหมาะสมคือแบบจำลองที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว การเกิดออกซิเดชันบางส่วน และการเผาไหม้พร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว ส่วนกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลที่ใช้ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แบบจำลองที่เหมาะสมคือแบบจำลองที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว และการเผาไหม้พร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว สำหรับกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอล ได้แบบจำลองที่เหมาะสมคือแบบจำลองที่นำปฏิกิริยาในแบบจำลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และการเกิดออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน และคิดสมดุลพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว นอกจากนี้ยังสามารถคิดเป็นเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องกันโดยคิดสมดุลของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อน แล้วตามด้วยการคิดสมดุลของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำก็สามารถทำนายผลได้เหมือนคิดสมดุลในเครื่องปฏิกรณ์เดียวอีกด้วย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2557

5570420221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: STEAM REFORMING / PARTIAL OXIDATION / AUTOTHERMAL REFORMING / EQUILIBRIUM MODEL

SUSHED WIBOONSALILTARA: EQUILIBRIUM MODEL OF HYDROGEN PRODUCTION FROM HYDROCARBON AND ALCOHOL. ADVISOR: ASSOC. PROF. DEACHA CHATSIRIWECH, pp.

Hydrogen produced from the waste including hydrocarbon and alcohol is interesting. In this research, equilibrium models were developed for hydrogen production by Steam Reforming, Partial Oxidation and Autothermal Reforming of hydrocarbon (methane, propane) and alcohol (methanol, ethanol). For Steam Reforming of methane, propane and ethanol, the suitable model was model that consider equilibrium of reactions including cracking, steam reforming and water gas shift in one reactor. For Steam Reforming of methanol that use Cu as catalyst, the suitable model was model that consider equilibrium of reactions including cracking and water gas shift in one reactor. For Steam Reforming of methanol that use Ni as catalyst, the suitable model was model that consider equilibrium of reactions including cracking, water gas shift and methanation in one reactor. For Partial Oxidation of methane, propane and ethanol, the suitable model was model that consider equilibrium of reactions including cracking, partial oxidation and combustion in one reactor. For Partial Oxidation of methanol that use Cu as catalyst, the suitable model was model that consider equilibrium of reactions including cracking and combustion in one reactor. For Autothermal Reforming of methane, propane, methanol and ethanol, the suitable model was model that consider equilibrium of reactions from the suitable model of Steam Reforming and Partial Oxidation in one reactor. Moreover, the model including the series of reactor that the first reactor consider equilibrium of reaction in Partial Oxidation model and the second reactor consider equilibrium of reaction in Steam Reforming model could predict result too.

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงต่อรองศาสตราจารย์ ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการดำเนินงานวิจัยตลอดมา

ขอขอบพระคุณประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธารวัช และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ประกอบด้วย อาจารย์ ดร.พิมพ์พร พลเพชร และ รองศาสตราจารย์ ดร.ผิงผาย พรรณวดี สำหรับการให้คำแนะนำ และตรวจสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์ ตลอดจนวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนทุนการศึกษาในการศึกษาระดับปริญญาโท และการเผยแพร่งานวิจัย

ท้ายที่สุด ขอขอบคุณครอบครัว และเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือ และให้กำลังใจในการวิจัยตลอดมา



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	11
สารบัญรูปภาพ.....	15
บทที่ 1 เชื้อเพลิงไฮโดรเจน.....	23
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	23
1.2 วัตถุประสงค์.....	25
1.3 ขอบเขตของงาน.....	25
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	25
บทที่ 2 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน.....	26
2.1 กระบวนการทางไฟฟ้า.....	28
2.2 กระบวนการทางชีวภาพ.....	29
2.3 กระบวนการทางความร้อน.....	29
2.3.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ.....	29
2.3.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในอุตสาหกรรม.....	29
2.3.1.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลักและตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้.....	31
2.3.1.2.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming).....	31
2.3.1.2.2 ปฏิกริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (Water Gas Shift).....	32
2.3.1.2.3 ปฏิกริยาการเกิดมีเทน (Methanation).....	32
2.3.1.2.4 ปฏิกริยาการแตกตัว (Cracking).....	32

2.3.1.2.4.1 ปฏิกริยาการแตกตัวที่สายโซ่คาร์บอน (C-C Cracking).....	33
2.3.1.2.4.2 ปฏิกริยาการดึงน้ำออก (Dehydration).....	33
2.3.1.2.4.3 ปฏิกริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation).....	33
2.3.1.2.4.4 ปฏิกริยาการดึงหมู่คาร์บอนิลออก (Decarbonylation)	33
2.3.2 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน	35
2.3.2.1 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในอุตสาหกรรม	35
2.3.2.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลักและตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้.....	37
2.3.2.2.1 ปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation)	37
2.3.2.2.2 ปฏิกริยาการเผาไหม้ (Combustion).....	38
2.3.3 กระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง.....	41
2.3.3.1 กระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงในอุตสาหกรรม	41
2.3.3.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลักและตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้.....	43
บทที่ 3 แบบจำลองของกระบวนการผลิตไฮโดรเจน	46
3.1 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์หรือแบบจำลองสมดุล (Equilibrium Model)	46
3.1.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับแบบจำลองสมดุล.....	46
3.1.1.1 การคำนวณสมดุลเคมีด้วยการกำหนดปฏิกริยาที่เกิดขึ้น	46
3.1.1.2 การคำนวณสมดุลเคมีด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด (Gibbs Minimization).....	48
3.1.2 แบบจำลองสมดุลที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน	48
3.2 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic Model).....	51
3.2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์	51

3.2.2 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน	52
บทที่ 4 การสร้างแบบจำลองสมดุลสำหรับกระบวนการผลิตไฮโดรเจน	55
4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	55
4.1.1 ปฏิกริยาที่ใช้ในแบบจำลอง	55
4.1.2 รูปแบบของแบบจำลอง	56
4.2 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน	58
4.2.1 ปฏิกริยาที่ใช้ในแบบจำลอง	58
4.2.2 รูปแบบของแบบจำลอง	60
4.3 กระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง	61
4.3.1 ปฏิกริยาที่ใช้ในแบบจำลอง	61
4.3.2 รูปแบบของแบบจำลอง	62
4.4 การตรวจสอบแบบจำลอง	63
บทที่ 5 ผลของการจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยแบบจำลองสมดุล	67
5.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	67
5.1.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	67
5.1.1.1 มีเทน	67
5.1.1.2 โพรเพน	71
5.1.2 แอลกอฮอล์	75
5.1.2.1 เมทานอล	75
5.1.2.2 เอทานอล	79
5.2 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน	84
5.2.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	84
5.2.1.1 มีเทน	84

5.2.1.2 โพรเพน.....	87
5.2.2 แอลกอฮอล์	91
5.2.2.1 เมทานอล.....	91
5.2.2.2 เอทานอล.....	93
5.3 กระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง.....	96
5.3.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....	96
5.3.1.1 มีเทน.....	96
5.3.1.2 โพรเพน.....	100
5.3.2 แอลกอฮอล์	101
5.3.2.1 เมทานอล.....	101
5.3.2.2 เอทานอล.....	104
บทที่ 6 สรุปผลการจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยแบบจำลองสมดุล.....	110
6.1 สรุปผล	110
6.2 ข้อเสนอแนะ	111
รายการอ้างอิง.....	112
ภาคผนวก ก : การเลือกวิธีทางอุณหพลศาสตร์ที่เหมาะสม.....	120
ภาคผนวก ข : ผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง	123
ภาคผนวก ค : ผลการจำลองกระบวนการของแบบจำลองที่สร้างขึ้น.....	135
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	147

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	กระบวนการผลิตไฮโดรเจนในปัจจุบัน.....	27
2.2	ปฏิกิริยาการแตกตัว.....	43
2.3	ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ.....	44
2.4	ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน.....	44
2.5	ปฏิกิริยาการเผาไหม้.....	45
3.1	ตัวอย่างสมการกฏอัตราของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน....	53
4.1	ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลองของวัสดุชนิดต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ.....	56
4.2	ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลองของวัสดุชนิดต่างๆ ของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน.....	59
4.3	ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะที่ใช้ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ.....	64
4.4	ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะที่ใช้ของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน.....	65
4.5	ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะที่ใช้ของกระบวนการออกซิเดชันของรีฟอร์มมิง.....	66
5.1	ค่า RSS ของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน.....	70
5.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไฮโดรคาร์บอน และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ.....	71
5.3	ค่า RSS ของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพน.....	74
5.4	ค่า RSS ของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอล.....	78
5.5	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอล ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน.....	79
5.6	ค่า RSS ของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล.....	83

ตารางที่	หน้า	
5.7	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล และปฏิกิริยา การเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ.....	83
5.8	ค่า RSS ของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการเกิด ออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน.....	86
5.9	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของไฮโดรคาร์บอน...	87
5.10	ค่า RSS ของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการเกิด ออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพน.....	90
5.11	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน.....	92
5.12	ค่า RSS ของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการเกิด ออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอล.....	95
5.13	ค่า RSS ของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการ ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทน.....	99
5.14	ค่า RSS ของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการ ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเมทานอล.....	103
5.15	ค่า RSS ของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการ ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอล.....	108
ก.1	ผลลัพธ์ของการใช้วิธีทางอุณหพลศาสตร์ต่างๆ ในการจำลองกระบวนการ รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน.....	121
ข.1	ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในผลการ ทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง.....	124
ข.2	ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของแอลกอฮอล์ในผลการทดลองที่นำมา เปรียบเทียบกับแบบจำลอง.....	125
ข.3	ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในผลการ ทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง.....	126

ตารางที่	หน้า	
ข.4	ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์ในผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง.....	127
ข.5	ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง.....	128
ข.6	ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ในผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง.....	129
ข.7	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....	130
ข.8	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของแอลกอฮอล์.....	131
ข.9	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน.....	132
ข.10	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์.....	133
ข.11	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน...	133
ข.12	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์.....	134
ค.1	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	136
ค.2	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของโพรเพนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	137
ค.3	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเอทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	138
ค.4	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	139

ตารางที่		หน้า
ค.5	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ของมีเทนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	141
ค.6	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ของโพรเพนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	142
ค.7	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ของเอทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	143
ค.8	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ของเมทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	143
ค.9	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง ของมีเทนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	144
ค.10	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง ของโพรเพนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	144
ค.11	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง ของเมทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	145
ค.12	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง ของเอทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง.....	146

สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
1.1	แนวโน้มสัดส่วนของวัตถุดิบชนิดต่างๆ ที่ถูกใช้ในการเผาไหม้เพื่อใช้เป็นพลังงาน ในคริสต์ศตวรรษที่ 21.....	23
2.1	สัดส่วนการใช้ก๊าซไฮโดรเจนในอุตสาหกรรมต่างๆ ในปัจจุบัน.....	26
2.2	สัดส่วนของแหล่งที่มาในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในปัจจุบัน.....	28
2.3	แผนภาพแสดงหน่วยปฏิบัติการของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน...	30
2.4	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพน.....	34
2.5	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอล.....	34
2.6	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล.....	35
2.7	แผนภาพแสดงหน่วยปฏิบัติการของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของ มีเทน.....	36
2.8	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของมีเทน.....	39
2.9	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของโพรเพน.....	39
2.10	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของเมทานอล.....	39
2.11	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของเอทานอล.....	40
2.12	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของ โพรเพน.....	40
2.13	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของ เมทานอล.....	41
2.14	แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของ เอทานอล.....	41
2.15	แผนภาพแสดงหน่วยปฏิบัติการของกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของ มีเทน.....	42
4.1	แบบจำลองที่พิจารณาให้เกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว.....	57
4.2	แบบจำลองที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์สองเครื่องต่ออนุกรมกัน.....	62
5.1	ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 18.75 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/CH ₄ = 2.7.....	68

รูปที่	หน้า
5.2 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความ ดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และ $H_2O/CH_4 = 3.3$	68
5.3 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความ ดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 810 องศาเซลเซียส และ $H_2O/CH_4 = 3.3$	69
5.4 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความ ดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ $H_2O/CH_4 = 3.3$	69
5.5 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ITC ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 745 องศาเซลเซียส และ $H_2O/CH_4 = 3$	70
5.6 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni-Ce/ Al_2O_3 ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 12$	72
5.7 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 12$.	72
5.8 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 12$.	73
5.9 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 12$.	73
5.10 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ru/CGO ที่ความ ดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 7.5$	74

รูปที่	หน้า
5.11 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Cu/ZrO ₂ /CeO ₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/CH ₃ OH = 1.....	75
5.12 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Cu/ZrO ₂ /CeO ₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/CH ₃ OH = 1.....	76
5.13 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Cu/ZrO ₂ /CeO ₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/CH ₃ OH = 1.....	76
5.14 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Cu/ZrO ₂ /CeO ₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/CH ₃ OH = 1.....	77
5.15 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ NiAl-Au ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/CH ₃ OH = 1.2.....	77
5.16 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Skeletal Ni ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/C ₂ H ₅ OH = 8...	80
5.17 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Pt-Ni/CeO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/C ₂ H ₅ OH = 6...	80
5.18 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Pt-Ni/CeO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/C ₂ H ₅ OH = 6...	81

รูปที่	หน้า
5.19 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Pt-Ni/CeO ₂ ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/C ₂ H ₅ OH = 6...	81
5.20 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/C ₂ H ₅ OH = 8.375.....	82
5.21 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/La ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และ O ₂ /CH ₄ = 0.5.....	84
5.22 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และ O ₂ /CH ₄ = 0.5.....	85
5.23 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 400 องศาเซลเซียส และ O ₂ /CH ₄ = 0.5.....	85
5.24 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 400 องศาเซลเซียส และ O ₂ /CH ₄ = 0.57.....	86
5.25 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiO-CaO/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 200 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₃ H ₈ = 1.59.....	88

รูปที่	หน้า
5.26 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1.97 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₃ H ₈ = 1.77.....	88
5.27 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 2.96 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₃ H ₈ = 1.8.....	89
5.28 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 3.95 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₃ H ₈ = 1.83.....	89
5.29 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₃ H ₈ = 1.68.....	90
5.30 ผลของแบบจำลอง P-Me1 , P-Me2 , P-Me3 และ P-Me4 เปรียบเทียบกับผล การทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา คือ CuO/ZnO ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ O ₂ /CH ₃ OH = 0.5.....	91
5.31 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/Zn-Al ₂ O ₃ ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 600 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 0.75.....	93
5.32 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 227 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 0.83.....	94

รูปที่	หน้า
5.33 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 227 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 0.93.....	94
5.34 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 227 องศาเซลเซียส และ O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 1.04.....	95
5.35 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /CH ₄ = 1.25 : 0.5 : 1	97
5.36 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /CH ₄ = 0.75 : 0.5 : 1.....	97
5.37 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /CH ₄ = 0.75 : 0.5 : 1.....	98
5.38 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ru/Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /CH ₄ = 0.75 : 0.5 : 1.....	98
5.39 ผลของแบบจำลอง A-P1 และ A-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ru/LSCM ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₃ H ₈ = 2.49 : 1.5 : 1.....	100

รูปที่	หน้า
5.40 ผลของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /CH ₃ OH = 1.5 : 0.15 : 1.....	102
5.41 ผลของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /CH ₃ OH = 1.5 : 0.15 : 1.....	102
5.42 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 8 : 0.5 : 1.....	104
5.43 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 8 : 0.5 : 1.....	105
5.44 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 8 : 0.5 : 1.....	105
5.45 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 8 : 1 : 1.....	106
5.46 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 8 : 1 : 1.....	106

รูปที่		หน้า
5.47	ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 8 : 1 : 1.....	107
5.48	ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ กระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/ZrO ₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH = 4 : 0.4 : 1.....	107
ก.1	แผนภาพแสดงแนวทางในการเลือกวิธีทางอุณหพลศาสตร์จากลักษณะของสาร ในระบบ.....	120

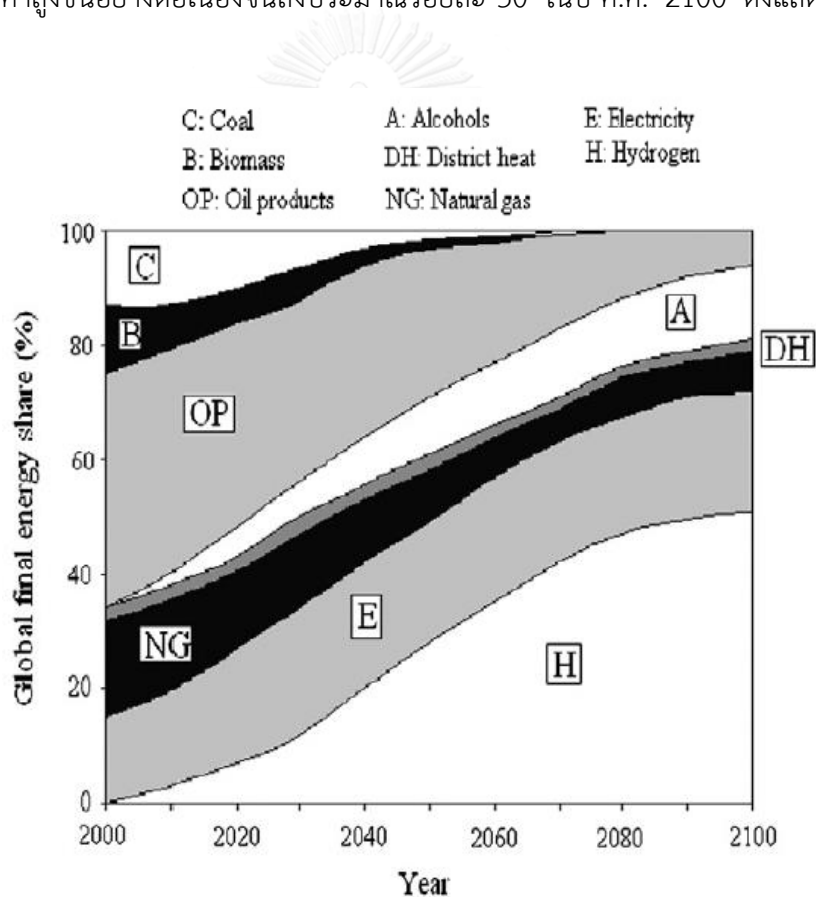


บทที่ 1

เชื้อเพลิงไฮโดรเจน

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบัน ความต้องการในการใช้พลังงานของมนุษย์มีมากขึ้น ในขณะที่แหล่งพลังงานจากเชื้อเพลิงต่างๆ ทั้งน้ำมันดิบ และก๊าซธรรมชาติเริ่มมีปริมาณลดน้อยลง พลังงานทดแทนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่หลายฝ่ายกำลังสนใจในการใช้ทดแทนแหล่งพลังงานเดิม หนึ่งในนั้นคือเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยในอนาคตได้มีการคาดการณ์ว่าความต้องการในการใช้ก๊าซไฮโดรเจนในการเผาไหม้เป็นเชื้อเพลิงจะมีค่าสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงประมาณร้อยละ 50 ในปี ค.ศ. 2100 ดังแสดงในรูปที่ 1.1 [1]



รูปที่ 1.1 แนวโน้มสัดส่วนของวัตถุดิบชนิดต่างๆ ที่ถูกใช้ในการเผาไหม้เพื่อใช้เป็นพลังงานในคริสต์ศตวรรษที่ 21 [1]

ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่น่าสนใจเพราะให้ปริมาณพลังงานต่อมวลเชื้อเพลิงสูง และไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้คือพลังงานความร้อนและไอน้ำ สำหรับกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในปัจจุบันประกอบด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า กระบวนการทางชีวภาพ และกระบวนการทางความร้อน โดยทุกวันนี้ กระบวนการที่ใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์คือกระบวนการทางความร้อนเพราะมีประสิทธิภาพในการผลิตสูงกว่ากระบวนการอื่นๆ [2]

การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการทางความร้อนที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal Reforming) โดยใช้วัตถุดิบหลักคือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ประกอบด้วยก๊าซธรรมชาติ และเนฟทา [1] ซึ่งยังคงมาจากแหล่งของน้ำมันดิบอยู่ ดังนั้นเพื่อให้ไฮโดรเจนที่ผลิตขึ้นมาเป็นพลังงานทดแทนได้อย่างแท้จริง จึงจำเป็นต้องหาแหล่งวัตถุดิบอื่นที่ไม่เกี่ยวข้องกับน้ำมันดิบมาใช้แทนแหล่งวัตถุดิบเดิม หนึ่งในนั้นคือแหล่งวัตถุดิบที่เป็นของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม เช่น มีเทนที่เกิดขึ้นจากบ่อบำบัดน้ำเสีย [3-5] เมทานอลในน้ำเสียของอุตสาหกรรมกระดาษ [6] เอทานอลในน้ำเสียของอุตสาหกรรมผลิตเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ [7] เป็นต้น ซึ่งการใช้แหล่งวัตถุดิบที่มาจากของเสียเช่นนี้ นอกจากจะเป็นการลดต้นทุนในการกำจัดสารเหล่านี้แล้ว ยังเป็นการสร้างประโยชน์ทำให้ได้ไฮโดรเจนกลับมาใช้อีกด้วย

ในอุตสาหกรรมเคมี การสร้างแบบจำลองเพื่อทำนายผลของสิ่งที่จะเกิดขึ้นกับกระบวนการผลิตเป็นสิ่งสำคัญ เพราะจะทำให้สามารถรู้แนวโน้มของสิ่งที่จะเกิดขึ้นเมื่อเปลี่ยนตัวแปรบางอย่างในการผลิตได้ และสามารถลดขั้นตอนของการทดลองลงได้ด้วย แน่นอนว่ากระบวนการผลิตไฮโดรเจนก็เป็นกระบวนการหนึ่งที่มีการศึกษาในการสร้างแบบจำลองด้วย โดยแบบจำลองที่มีผู้ศึกษาวิจัยมาก่อนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะ คือ แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic Model) และแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Model) หรือแบบจำลองสมดุล (Equilibrium Model) โดยแบบจำลองทั้ง 2 รูปแบบมีความต่างกันคือ แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์จะสามารถทำนายผลที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาได้ เป็นแบบจำลองที่ต้องใช้ตัวแปรในแบบจำลองมาก รวมถึงมีรูปแบบซับซ้อน ส่วนแบบจำลองสมดุลจะสามารถทำนายผลที่สภาวะสมดุลได้ เป็นแบบจำลองที่ง่ายมีตัวแปรที่เกี่ยวข้องไม่มาก สำหรับการทำนายผลของการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการทางความร้อนที่มีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องมาก และสามารถเข้าสู่สมดุลได้อย่างรวดเร็ว [8, 9] จึงเหมาะสมกับแบบจำลองสมดุลมากกว่า ในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาแบบจำลองแบบสมดุล

1.2 วัตถุประสงค์

จากข้อมูลในหัวข้อ 1.1 ในงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาเพื่อพัฒนาแบบจำลองสมมูลที่เหมาะสมที่สามารถใช้เป็นตัวแทนในการผลิตไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการออกซิเดชันแบบไม่สมบูรณ์

1.3 ขอบเขตของงาน

1. กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือกระบวนการทางความร้อนประกอบด้วย กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการออกซิเดชันแบบไม่สมบูรณ์

2. วัตถุประสงค์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประกอบด้วยมีเทน และโพรเพน (ศึกษาโพรเพนเพิ่มเติมเพื่อหาแนวโน้มของการใช้วัตถุดิบที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้น) และแอลกอฮอล์ซึ่งประกอบด้วยเมทานอล และเอทานอล โดยวัตถุดิบเหล่านี้ยังเป็นสารบริสุทธิ์อยู่เพื่อหาความเป็นไปได้ที่จะใช้แบบจำลองสมมูลกับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการทางความร้อน

3. ส่วนที่พิจารณาในการสร้างแบบจำลองคือเครื่องปฏิกรณ์หลักของการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูปคือโปรแกรม Aspen Plus ในการจำลองกระบวนการ

4. ทดสอบแบบจำลองด้วยวิธีการเปรียบเทียบกับผลการทดลองของงานวิจัยที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้แบบจำลองสมมูลของระบบปฏิกิริยาสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์

2. เป็นแนวทางการพัฒนาแบบจำลองระบบปฏิกิริยาแบบสมมูลของการผลิตสารประกอบชนิดอื่นๆ

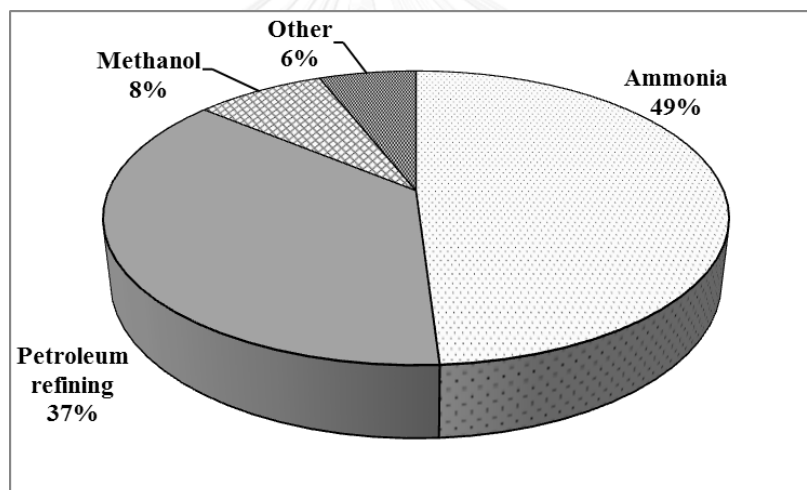
บทที่ 2

กระบวนการผลิตไฮโดรเจน

ก๊าซไฮโดรเจนประกอบด้วยอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 2 อะตอม โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 2.016 อยู่ในสถานะก๊าซที่อุณหภูมิห้อง มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.08988 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส มีจุดเดือดปกติเท่ากับ -252.88 องศาเซลเซียส และให้พลังงานจากการเผาไหม้มีค่าเท่ากับ 482 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีสมการการเผาไหม้ตามสมการที่ 2.1



ในปัจจุบัน มีการใช้งานก๊าซไฮโดรเจนในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยพบว่ามีการใช้งานในอุตสาหกรรมผลิตแอมโมเนียมากที่สุดคิดเป็นร้อยละ 49 และรองลงมาคือใช้งานในอุตสาหกรรมโรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมคิดเป็นร้อยละ 37 ดังแสดงในแผนภูมิรูปภาพตามรูปที่ 2.1 [1]



รูปที่ 2.1 สัดส่วนการใช้ก๊าซไฮโดรเจนในอุตสาหกรรมต่างๆ ในปัจจุบัน [1]

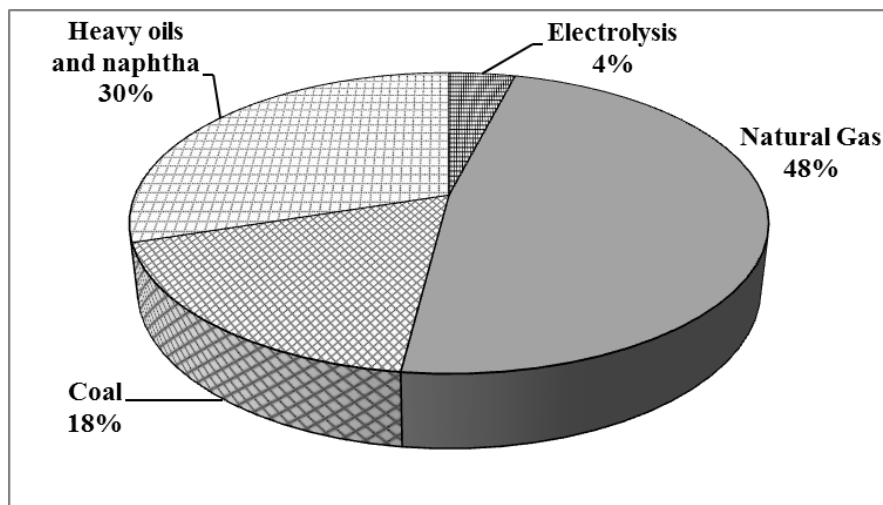
สำหรับการนำก๊าซไฮโดรเจนไปใช้เป็นแหล่งพลังงานนั้นพบว่าในปัจจุบันมีการนำไปใช้เพียงร้อยละ 3 ของปริมาณการใช้พลังงานทั้งหมด เนื่องจากในปัจจุบันก๊าซไฮโดรเจนยังคงมีราคาสูงกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ แต่ในระยะยาวก๊าซไฮโดรเจนจะถูกนำมาใช้มากขึ้นเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานสะอาด และเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมเริ่มมีราคาสูงขึ้นเพราะผลิตได้ยากขึ้น โดยมีการประเมินว่าการใช้ก๊าซไฮโดรเจนทดแทนแหล่งเชื้อเพลิงอื่นๆ จะมีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 5 – 10 ต่อปี [10]

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนในปัจจุบันประกอบด้วย 3 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการทางไฟฟ้า กระบวนการทางชีวภาพ และกระบวนการทางความร้อน โดยกระบวนการทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนในปัจจุบัน [11]

กระบวนการหลัก	กระบวนการ	วัตถุดิบ	วิธีการ
กระบวนการทางความร้อน	เกิดออกซิเดชัน	สารอินทรีย์เหลว และก๊าซ	การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ การเกิดออกซิเดชันบางส่วน ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง การเกิดรีฟอร์มมิงแบบผสม กระบวนการ สตรีม-ไอออน การรีฟอร์มมิงด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ การรีฟอร์มมิงด้วยพลาสมา โฟโตแคตาไลติก
	ไม่เกิดออกซิเดชัน	ถ่านหิน สารชีวมวล สารอินทรีย์เหลว และก๊าซ	แก๊สซิฟิเคชัน ไพโรไลซิส แก๊สซิฟิเคชัน การแตกตัวด้วยความร้อน การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา การกลั่นแยก พลาสมา
กระบวนการทางไฟฟ้า	อิเล็กโทรลิซิส	น้ำ	ไพโรไลซิส การแยกน้ำด้วยความร้อน
	โฟโตอิเล็กโทรเคมีคอล	น้ำ	การแยกน้ำด้วยไฟฟ้า การใช้แสงอาทิตย์
กระบวนการทางชีวภาพ	โฟโตไบโโอลิจิคอล	น้ำ และสาหร่าย	การใช้แสงอาทิตย์
	การย่อยสลายแบบไร้อากาศ การหมักด้วยจุลินทรีย์	สารชีวมวล สารชีวมวล	การให้ความร้อน การให้ความร้อน

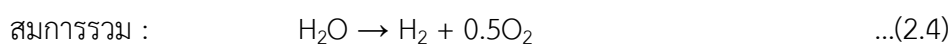
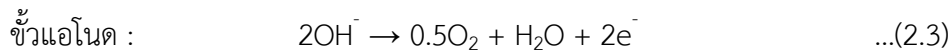
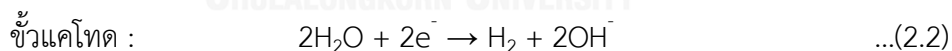
แต่กระบวนการที่มีการใช้กันในเชิงพาณิชย์มากที่สุดคือการใช้กระบวนการทางความร้อนโดยมีสัดส่วนมากถึงร้อยละ 96 (ใช้วัตถุดิบคือก๊าซธรรมชาติร้อยละ 48 น้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่และแนฟทา ร้อยละ 30 ถ่านหินร้อยละ 18) ส่วนอีกร้อยละ 4 เป็นการใช้กระบวนการทางไฟฟ้า ดังแสดงในแผนภูมิรูปภาพในรูปที่ 2.2 [1]



รูปที่ 2.2 สัดส่วนของแหล่งที่มาในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในปัจจุบัน [1]

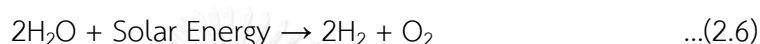
2.1 กระบวนการทางไฟฟ้า

การผลิตไฮโดรเจนโดยใช้กระบวนการทางไฟฟ้า หรือกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ไฟฟ้ากระแสตรงผ่านสองขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ที่จุ่มอยู่ในน้ำที่มีสารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดหรือด่าง เพื่อให้น้ำเกิดการแตกตัวได้เป็นก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซออกซิเจน โดยมีตัวอย่างของสมการที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นต่างตามสมการที่ 2.2 - 2.4 [12, 13] โดยกระบวนการนี้จะใช้สภาวะที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนร้อยละ 56 - 73 คิดเป็นปริมาณพลังงานไฟฟ้าที่ต้องใช้ 53.4 - 70.1 กิโลวัตต์ - ชั่วโมงต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ 1 กิโลกรัม [2]



2.2 กระบวนการทางชีวภาพ

การผลิตไฮโดรเจนโดยใช้กระบวนการทางชีวภาพ เป็นกระบวนการที่ใช้สิ่งมีชีวิตเข้ามาเกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา และใช้สภาวะอุณหภูมิและความดันปกติ [11] สามารถแบ่งกระบวนการออกเป็น 2 ประเภท คือ กระบวนการแรก การหมักด้วยจุลินทรีย์ ซึ่งเป็นกระบวนการแบบไม่ใช้ก๊าซออกซิเจน และใช้วัตถุดิบที่มีปริมาณคาร์โบไฮเดรตสูงและไม่เป็นพิษต่อจุลินทรีย์ จุลินทรีย์สามารถใช้วัตถุดิบเหล่านี้เป็นอาหารและผลิตก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์จากการหมักได้ โดยมีตัวอย่างตามสมการที่ 2.5 ส่วนกระบวนการที่ 2 คือ ไบโอฟोटอลิซิส (Biophotolysis) กระบวนการนี้ใช้สำหรับเพื่อเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซไฮโดรเจนในสภาวะที่มีแสงอาทิตย์ เป็นไปตามสมการที่ 2.6



2.3 กระบวนการทางความร้อน

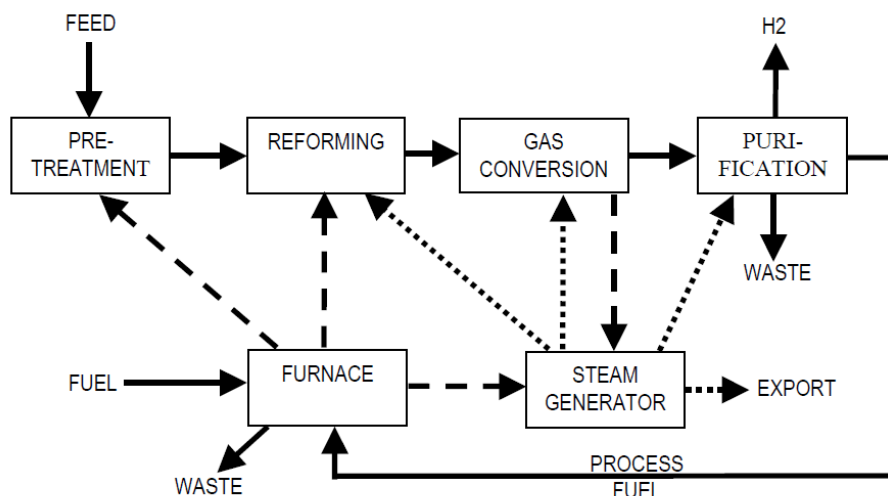
การผลิตไฮโดรเจนโดยใช้กระบวนการทางความร้อน เป็นกระบวนการที่ต้องใส่พลังงานความร้อนเพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยาและเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ ในกระบวนการนี้มักใช้วัตถุดิบที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารอินทรีย์ สารชีวมวล เป็นต้น ซึ่งวัตถุดิบเหล่านี้อาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซก็ได้ แต่สำหรับกระบวนการทางความร้อนที่ใช้วัตถุดิบเป็นของเหลว และก๊าซ จะสามารถแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการหลัก [11] คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง

2.3.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่ใช้ไอน้ำเข้าร่วมในการเกิดปฏิกิริยากับวัตถุดิบ โดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่ใช้ ซึ่งส่วนมากผลิตภัณฑ์จะประกอบด้วยไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน

2.3.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในอุตสาหกรรม

การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในอุตสาหกรรม ประกอบด้วยหน่วยปฏิบัติการหลายหน่วย โดยมีตัวอย่างแผนภาพของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนแสดงดังรูปที่ 2.3 [14] และพบว่ามีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนร้อยละ 70 - 85 (ค่านี้คือค่าประสิทธิภาพทางความร้อนที่คิดจากพลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ไฮโดรเจนที่ผลิตได้หารด้วยพลังงานความร้อนที่ใช้ในกระบวนการ) [2]



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงหน่วยปฏิบัติการของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน [14]

จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำประกอบด้วยหน่วยปฏิบัติการหลายหน่วย โดยแต่ละหน่วยมีหน้าที่ต่างๆ ดังนี้

หน่วยแรกคือ หน่วยปรับคุณภาพของสายป้อน (Pretreatment) เป็นหน่วยที่ใช้ในการกำจัดสารบางชนิดในสายป้อนออกก่อนเข้าหน่วยต่อไป เช่น ซัลเฟอร์ ซึ่งมักจะเป็นส่วนผสมอยู่ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในสายวัตถุดิบ [15] โดยซัลเฟอร์จะเป็นสารที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์เสื่อมสภาพได้ จึงจำเป็นต้องกำจัดออกก่อน

หน่วยที่ 2 คือ เครื่องปฏิกรณ์หลักที่เปลี่ยนวัตถุดิบให้กลายเป็นไฮโดรเจน (Reformer) หน่วยนี้เป็นหน่วยหลักที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (ดูคำอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.3.1.2.1) ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และถูกจำกัดด้วยสมดุลของปฏิกิริยา จึงต้องใช้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูง (800 – 1,000 องศาเซลเซียส) ที่ความดัน 13 – 20 บรรยากาศ และป้อนไอน้ำต่อมีเทนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ในอัตราส่วน 2.5 - 4 [11, 13] นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องให้พลังงานความร้อนอย่างต่อเนื่องด้วย เพราะอุณหภูมิจะลดลงระหว่างเกิดปฏิกิริยา

หน่วยที่ 3 คือ เครื่องปฏิกรณ์ที่เปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (Gas Conversion หรือ Shift Reactor) หน่วยนี้มีหน้าที่ในการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นมลภาวะกับสิ่งแวดล้อม และทำให้ได้ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (Water Gas Shift) (ดูคำอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.3.1.2.2) โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และถูกจำกัดด้วยสมดุลของปฏิกิริยา จึงต้องใช้สภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำ แต่ต้องไม่ต่ำเกินไป เพราะจะเกิดปฏิกิริยาได้ช้า ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้จึงอยู่ในช่วง 200 – 450 องศาเซลเซียส ขึ้นกับตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ใช้ [16] ส่วนความดันไม่มีผลกับสมดุลของปฏิกิริยา จึงสามารถเลือกใช้ความดันในช่วงใดก็ได้ขึ้นกับความดันที่ใช้ในหน่วยก่อนหน้า และหน่วยถัดไป

หน่วยสุดท้าย คือ หน่วยที่ทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (Purification) เป็นหน่วยที่ลดปริมาณสารอื่นๆ ในสายผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน ซึ่งอาจใช้การทำปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (Methanation) (ดูคำอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.3.1.2.3) ในช่วงอุณหภูมิ 250 -320 องศาเซลเซียส [15] เพื่อลดปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ลง และเปลี่ยนเป็นมีเทน หรือใช้วิธีการดูดซับแบบสลับความดัน (Pressure Swing Adsorption , PSA) [17]

2.3.1.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลักและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

ในเครื่องปฏิกรณ์หลักที่เปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจนของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.1.1 สามารถมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้หลายปฏิกิริยา ประกอบด้วยปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

2.3.1.2.1 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming)

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาหลักในการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจน โดยเกิดการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำกับวัตถุดิบ และได้ผลิตภัณฑ์คือไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาประเภทดูดความร้อน มีตัวอย่างสมการการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอลตามสมการที่ 2.7 – 2.10 ตามลำดับ



สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้มีหลากหลายชนิดขึ้นกับวัตถุดิบที่ใช้ เช่น สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้คือ Ni , Rh , Ru , Pt , Pd , Ir [8] สำหรับเมทานอลมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้คือ Cu , Ni , Pd , Pt [18] และสำหรับเอทานอลมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้คือ Ni , Rh , Ru , Pt , Pd , Ir , Co [8, 19] เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Ni [20]

2.3.1.2.2 ปฏิกริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (Water Gas Shift)

ปฏิกริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ คือปฏิกริยาที่เปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และไอน้ำเป็นผลิตภัณฑ์คือก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ตามสมการที่ 2.11 เป็นปฏิกริยาประเภทคายความร้อน ในอุตสาหกรรมมักทำให้เกิดปฏิกริยานี้หลังจากผ่านเครื่องปฏิกรณ์ในการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลงดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.1.1



สำหรับตัวเร่งปฏิกริยาที่สามารถเร่งปฏิกริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซได้มีหลากหลายชนิด เช่น Ni , Rh , Ru , Pt , Fe , Cu , Cr , Zn [16] เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Fe , Cu , Cr และ Zn [16]

2.3.1.2.3 ปฏิกริยาการเกิดมีเทน (Methanation)

ปฏิกริยาการเกิดมีเทน เป็นปฏิกริยาย้อนกลับของปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนจึงเป็นปฏิกริยาคายความร้อน โดยเปลี่ยนไฮโดรเจน , คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นมีเทน และน้ำ ตามสมการที่ 2.12 และ 2.13



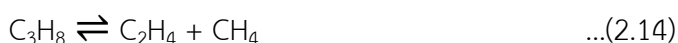
สำหรับตัวเร่งปฏิกริยาที่สามารถเร่งปฏิกริยาการเกิดมีเทนได้มี เช่น Ni , Fe , Co , Rh , Ru , Pt , Pd , W , Mo [21] เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Ni [15]

2.3.1.2.4 ปฏิกริยาการแตกตัว (Cracking)

ปฏิกริยาการแตกตัวเป็นปฏิกริยาที่เปลี่ยนสารตั้งต้นให้มีโมเลกุลเล็กลง เป็นปฏิกริยาประเภทดูดความร้อน อาจใช้ความร้อนทำให้เกิดปฏิกริยา เรียกว่า ปฏิกริยาการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal Cracking) หรือใช้ตัวเร่งปฏิกริยาทำให้เกิดปฏิกริยากี้ได้ เรียกว่า ปฏิกริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกริยา (Catalytic Cracking) โดยในงานวิจัยนี้ได้แบ่งประเภทของปฏิกริยาการแตกตัวดังนี้

2.3.1.2.4.1 ปฏิกริยาการแตกตัวที่สายโซ่คาร์บอน (C-C Cracking)

ปฏิกริยาการแตกตัวที่สายโซ่คาร์บอนเป็นปฏิกริยาที่เกิดขึ้นกับส่วนที่เป็นสายโซ่คาร์บอน โดยการตัดพันธะของ C-C ออก ทำให้ได้โมเลกุลที่เล็กลง สามารถเกิดได้กับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และสารอินทรีย์ที่มีสายโซ่คาร์บอน มีตัวอย่างของปฏิกริยาการแตกตัว เช่น ปฏิกริยาการแตกตัวของ โพรเพน และโพรพิลีนตามสมการที่ 2.14 และ 2.15 ตามลำดับ โดยปฏิกริยานี้จะเริ่มเกิดได้ในช่วง อุณหภูมิ 425 – 650 องศาเซลเซียส [22]



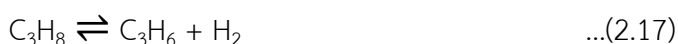
2.3.1.2.4.2 ปฏิกริยาการดึงน้ำออก (Dehydration)

ปฏิกริยาการดึงน้ำออก คือปฏิกริยาการดึงอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม และอะตอมของ ออกซิเจน 1 อะตอม ออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้น เพื่อรวมตัวเป็นโมเลกุลของน้ำ 1 โมเลกุล เป็นปฏิกริยาประเภทดูดความร้อน โดยจะเกิดกับสารตั้งต้นในกลุ่มแอลกอฮอล์ เช่น เอทานอล เป็นต้น สำหรับตัวอย่างปฏิกริยา เช่น ปฏิกริยาการดึงน้ำออกจากเอทานอลตามสมการที่ 2.16



2.3.1.2.4.3 ปฏิกริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation)

ปฏิกริยาการดึงไฮโดรเจน คือปฏิกริยาการดึงอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม ออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้น เพื่อรวมตัวเป็นโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจน 1 โมเลกุล เป็นปฏิกริยาประเภทดูดความร้อน สำหรับตัวอย่างปฏิกริยา เช่น ปฏิกริยาการดึงไฮโดรเจนออกของโพรเพน โพรพิลีน และเอทานอลตามสมการที่ 2.17 – 2.19 ตามลำดับ

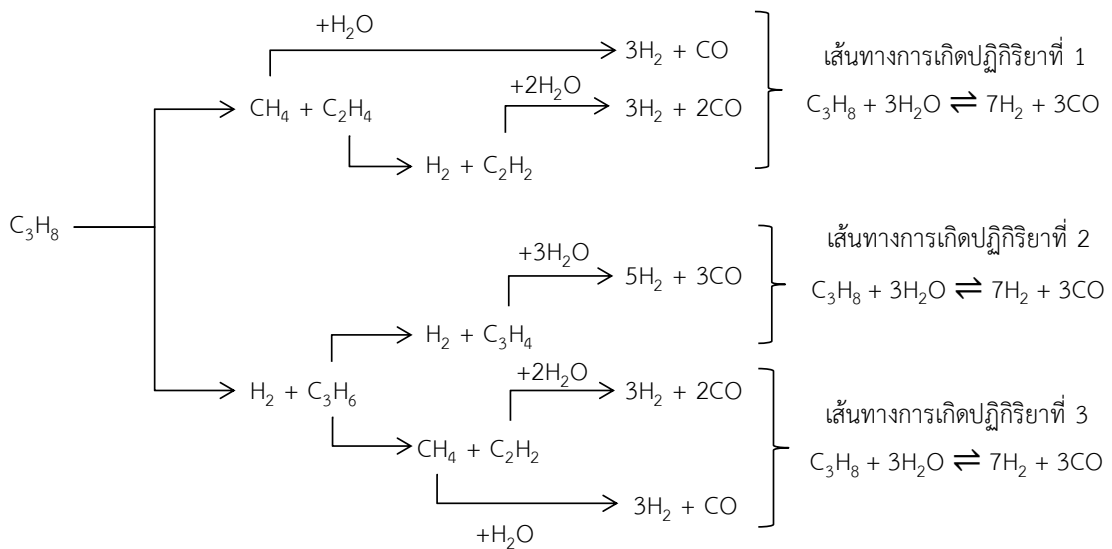


2.3.1.2.4.4 ปฏิกริยาการดึงหมู่คาร์บอนิลออก (Decarbonylation)

ปฏิกริยาการดึงหมู่คาร์บอนิลออก คือปฏิกริยาการดึงหมู่ฟังก์ชันกลุ่มคาร์บอนิล (-CO-) ออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้น เพื่อเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะเกิดกับสารตั้งต้นที่มีหมู่คาร์บอนิล เช่น แอลดีไฮด์ เป็นต้น สำหรับตัวอย่างปฏิกริยา เช่น ปฏิกริยาการดึงหมู่คาร์บอนิลออกจากอะซีทัลดีไฮด์ตามสมการที่ 2.20

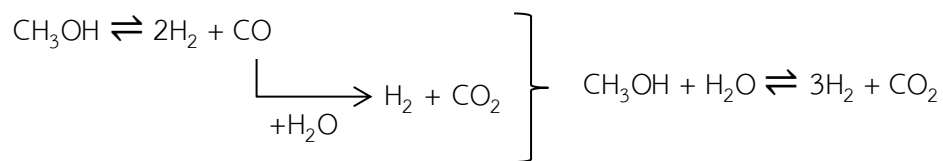


สำหรับปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลักที่เปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจนของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ จะพบว่านอกจากวัตถุดิบที่ใช้จะเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแล้ว ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ได้ และบางปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นแบบต่อเนื่องกันได้ด้วย เช่น วัตถุดิบเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวก่อน แล้วผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำต่อ เช่น ในกรณีของโพรเพนที่เกิดปฏิกิริยาได้ตามรูปที่ 2.4 กรณีของเมทานอลที่เกิดปฏิกิริยาได้ตามรูปที่ 2.5 และกรณีของเอทานอลที่เกิดปฏิกิริยาได้ตามรูปที่ 2.6

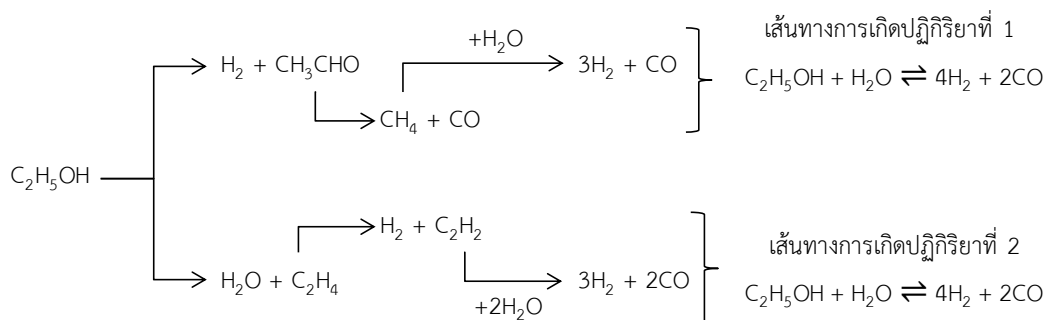


รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพน

CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอล



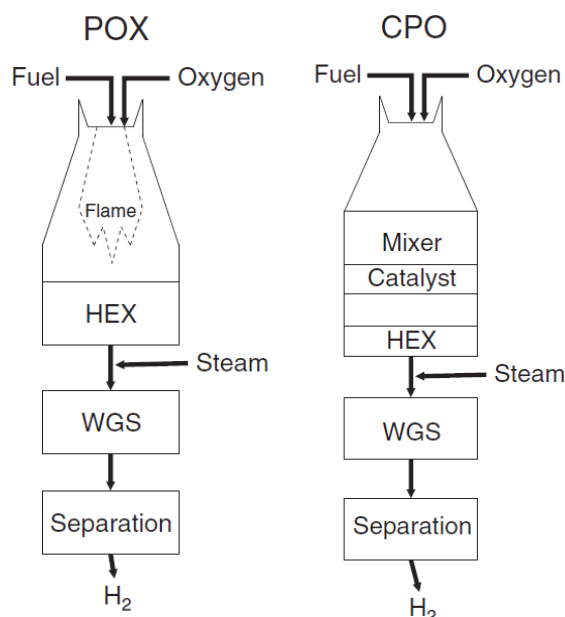
รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล

2.3.2 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน

กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการที่พัฒนามาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยแก้ปัญหาด้านการใช้พลังงานของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ด้วยวิธีการเปลี่ยนจากการใช้ไอน้ำในการเกิดปฏิกิริยาเป็นการใช้ออกซิเจนแทน ซึ่งการใช้ออกซิเจนจะทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อน จึงสามารถลดพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้

2.3.2.1 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในอุตสาหกรรม

เนื่องจากกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการที่พัฒนามาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ หน่วยปฏิบัติการต่างๆ จึงมีลักษณะคล้ายกัน แต่ต่างกันแค่เครื่องปฏิกรณ์หลักที่ใช้เปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจนเท่านั้น โดยมีตัวอย่างแผนภาพของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนแสดงดังรูปที่ 2.7 [23] และพบว่ามีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนร้อยละ 60 – 75 (ค่านี้คือค่าประสิทธิภาพทางความร้อนที่คิดจากพลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้ไฮโดรเจนที่ผลิตได้หารด้วยพลังงานความร้อนที่ใช้ในกระบวนการ) [2]



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงหน่วยปฏิบัติการของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (ด้านซ้าย คือกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนด้านขวา คือกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HEX คือเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน และ WGS คือหน่วยเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ) [23]

จากรูปที่ 2.7 จะเห็นว่ากระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนประกอบด้วยหน่วยปฏิบัติการหลายหน่วยเหมือนกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในหัวข้อ 2.3.1.1 แต่ต่างกันที่เครื่องปฏิกรณ์หลักในการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจน ในหัวข้อนี้จึงขออธิบายในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์หลักเท่านั้น

สำหรับหน่วยเครื่องปฏิกรณ์หลักที่เปลี่ยนวัตถุดิบให้กลายเป็นไฮโดรเจน หน่วยนี้เป็นหน่วยหลักที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ดูคำอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.3.2.2.1) ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงไม่จำเป็นต้องให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องแบบกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

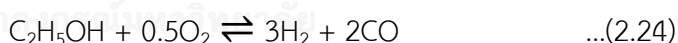
เครื่องปฏิกรณ์ในหน่วยนี้แบ่งเป็น 2 แบบ คือ แบบที่ 1 ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยา และแบบที่ 2 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยา โดยเครื่องปฏิกรณ์ 2 แบบนี้ จะใช้สภาวะที่ต่างกันคือ แบบที่ 1 ใช้อุณหภูมิในช่วง 1150 – 1500 องศาเซลเซียส และความดัน 25 – 80 บรรยากาศ [23] ส่วนแบบที่ 2 ใช้อุณหภูมิในช่วง 700 – 1000 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ [9] และทั้ง 2 แบบมักป้อนออกซิเจนในปริมาณที่พอดีกับสัดส่วนของออกซิเจน (Stoichiometric) ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนได้ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่น้อยที่สุด

2.3.2.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลักและตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้

ในเครื่องปฏิกรณ์หลักที่เปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจนของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.2.1 สามารถมีปฏิกริยาเกิดขึ้นได้หลายปฏิกริยา ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกริยาเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ นั่นคือ ปฏิกริยาในกลุ่มปฏิกริยาการแตกตัว โดยปฏิกริยาเหล่านี้จะเป็นปฏิกริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ส่วนปฏิกริยาอื่นๆ ที่เกิดขึ้นได้เฉพาะในกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนประกอบด้วยปฏิกริยาต่างๆ ดังนี้

2.3.2.2.1 ปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation)

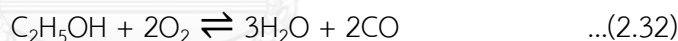
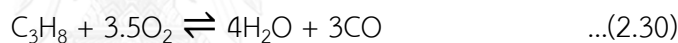
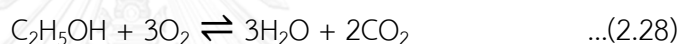
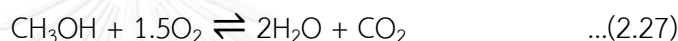
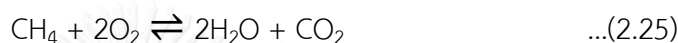
ปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเป็นปฏิกริยาหลักในการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจน โดยเกิดการทำให้ปฏิกริยาระหว่างออกซิเจนกับวัตถุดิบ และได้ผลิตภัณฑ์คือไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาประเภทคายความร้อน สามารถเกิดปฏิกริยาโดยใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาก็ได้ แต่จะมีสภาวะในการเกิดปฏิกริยาต่างกันตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.2.1 มีตัวอย่างสมการการเกิดปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอลตามสมการที่ 2.21 – 2.24 ตามลำดับ



สำหรับตัวเร่งปฏิกริยาที่สามารถเร่งปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนได้มีหลากหลายชนิดขึ้นกับวัตถุดิบที่ใช้ เช่น สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ได้คือ Ni , Fe , Co , Rh , Ru , Pt , Pd , Ir [9, 23, 24] และสำหรับแอลกอฮอล์มีตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ได้คือ Ni , Pt , Rh , Cu , Zn , Pd , Au [9] เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Ni เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ [9]

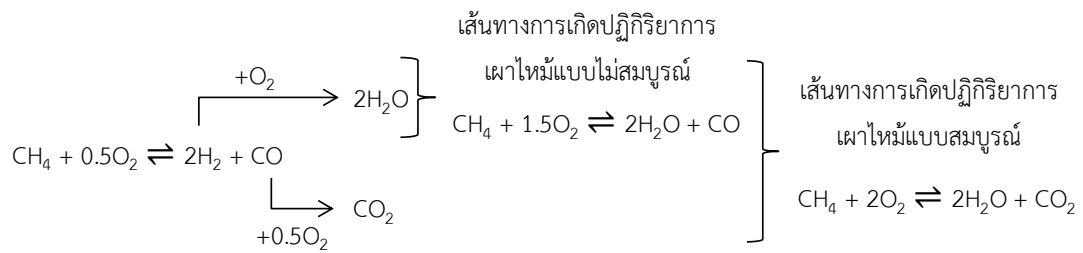
2.3.2.2.2 ปฏิกริยาการเผาไหม้ (Combustion)

ปฏิกริยาการเผาไหม้ คือปฏิกริยาการเปลี่ยนวัตถุดิบและก๊าซออกซิเจนเป็นผลิตภัณฑ์คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และไอน้ำ โดยถ้าได้ผลิตภัณฑ์คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จะเรียกว่าปฏิกริยาการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ แต่ถ้าได้ผลิตภัณฑ์คือก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเรียกว่าปฏิกริยาการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาคายความร้อน และสามารถเกิดขึ้นได้เองโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยา มีตัวอย่างการเกิดปฏิกริยาการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอลตามสมการที่ 2.25 – 2.28 และปฏิกริยาการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอลตามสมการที่ 2.29 – 2.32

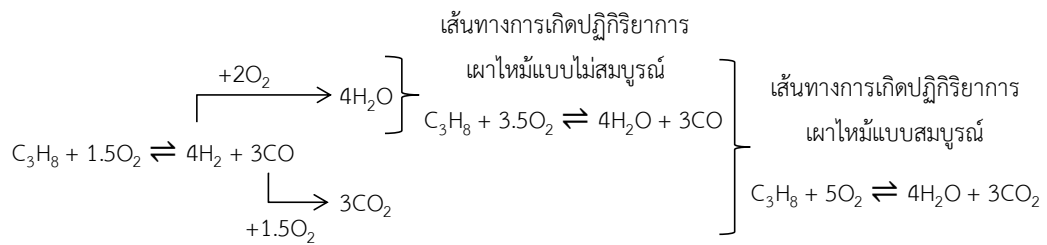


สำหรับสมการในปฏิกริยาการเผาไหม้ สามารถพิจารณาได้ในอีกลักษณะคือ ปฏิกริยาการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์เกิดจากการรวมกันของ 2 ปฏิกริยา คือ ปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนและปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (สมการที่ 2.33) และปฏิกริยาการเผาไหม้แบบสมบูรณ์เกิดจากการรวมกันของ 3 ปฏิกริยา คือ ปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (สมการที่ 2.33) และปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันของไฮโดรเจน (สมการที่ 2.34) โดยการเกิดปฏิกริยาการเผาไหม้ในกรณีของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอล เป็นไปตามรูปที่ 2.8 – 2.11 ตามลำดับ

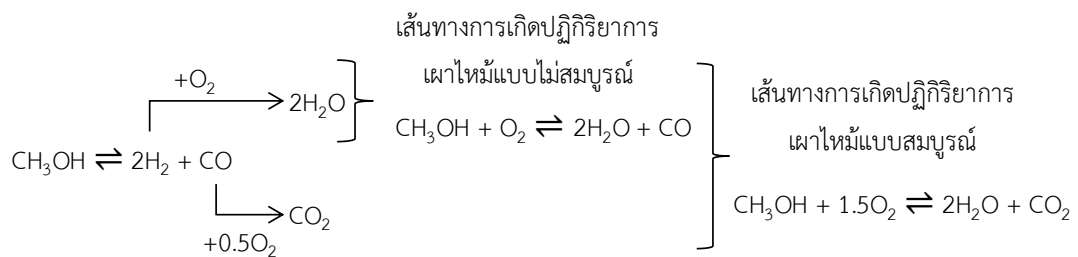




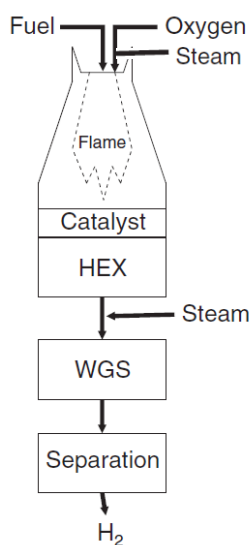
รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของมีเทน



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของโพรเพน



รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงแนวคิดในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ของเมทานอล



รูปที่ 2.15 แผนภาพแสดงหน่วยปฏิบัติการของกระบวนการอัตโนมัติเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทน (HEX คือเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน และ WGS คือหน่วยเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ) [23]

จากรูปที่ 2.15 จะเห็นว่ากระบวนการอัตโนมัติเทอร์มอลรีฟอร์มมิงประกอบด้วยหน่วยปฏิบัติการหลายหน่วยเหมือนกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในหัวข้อ 2.3.1.1 และกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในหัวข้อ 2.3.2.1 แต่ต่างกันที่เครื่องปฏิกรณ์หลักในการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นไฮโดรเจน ในหัวข้อนี้จึงขออธิบายในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์หลักเท่านั้น

สำหรับหน่วยเครื่องปฏิกรณ์หลักที่เปลี่ยนวัตถุดิบให้กลายเป็นไฮโดรเจน หน่วยนี้เป็นหน่วยหลักที่ทำให้เกิด 2 ปฏิกิริยา คือปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (ดูคำอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.3.1.2.1) และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ดูคำอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.3.2.2.1) โดยให้เกิดปฏิกิริยาเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อนเพื่อนำความร้อนที่ได้มาทำให้เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำต่อ สำหรับสภาวะที่ใช้ มักใช้อุณหภูมิในช่วง 900 – 1150 องศาเซลเซียส ความดัน 1 – 80 บรรยากาศ อัตราส่วนไอน้ำต่อมีเทนในสายป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในช่วง 1 – 2 และอัตราส่วนออกซิเจนต่อมีเทนในสายป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 0.6 [23, 25]

2.3.3.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลักและตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้

เนื่องจากกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงเป็นการกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนให้เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์เดียว ดังนั้นปฏิกริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้ในเครื่องปฏิกรณ์จึงเป็นปฏิกริยาของทั้ง 2 กระบวนการรวมกัน นั่นคือ ปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ , ปฏิกริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ปฏิกริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ ปฏิกริยาการเกิดมีเทน ปฏิกริยาการเผาไหม้ ปฏิกริยาการแตกตัว ปฏิกริยาการดึงน้ำออก ปฏิกริยาการดึงไฮโดรเจนออก และปฏิกริยาการดึงหมู่คาร์บอนิลออก รวมถึงในส่วนของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ ก็จะเป็นตัวเร่งปฏิกริยาชนิดเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนด้วย

สำหรับปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.2 – 2.5

ตารางที่ 2.2 ปฏิกริยาการแตกตัว

ปฏิกริยา	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	ΔH_R (kJ/mol)	ΔG_R (kJ/mol)
$C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_4$	425 – 650 [22]	80.92	-33.44
$C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_6$	425 – 650 [22]	130.15	17.07
$C_3H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_2$	425 – 650 [22]	136.19	26.01
$C_3H_6 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_4$	425 – 650 [22]	172.43	68.25
$C_2H_4 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_2$	425 – 650 [22]	185.41	91.69
$C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2 + CH_3CHO$	200 [26]	71.22	13.88
$C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2O + C_2H_4$	200 [26]	46.86	-15.03
$CH_3CHO \rightleftharpoons CH_4 + CO$	200 [26]	-17.80	-75.56
$CH_3OH \rightleftharpoons 2H_2 + CO$	260 [27]	98.65	-29.61

หมายเหตุ

- ช่วงอุณหภูมิที่แสดงเป็นช่วงอุณหภูมิที่เริ่มเกิดปฏิกริยาการแตกตัวได้
- ΔH_R และ ΔG_R เป็นค่าที่อุณหภูมิเฉลี่ยของช่วงอุณหภูมิที่ระบุไว้

ตารางที่ 2.3 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ปฏิกิริยา	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	ΔH_R (kJ/mol)	ΔG_R (kJ/mol)
$C_3H_8 + 3H_2O \rightleftharpoons 7H_2 + 3CO$	550 – 800 [28-30]	537.13	-175.55
$C_3H_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 5H_2 + 3CO$	550 – 800 [28-30]	233.73	-223.96
$C_2H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + 2CO$	550 – 800 [28-30]	46.40	-173.31
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$	800 – 1000 [11]	226.22	-59.82
$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO_2$	230 – 380 [31, 32]	60.74	-58.36
$C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons 4H_2 + 2CO$	350 – 650 [33-35]	276.20	-104.88
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	200 – 450 [16]	-38.84	-17.20
$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	250 – 320 [15]	-216.26	-84.62

หมายเหตุ

- ช่วงอุณหภูมิที่แสดงเป็นช่วงอุณหภูมิที่มีการใช้ในอุตสาหกรรม หรือมีการศึกษาในงานวิจัย
- ΔH_R และ ΔG_R เป็นค่าที่อุณหภูมิเฉลี่ยของช่วงอุณหภูมิที่ระบุไว้

ตารางที่ 2.4 ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน

ปฏิกิริยา	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	ΔH_R (kJ/mol)	ΔG_R (kJ/mol)
$C_3H_8 + 1.5O_2 \rightleftharpoons 4H_2 + 3CO$	700 – 1000 [9]	-206.94	-862.18
$C_3H_4 + 1.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2 + 3CO$	700 – 1000 [9]	-510.45	-863.61
$C_2H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2 + 2CO$	700 – 1000 [9]	-449.78	-584.57
$CH_4 + 0.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2 + CO$	700 – 1000 [9]	-22.59	-233.55
$CH_3OH + 0.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2 + CO_2$	250 [36]	-185.24	-264.77
$C_2H_5OH + 0.5O_2 \rightleftharpoons 3H_2 + 2CO$	600 – 820 [37, 38]	30.60	-400.31

หมายเหตุ

- ช่วงอุณหภูมิที่แสดงเป็นช่วงอุณหภูมิที่มีการใช้ในอุตสาหกรรม หรือมีการศึกษาในงานวิจัย
- ΔH_R และ ΔG_R เป็นค่าที่อุณหภูมิเฉลี่ยของช่วงอุณหภูมิที่ระบุไว้

ตารางที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเผาไหม้

ปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ΔH_R (kJ/mol)	ΔG_R (kJ/mol)
$C_3H_8 + 3.5O_2 \rightleftharpoons 4H_2O + 3CO$	450	-1,190.06	-1,458.66
$C_3H_8 + 5O_2 \rightleftharpoons 4H_2O + 3CO_2$	450	-2,040.39	-2,120.44
$C_3H_4 + 2.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 3CO$	-	-1,000.19	-1,066.44
$C_3H_4 + 4O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 3CO_2$	-	-1,849.24	-1,836.60
$C_2H_2 + 1.5O_2 \rightleftharpoons H_2O + 2CO$	305	-692.13	-733.38
$C_2H_2 + 2.5O_2 \rightleftharpoons H_2O + 2CO_2$	305	-1,259.36	-1,199.21
$CH_4 + 1.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + CO$	540	-517.10	-398.85
$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + CO_2$	540	-800.35	-398.85
$CH_3OH + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + CO$	385	-389.18	-311.83
$CH_3OH + 1.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + CO_2$	385	-672.73	-311.83
$C_2H_5OH + 2O_2 \rightleftharpoons 3H_2O + 2CO$	365	-707.42	-465.79
$C_2H_5OH + 3O_2 \rightleftharpoons 3H_2O + 2CO_2$	365	-1,274.56	-465.79
$H_2 + 0.5O_2 \rightleftharpoons H_2O$	400	-245.42	-209.94
$CO + 0.5O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-	-283.01	-256.72

หมายเหตุ

- อุณหภูมิที่แสดงเป็นอุณหภูมิที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้เอง (Autoignition Temperature) [39]
- ΔH_R และ ΔG_R เป็นค่าที่อุณหภูมิที่ระบุไว้ ยกเว้นค่าของ C_3H_4 และ CO เป็นค่าที่ 25 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

แบบจำลองของกระบวนการผลิตไฮโดรเจน

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีเกี่ยวกับแบบจำลอง และแบบจำลองของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน โดยแบ่งแบบจำลองเป็น 2 ประเภท คือ แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ และแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

3.1 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์หรือแบบจำลองสมดุล (Equilibrium Model)

แบบจำลองสมดุล คือ แบบจำลองที่ใช้การคำนวณสมดุลเคมีในแบบจำลอง ซึ่งแบบจำลองชนิดนี้สามารถทำนายผล ณ จุดสมดุลของปฏิกิริยาได้ เป็นแบบจำลองที่ประกอบด้วยตัวแปรน้อยและตัวแปรต่างๆ สามารถคำนวณได้จากข้อมูลทางทฤษฎี ในทางวิศวกรรมเคมีมักใช้แบบจำลองชนิดนี้ในการทำนายผลที่สภาวะสมดุล รวมถึงใช้ในการหาแนวโน้มของผลที่เกิดขึ้นเมื่อเปลี่ยนตัวแปรของสภาวะในการเกิดปฏิกิริยา

3.1.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับแบบจำลองสมดุล

ดังที่กล่าวไปแล้วว่าแบบจำลองสมดุลใช้การคำนวณสมดุลเคมีในแบบจำลอง ดังนั้นทฤษฎีที่จำเป็นสำหรับแบบจำลองชนิดนี้คือ การคำนวณสมดุลเคมี

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี สมดุลเคมีคือจุดที่ความเข้มข้นของสารในระบบไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลาของการเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นจุดที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ สามารถคำนวณความเข้มข้นของสารในระบบที่จุดสมดุล ได้ดังนี้

3.1.1.1 การคำนวณสมดุลเคมีด้วยการกำหนดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ในการคำนวณหาความเข้มข้นที่จุดสมดุลด้วยวิธีนี้จำเป็นต้องทราบปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดขึ้น โดยมีตัวแปรสำคัญที่ใช้ในการคำนวณคือค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ซึ่งค่าคงที่สมดุลสามารถคำนวณได้จากค่าการเปลี่ยนแปลงมาตรฐานพลังงานอิสระกิบส์ของปฏิกิริยาตามสมการที่ 3.1

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad \dots(3.1)$$

โดยที่ K คือ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

ΔG_R^0 คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงมาตรฐานพลังงานอิสระกิบส์ของปฏิกิริยา

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (K)

สำหรับความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลและค่าความเข้มข้นของสารในระบบที่จุดสมดุลเป็นไปตามสมการที่ 2.19

$$K = \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad \dots(3.2)$$

โดยที่ \hat{f}_i คือ ฟูกาซิตี (Fugacity)
 f_i^0 คือ ฟูกาซิตีที่สภาวะมาตรฐาน (Fugacity at Standard State)
 ν_i คือ ปริมาณสัมพันธ์ของสารในปฏิกิริยา (Stoichiometric Number)

จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 3.2 ถ้าพิจารณาในระบบก๊าซอุดมคติ (Ideal Gas) สามารถจัดรูปความสัมพันธ์ได้ตามสมการที่ 3.3

$$K \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\sum \nu_i} = \prod (y_i)^{\nu_i} \quad \dots(3.3)$$

โดยที่ P คือ ความดันของระบบ
 P^0 คือ ความดันมาตรฐาน
 y_i คือ สัดส่วนโมลของสารในระบบ ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการที่ 3.4

$$y_i = \frac{n_{i0} + \nu_i \mathcal{E}}{\sum (n_{i0} + \nu_i \mathcal{E})} \quad \dots(3.4)$$

โดยที่ n_{i0} คือ โมลเริ่มต้นของสารต่างๆ ในระบบ
 \mathcal{E} คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงโมลของสารต่อค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกิริยา (Molar Extent of Reaction)

สำหรับค่าคงที่สมดุลตามสมการที่ 3.1 นั้น เป็นค่าคงที่สมดุลที่สภาวะมาตรฐาน เมื่อเปลี่ยนสถานะของระบบเป็นสถานะอื่น สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลได้ตามสมการที่ 3.5 – 3.8 [40]

$$K = K_0 K_1 K_2 \quad \dots(3.5)$$

$$K_0 = \exp \left(\frac{\Delta G_0^0}{RT_0} \right) \quad \dots(3.6)$$

$$K_1 = \exp \left[\frac{\Delta H_0^0}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad \dots(3.7)$$

$$K_2 = \exp \left(-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{RT} dT \right) \quad \dots(3.8)$$

โดยที่ ΔH_0^o คือ พลังงานความร้อนของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน (Standard Heat of Reaction)

T_0 คือ อุณหภูมิมาตรฐานในหน่วยเคลวิน

ΔC_p^o คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ

ในส่วนของการใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Aspen Plus แบบจำลองสมดุลที่คำนวณสมดุลด้วยวิธีนี้คือฟังก์ชันเครื่องปฏิกรณ์ REquil ซึ่งเหมาะสำหรับกระบวนการที่ทราบปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในระบบ

3.1.1.2 การคำนวณสมดุลเคมีด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด (Gibbs Minimization)

วิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุดเป็นวิธีที่ไม่จำเป็นต้องทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แต่สิ่งที่ต้องทราบคือสารต่างๆ ทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบ โดยในระบบที่เป็นก๊าซอุดมคติสามารถคำนวณค่าความเข้มข้นที่จุดสมดุลได้จากการหาค่าโมลของสารต่างๆ ในระบบ (n_i) ที่ทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์รวมจากสมการที่ 3.9 มีค่าต่ำที่สุด [41]

$$G^t = RT \sum \left[n_i \left(\frac{\Delta G_i^o}{RT} + \ln \frac{n_i}{\sum n_i} \right) \right] \quad \dots(3.9)$$

โดยที่ G^t คือ ค่าพลังงานอิสระกิบส์รวม (Total Gibbs Free Energy)

n_i คือ โมลของสารต่างๆ ในระบบ

ในส่วนของการใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Aspen Plus แบบจำลองสมดุลที่คำนวณสมดุลด้วยวิธีนี้คือฟังก์ชันเครื่องปฏิกรณ์ RGibbs ซึ่งแบบจำลองที่คำนวณสมดุลด้วยวิธีนี้เหมาะสำหรับกระบวนการที่ไม่ทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แต่ทราบว่ามีการเกิดปฏิกิริยาในระบบบ้าง

3.1.2 แบบจำลองสมดุลที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน

แบบจำลองสมดุลที่มีผู้เคยศึกษามาก่อนของกระบวนการผลิตไฮโดรเจน มักจะเป็นแบบจำลองสมดุลที่คำนวณด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด โดยส่วนมากจะเป็นการหาผลของอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของสารในสายป้อน กับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไฮโดรเจน มีตัวอย่างงานวิจัยดังนี้

Xiaodong Wang และคณะ [42] ได้ศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพน ในช่วงสภาวะคือ ความดัน 1 – 5 บรรยากาศ อุณหภูมิ 700 – 1100 เคลวิน อัตราส่วนไอน้ำต่อโพรเพนเท่ากับ 1-18 โดยใช้แบบจำลองสมดุลที่คำนวณด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด และกำหนดสารที่พิจารณาในระบบคือ C_3H_8 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C พบว่าช่วงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพนคือ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 925 – 975 เคลวิน และอัตราส่วนไอน้ำต่อโพรเพนเท่ากับ 12-18 โดยในช่วงสภาวะนี้จะไม่เกิดคาร์บอน และเกิดมีเทนในปริมาณน้อยมาก นอกจากนี้ในช่วงสภาวะนี้สามารถเกิดไฮโดรเจนได้มากที่สุดถึง 9.1 โมลต่อโมลของโพรเพนในสายป้อน ที่อุณหภูมิ 925 เคลวิน และอัตราส่วนไอน้ำต่อโพรเพนเท่ากับ 18

Gerd Rabenstein และคณะ [43] ได้ศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล ในช่วงสภาวะคือ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 200 – 1000 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนไอน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 0-10 โดยใช้แบบจำลองสมดุลที่คำนวณด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด และกำหนดสารที่พิจารณาในระบบคือ C_2H_5OH , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO , CH_3COOH , C พบว่าช่วงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลคือ อุณหภูมิ 550 – 650 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนไอน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 4 โดยในช่วงสภาวะนี้จะเกิดไฮโดรเจน 4 โมลต่อโมลของเอทานอลในสายป้อน และได้สัดส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 10 และไม่เกิดคาร์บอน

J. Zhu และคณะ [44] ได้ศึกษากระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้แบบจำลองสมดุลที่คำนวณด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด และกำหนดสารที่พิจารณาในระบบคือ CH_4 , O_2 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH , $HCHO$, $HCOOH$, C พบว่าช่วงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนคือ อุณหภูมิมากกว่า 1073 เคลวิน และอัตราส่วนออกซิเจนต่อมีเทนเท่ากับ 0.5 ที่ความดันต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าการป้อนสารเฉื่อยเข้ามาในระบบจะทำให้ได้ผลได้ของผลิตภัณฑ์สูงขึ้น และพบว่า C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH , $HCHO$, $HCOOH$ เกิดขึ้นน้อยมากโดยเกิดน้อยกว่า 10^{-7} โมลต่อโมลของมีเทนในสายป้อนในทุกอุณหภูมิ

Wenju Wang และคณะ [45] ได้ศึกษากระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอล ในช่วงสภาวะคือ ความดัน 1 – 20 บรรยากาศ อุณหภูมิ 500 – 1400 เคลวิน และอัตราส่วนออกซิเจนต่อเอทานอลเท่ากับ 0 – 3 โดยใช้แบบจำลองสมดุลที่คำนวณด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด และกำหนดสารที่พิจารณาในระบบคือ C_2H_5OH , O_2 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C พบว่าช่วงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลคือ ความดัน 1 บรรยากาศ , อุณหภูมิ 1070 – 1200 เคลวิน และอัตราส่วนออกซิเจนต่อเอทานอลเท่ากับ 0.6 – 0.8 โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (Conversion) ของเอทานอลเท่ากับ 100 ร้อยละของผลได้ (Yield) ของไฮโดรเจนเท่ากับ 86.28 – 94.98 สัดส่วนโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 34.69 – 38.64 และไม่เกิดคาร์บอน

Guangming Zeng และคณะ [46] ได้ศึกษากระบวนการออกซิเดชันของโพรเพนในช่วงสภาวะคือ ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 300 , 500 , 700 , 900 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อโพรเพนเท่ากับ 1 – 20 และอัตราส่วนออกซิเจนต่อโพรเพนเท่ากับ 0 – 2 โดยใช้แบบจำลองสมดุลที่คำนวณด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด และกำหนดสารที่พิจารณาในระบบคือ C_3H_8 , H_2O , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C พบว่าช่วงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการออกซิเดชันของโพรเพนคือ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อโพรเพนมากกว่า 7 และอัตราส่วนออกซิเจนต่อโพรเพนมากกว่า 1.3 โดยในช่วงนี้จะทำให้เกิดไฮโดรเจนประมาณ 9 โมลต่อโมลของโพรเพนในสายป้อน และไม่เกิดคาร์บอนกับมีเทน

Jihui Wang และคณะ [47] ได้ศึกษากระบวนการออกซิเดชันของเมทานอลในช่วงสภาวะคือ ความดัน 0.1 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิ 200 , 400 , 600 , 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อเมทานอลเท่ากับ 0 – 10 และอัตราส่วนออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0 – 1 โดยใช้แบบจำลองสมดุลที่คำนวณด้วยวิธีพลังงานอิสระกิบส์ต่ำสุด และกำหนดสารที่พิจารณาในระบบคือ CH_4 , O_2 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_3OH , $HCOOH$, $HCOOCH_3$, $HCHO$, CH_3OCH_3 , C พบว่าช่วงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการออกซิเดชันของเมทานอลคือ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำต่อเมทานอลเท่ากับ 6 – 8 และอัตราส่วนออกซิเจนต่อเมทานอลเท่ากับ 0 โดยในช่วงสภาวะนี้เกิดไฮโดรเจน 2.77 – 2.84 โมลต่อโมลของเมทานอลในสายป้อน เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.13 – 0.17 โมลต่อโมลของเมทานอลในสายป้อน เกิดมีเทน 0.007 – 0.017 โมลต่อโมลของเมทานอลในสายป้อน และไม่เกิดคาร์บอน

3.2 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic Model)

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ คือ แบบจำลองที่ใช้การคำนวณจลนพลศาสตร์ในแบบจำลอง ซึ่งแบบจำลองชนิดนี้สามารถทำนายผลที่เวลาต่างๆ ในการเกิดปฏิกิริยาได้ เป็นแบบจำลองที่ประกอบด้วยหลายตัวแปร และต้องการข้อมูลการทดลองเพื่อหาค่าของตัวแปรต่างๆ ในทางวิศวกรรมเคมีมักใช้แบบจำลองชนิดนี้ในการหาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ใช้เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ และใช้เป็นข้อมูลในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมี

3.2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วหรือช้าขึ้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถคำนวณได้จากสมการกฎอัตรา (Rate Law) ดังแสดงในสมการที่ 3.10

$$-r_A = k_A (C_A)^n \quad \dots(3.10)$$

โดยที่	r_A	คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A
	k_A	คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา
	C_A	คือ ความเข้มข้นของสาร A ณ เวลาใดๆ
	n	คือ อันดับปฏิกิริยาของสาร A

สำหรับค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา และอันดับปฏิกิริยา สามารถหาได้จากการทำการทดลอง โดยค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ด้วยซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) เป็นไปตามสมการที่ 3.11

$$k_A = A \exp \left[\frac{-E_A}{RT} \right] \quad \dots(3.11)$$

โดยที่	A	คือ แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)
	E_A	คือ พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (Activation Energy)
	R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซ
	T	คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

กฎอัตราในสมการที่ 3.10 เป็นเพียงรูปแบบหนึ่งของกฎอัตราเท่านั้น เรียกว่า แบบจำลอง อัตรายกกำลัง (Power Rate Model) นอกจากนี้ยังมีกฎอัตราอื่นๆ ที่ใช้คำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เช่น แบบจำลอง LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Model) เป็นต้น [48] ทั้งนี้จะเลือกใช้กฎอัตรารูปแบบไหนต้องทำการทดลองเพื่อหากฎอัตราที่เหมาะสมสำหรับแต่ละกระบวนการต่อไป

3.2.2 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่มีผู้เคยศึกษามาก่อนของกระบวนการผลิตไฮโดรเจน โดยส่วนมากจะเป็นการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา และหาสมการกฎอัตรา เพื่อให้สามารถทำนายผลของผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยมีตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาหาสมการกฎอัตราเพื่อใช้ในแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ แสดงดังตารางที่ 3.1



ตารางที่ 3.1 ตัวอย่างสมการกฎอัตราของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน

ตัวอย่างที่	กระบวนการ	วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	สมการกฎอัตรา
1	รีฟอร์มมิง ด้วยไอน้ำ	มีเทน Ni/MgAl ₂ O ₄	773 – 943	$r_{SR} = k_1(P_{CH_4}P_{H_2O} - P_{H_2}^3P_{CO}/K_1)/[P_{H_2}^{2.5}(DEN)^2]$ $r_{WGS} = k_2(P_{CO}P_{H_2O} - P_{H_2}P_{CO_2}/K_2)/[P_{H_2}(DEN)^2]$ $r_{OSR} = k_3(P_{CH_4}P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4P_{CO_2}/K_3)/[P_{H_2}^{3.5}(DEN)^2]$ $DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2}$
2	รีฟอร์มมิง ด้วยไอน้ำ	มีเทน Rh/Ce _α Zr _{1-α} O ₂	748 – 848	$r_{SR} = k_1(\Omega_1\Omega_5)(P_{CH_4}P_{H_2O} - P_{H_2}^3P_{CO}/K_1)/P_{H_2}^{2.5}$ $r_{WGS} = k_2(\Omega_1\Omega_5)(P_{CO}P_{H_2O} - P_{H_2}P_{CO_2}/K_2)/P_{H_2}$ $r_{OSR} = k_3(\Omega_1\Omega_5)(P_{CH_4}P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4P_{CO_2}/K_3)/P_{H_2}^{3.5}$ $\Omega_1 = 1/(1 + K_{CH_4}P_{CH_4}/P_{H_2}^{0.5} + K_{CO}P_{CO} + K_{CO_2}P_{CO_2} + K_{H_2}P_{H_2})$ $\Omega_5 = 1/(1 + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2} + K_{H_2}P_{H_2})$
3	รีฟอร์มมิง ด้วยไอน้ำ	เอทานอล Skeletal Ni	300 – 400	$r_{ED} = k_2K_1P_{st}C_v^2$ $r_{SRM} = k_3(P_{CH_4}P_{H_2O}/K_7 - P_{CO}P_{H_2}^3/(K_3K_5))C_v$ $r_{WGS} = k_4(P_{CO}P_{H_2O}/K_5 - P_{CO_2}P_{H_2}/(K_4K_6))C_v$ $C_v = 1/(1 + K_1P_{st} + P_{CO}/K_5 + P_{CO_2}/K_6 + P_{CH_4}/K_7)$

หมายเหตุ ตัวอย่างที่ 1 มาจาก [49] , ตัวอย่างที่ 2 มาจาก [50] และตัวอย่างที่ 3 มาจาก [33]

ตารางที่ 3.1 ตัวอย่างสมการอัตราของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน (ต่อ)

ตัวอย่างที่	กระบวนการ	วัสดุ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	สมการกฏอัตรา
4	รีฟอร์มมิง ด้วยไอน้ำ	เอทานอล	Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	450 – 550	$r_{SRE} = k_1 y_e y_w / (1 + K_e y_e + K_w y_w + K_m y_m)^2$
					$r_{ED} = k_2 y_e / (1 + K_e y_e + K_w y_w + K_m y_m)$
					$r_{SRM} = k_3 [y_m y_w - y_H^3 y_{CO} / K_1] / (1 + K_e y_e + K_w y_w + K_m y_m)^2$
					$r_{WGS} = k_4 [y_{CO} y_w - y_H y_{CO_2} / K_2] / (1 + K_e y_e + K_w y_w + K_m y_m)^2$
5	เกิดออกซิเดชัน บางส่วน	มีเทน	Rh/Al ₂ O ₃	300 – 850	$r_{CH_4, tot.ox} = k_{CH_4, tot.ox} P_{CH_4} \sigma_{O_2} / (1 + K_{H_2O} P_{H_2O})$
					$r_{SRM} = k_{SRM} P_{CH_4} \sigma_{H_2O} (1 - \eta_{SRM}) / (1 + K_{CO} P_{CO} + K_{O_2} P_{O_2})$
					$r_{DWGS} = k_{DWGS} P_{H_2O} \sigma_{CO} (1 - \eta_{DWGS}) / (1 + K_{H_2O} P_{H_2O})^2$
					$r_{RWGS} = k_{RWGS} P_{CO_2} \sigma_{H_2} (1 - \eta_{RWGS})$
					$r_{H_2, tot.ox} = k_{H_2, tot.ox} P_{H_2} \sigma_{O_2}$
					$r_{CO, tot.ox} = k_{CO, tot.ox} P_{CO} \sigma_{O_2}$
6	เกิดออกซิเดชัน บางส่วน	เอทานอล	Cu/ZnO	250	$r_{CPO} = k_{CPO} [CH_3OH][O_2]$
					$r_{MD} = k_{MD} [CH_3OH]$
					$r_{MSR} = k_{MSR} [CH_3OH][H_2O]$
					$r_{WGS} = k_{WGS} [H_2O][CO]$

หมายเหตุ ตัวอย่างที่ 4 มาจาก [51], ตัวอย่างที่ 5 มาจาก [52] และตัวอย่างที่ 6 มาจาก [53]

บทที่ 4

การสร้างแบบจำลองสมดุลสำหรับกระบวนการผลิตไฮโดรเจน

ในบทนี้จะกล่าวถึงลำดับขั้นตอนในการสร้างแบบจำลองเพื่อใช้เป็นตัวแทนในการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้กระบวนการทางความร้อนของทั้ง 3 กระบวนการ คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และ กระบวนการออกซิเดชันรีฟอร์มมิง โดยมีวัตถุดิบที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนคือ มีเทน และ โพรเพน และแอลกอฮอล์คือ เมทานอล และเอทานอล

จากบทที่ 3 จะพบว่าแบบจำลองสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีแบ่งเป็น 2 รูปแบบ คือ แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์หรือแบบจำลองสมดุล และแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ ซึ่งแบบจำลองทั้ง 2 รูปแบบ สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาในแง่มุมที่ต่างกัน คือแบบจำลองสมดุลจะสนใจระบบปฏิกิริยาที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยา ส่วนแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์จะสนใจอัตราในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาแบบจำลองสมดุลเนื่องจากกระบวนการที่ศึกษาเข้าสู่สมดุลได้อย่างรวดเร็ว [8, 9] ประกอบกับมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยาและเกิดขึ้นแบบซับซ้อน การทำนายผลของผลิตภัณฑ์ขาออกด้วยแบบจำลองสมดุลจึงเหมาะสมที่จะใช้เพราะเป็นแบบจำลองที่ง่าย และสามารถลดขั้นตอนของการทดลองลงได้

สำหรับเครื่องมือในการสร้างแบบจำลองสมดุลของทุกกระบวนการ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Aspen Plus และใช้รูปแบบเครื่องปฏิกรณ์คือ REquil ในโปรแกรมเป็นตัวแทนของเครื่องปฏิกรณ์ในแบบจำลองเพื่อใช้ในการคำนวณสมดุลของปฏิกิริยา รวมถึงเลือกวิธีการทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Property Methods) คือ Peng-Robinson (ดูวิธีการเลือกวิธีการทางอุณหพลศาสตร์ที่เหมาะสมในภาคผนวก ก) ในการจำลองกระบวนการ

4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

จากข้อมูลในบทที่ 2 พบว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจนประกอบด้วยหน่วยปฏิบัติการหลายหน่วย แต่หน่วยที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้คือหน่วยของเครื่องปฏิกรณ์หลักในการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นก๊าซไฮโดรเจน

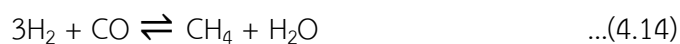
4.1.1 ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลอง

ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของวัตถุดิบชนิดต่างๆ เมื่อปรับจากข้อมูลในบทที่ 2 สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปฏิกริยาที่ใช้ในแบบจำลองของวัตถุดิบชนิดต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

กลุ่ม ปฏิกริยา	ปฏิกริยา	วัตถุดิบ			
		มีเทน	โพรเพน	เมทานอล	เอทานอล
การแตกตัว	$C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_4$... (4.1)		✓		
	$C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_6$... (4.2)		✓		
	$C_3H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_2$... (4.3)		✓		
	$C_3H_6 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_4$... (4.4)		✓		
	$C_2H_4 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_2$... (4.5)		✓		✓
	$C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2 + CH_3CHO$... (4.6)				✓
	$C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2O + C_2H_4$... (4.7)				✓
	$CH_3CHO \rightleftharpoons CH_4 + CO$... (4.8)				✓
	$CH_3OH \rightleftharpoons 2H_2 + CO$... (4.9)			✓	
รีฟอร์มมิง	$C_3H_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 5H_2 + 3CO$... (4.10)		✓		
	$C_2H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + 2CO$... (4.11)		✓		✓
	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$... (4.12)	✓	✓	✓	✓
การเปลี่ยน น้ำเป็นก๊าซ	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$... (4.13)	✓	✓	✓	✓

หมายเหตุ ปฏิกริยาที่ 4.12 เมื่อเขียนเป็นปฏิกริยาย้อนกลับจะได้เป็นปฏิกริยาการเกิดมีเทนตามสมการที่ 4.14 ซึ่งจะนำมาคิดในกรณีของการใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบ



4.1.2 รูปแบบของแบบจำลอง

สำหรับกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาและมีการเกิดปฏิกริยาหลายปฏิกริยา ตัวเร่งปฏิกริยาจะสามารถเร่งปฏิกริยาบางชนิดให้เกิดได้เร็วกว่าปฏิกริยาอื่นอย่างมีนัยสำคัญ จึงอาจพิจารณาได้ว่าตัวเร่งปฏิกริยาทำให้บางปฏิกริยาเกิดขึ้น และบางปฏิกริยาไม่เกิดขึ้นได้



รูปที่ 4.1 แบบจำลองที่พิจารณาให้เกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว

ในส่วนของแบบจำลอง กำหนดให้ปฏิกิริยาต่างๆ เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว ดังรูปที่ 4.1 และคำนวณสมดุลของระบบตามอุณหภูมิและความดันที่กำหนด และเลือกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแบบจำลองโดยใช้หลักเกณฑ์ต่างๆ ดังนี้

- เนื่องจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ดังนั้นจึงต้องพิจารณาให้มีปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในระบบ
- เนื่องจากสภาวะอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาในกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยใช้ความร้อนจึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นปฏิกิริยาในกลุ่มนี้จึงต้องพิจารณาในระบบ
- ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทนเป็นปฏิกิริยาที่เลือกเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด จึงอาจเลือกตัดสองปฏิกิริยานี้ได้

จากหลักเกณฑ์ข้างต้น สำหรับกระบวนการที่ใช้มีเทนเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (ปฏิกิริยาที่ 4.12) และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (ปฏิกิริยาที่ 4.13) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 2 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง S-M1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.12 – 4.13)

แบบจำลอง S-M2 เลือกใช้เฉพาะกลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (ปฏิกิริยาที่ 4.12) (ตัดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซออก)

สำหรับกระบวนการที่ใช้โพรเพนเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว (ปฏิกิริยาที่ 4.1 – 4.5) กลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (ปฏิกิริยาที่ 4.10 – 4.12) และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (ปฏิกิริยาที่ 4.13) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 2 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง S-P1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.1 – 4.5 และ 4.10 – 4.13)

แบบจำลอง S-P2 เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวและรีฟอร์มมิง (ปฏิกิริยาที่ 4.1 – 4.5 และ 4.10 – 4.12) (ตัดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซออก)

สำหรับกระบวนการที่ใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาการแตกตัว (ปฏิกิริยาที่ 4.9) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (ปฏิกิริยาที่ 4.13) และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (ปฏิกิริยาที่ 4.14) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 4 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง S-Me1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.9 และ 4.13 – 4.14)

แบบจำลอง S-Me2 เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวและการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (ปฏิกิริยาที่ 4.9 และ 4.13) (ตัดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนออก)

แบบจำลอง S-Me3 เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวและการเกิดมีเทน (ปฏิกิริยาที่ 4.9 และ 4.14) (ตัดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซออก)

แบบจำลอง S-Me4 เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวเพียงอย่างเดียว (ปฏิกิริยาที่ 4.9) (ตัดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทนออก)

สำหรับกระบวนการที่ใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว (ปฏิกิริยาที่ 4.5 – 4.8) กลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (ปฏิกิริยาที่ 4.11 – 4.12) และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (ปฏิกิริยาที่ 4.13) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 2 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง S-E1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.5 – 4.8 และ 4.11 – 4.13)

แบบจำลอง S-E2 เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวและรีฟอร์มมิง (ปฏิกิริยาที่ 4.5 – 4.8 และ 4.11 – 4.12) (ตัดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซออก)

4.2 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน

กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการที่พัฒนามาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ จึงประกอบด้วยหน่วยปฏิบัติการหลายหน่วยเช่นเดียวกัน แต่เปลี่ยนจากการป้อนวัตถุดิบคือไอน้ำเป็นก๊าซออกซิเจนแทน หน่วยที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้คือหน่วยของเครื่องปฏิกรณ์หลักในการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นก๊าซไฮโดรเจนเช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

4.2.1 ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลอง

ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของวัตถุดิบชนิดต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ปฏิกริยาที่ใช้ในแบบจำลองของวัตถุดิบชนิดต่างๆ ของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน

กลุ่ม ปฏิกริยา	ปฏิกริยา	วัตถุดิบ			
		มีเทน	โพรเพน	เมทานอล	เอทานอล
การแตกตัว	$C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_4$... (4.1)		✓		
	$C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_6$... (4.2)		✓		
	$C_3H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_2$... (4.3)		✓		
	$C_3H_6 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_4$... (4.4)		✓		
	$C_2H_4 \rightleftharpoons H_2 + C_2H_2$... (4.5)		✓		✓
	$C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2 + CH_3CHO$... (4.6)				✓
	$C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2O + C_2H_4$... (4.7)				✓
	$CH_3CHO \rightleftharpoons CH_4 + CO$... (4.8)				✓
	$CH_3OH \rightleftharpoons 2H_2 + CO$... (4.9)			✓	
การเกิด	$C_3H_4 + 1.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2 + 3CO$... (4.15)		✓		
ออกซิเดชัน	$C_2H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2 + 2CO$... (4.16)		✓		✓
บางส่วน	$CH_4 + 0.5O_2 \rightleftharpoons 2H_2 + CO$... (4.17)	✓	✓		✓
การเผา	$H_2 + 0.5O_2 \rightleftharpoons H_2O$... (4.18)	✓	✓	✓	✓
ไหม้	$CO + 0.5O_2 \rightleftharpoons CO_2$... (4.19)	✓	✓	✓	✓
การเกิด	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$... (4.20)			✓	

มีเทน

หมายเหตุ ปฏิกริยาการเกิดมีเทนจะพบว่าไม่นำมาพิจารณาในกระบวนการที่ใช้มีเทน โพรเพน และเอทานอลเป็นวัตถุดิบเนื่องจากเป็นปฏิกริยาผันกลับของปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน (เมื่อกลับสมการที่ 4.18 และรวมเข้ากับสมการที่ 4.17 จะกลายเป็นปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน)

4.2.2 รูปแบบของแบบจำลอง

กำหนดให้ปฏิกิริยาต่างๆ เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียวเหมือนกับในกรณีของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และคำนวณสมดุลของระบบตามอุณหภูมิและความดันที่กำหนด และเลือกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแบบจำลองโดยใช้หลักเกณฑ์ต่างๆ ดังนี้

- เนื่องจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ดังนั้นจึงต้องพิจารณาให้มีปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในระบบ
- เนื่องจากสภาวะอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเป็นสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาในกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยใช้ความร้อนจึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นปฏิกิริยาในกลุ่มนี้จึงต้องพิจารณาในระบบ
- กลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจากปฏิกิริยานี้จำเป็นต้องใช้ออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นการแย่งออกซิเจนจากกลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนช่วยทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ เนื่องจากการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนทำให้ออกซิเจนในระบบหมดก่อน จึงอาจเลือกตัดปฏิกิริยานี้ได้
- ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนเป็นปฏิกิริยาที่เลือกเกิดกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด จึงอาจเลือกตัดปฏิกิริยานี้ได้

จากหลักเกณฑ์ข้างต้น สำหรับกระบวนการที่ใช้มีเทนเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยกลุ่ม กลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ปฏิกิริยาที่ 4.17) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ (ปฏิกิริยาที่ 4.18 – 4.19) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 2 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง P-M1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.17 – 4.19)

แบบจำลอง P-M2 เลือกใช้เฉพาะกลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ปฏิกิริยาที่ 4.17) (ตัดกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ออก)

สำหรับกระบวนการที่ใช้โพรเพนเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว (ปฏิกิริยาที่ 4.1 – 4.5) กลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ปฏิกิริยาที่ 4.15 – 4.17) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ (ปฏิกิริยาที่ 4.18 – 4.19) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 2 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง P-P1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.1 – 4.5 และ 4.15 – 4.19)

แบบจำลอง P-P2 เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวและการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ปฏิกิริยาที่ 4.1 – 4.5 และ 4.15 – 4.17) (ตัดกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ออก)

สำหรับกระบวนการที่ใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาการแตกตัว (ปฏิกิริยาที่ 4.9) กลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ (ปฏิกิริยาที่ 4.18 – 4.19) และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (ปฏิกิริยาที่ 4.20) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 4 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง P-Me1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.9 และ 4.18 – 4.20)

แบบจำลอง P-Me2 เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวและการเผาไหม้ (ปฏิกิริยาที่ 4.9 และ 4.18 – 4.19) (ตัดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนออก)

แบบจำลอง P-Me3 เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวและการเกิดมีเทน (ปฏิกิริยาที่ 4.9 และ 4.20) (ตัดกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ออก)

แบบจำลอง P-Me4 เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวเพียงอย่างเดียว (ปฏิกิริยาที่ 4.9) (ตัดกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทนออก)

สำหรับกระบวนการที่ใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว (ปฏิกิริยาที่ 4.5 – 4.8) กลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ปฏิกิริยาที่ 4.16 – 4.17) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ (ปฏิกิริยาที่ 4.18 – 4.19) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 สามารถแบ่งรูปแบบของแบบจำลองเป็น 2 รูปแบบ คือ

แบบจำลอง P-E1 เลือกใช้ทุกกลุ่มปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาที่ 4.5 – 4.8 และ 4.16 – 4.19)

แบบจำลอง P-E2 เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวและการเกิดออกซิเดชันบางส่วน (ปฏิกิริยาที่ 4.5 – 4.8 และ 4.16 – 4.17) (ตัดกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ออก)

4.3 กระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง

กระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่พัฒนามาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน โดยนำทั้งสองกระบวนการมารวมกันให้เกิดในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวกัน จึงประกอบด้วยหน่วยปฏิบัติการหลายหน่วยเช่นเดียวกัน หน่วยที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้คือหน่วยของเครื่องปฏิกรณ์หลักในการเปลี่ยนวัตถุดิบเป็นก๊าซไฮโดรเจน เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน

4.3.1 ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลอง

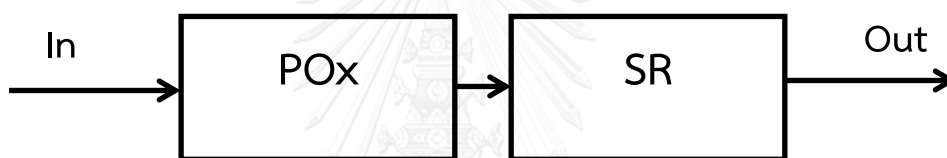
เนื่องจากกระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่รวมกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนให้เกิดในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวกัน ปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลองจึงเป็นการรวมกันของทั้งสองกระบวนการ

4.3.2 รูปแบบของแบบจำลอง

ดังที่กล่าวไปแล้วว่า กระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่รวมกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนให้เกิดในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวกัน ดังนั้นรูปแบบของแบบจำลองจึงเป็นการพัฒนาจากแบบจำลองที่เหมาะสมของทั้งสองกระบวนการ โดยสามารถแบ่งรูปแบบได้ 2 รูปแบบ คือ

แบบที่ 1 ใช้เครื่องปฏิกรณ์เพียงเครื่องเดียว โดยรวมปฏิกิริยาของแบบจำลองที่เหมาะสมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเข้าไว้ด้วยกัน และคำนวณสมดุลพร้อมกัน ซึ่งรูปแบบนี้จะเหมือนกับรูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้จริงในอุตสาหกรรม

สำหรับกระบวนการที่ใช้มีเทนเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-M1 กระบวนการที่ใช้โพรเพนเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-P1 กระบวนการที่ใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-Me1 และกระบวนการที่ใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-E1



รูปที่ 4.2 แบบจำลองที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์สองเครื่องต่ออนุกรมกัน (POx คือกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และ SR คือกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ)

แบบที่ 2 ใช้เครื่องปฏิกรณ์สองเครื่องต่ออนุกรมกัน โดยกำหนดให้เกิดกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อนแล้วตามด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ดังรูปที่ 4.2 ซึ่งการทำเช่นนี้เพื่อให้สอดคล้องกับข้อดีของกระบวนการนี้ คือการใช้ความร้อนที่เกิดจากจากกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนมาให้กับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

สำหรับกระบวนการที่ใช้มีเทนเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-M2 กระบวนการที่ใช้โพรเพนเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-P2 กระบวนการที่ใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-Me2 และกระบวนการที่ใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบจะใช้ชื่อแบบจำลองว่า A-E2

4.4 การตรวจสอบแบบจำลอง

การตรวจสอบแบบจำลองเพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมที่สุด ทำโดยการเปรียบเทียบระหว่างผลของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแบบจำลองกับผลที่ได้จากการทดลอง และทำการหาค่า RSS (Residue Sum of Square) โดยแบบจำลองที่ทำให้มีค่า RSS ต่ำที่สุดจะถูกเลือกเป็นแบบจำลองที่เหมาะสม สำหรับค่า RSS นั้นสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.43

$$RSS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{ei} - C_{mi}}{C_{ei}} \right)^2 \quad \dots(4.43)$$

โดยที่ C_{ei} คือ สัดส่วนของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง (ร้อยละโดยโมล)

C_{mi} คือ สัดส่วนของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแบบจำลอง (ร้อยละโดยโมล)

สำหรับผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบจะเป็นผลการทดลองของงานวิจัยที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน ซึ่งส่วนมากเป็นงานวิจัยที่ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาหรือความยาวของเครื่องปฏิกรณ์กับการเปลี่ยนแปลงของสารในระบบ และนำผลที่ใกล้เคียงกับสมดุลมากที่สุดซึ่งสังเกตจากค่าของผลการทดลองไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลามาใช้

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะที่ใช้ในผลการทดลองทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.3 – 4.5



ตารางที่ 4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะที่ใช้ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน ไอน้ำต่อวัตถุดิบ	เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา	แหล่ง อ้างอิง
มีเทน	Ni/Al ₂ O ₃	850	18.75	2.74	-	[54]
	Rh/umicore	750 - 850	1.04	3.3	0.36 วินาที	[29]
	ITC	745	1	3	0.3 วินาที	[55]
โพรเพน	Ni-Ce/Al ₂ O ₃	550	1	12	13.16 g.s/l	[28]
	Rh/umicore	650 - 750	1.04	12	0.36 วินาที	[29]
	Ru/CGO	800	1	7.5	0.06 วินาที	[30]
เมทานอล	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230 - 300	0.99	1	0.9 - 6 วินาที	[31]
	NiAl-Au	380	1	1.2	180,000 g.s/l	[32]
เอทานอล	Skeletal Ni	350	1	8	15 g.h/mol	[33]
	Pt-Ni/CeO ₂	370 - 480	1	6	0.08 - 0.6 วินาที	[34]
	Rh/Al ₂ O ₃	650	1	8.375	0.655 วินาที	[35]

หมายเหตุ

- ITC คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาโดยบริษัท InnovaTek
- ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/CGO คือ Ru/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}
- ทุกการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่
- สำหรับกรณีของมีเทนที่ใช้ Ni/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลที่ได้จากอุตสาหกรรมของบริษัท Linde ซึ่งไม่ได้ให้ค่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไว้
- สำหรับกรณีของเมทานอลที่ใช้ Cu/ZrO₂/CeO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อุณหภูมิ 230 , 250 , 270 และ 300 องศาเซลเซียส มีเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 6 , 2.5 , 1 และ 0.9 วินาที ตามลำดับ
- สำหรับกรณีของเอทานอลที่ใช้ Pt-Ni/CeO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อุณหภูมิ 370 , 430 และ 480 องศาเซลเซียส มีเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0.6 , 0.6 และ 0.08 วินาที ตามลำดับ
- หน่วยของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เป็น g.h/mol คือค่ามวลของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยกรัมหารด้วยอัตราการไหลเชิงโมลของสารตั้งต้นในหน่วยโมลต่อชั่วโมง
- หน่วยของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เป็น g.s/l คือค่ามวลของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยกรัมหารด้วยอัตราการไหลเชิงปริมาตรของสารตั้งต้นที่ STP ในหน่วยลิตรต่อวินาที

ตารางที่ 4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะที่ใช้ของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ ขาเข้า (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน ออกซิเจน ต่อวัตถุดิบ	เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา	แหล่ง อ้างอิง
มีเทน	Ni/La ₂ O ₃	800	1	0.5	6 g.s/l	[56]
	Ni/CeO ₂	750	1	0.5	64 g.s/l	[57]
	Rh/Al ₂ O ₃	400	1	0.5	0.06 วินาที	[58]
	Rh/Al ₂ O ₃	400	0.99	0.57	0.16 วินาที	[59]
โพรเพน	NiO-CaO/Al ₂ O ₃	200	1	1.59	5.81 g.s/l	[60]
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1.97 - 3.95	1.77 - 1.83	0.28 วินาที	[59]
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1	1.68	0.27 วินาที	[61]
เมทานอล	CuO/ZnO	250	1	0.5	10 นาที	[36]
เอทานอล	Ni/Zn-Al ₂ O ₃	600	1	0.75	0.10 วินาที	[37]
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.83 - 1.04	0.21 วินาที	[38]

หมายเหตุ

- การทดลองของมีเทนที่ใช้ Rh/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทุกการทดลองของโพรเพน และทุกการทดลองของเอทานอล ดำเนินการแบบอะเดียแบติก (Adiabatic)
- การทดลองของมีเทนที่ใช้ Ni/La₂O₃ และ Ni/CeO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทุกการทดลองของเมทานอล ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่
- หน่วยของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เป็น g.s/l คือค่ามวลของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยกรัมหารด้วยอัตราการไหลเชิงปริมาตรของสารตั้งต้นที่ STP ในหน่วยลิตรต่อวินาที

ตารางที่ 4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะที่ใช้ของกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำ ต่อออกซิเจนต่อ วัตถุดิบ	เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา	แหล่ง อ้างอิง
มีเทน	Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	750	1	1.25 : 0.5 : 1	0.75 วินาที	[62]
	Ni/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	0.04 g.h/mol	[63]
	Rh/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	0.04 g.h/mol	[63]
	Ru/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	0.04 g.h/mol	[63]
โพรเพน	Ru/LSCM	700	1	2.49 : 1.5 : 1	0.06 วินาที	[64]
เมทานอล	Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	260 - 300	1	1.5 : 0.15 : 1	4.17 g.h/mol	[65]
เอทานอล	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550 - 650	1	8 : 0.5 : 1	4.1 g.h/mol	[66]
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550 - 650	1	8 : 1 : 1	4.1 g.h/mol	[66]
	Rh/ZrO ₂	700	1	4 : 0.4 : 1	0.1 วินาที	[67]

หมายเหตุ

- ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/LSCM คือ Ru/La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}
- ทุกการทดลองของกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่
- หน่วยของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เป็น g.h/mol คือค่ามวลของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยกรัมหารด้วยอัตราการไหลเชิงโมลของสารตั้งต้นในหน่วยโมลต่อชั่วโมง

บทที่ 5

ผลของการจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยแบบจำลองสมดุล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลของแบบจำลองเปรียบเทียบกับผลการทดลองของทั้ง 3 กระบวนการ ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และ กระบวนการออกไซด์เมอริฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และแอลกอฮอล์

5.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

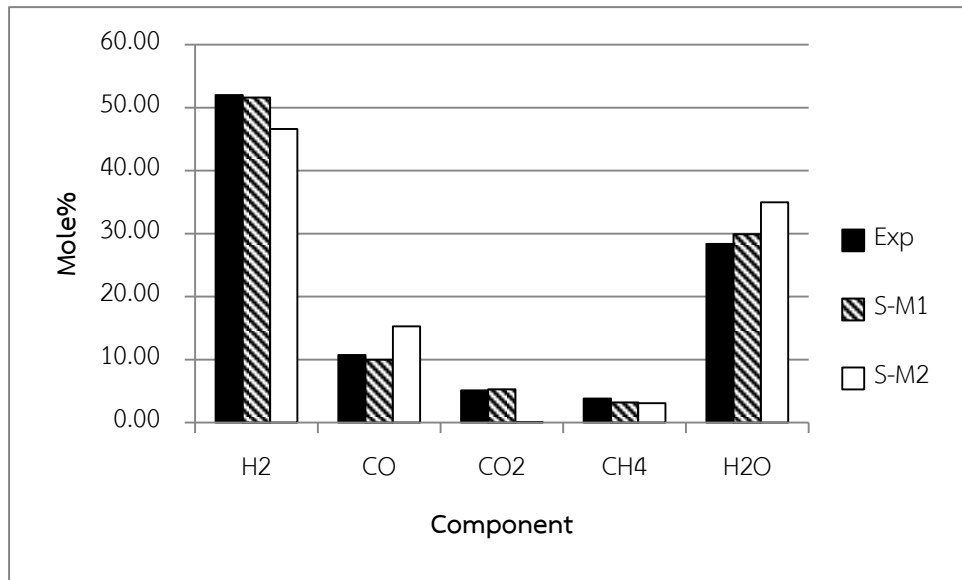
กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา และใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ ต่างกัน จึงสร้างแบบจำลองสมดุลโดยเลือกพิจารณาและไม่พิจารณาบางปฏิกิริยาตามที่กล่าวไว้ในบท ที่ 4 โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวัตถุดิบสองชนิดคือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และแอลกอฮอล์

5.1.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

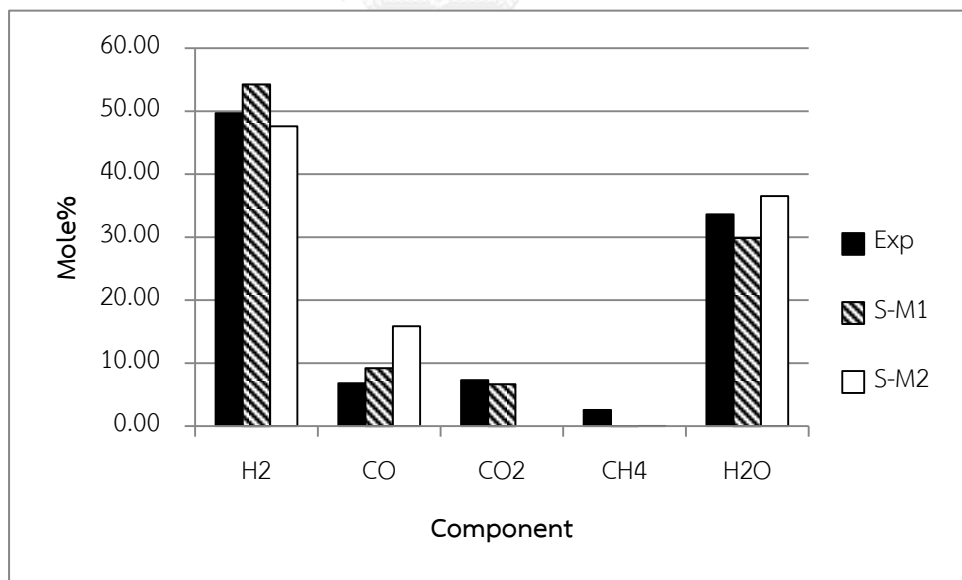
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ศึกษาในงานวิจัยนี้สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ประกอบด้วยมีเทน และโพรเพน ซึ่งได้ผลลัพธ์ดังต่อไปนี้

5.1.1.1 มีเทน

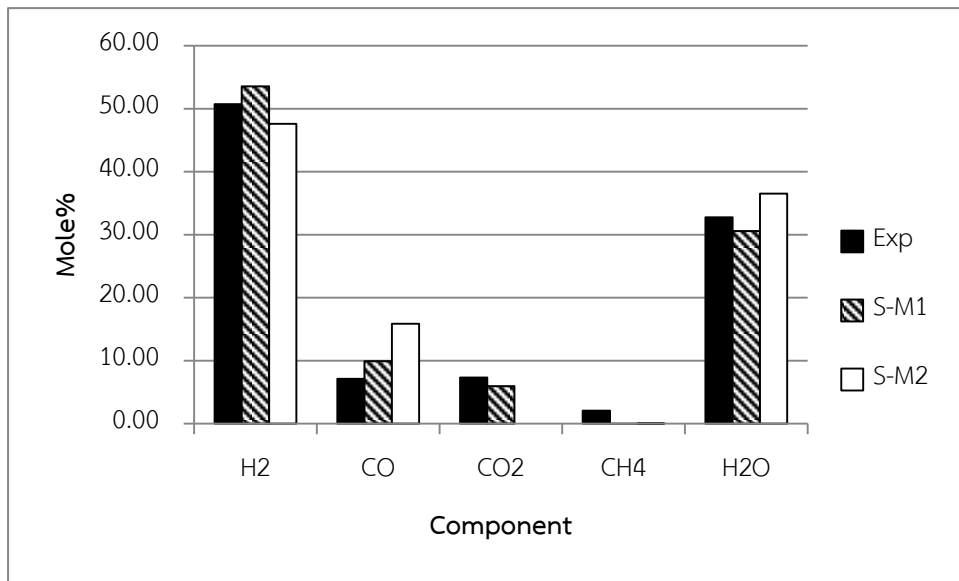
สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทน ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าว ไว้ในหัวข้อ 4.1.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอุณหภูมิกงที่โดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาคือ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ITC และ Rh/umicore ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.1 – 5.5



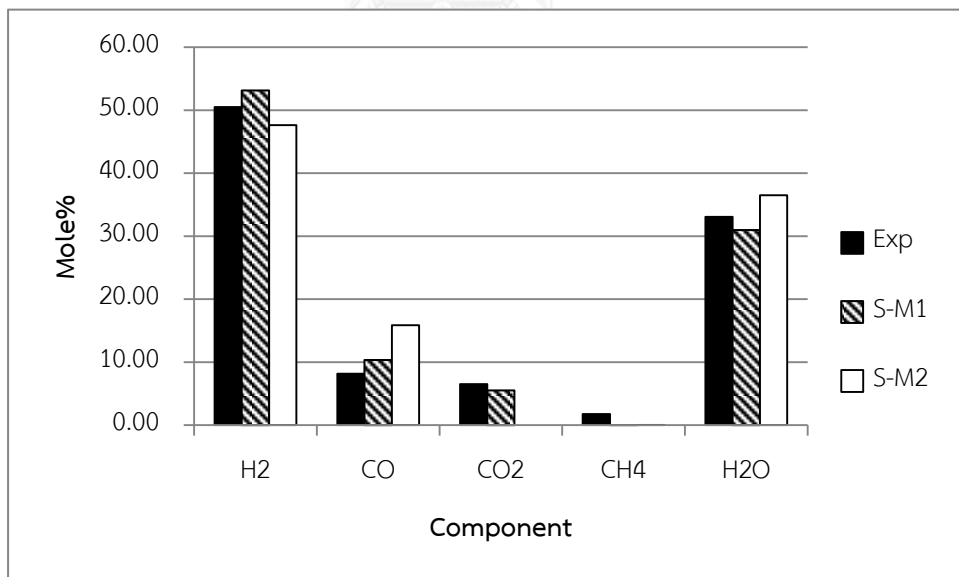
รูปที่ 5.1 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/Al₂O₃ ที่ความดัน 18.75 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H₂O/CH₄ = 2.7



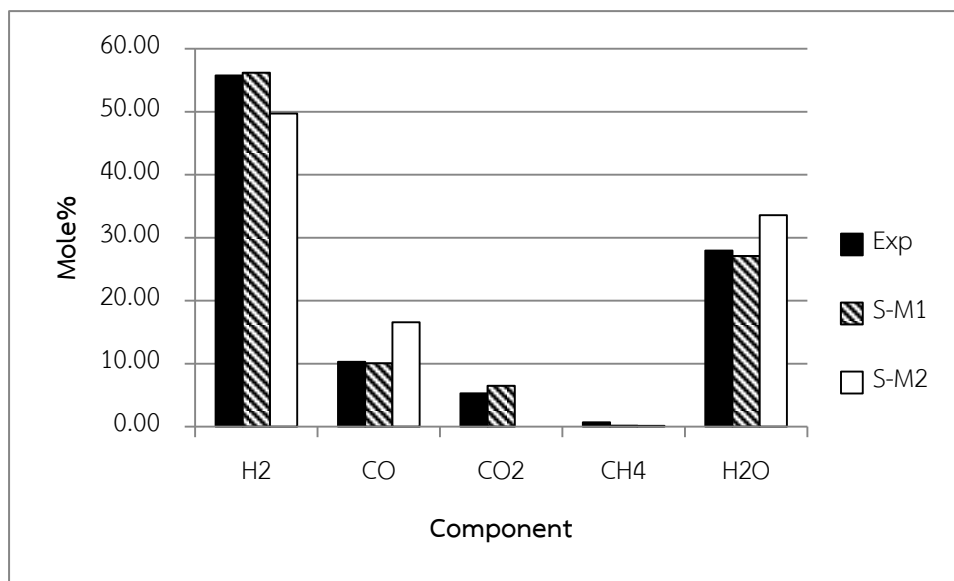
รูปที่ 5.2 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และ H₂O/CH₄ = 3.3



รูปที่ 5.3 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 810 องศาเซลเซียส และ $H_2O/CH_4 = 3.3$



รูปที่ 5.4 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ $H_2O/CH_4 = 3.3$



รูปที่ 5.5 ผลของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ITC ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 745 องศาเซลเซียส และ $H_2O/CH_4 = 3$

จากรูปที่ 5.1 - 5.5 พบว่าแบบจำลอง S-M1 ที่เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 , ITC และ Rh/umicore ในทุกสภาวะมากกว่าแบบจำลอง S-M2 ที่เลือกใช้เพียงกลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง โดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ค่า RSS ของแบบจำลอง S-M1 และ S-M2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	H_2O/CH_4	RSS	
				S-M1	S-M2
Ni/Al_2O_3	850	18.75	2.74	0.01	1.22
Rh/umicore	750	1.04	3.3	0.15	2.77
Rh/umicore	810	1.04	3.3	0.20	2.52
Rh/umicore	850	1.04	3.3	0.10	1.91
ITC	745	1	3	0.05	1.42

หมายเหตุ ค่า RSS ไม่พิจารณาค่าของมีเทนเนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

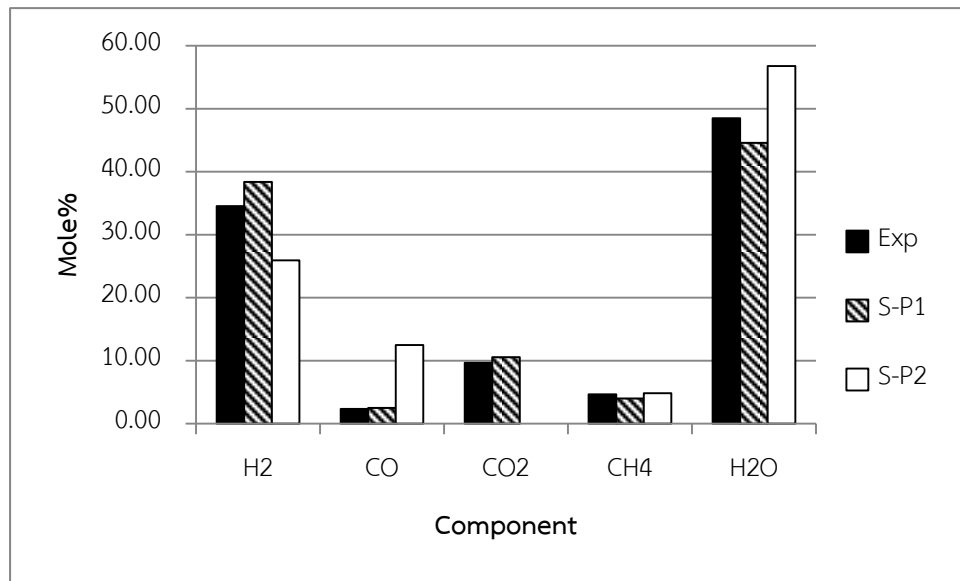
ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทนที่นำมาทดสอบ นอกจากจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงได้แล้ว ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซได้ด้วย ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.2 ดังนั้นการใช้แบบจำลอง S-M1 ที่คำนวณสมมูลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซพร้อมกัน จึงให้ผลที่แม่นยำกว่าแบบจำลอง S-M2 ที่คิดเฉพาะปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเพียงอย่างเดียว โดยในแบบจำลอง S-M1 นั้น แม้ว่าในสถานะที่มีอุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซจะถูกจำกัดด้วยผลทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยมีค่าคงที่สมมูลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เท่ากับ 1.62 และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.79 แต่เนื่องจากในระบบไม่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นเลย ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ส่วนหนึ่งที่ได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงจึงต้องเปลี่ยนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผลของการเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไฮโดรคาร์บอน และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ

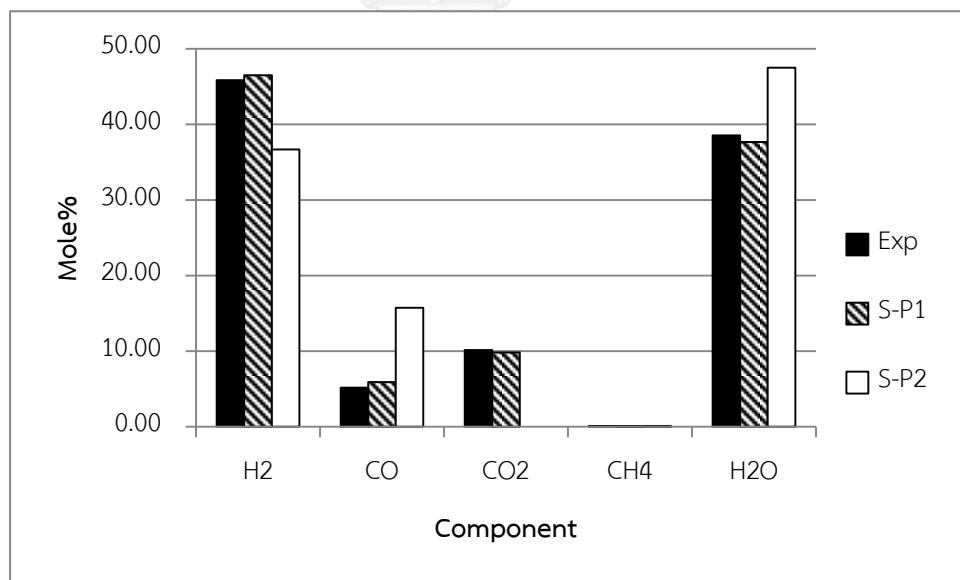
ปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	แหล่งอ้างอิง
รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไฮโดรคาร์บอน	Ni , Rh , Ru , Pt , Pd , Ir	[8]
การเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ	Ni , Rh , Ru , Pt , Fe , Cu , Cr , Zn	[16]

5.1.1.2 โพรเพน

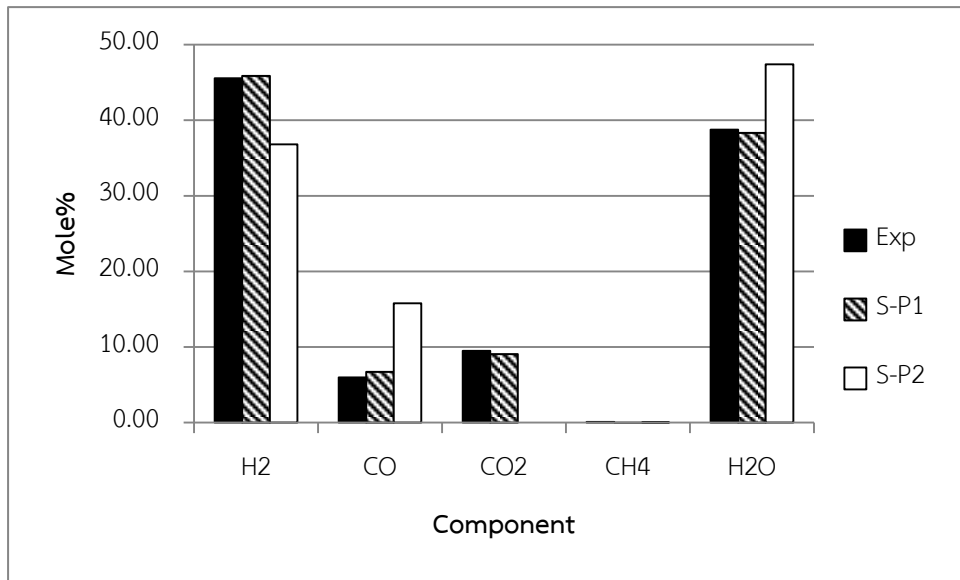
สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพน ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.1.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni-Ce/Al₂O₃ , Rh/umicore และ Ru/CGO ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.6 – 5.10



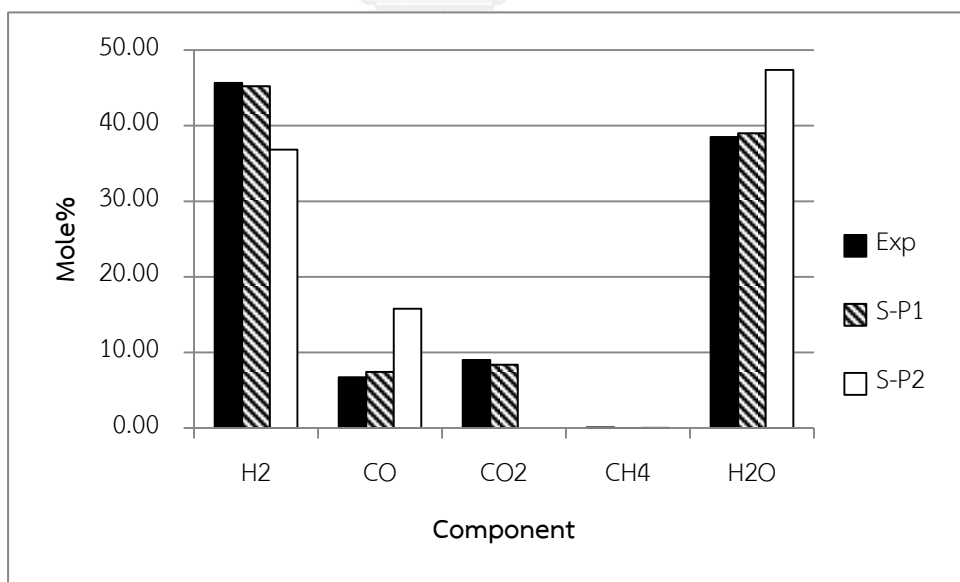
รูปที่ 5.6 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni-Ce/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ H₂O/C₃H₈ = 12



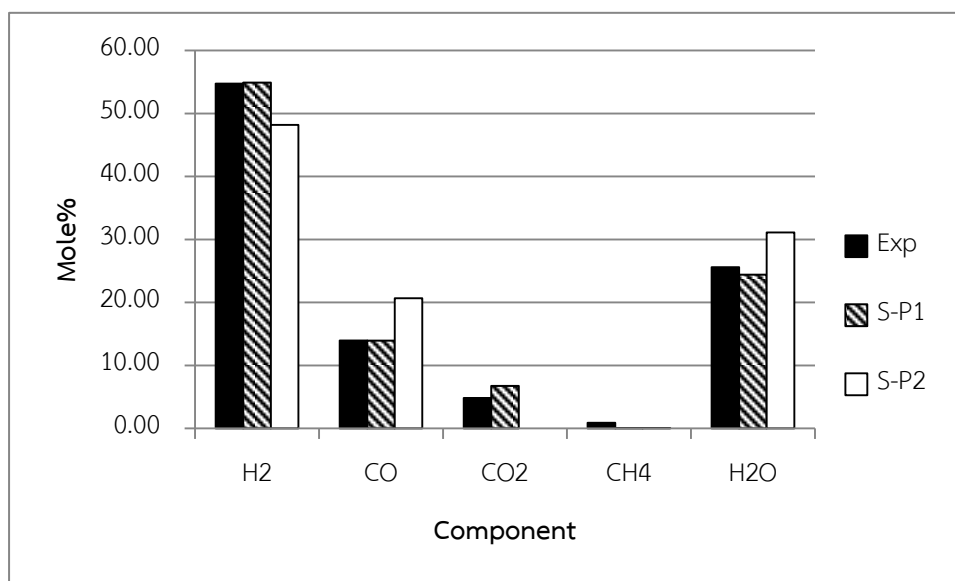
รูปที่ 5.7 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ H₂O/C₃H₈ = 12



รูปที่ 5.8 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 12$



รูปที่ 5.9 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/umicore ที่ความดัน 1.04 บรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 12$



รูปที่ 5.10 ผลของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ru/CGO ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_3H_8 = 7.5$

จากรูปที่ 5.6 – 5.10 พบว่าแบบจำลอง S-P1 ที่เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว กลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Ce/Al₂O₃, Rh/umicore และ Ru/CGO ในทุกสภาวะมากกว่าแบบจำลอง S-P2 ที่เลือกใช้เพียงกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว และกลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง โดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 ค่า RSS ของแบบจำลอง S-P1 และ S-P2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	H ₂ O/C ₃ H ₈	RSS	
				S-P1	S-P2
Ni-Ce/Al ₂ O ₃	550	1	12	0.03	20.04
Rh/umicore	650	1.04	12	0.02	5.28
Rh/umicore	700	1.04	12	0.02	3.76
Rh/umicore	750	1.04	12	0.02	2.91
Ru/CGO	800	1	7.5	0.16	1.29

หมายเหตุ ค่า RSS ไม่พิจารณาของมีเทนเนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

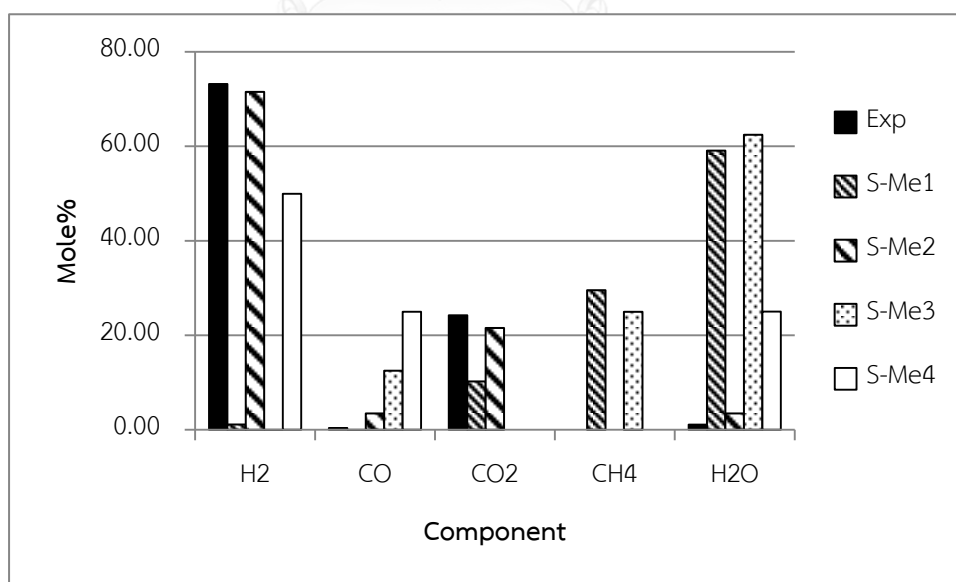
ด้วยเหตุผลเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงของมีเทน นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบนั้นคือ Ni , Rh และ Ru สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.2 ประกอบกับกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวของโพรเพนที่เกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงสภาวะที่ทำการทดลอง [22, 68] ส่งผลให้แบบจำลอง S-P1 ที่คำนวณสมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัวปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซพร้อมกันให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง S-P2 ที่คิดเฉพาะปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยารีฟอร์มมิง โดยไม่คิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ

5.1.2 แอลกอฮอล์

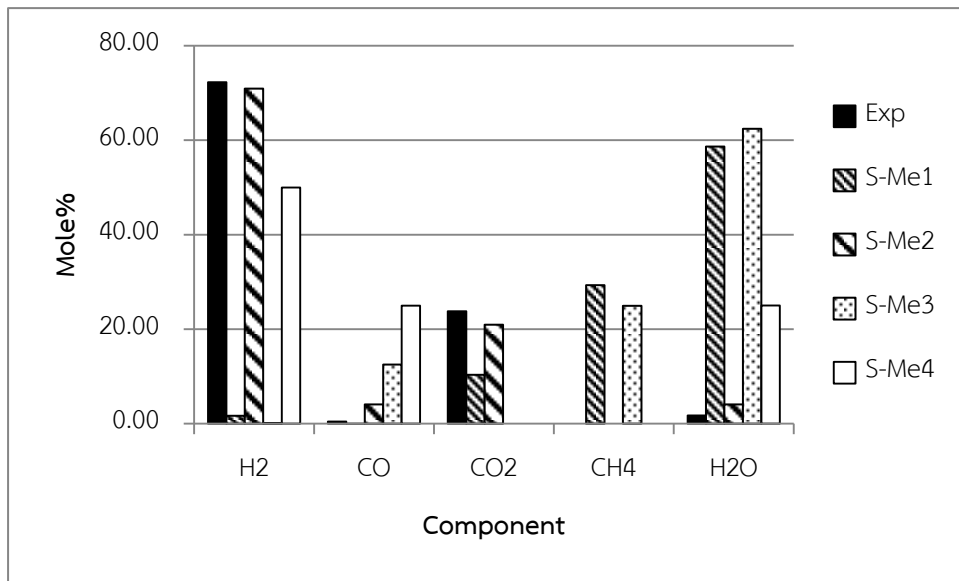
แอลกอฮอล์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำประกอบด้วยเมทานอล และเอทานอล ซึ่งได้ผลลัพธ์ดังต่อไปนี้

5.1.2.1 เมทานอล

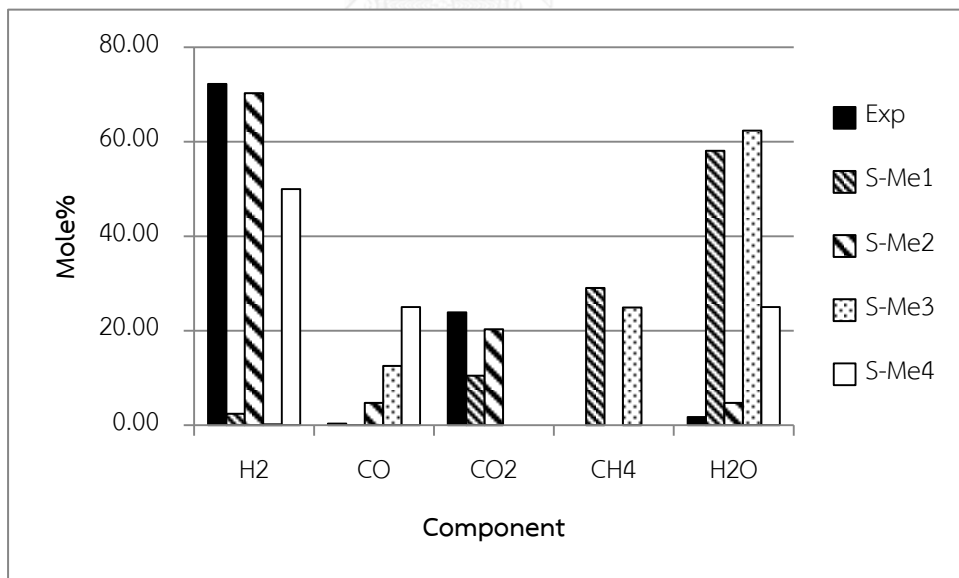
สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 4 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.1.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอุณหภูมิกิ่งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZrO₂/CeO₂ และ NiAl-Au ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.11 – 5.15



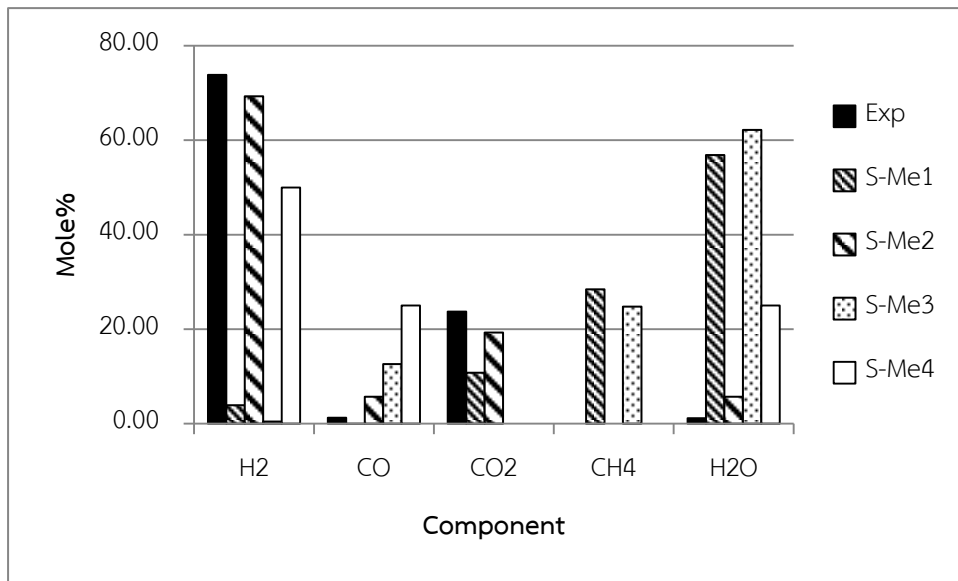
รูปที่ 5.11 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZrO₂/CeO₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส และ H₂O/CH₃OH = 1



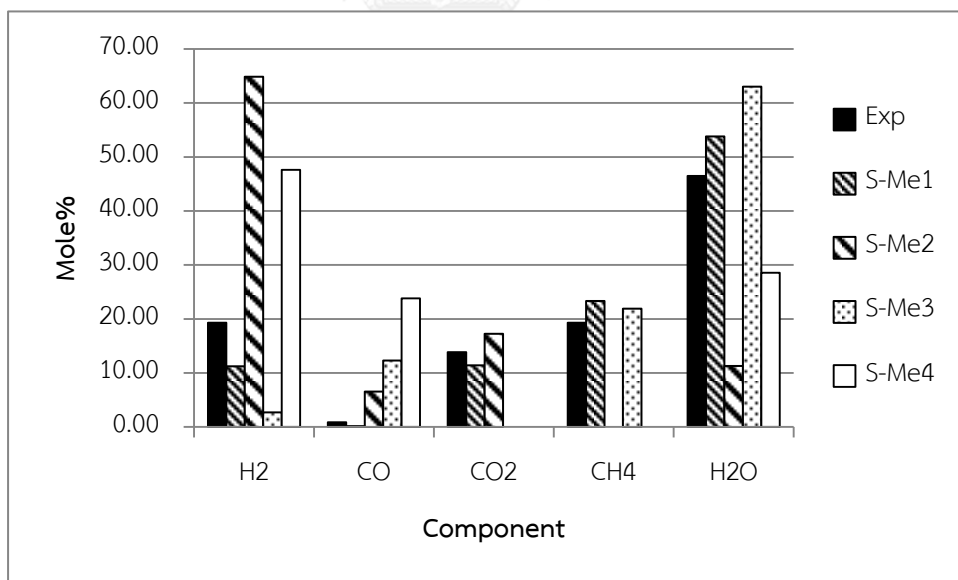
รูปที่ 5.12 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZrO₂/CeO₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ H₂O/CH₃OH = 1



รูปที่ 5.13 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZrO₂/CeO₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส และ H₂O/CH₃OH = 1



รูปที่ 5.14 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZrO₂/CeO₂ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และ H₂O/CH₃OH = 1



รูปที่ 5.15 ผลของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiAl-Au ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส และ H₂O/CH₃OH = 1.2

จากรูปที่ 5.11 – 5.15 สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZrO₂/CeO₂ พบว่าในทุกสภาวะ เมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลองพบว่า แบบจำลอง S-Me2 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ ให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง S-Me1 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน แบบจำลอง S-Me3 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน และแบบจำลอง S-Me4 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวเพียงอย่างเดียว ในขณะที่กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiAl-Au พบว่าแบบจำลอง S-Me1 ให้ผลใกล้เคียงมากกว่าแบบจำลอง S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 โดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ค่า RSS ของแบบจำลอง S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	H ₂ O/ CH ₃ OH	RSS			
				S-Me1	S-Me2	S-Me3	S-Me4
Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230	0.99	1	1.30	0.01	2.00	1.10
Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	250	0.99	1	1.27	0.01	2.00	1.10
Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	270	0.99	1	1.25	0.02	1.99	1.09
Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	300	0.99	1	1.19	0.04	1.99	1.10
NiAl-Au	380	1	1.2	0.27	7.21	1.88	3.15

หมายเหตุ

- ค่า RSS ของผลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZrO₂/CeO₂ ไม่พิจารณาค่าของมีเทนคาร์บอนมอนอกไซด์ และไอน้ำเนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก
- ค่า RSS ของผลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiAl-Au ไม่พิจารณาค่าของคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

ในส่วนผลลัพธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZrO₂/CeO₂ จะสังเกตเห็นว่าในสายผลิตภัณฑ์ไม่มีมีเทนเกิดขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu สามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซได้ดี แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดมีเทนได้ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.5 จากเหตุผลดังกล่าวส่งผลให้แบบจำลอง S-Me2 ที่ไม่ได้คิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง S-Me1 และ S-Me3 ที่คิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนด้วย ส่วนแบบจำลอง S-Me4 นั้นไม่ได้คิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ จึงทำให้ผลที่ได้คลาดเคลื่อนไป

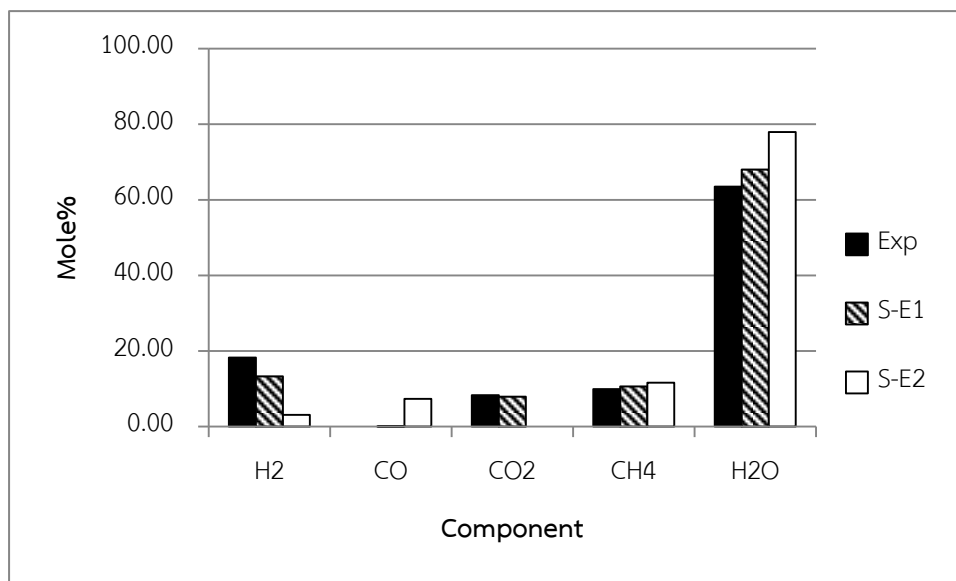
ในส่วนผลลัพธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiAl-Au จะแตกต่างจากในกรณีของการใช้ Cu/ZrO₂/CeO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นั่นคือพบว่าไม่มีเทนเกิดขึ้นในสายผลิตภัณฑ์ ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni นอกจากจะสามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซได้แล้ว ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดมีเทนได้ ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.5 จากเหตุผลดังกล่าวส่งผลให้แบบจำลอง S-Me1 ที่คิดทุกปฏิกิริยาคือปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทนให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง S-Me2 ที่ไม่ได้คิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทน แบบจำลอง S-Me3 ที่ไม่ได้คิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และแบบจำลอง S-Me4 ที่ไม่ได้คิดทั้งปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซและปฏิกิริยาการเกิดมีเทน

ตารางที่ 5.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน

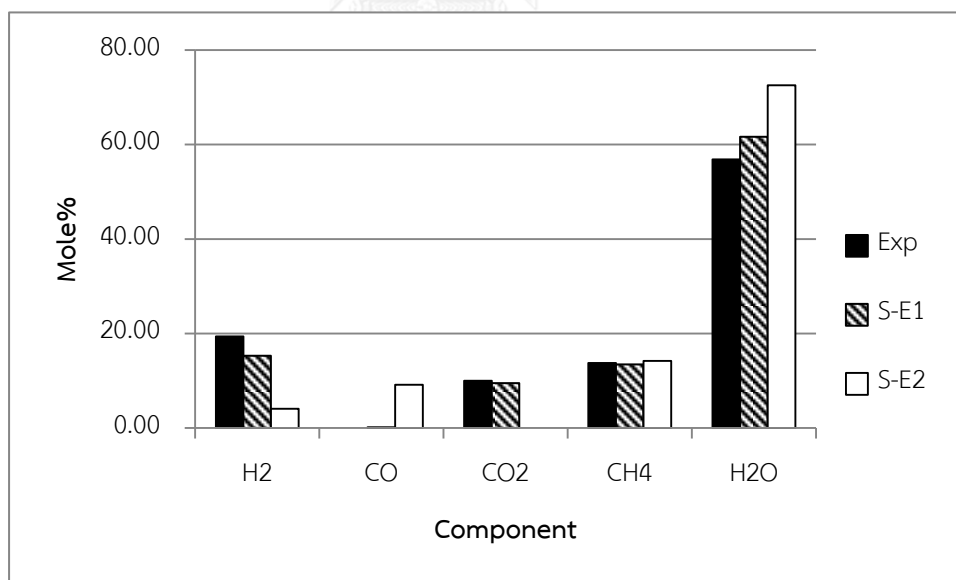
ปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	แหล่งอ้างอิง
การแตกตัวของเมทานอล	Ni , Pd , Cu	[69]
รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเมทานอล	Cu , Ni , Pd , Pt	[18]
การเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ	Ni , Rh , Ru , Pt , Fe , Cu , Cr , Zn	[16]
การเกิดมีเทน	Ni , Fe , Co , Rh , Ru , Pt , Pd , W , Mo	[21]

5.1.2.2 เอทานอล

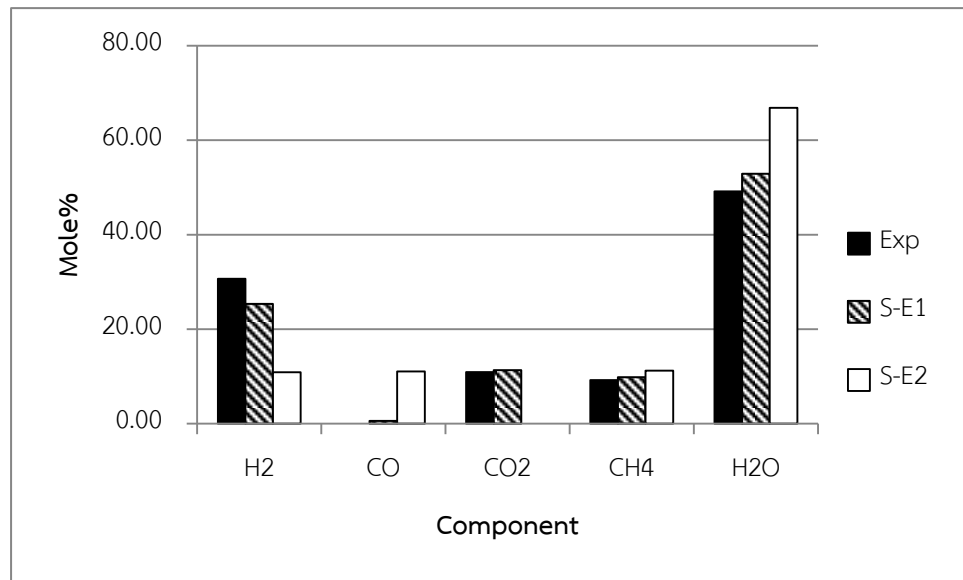
สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของเอทานอล ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.1.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอนุกรมวิธานที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Skeletal Ni , Pt-Ni/CeO₂ และ Rh/Al₂O₃ ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.16 – 5.20



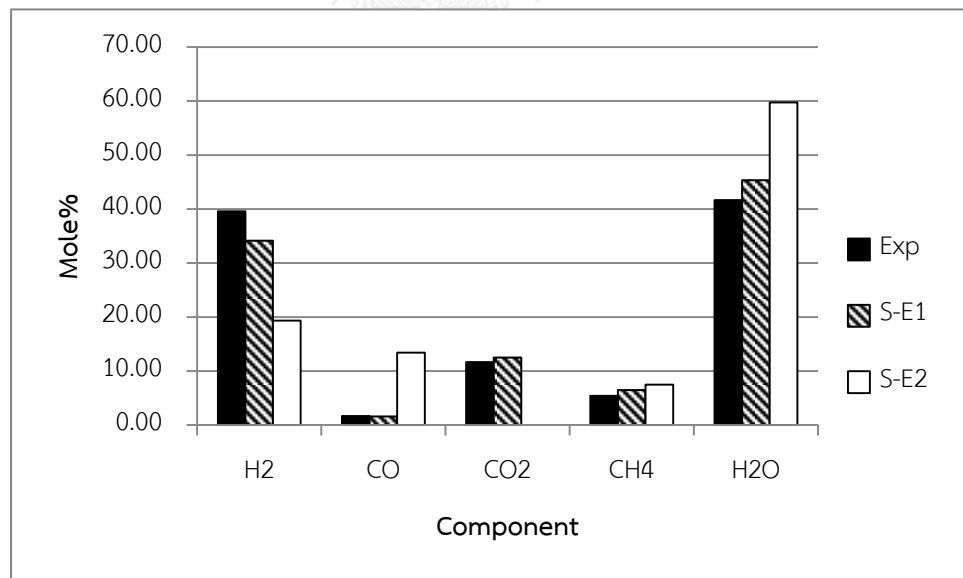
รูปที่ 5.16 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Skeletal Ni ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_2H_5OH = 8$



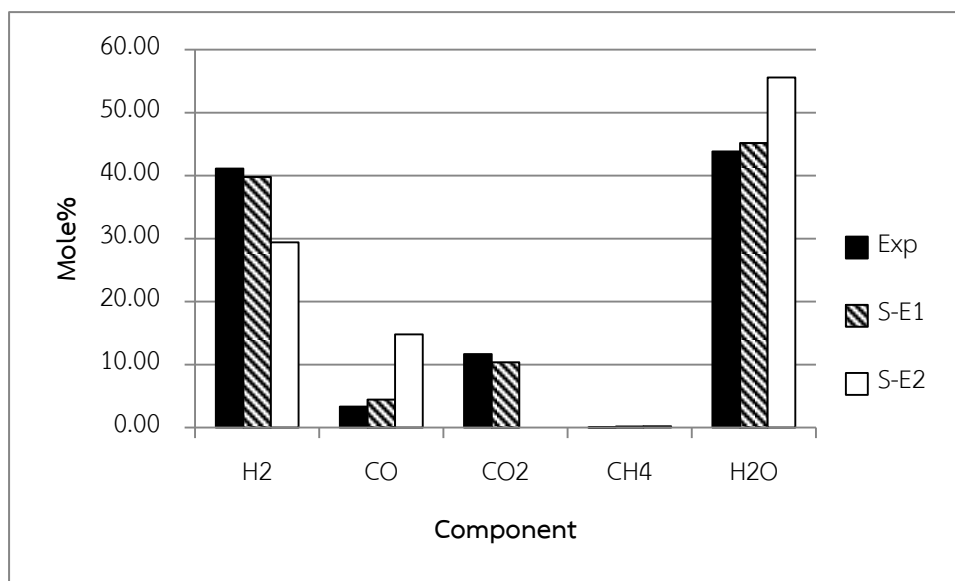
รูปที่ 5.17 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Pt-Ni/CeO₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และ $H_2O/C_2H_5OH = 6$



รูปที่ 5.18 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Pt-Ni/CeO₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส และ H₂O/C₂H₅OH = 6



รูปที่ 5.19 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Pt-Ni/CeO₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส และ H₂O/C₂H₅OH = 6



รูปที่ 5.20 ผลของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ H₂O/C₂H₅OH = 8.375

จากรูปที่ 5.16 – 5.20 พบว่าแบบจำลอง S-E1 ที่เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว กลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Skeletal Ni, Pt-Ni/CeO₂ และ Rh/Al₂O₃ ในทุกสภาวะมากกว่าแบบจำลอง S-E2 ที่เลือกใช้เพียงกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว และกลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิงโดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.6

ตารางที่ 5.6 ค่า RSS ของแบบจำลอง S-E1 และ S-E2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH	RSS	
				S-E1	S-E2
Skeletal Ni	350	1	8	0.08	1.72
Pt-Ni/CeO ₂	370	1	6	0.06	1.70
Pt-Ni/CeO ₂	430	1	6	0.04	1.59
Pt-Ni/CeO ₂	480	1	6	0.07	1.60
Rh/Al ₂ O ₃	650	1	8.375	0.01	1.15

หมายเหตุ

- ค่า RSS ของผลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Skeletal Ni และ Pt-Ni/CeO₂ ไม่พิจารณาค่าของคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก
- ค่า RSS ของผลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ไม่พิจารณาค่าของคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของเอทานอลที่นำมาทดสอบนั้นคือ Ni , Pt และ Rh นอกจากจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลได้แล้ว ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซได้ ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.7 ประกอบกับกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลที่เกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงสภาวะที่ทำการทดลอง [26] ดังนั้นการใช้แบบจำลอง S-E1 ที่คำนวณสมดุลของกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว กลุ่มปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซพร้อมกัน จึงให้ผลที่แม่นยำกว่าแบบจำลอง S-E2 ที่ไม่คิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ

ตารางที่ 5.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ

ปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	แหล่งอ้างอิง
รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล	Ni , Rh , Ru , Pt , Pd , Ir , Co	[8, 19]
การเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ	Ni , Rh , Ru , Pt , Fe , Cu , Cr , Zn	[16]

5.2 กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน

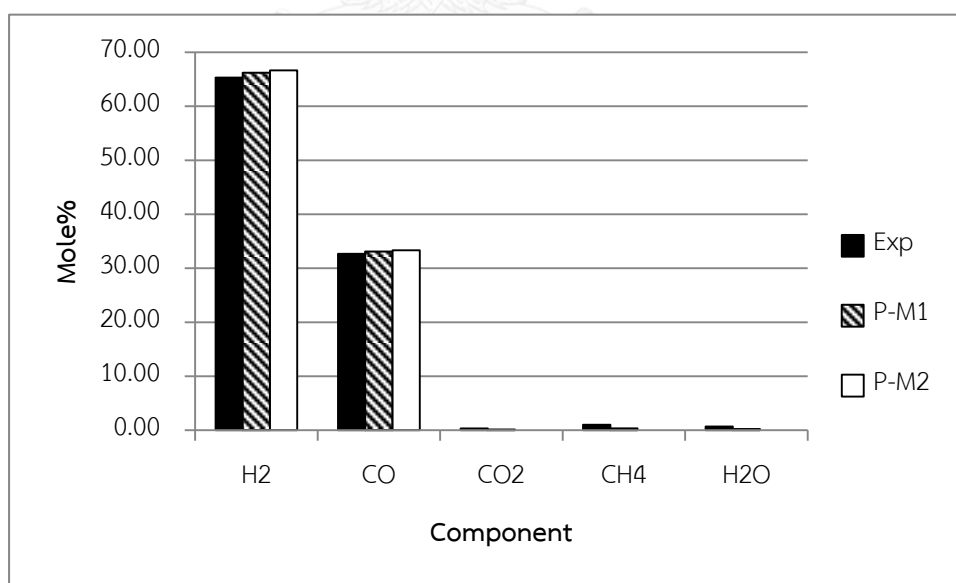
กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเป็นกระบวนการที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน จึงสร้างแบบจำลองสมดุลโดยเลือกพิจารณาและไม่พิจารณาบางปฏิกิริยาตามที่กล่าวไว้ในบทที่ 4 โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวัตถุดิบสองชนิดคือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน และแอลกอฮอล์

5.2.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

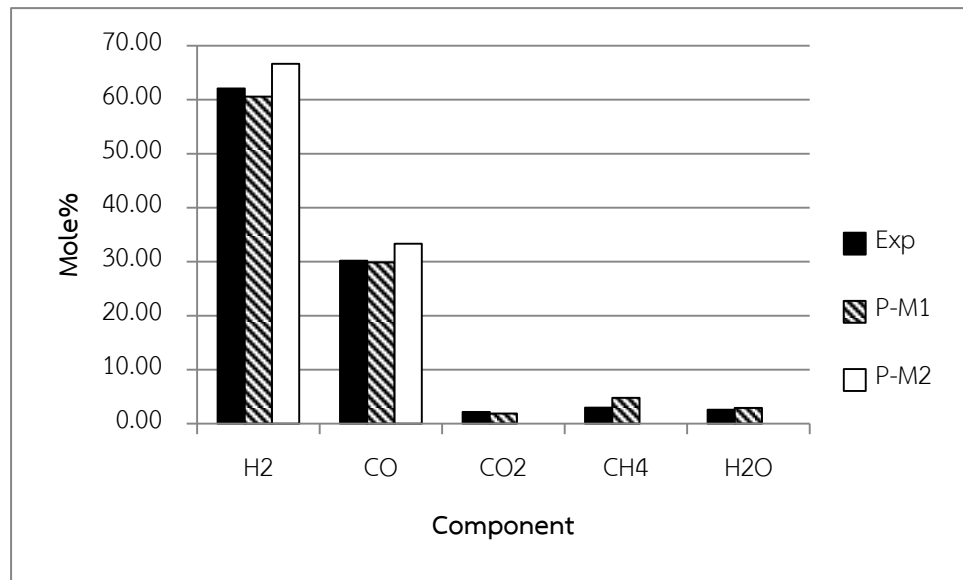
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ศึกษาสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วยมีเทน และโพรเพน ซึ่งได้ผลลัพธ์ดังต่อไปนี้

5.2.1.1 มีเทน

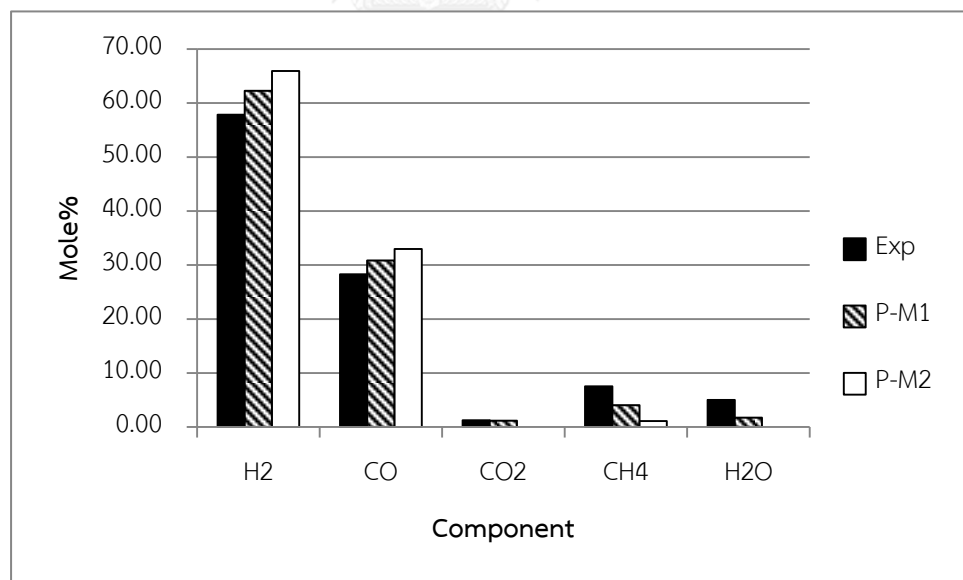
สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/La₂O₃ (ดำเนินการแบบอนุกรมวิธาน), Ni/CeO₂ (ดำเนินการแบบอนุกรมวิธาน) และ Rh/Al₂O₃ (ดำเนินการแบบอะเดียแบติก) ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.4 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.21 – 5.24



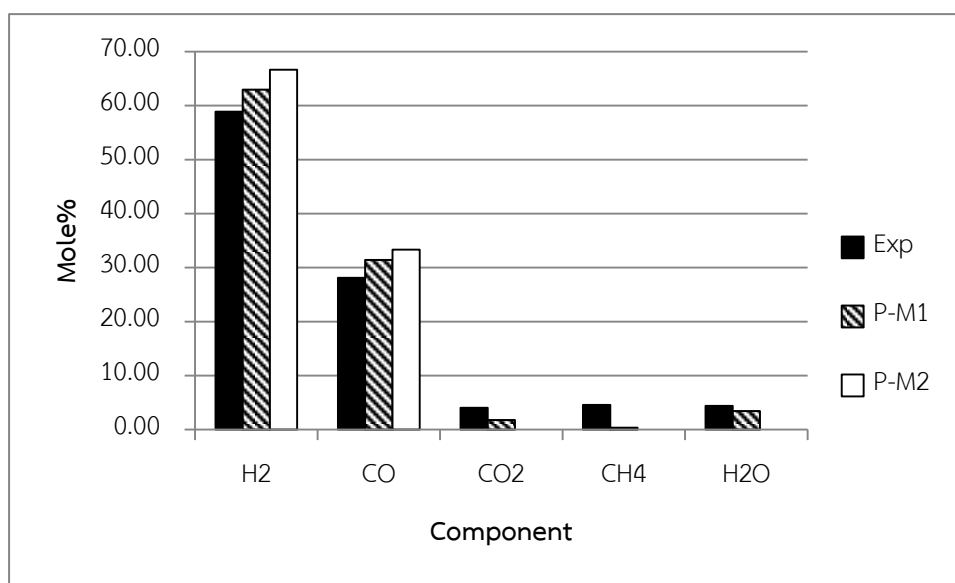
รูปที่ 5.21 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/La₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และ O₂/CH₄ = 0.5



รูปที่ 5.22 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และ O₂/CH₄ = 0.5



รูปที่ 5.23 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 400 องศาเซลเซียส และ O₂/CH₄ = 0.5



รูปที่ 5.24 ผลของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 400 องศาเซลเซียส และ O₂/CH₄ = 0.57

จากรูปที่ 5.21 – 5.24 พบว่าแบบจำลอง P-M1 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ ให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/La₂O₃, Ni/CeO₂ และ Rh/Al₂O₃ ในทุกสภาวะมากกว่าแบบจำลอง P-M2 ที่เลือกใช้เพียงกลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนโดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.8

ตารางที่ 5.8 ค่า RSS ของแบบจำลอง P-M1 และ P-M2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิเข้า (°C)	ความดัน (atm)	O ₂ /CH ₄	RSS	
				P-M1	P-M2
Ni/La ₂ O ₃	800	1	0.5	0.0004	0.0008
Ni/CeO ₂	750	1	0.5	0.0007	0.0163
Rh/Al ₂ O ₃	400	1	0.5	0.0139	0.0466
Rh/Al ₂ O ₃	400	0.99	0.57	0.0186	0.0519

หมายเหตุ ค่า RSS ไม่พิจารณาค่าของมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

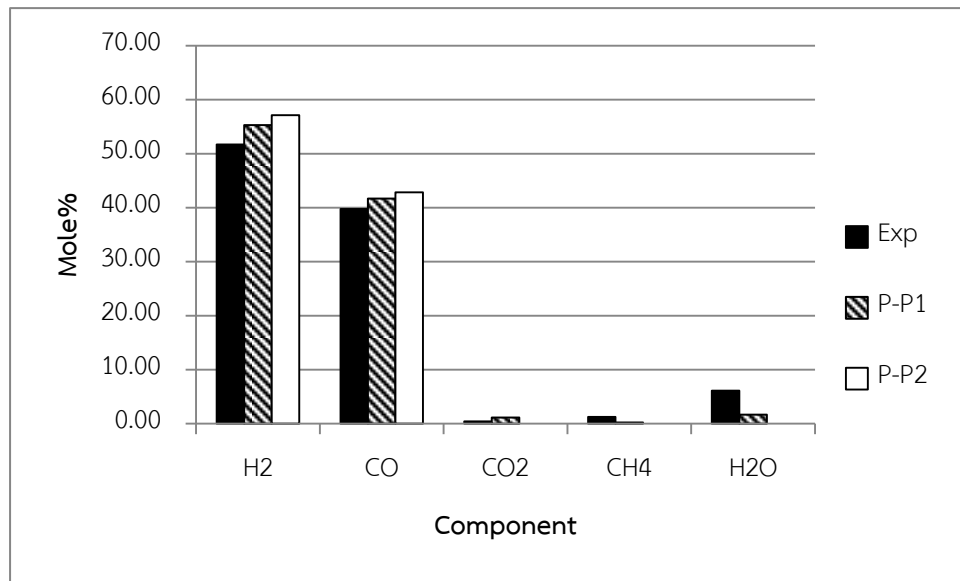
สิ่งที่น่าสังเกตสำหรับผลการทดลองที่ทุกสภาวะคือพบว่าเมื่อไอน้ำเกิดขึ้นในสายผลิตภัณฑ์ ซึ่งไอน้ำส่วนนี้เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ แต่จะเกิดขึ้นได้ในปริมาณน้อยเนื่องจากการมีการป้อนออกซิเจนในสัดส่วนที่น้อย ส่งผลให้มีปริมาณออกซิเจนที่จำกัดในระบบ โดยออกซิเจนส่วนมากจะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนซึ่งเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วเนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ในการทดลองนี้คือตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และ Rh ซึ่งสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของไฮโดรคาร์บอนได้ดี ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.9) ดังนั้นการใช้แบบจำลอง P-M1 ที่คิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนให้เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ จึงสามารถทำนายผลได้แม่นยำกว่าแบบจำลอง P-M2 ที่คิดแต่ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนเท่านั้น

ตารางที่ 5.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของไฮโดรคาร์บอน

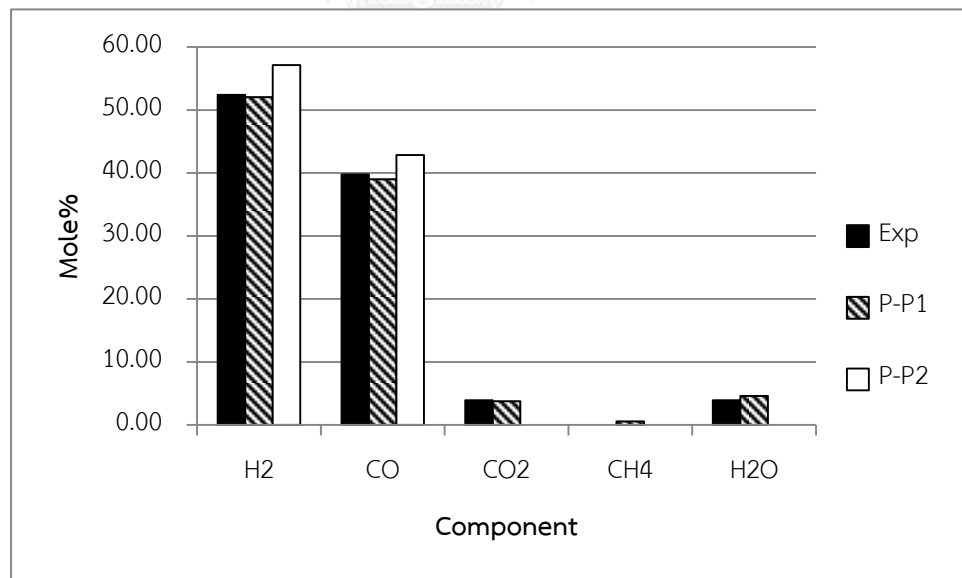
ปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	แหล่งอ้างอิง
การเกิดออกซิเดชันบางส่วนของไฮโดรคาร์บอน	Ni , Fe , Co , Rh , Ru , Pt , Pd , Ir	[9, 23, 24]

5.2.1.2 โพรเพน

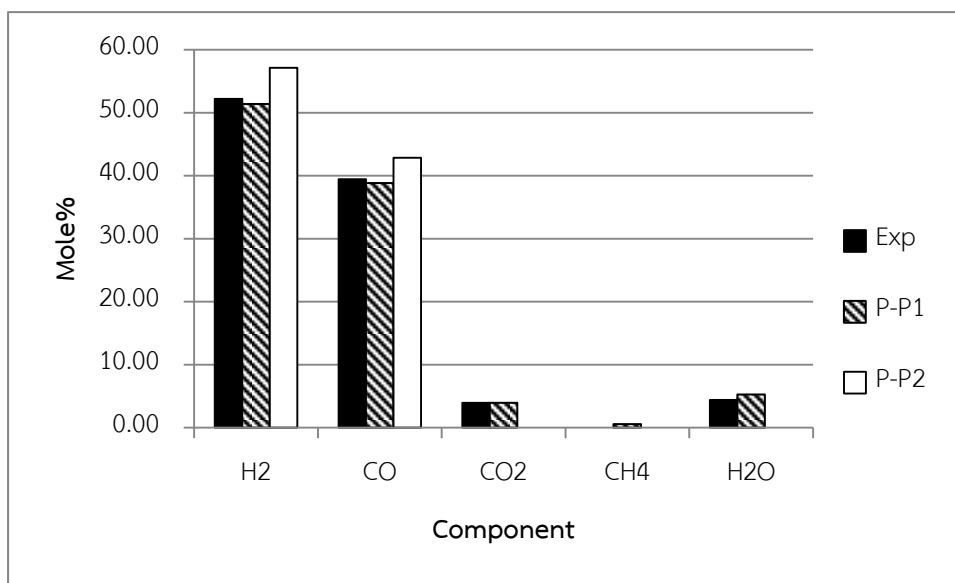
สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพน ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอะเดียแบติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiO-CaO/Al₂O₃ และ Rh/Al₂O₃ ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.4 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.25 – 5.29



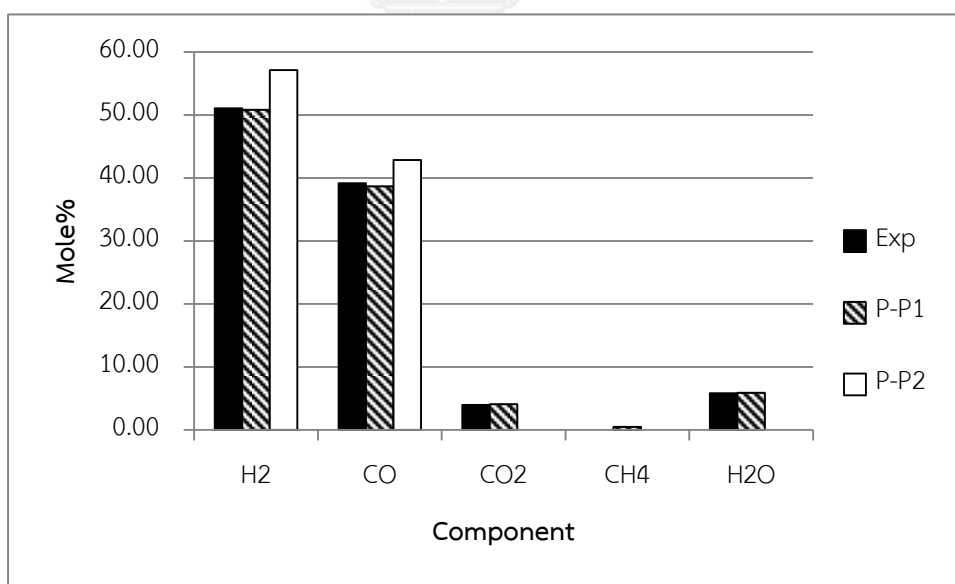
รูปที่ 5.25 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiO-CaO/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 200 องศาเซลเซียส และ O₂/C₃H₈ = 1.59



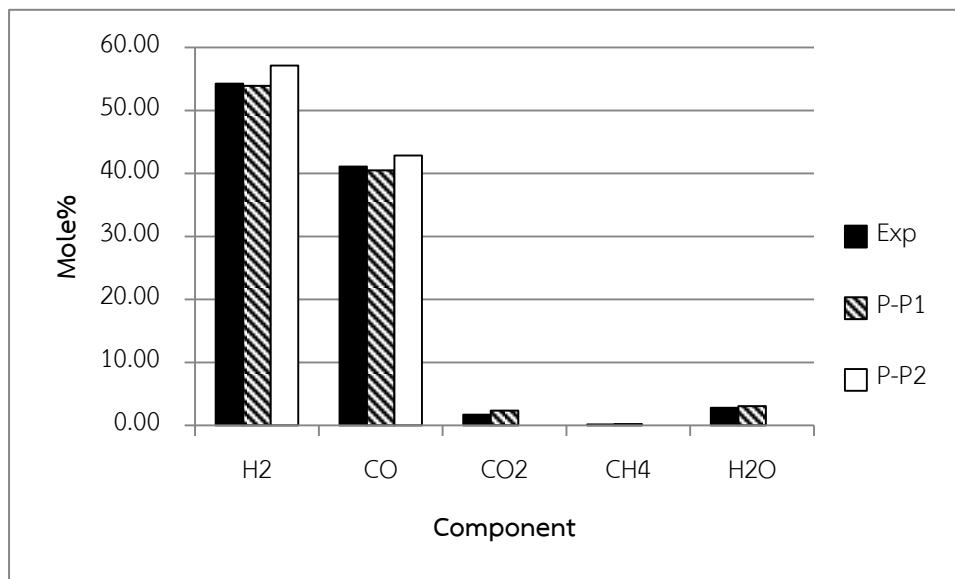
รูปที่ 5.26 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 1.97 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O₂/C₃H₈ = 1.77



รูปที่ 5.27 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 2.96 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O₂/C₃H₈ = 1.8



รูปที่ 5.28 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 3.95 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O₂/C₃H₈ = 1.83



รูปที่ 5.29 ผลของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 40 องศาเซลเซียส และ O₂/C₃H₈ = 1.68

จากรูปที่ 5.25 – 5.29 พบว่าแบบจำลอง P-P1 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ ให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-CaO/Al₂O₃ และ Rh/Al₂O₃ ในทุกสภาวะมากกว่าแบบจำลอง P-P2 ที่เลือกใช้เพียงกลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนโดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.10

ตารางที่ 5.10 ค่า RSS ของแบบจำลอง P-P1 และ P-P2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิเข้า (°C)	ความดัน (atm)	O ₂ /C ₃ H ₈	RSS	
				P-P1	P-P2
NiO-CaO/Al ₂ O ₃	200	1	1.59	0.0071	0.0142
Rh/Al ₂ O ₃	40	1.97	1.77	0.0004	0.0164
Rh/Al ₂ O ₃	40	2.96	1.80	0.0005	0.0232
Rh/Al ₂ O ₃	40	3.95	1.83	0.0002	0.0047
Rh/Al ₂ O ₃	40	1	1.68	0.0003	0.0170

หมายเหตุ ค่า RSS ไม่พิจารณาค่าของมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

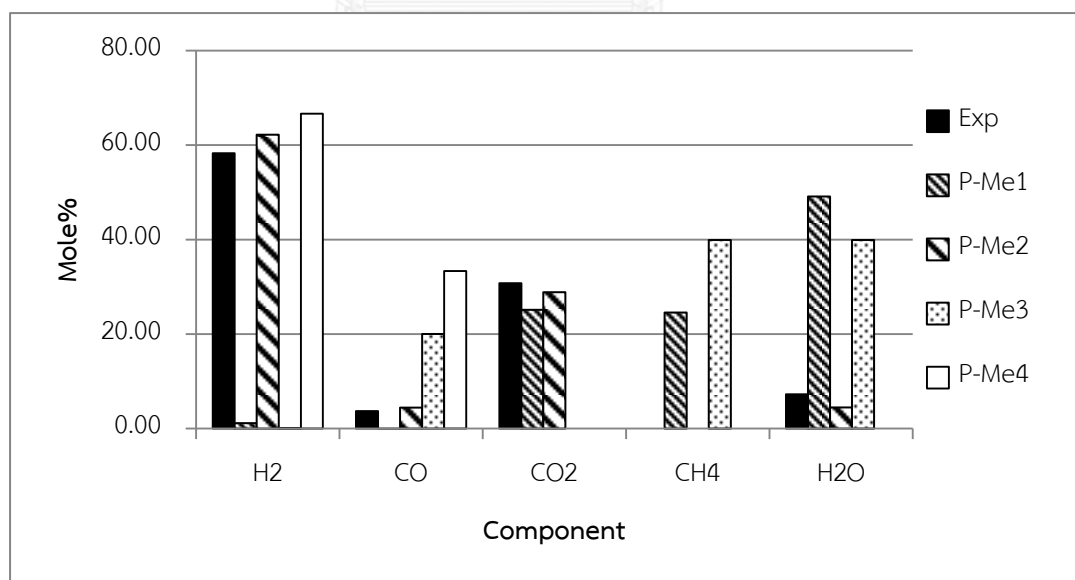
ด้วยเหตุผลเกี่ยวกับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน นั่นคือมีไอน้ำเกิดขึ้นในสายผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ รวมถึงกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวของโพรเพนที่เกิดปฏิกิริยาได้ในสภาวะที่ทำการทดลอง [22, 68] ประกอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบนั้นคือ Ni และ Rh สามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของไฮโดรคาร์บอนได้ดี ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.9 ส่งผลให้แบบจำลอง P-P1 ที่คำนวณสมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และปฏิกิริยาการเผาไหม้พร้อมกันให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง P-P2 ที่คิดเฉพาะปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนโดยไม่คิดปฏิกิริยาการเผาไหม้

5.2.2 แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่ศึกษาสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยมีเมทานอล และเอทานอล ซึ่งได้ผลลัพธ์ดังต่อไปนี้

5.2.2.1 เมทานอล

สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 3 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอุณหภูมิกคงที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ CuO/ZnO แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.30



รูปที่ 5.30 ผลของแบบจำลอง P-Me1 , P-Me2 , P-Me3 และ P-Me4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ CuO/ZnO ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ $O_2/CH_3OH = 0.5$

จากรูปที่ 5.30 สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Cu/ZrO}_2/\text{CeO}_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลองพบว่า แบบจำลอง P-Me2 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเผาไหม้ ให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง P-Me1 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเผาไหม้ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน แบบจำลอง P-Me3 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวและปฏิกิริยาการเกิดมีเทน และแบบจำลอง P-Me4 ที่เลือกใช้ปฏิกิริยาการแตกตัวเพียงอย่างเดียว โดยแบบจำลอง P-Me1 , P-Me2 , P-Me3 และ P-Me4 ให้ค่า RSS เท่ากับ 35.09 , 0.20 , 41.80 และ 66.73 ตามลำดับ (ค่า RSS ไม่พิจารณาค่าของมีเทนเนื่องจากมีปริมาณน้อยมากในผลการทดลอง)

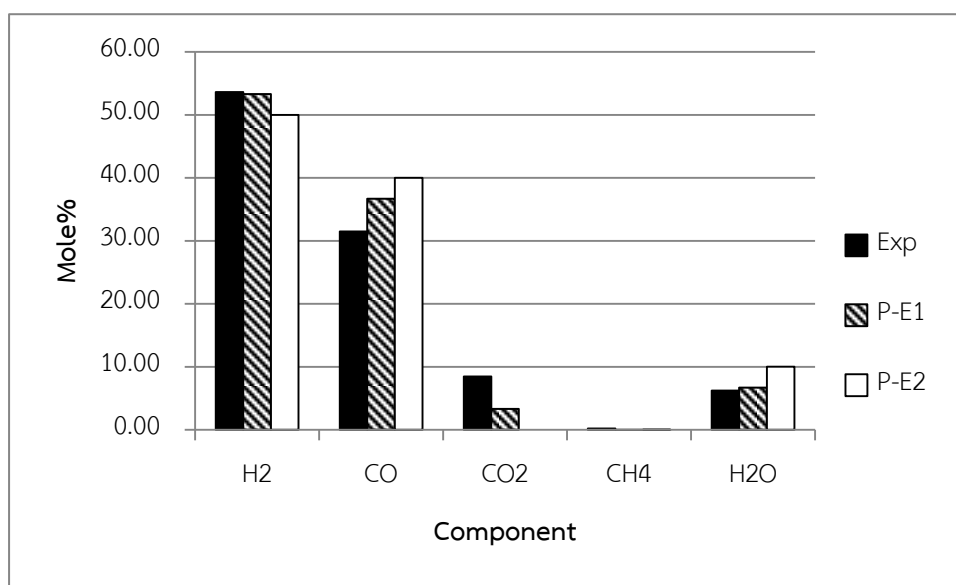
ในส่วนผลลัพธ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO/ZnO จะสังเกตเห็นว่าในสายผลิตภัณฑ์ไม่มีมีเทนเกิดขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu สามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลได้ดี แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดมีเทนได้ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.11 ประกอบไปด้วยเหตุผลเดียวกับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน นั่นคือมีไอน้ำเกิดขึ้นในสายผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ จากเหตุผลดังกล่าวส่งผลให้แบบจำลอง P-Me2 ที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเผาไหม้ให้เกิดขึ้นพร้อมกัน โดยไม่ได้คิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง P-Me1 ที่คิดทุกปฏิกิริยาแบบจำลอง P-Me3 ที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัวและปฏิกิริยาการเกิดมีเทน และแบบจำลอง P-Me4 ที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัวเพียงอย่างเดียว

ตารางที่ 5.11 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน

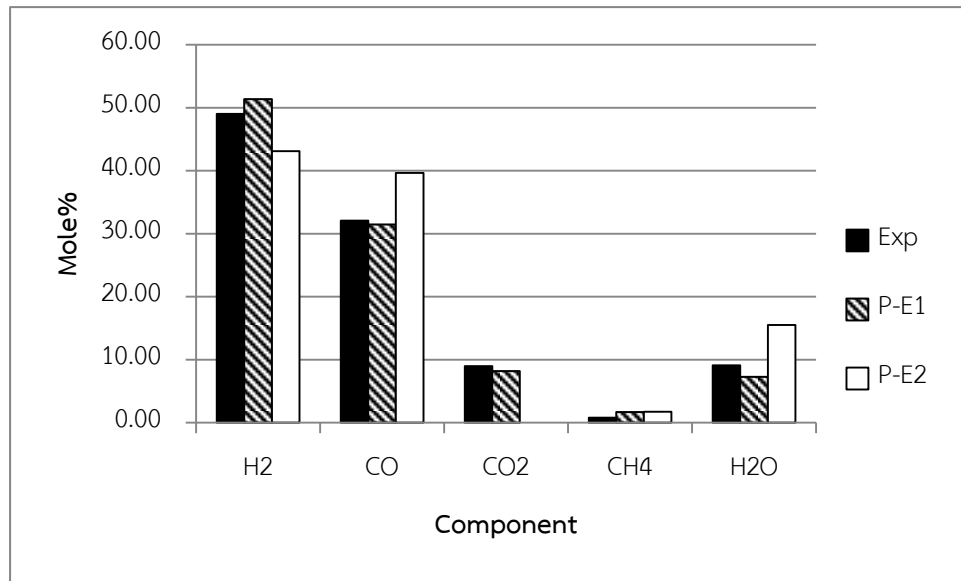
ปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้	แหล่งอ้างอิง
การเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์	Ni , Pt , Rh , Cu , Zn , Pd , Au	[9]
การแตกตัวของเมทานอล	Ni , Pd , Cu	[69]
การเกิดมีเทน	Ni , Fe , Co , Rh , Ru , Pt , Pd , W , Mo	[21]

5.2.2.2 เอทานอล

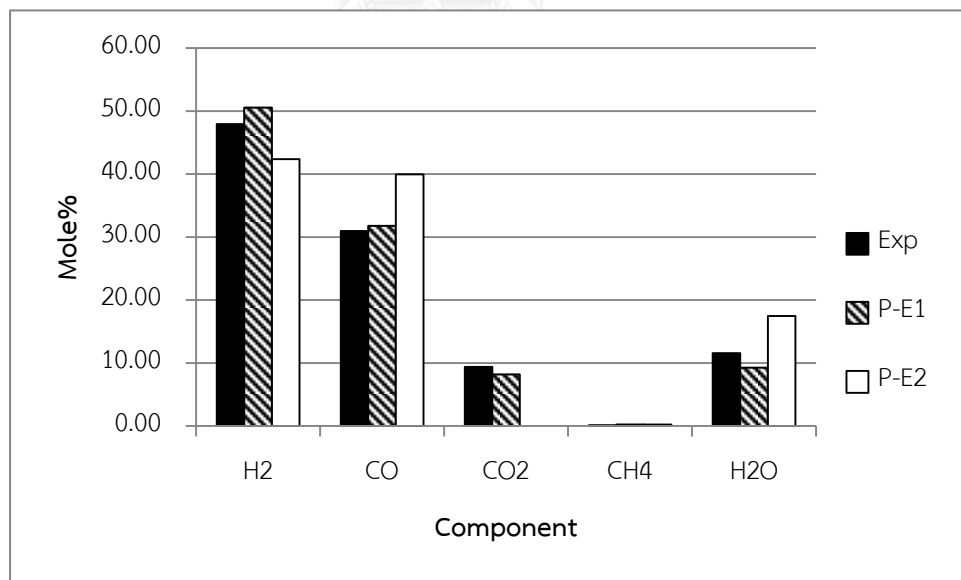
สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอะเดียแบติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Ni/Zn-Al₂O₃ และ Rh/Al₂O₃ แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.31 – 5.34



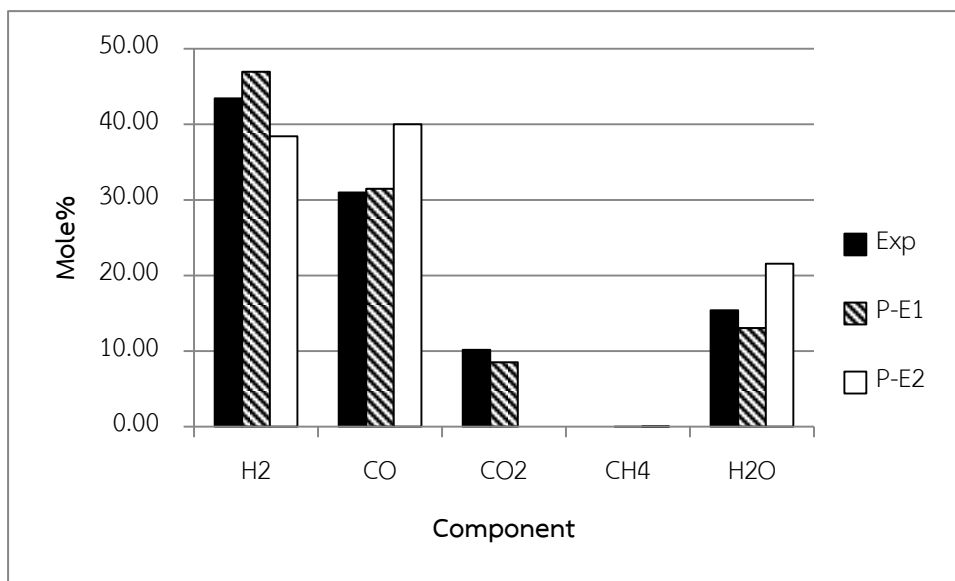
รูปที่ 5.31 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/Zn-Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 600 องศาเซลเซียส และ O₂/C₂H₅OH = 0.75



รูปที่ 5.32 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 227 องศาเซลเซียส และ O₂/C₂H₅OH = 0.83



รูปที่ 5.33 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 227 องศาเซลเซียส และ O₂/C₂H₅OH = 0.93



รูปที่ 5.34 ผลของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิเข้า 227 องศาเซลเซียส และ O₂/C₂H₅OH = 1.04

จากรูปที่ 5.31 – 5.34 พบว่าแบบจำลอง P-E1 ที่เลือกใช้กลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว กลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกลุ่มปฏิกิริยาการเผาไหม้ ให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Zn-Al₂O₃ และ Rh/Al₂O₃ ในทุกสภาวะมากกว่าแบบจำลอง P-E2 ที่เลือกใช้เพียงกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัว และกลุ่มปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนโดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.12

ตารางที่ 5.12 ค่า RSS ของแบบจำลอง P-E1 และ P-E2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเอทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิเข้า (°C)	ความดัน (atm)	O ₂ /C ₂ H ₅ OH	RSS	
				P-E1	P-E2
Ni/Zn-Al ₂ O ₃	600	1	0.75	0.40	1.45
Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.83	0.05	1.57
Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.93	0.06	1.36
Rh/Al ₂ O ₃	227	1	1.04	0.06	1.26

หมายเหตุ ค่า RSS ไม่พิจารณาค่าของมีเทน เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

ด้วยเหตุผลเกี่ยวกับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน นั่นคือมีไอน้ำเกิดขึ้นในสายผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ รวมถึงกลุ่มปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลที่เกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงสภาวะที่ทำการทดลอง [26] ประกอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบนั้นคือ Ni และ Rh สามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์ได้ดี ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.11 ส่งผลให้แบบจำลอง P-E1 ที่คำนวณสมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และปฏิกิริยาการเผาไหม้พร้อมกันให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลอง P-E2 ที่คิดเฉพาะปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน โดยไม่คิดปฏิกิริยาการเผาไหม้

5.3 กระบวนการโอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง

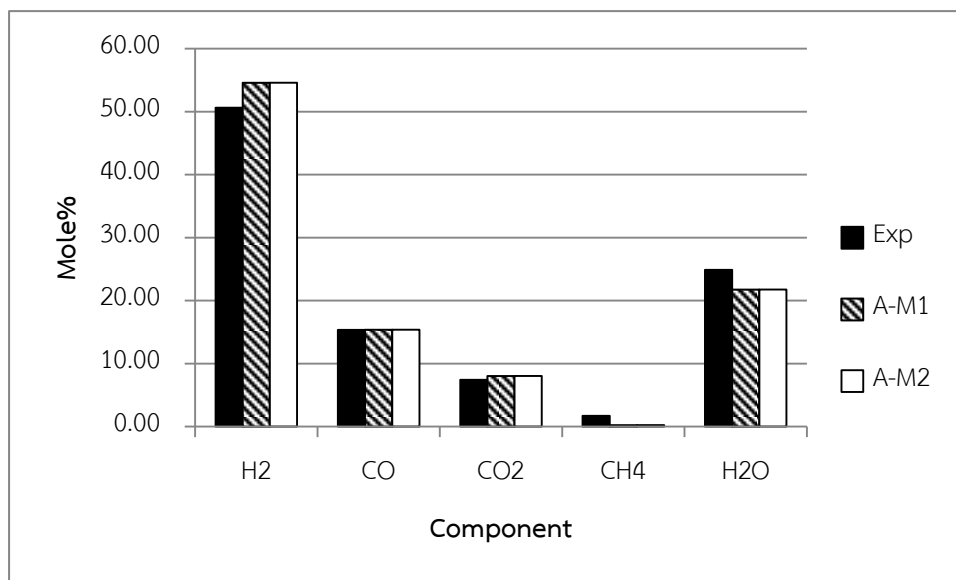
กระบวนการโอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงเป็นกระบวนการที่รวมกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนให้เกิดในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวกัน ดังนั้นแบบจำลองที่สร้างขึ้นจึงเป็นการพัฒนาจากแบบจำลองที่ได้จากสองกระบวนการดังกล่าว โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวัตถุดิบสองชนิดคือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และแอลกอฮอล์

5.3.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

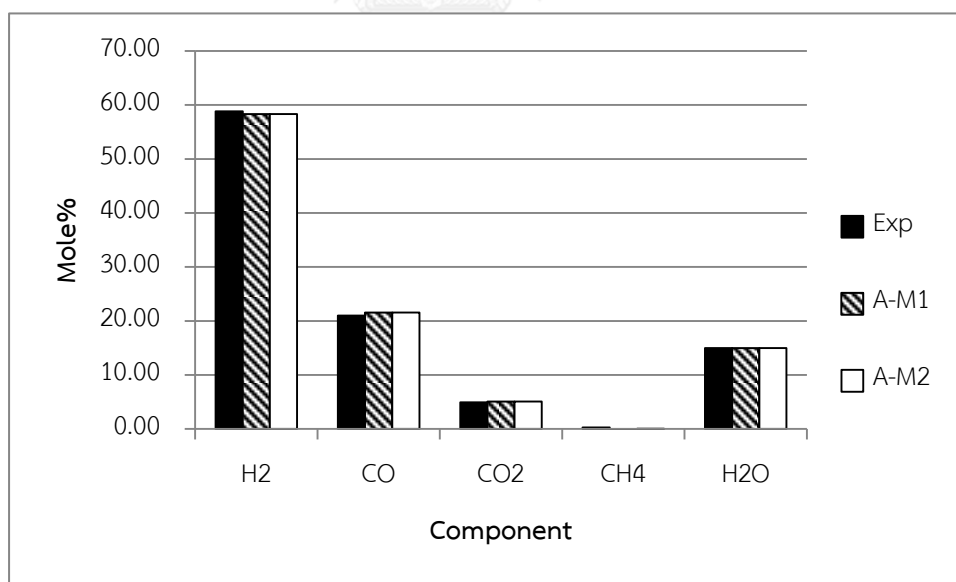
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ศึกษาสำหรับกระบวนการโอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยมีเทน และโพรเพน ซึ่งได้ผลลัพธ์ดังต่อไปนี้

5.3.1.1 มีเทน

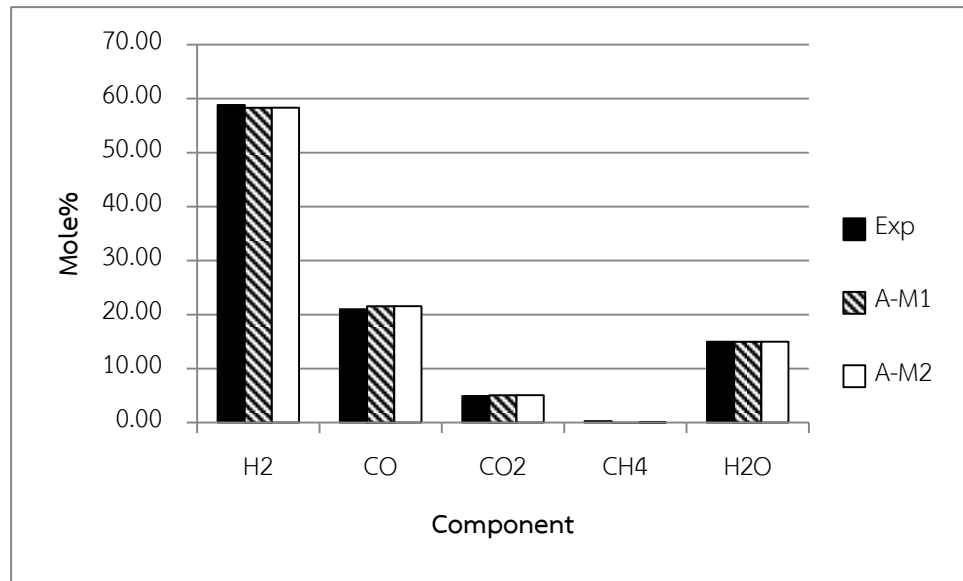
สำหรับกระบวนการโอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทน ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.3.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอนุกรมวิธานที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.35 – 5.38



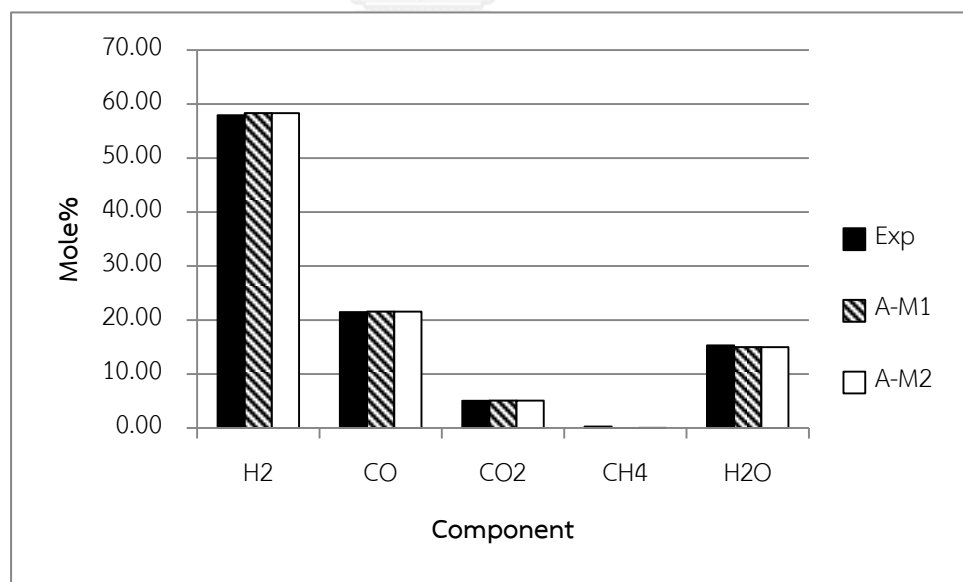
รูปที่ 5.35 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ ที่ความดัน 1
 บรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/CH₄ = 1.25 : 0.5 : 1



รูปที่ 5.36 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/Al₂O₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ
 อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/CH₄ = 0.75 : 0.5 : 1



รูปที่ 5.37 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/Al₂O₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ
 อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/CH₄ = 0.75 : 0.5 : 1



รูปที่ 5.38 ผลของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ru/Al₂O₃ ที่ความดัน 0.99 บรรยากาศ
 อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/CH₄ = 0.75 : 0.5 : 1

จากรูปที่ 5.35 – 5.38 พบว่าแบบจำลอง A-M1 ที่คิดรวมระบบปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิง และกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน และแบบจำลอง A-M2 ที่คิดเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่ออนุกรมกัน โดยให้เกิดกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อนแล้วตามด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ให้ผลเหมือนกัน และให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ , Ni/Al₂O₃ , Rh/Al₂O₃ และ Ru/Al₂O₃ ในทุกสภาวะโดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.13

ตารางที่ 5.13 ค่า RSS ของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการออกซิเดชันเมทานอลรีฟอร์มมิงของมีเทน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	H ₂ O/O ₂ /CH ₄	RSS	
				A-M1	A-M2
Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	750	1	1.25 : 0.5 : 1	0.0287	0.0287
Ni/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	0.0018	0.0018
Rh/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	0.0018	0.0018
Ru/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	0.0006	0.0006

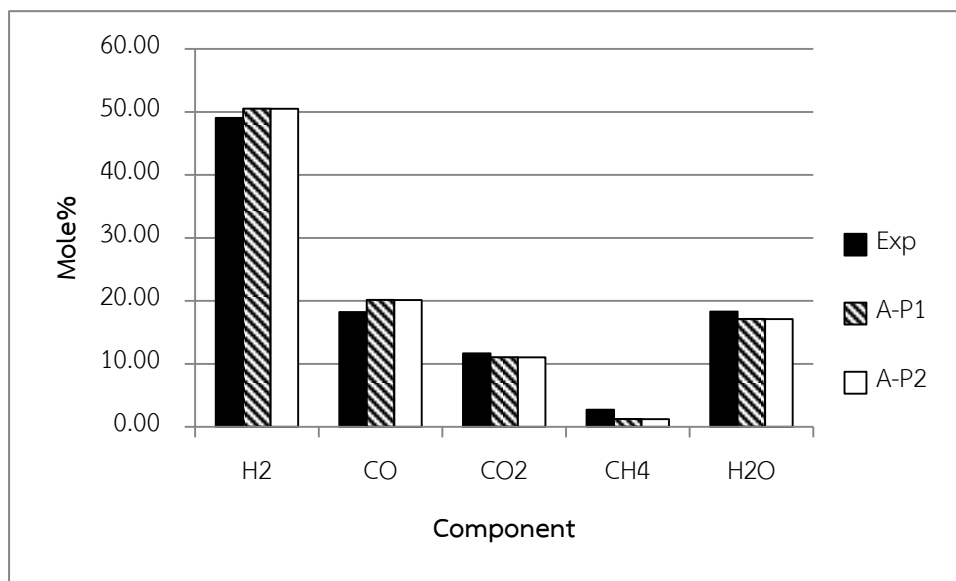
หมายเหตุ ค่า RSS ไม่พิจารณาของมีเทน เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

ในส่วนของผลลัพธ์ที่เหมือนกันของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการจำลองกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน ให้ชนิดของผลิตภัณฑ์หลักเหมือนกันคือ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ , มีเทน และไอน้ำ ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้ง 2 กระบวนการให้เกิดพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียวตามแบบจำลอง A-M1 หรือการคิดสมดุลของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อน แล้วตามด้วยการคิดสมดุลของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำตามแบบจำลอง A-M2 ให้ผลเหมือนกัน เพราะนั่นคือการคิดสมดุลระหว่างผลิตภัณฑ์ขาออก 5 ชนิด เหมือนกัน

ในส่วน of ผลลัพธ์ของแบบจำลอง A-M1 และ A-M2 ให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลอง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบคือ Ni , Rh และ Ru สามารถเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิงของไฮโดรคาร์บอนได้ดี ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.2 และ 5.9 ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้งสองกระบวนการพร้อมกันสามารถทำนายผลได้แม่นยำ

5.3.1.2 โพรเพน

สำหรับกระบวนการออกซิเดชันของโพรเพน ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.3.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ru/LSCM แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.39



รูปที่ 5.39 ผลของแบบจำลอง A-P1 และ A-P2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการออกซิเดชันของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ru/LSCM ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ $H_2O/O_2/C_3H_8 = 2.49 : 1.5 : 1$

จากรูปที่ 5.39 พบว่าแบบจำลอง A-P1 ที่คิดรวมระบบปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งและกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน และแบบจำลอง A-P2 ที่คิดเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อเนื่องกัน โดยให้เกิดกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อนแล้วตามด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ให้ผลเหมือนกัน และให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/LSCM โดยให้ค่า RSS เท่ากับ 0.02 (ค่า RSS ไม่พิจารณาค่าของมีเทนเนื่องจากมีปริมาณน้อยมากในผลการทดลอง)

ในส่วนของผลลัพธ์ที่เหมือนกันของแบบจำลอง A-P1 และ A-P2 เช่นเดียวกับกรณีของกระบวนการออกซิเดชันของไฮโดรเจนคาร์บอนมอนอกไซด์ นั้นคือเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการจำลองกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของโพรเพนให้ชนิดของผลิตภัณฑ์หลักเหมือนกันคือ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไอน้ำ ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้ง 2 กระบวนการให้เกิดพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียวตามแบบจำลอง A-P1 หรือการคิดสมดุลของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อน แล้วตามด้วยการคิดสมดุลของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำตามแบบจำลอง A-P2 ให้ผลเหมือนกัน เพราะนั่นคือการคิดสมดุลระหว่างผลิตภัณฑ์ขาออก 5 ชนิด เหมือนกัน

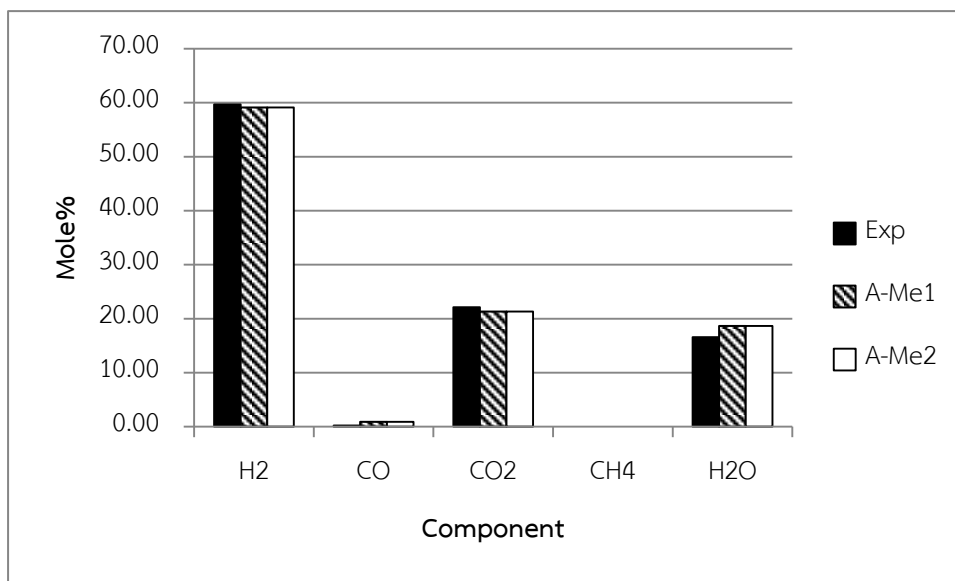
ในส่วนของผลลัพธ์ของแบบจำลอง A-P1 และ A-P2 ให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบคือ Ru สามารถเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิ่งของไฮโดรคาร์บอนได้ดี ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.2 และ 5.9 ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้งสองกระบวนการพร้อมกันสามารถทำนายผลได้แม่นยำ

5.3.2 แอลกอฮอล์

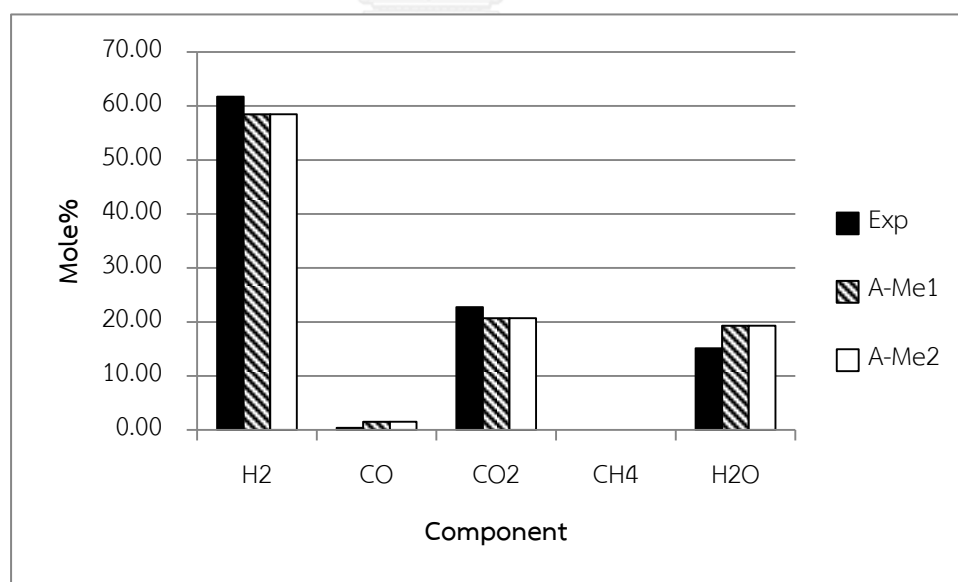
แอลกอฮอล์ที่ศึกษาสำหรับกระบวนการออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย เมทานอล และเอทานอล ซึ่งได้ผลลัพธ์ดังต่อไปนี้

5.3.2.1 เมทานอล

สำหรับกระบวนการออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนของเมทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.3.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอนุกรมวิธานที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Cu/ZnO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.40 – 5.41



รูปที่ 5.40 ผลของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZnO/CeO₂/Al₂O₃
 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/CH₃OH = 1.5 : 0.15 : 1



รูปที่ 5.41 ผลของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Cu/ZnO/CeO₂/Al₂O₃
 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/CH₃OH = 1.5 : 0.15 : 1

จากรูปที่ 5.40 – 5.41 พบว่าแบบจำลอง A-Me1 ที่คิดรวมระบบปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิง และกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน และแบบจำลอง A-Me2 ที่คิดเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อเนื่องกัน โดยให้เกิดกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อน แล้วตามด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ให้ผลเหมือนกัน และให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ โดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.14

ตารางที่ 5.14 ค่า RSS ของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการโอโตเทอร์มอล รีฟอร์มมิงของเมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	H ₂ O/O ₂ /CH ₃ OH	RSS	
				A-Me1	A-Me2
Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	260	1	1.5 : 0.15 : 1	0.02	0.02
Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	300	1	1.5 : 0.15 : 1	0.09	0.09

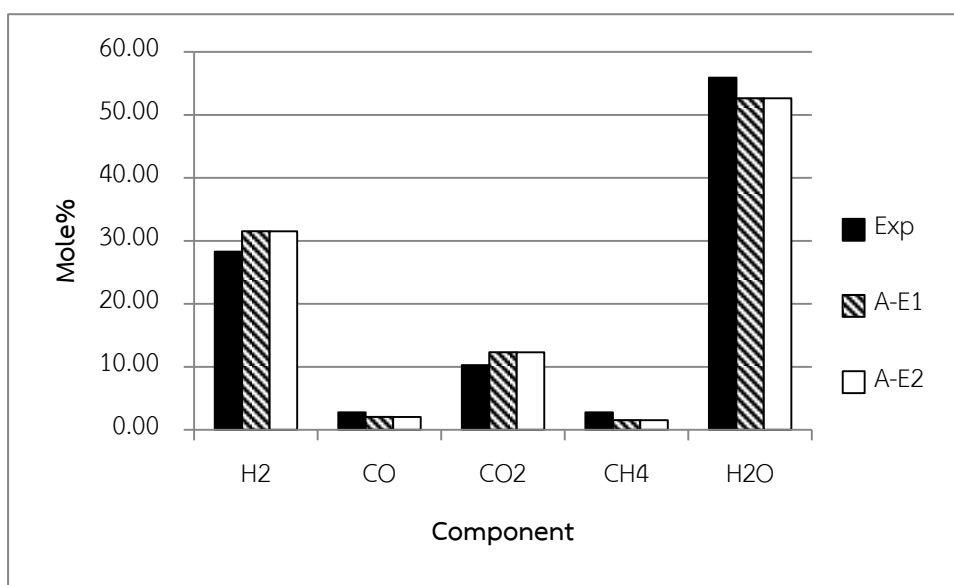
หมายเหตุ ค่า RSS ไม่พิจารณาค่าของมีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

ในส่วนของผลลัพธ์ที่เหมือนกันของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 เช่นเดียวกับกรณีของกระบวนการโอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทน นั่นคือเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการจำลองกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลให้ชนิดของผลิตภัณฑ์หลักเหมือนกันคือ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้ง 2 กระบวนการให้เกิดพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียวตามแบบจำลอง A-Me1 หรือการคิดสมดุลของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อน แล้วตามด้วยการคิดสมดุลของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำตามแบบจำลอง A-Me2 ให้ผลเหมือนกัน เพราะนั่นคือการคิดสมดุลระหว่างผลิตภัณฑ์ขาออก 4 ชนิด เหมือนกัน

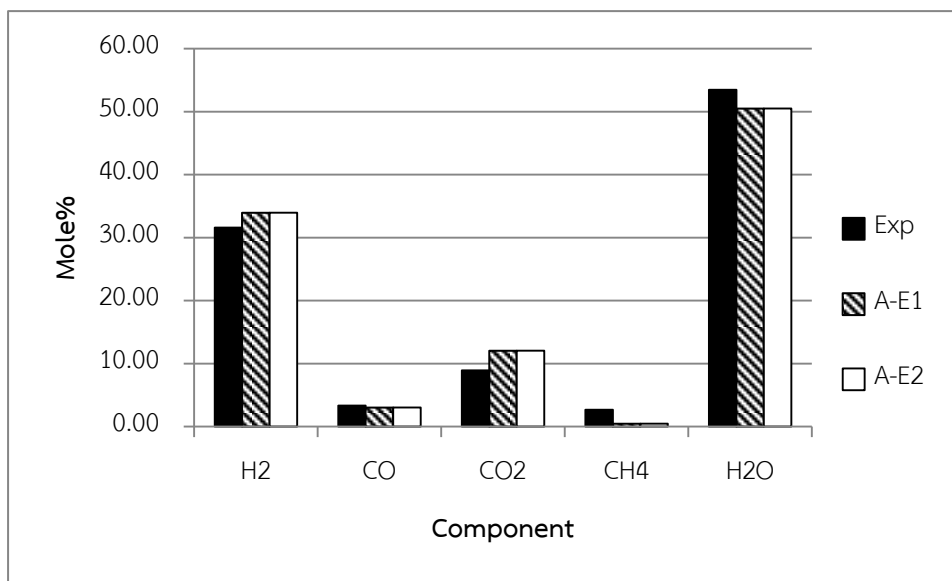
ในส่วน of ผลลัพธ์ของแบบจำลอง A-Me1 และ A-Me2 ให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลอง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบคือ Cu สามารถเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิงของเมทานอลได้ดี ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.5 และ 5.11 ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้งสองกระบวนการพร้อมกันสามารถทำนายผลได้แม่นยำ

5.3.2.2 เอทานอล

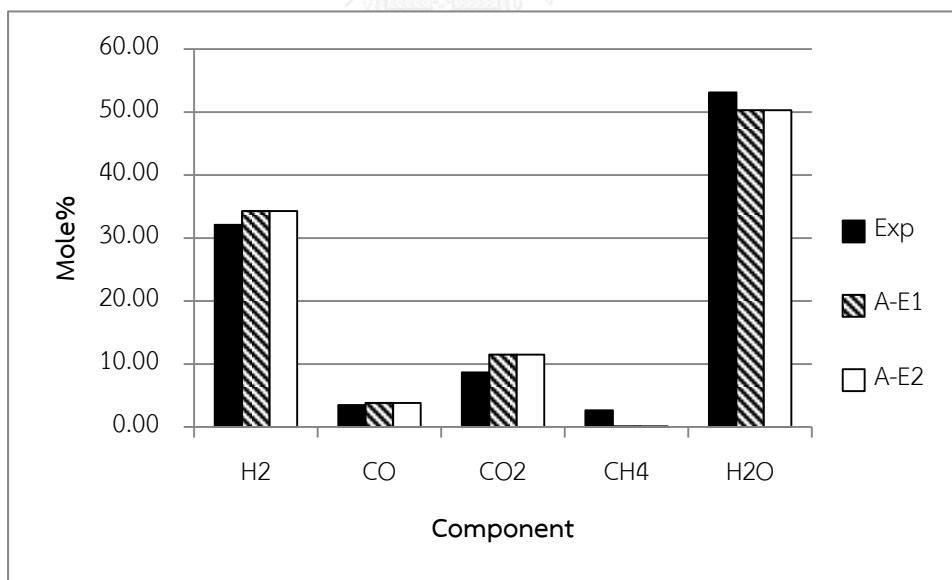
สำหรับกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 แบบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.3.2 และได้นำมาทดสอบกับผลการทดลองที่ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂ และ Rh/ZrO₂ แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 ได้ผลลัพธ์ออกมาดังรูปที่ 5.42 – 5.48



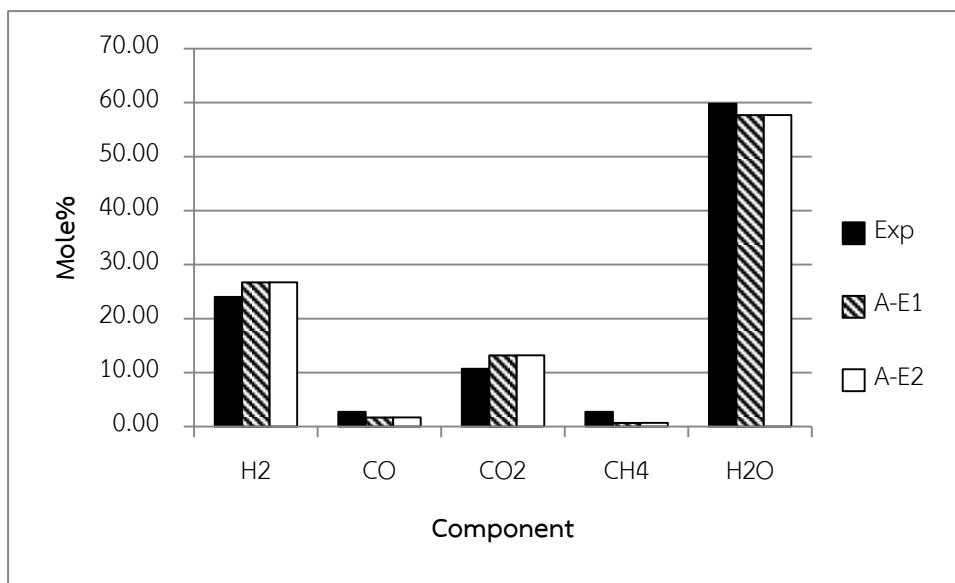
รูปที่ 5.42 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/C₂H₅OH = 8 : 0.5 : 1



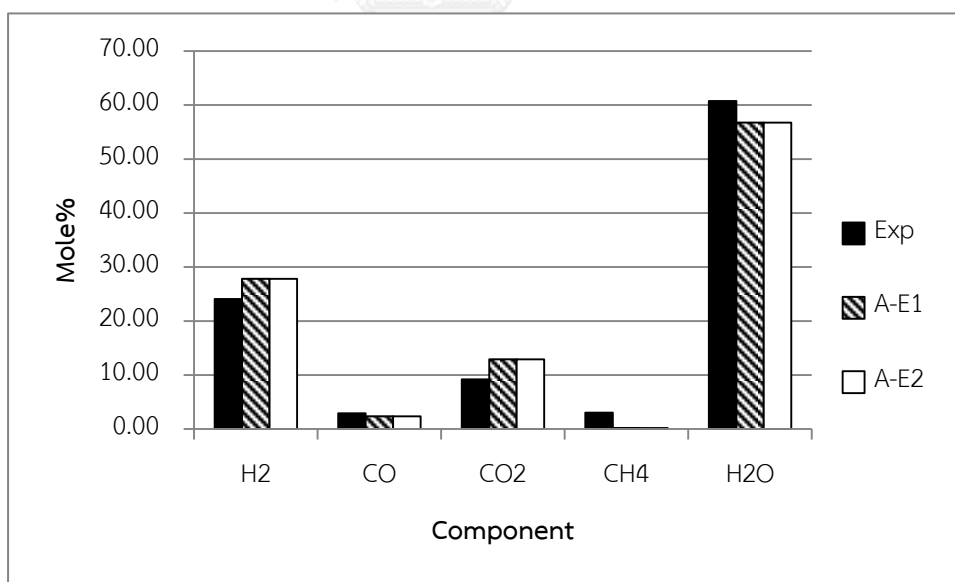
รูปที่ 5.43 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂
 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/C₂H₅OH = 8 : 0.5 : 1



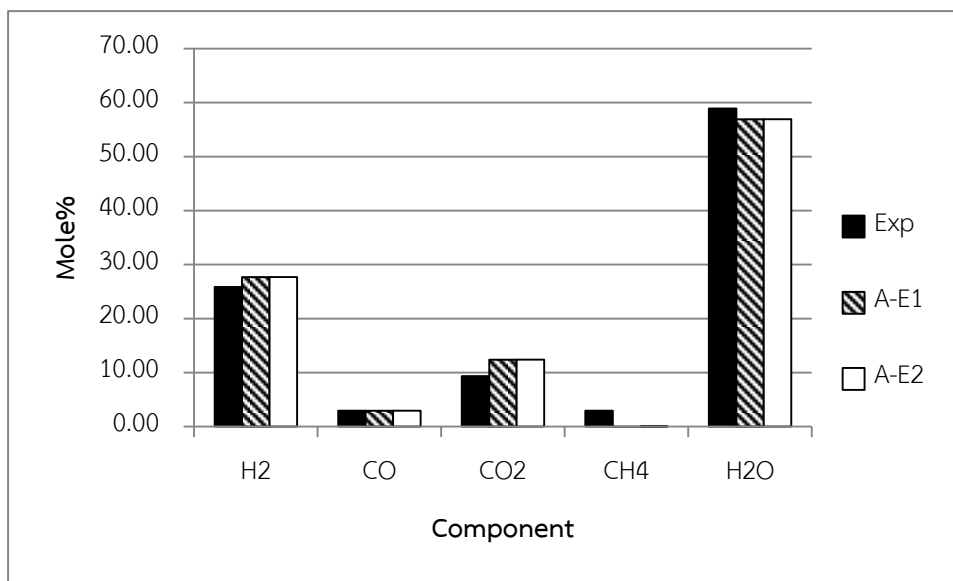
รูปที่ 5.44 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂
 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/C₂H₅OH = 8 : 0.5 : 1



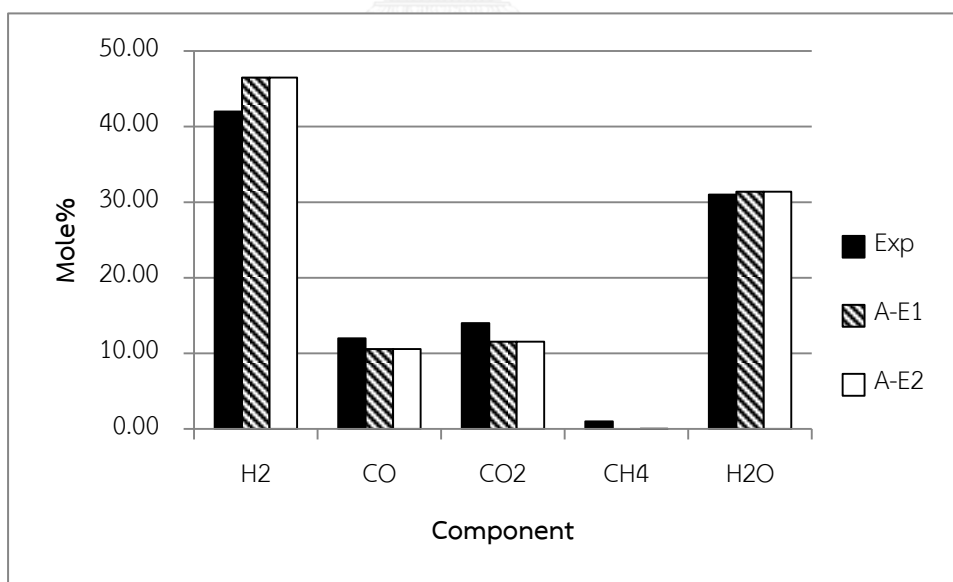
รูปที่ 5.45 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂
 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/C₂H₅OH = 8 : 1 : 1



รูปที่ 5.46 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂
 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/C₂H₅OH = 8 : 1 : 1



รูปที่ 5.47 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂
 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/C₂H₅OH = 8 : 1 : 1



รูปที่ 5.48 ผลของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของกระบวนการ
 ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/ZrO₂ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ
 อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ H₂O/O₂/C₂H₅OH = 4 : 0.4 : 1

จากรูปที่ 5.42 – 5.48 พบว่าแบบจำลอง A-E1 ที่คิดรวมระบบปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิง และกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน และแบบจำลอง A-E2 ที่คิดเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อเนื่องกัน โดยให้เกิดกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อนแล้วตามด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ให้ผลเหมือนกัน และให้ผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂-ZrO₂ และ Rh/ZrO₂ โดยให้ค่า RSS แสดงดังตารางที่ 5.15

ตารางที่ 5.15 ค่า RSS ของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการออกโทเทอร์มอล รีฟอร์มมิงของเอทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	H ₂ O/O ₂ /C ₂ H ₅ OH	RSS	
				A-E1	A-E2
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 0.5 : 1	0.06	0.06
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 0.5 : 1	0.13	0.13
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 0.5 : 1	0.11	0.11
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 1 : 1	0.07	0.07
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 1 : 1	0.19	0.19
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 1 : 1	0.11	0.11
Rh/ZrO ₂	700	1	4 : 0.4 : 1	0.06	0.06

หมายเหตุ

- ค่า RSS ของผลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ni/CeO₂-ZrO₂ ไม่พิจารณาค่าของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก
- ค่า RSS ของผลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Rh/ZrO₂ ไม่พิจารณาค่าของมีเทน เนื่องจากในผลการทดลองมีปริมาณน้อยมาก

ในส่วนของผลลัพธ์ที่เหมือนกันของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 เช่นเดียวกับกรณีของกระบวนการออกซิเดชันของเอทานอลที่เหมือนกันของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 นั้นคือเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการจำลองกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลให้ชนิดของผลิตภัณฑ์หลักเหมือนกันคือ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไอน้ำ ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้ง 2 กระบวนการให้เกิดพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียวตามแบบจำลอง A-E1 หรือการคิดสมดุลของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อน แล้วตามด้วยการคิดสมดุลของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำตามแบบจำลอง A-E2 ให้ผลเหมือนกัน เพราะนั่นคือการคิดสมดุลระหว่างผลิตภัณฑ์ขาออก 5 ชนิด เหมือนกัน

ในส่วนของผลลัพธ์ของแบบจำลอง A-E1 และ A-E2 ให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบคือ Ni และ Rh สามารถเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิงของเอทานอลได้ดี ตามที่แสดงดังตารางที่ 5.7 และ 5.11 ส่งผลให้การคิดสมดุลของทั้งสองกระบวนการพร้อมกันสามารถทำนายผลได้แม่นยำ



บทที่ 6

สรุปผลการจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยแบบจำลองสมดุล

6.1 สรุปผล

แบบจำลองสมดุลที่คิดสมดุลของปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยาพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียว สามารถทำนายผลของผลิตภัณฑ์ขาออกที่สภาวะสมดุลของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการออกโทเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของไฮโดรคาร์บอน (มีเทน และโพรเพน) และแอลกอฮอล์ (เมทานอล และเอทานอล) ได้อย่างแม่นยำ แต่จำเป็นต้องเลือกปฏิกิริยาในการเกิดที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยานั้นได้ รวมถึงต้องคำนึงถึงปฏิกิริยาที่สามารถเกิดเองได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่สามารถเกิดได้ดีในสภาวะที่ใช้ด้วย โดยข้อสรุปของทั้ง 3 กระบวนการมีดังต่อไปนี้

1. สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (มีเทน และโพรเพน) และแอลกอฮอล์ (เอทานอล) ส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันนั่นคือ Ni , Rh , Ru , Pt และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเร่งปฏิกิริยาทุกปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้ นั่นคือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ ประกอบกับปฏิกิริยาการแตกตัวที่ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิด สามารถเกิดได้ดีในสภาวะที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ทั้งหมดนี้ส่งผลให้แบบจำลองสมดุลที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว ให้ผลการทำนายผลิตภัณฑ์ขาออกได้แม่นยำ

2. สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลจะให้ผลต่างออกไป เพราะในกระบวนการนี้จะมีปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมาคือปฏิกิริยาการเกิดมีเทน นั่นคือในกรณีของเมทานอลจะต้องพิจารณาปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ในกรณีที่ใช้ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซได้ แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดมีเทนได้ ดังนั้นแบบจำลองสมดุลที่คิดแค่ปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว จึงให้ผลการทำนายผลิตภัณฑ์ขาออกได้แม่นยำ แต่ในกรณีที่ใช้ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะต่างจาก Cu คือ นอกจากจะสามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล และปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซได้แล้ว ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดมีเทนได้ ส่งผลให้แบบจำลองสมดุลที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทนพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว ให้ผลการทำนายผลิตภัณฑ์ขาออกได้แม่นยำ ในกรณีของการใช้ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3. สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (มีเทน และ โพรเพน) และแอลกอฮอล์ (เอทานอล) ส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มักจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน และเป็นชนิดเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ นั่นคือ Ni , Rh , Ru , Pt ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วนได้ดี แต่ในกระบวนการนี้มีการป้อนออกซิเจนเข้ามาในระบบ จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ ประกอบกับปฏิกิริยาการแตกตัวที่ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิด สามารถเกิดได้ดีในสภาวะที่ใช้ในกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ทั้งหมดนี้ส่งผลให้แบบจำลองสมดุลที่คิดปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และปฏิกิริยาการเผาไหม้พร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว ให้ผลการทำนายผลิตภัณฑ์ขาออกได้แม่นยำ

4. สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลจะให้ผลต่างออกไป เพราะในกระบวนการนี้จะมีปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมาคือปฏิกิริยาการเกิดมีเทน นั่นคือในกรณีของเมทานอลจะต้องพิจารณาปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาการเผาไหม้ และปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ในกรณีที่ใช้ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอลได้ แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดมีเทนได้ ดังนั้นแบบจำลองสมดุลที่คิดแค่ปฏิกิริยาการแตกตัว และปฏิกิริยาการเผาไหม้พร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว จึงให้ผลการทำนายผลิตภัณฑ์ขาออกได้แม่นยำ

5. สำหรับกระบวนการออกโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (มีเทน และ โพรเพน) และแอลกอฮอล์ (เมทานอล และเอทานอล) เป็นกระบวนการที่รวมกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และการเกิดออกซิเดชันบางส่วนให้เกิดในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จึงเป็นประเภทเดียวกับกรณีของกระบวนการรีฟอร์มมิง และการเกิดออกซิเดชันบางส่วน ดังนั้นแบบจำลองสมดุลที่นำปฏิกิริยาในแบบจำลองของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และการเกิดออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน และคิดสมดุลพร้อมกันในเครื่องปฏิกรณ์เดียว จึงให้ผลการทำนายผลิตภัณฑ์ขาออกได้แม่นยำ รวมถึงสามารถคิดเป็นเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องกันโดยคิดสมดุลของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนก่อน แล้วตามด้วยการคิดสมดุลของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำก็สามารถทำนายผลได้เหมือนคิดสมดุลในเครื่องปฏิกรณ์เดียว เพราะเป็นการคิดสมดุลระหว่างผลิตภัณฑ์ขาออกชนิดเดียวกัน

6.2 ข้อเสนอแนะ

1. เปรียบเทียบแบบจำลองสมดุลกับผลการทดลองเพิ่มเติมกับตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุดิบ และสภาวะอื่นๆ เพื่อหาขอบเขตที่แบบจำลองสมดุลสามารถทำนายผลได้แม่นยำ
2. นำวิธีการของการสร้างแบบจำลองสมดุลที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้กับระบบปฏิกิริยาอื่นๆต่อไป

รายการอ้างอิง

1. Kirtay, E., *Recent advances in production of hydrogen from biomass*. Energy Conversion and Management, 2011. **52**(4): p. 1778-1789.
2. Holladay, J.D., et al., *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis Today, 2009. **139**(4): p. 244-260.
3. *Municipal Wastewater Methane: Reducing Emissions, Advancing Recovery and Use Opportunities*. Global Methane Initiative, 2013.
4. Daelman, M.R., et al., *Methane emission during municipal wastewater treatment*. Water Res, 2012. **46**(11): p. 3657-70.
5. M. El-Fadel, M.M., *Methane emissions from wastewater management*. Environmental Pollution, 2001. **114**: p. 177-185.
6. Lin, Y., et al., *Anaerobic treatment of wastewater containing methanol in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor*. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2008. **2**(2): p. 241-246.
7. Seluy, L.G. and M.A. Isla, *A Process To Treat High-Strength Brewery Wastewater via Ethanol Recovery and Vinasse Fermentation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(44): p. 17043-17050.
8. J.R. Rostrup-Nielsen, J.B.H., *Chapter 4 – Steam Reforming for Fuel Cells*, in *Fuel Cells :Technologies for Fuel Processing*. 2011, Elsevier.
9. Mark W. Smith, D.S., *Chapter 5 - Catalytic Partial Oxidation*, in *Fuel Cells :Technologies for Fuel Processing*. 2011, Elsevier.
10. Venkata Mohan, S., Y. Vijaya Bhaskar, and P.N. Sarma, *Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia*. Water Res, 2007. **41**(12): p. 2652-64.
11. Chaubey, R., et al., *A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and*

- sustainable sources*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **23**: p. 443-462.
12. Bičáková, O. and P. Straka, *Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(16): p. 11563-11578.
 13. *Hydrogen*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 5th Edition*, Watcher, Editor. 1998, A John Wiley & Sons, Inc.
 14. John C. Molburg , R.D.D., *Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO₂ Capture*, in *20th Annual International Pittsburgh Coal Conference*. 2003.
 15. Lloyd, L., *Chapter 9 - Synthesis Gas*, in *Handbook of Industrial Catalysts*. 2011, Springer.
 16. Byron Smith R J, M.L., Murthy Shekhar Shantha, *A review of the water gas shift reaction kinetics*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010. **8**.
 17. Steinberg, M., *Hydrogen Production from Fossil Fuels*, in *Energy Carriers and Conversion Systems with Emphasis on Hydrogen*, T. Ohta, Editor. 2008, UNESCO-ECOLSS.
 18. Sá, S., et al., *Catalysts for methanol steam reforming—A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **99**(1-2): p. 43-57.
 19. Contreras, J.L., et al., *Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(33): p. 18835-18853.
 20. Aasberg-Petersen, K., et al., *Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2011. **3**(2): p. 423-459.
 21. Gao, J., et al., *Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas*. RSC Adv., 2015. **5**(29): p. 22759-22776.
 22. Sadeghbeigi, R., *Fluid Catalytic Cracking Handbook 2nd Edition*. 2000: Gulf Professional Publishing.
 23. Ke Liu, G.D.D., Anders Bitsch-Larsen, Lanny D. Schmidt, Lingzhi Zhang, *Chapter 3 - Catalytic Partial Oxidation and Autothermal Reforming*, in *Hydrogen and*

- Syngas Production and Purification Technologies*, C.S. Ke Liu, Velu Subramani, Editor. 2010, A John Wiley & Sons, Inc.
24. Andrew P.E. York, T.X., and Malcolm L.H. Green, *Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas*. Topics in Catalysis, 2003. **22**: p. 345-358.
 25. Jacob A. Moulijn, M.M., Annelies E. Van Diepen, *Production of Synthesis Gas*, in *Chemical Process Technology 2nd Edition*. 2013, A John Wiley & Sons, Inc.
 26. Laosiripojana, N. and S. Assabumrungrat, *Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(1-2): p. 29-39.
 27. Yongtaek Choi, H.S., *Kinetics of methanol decomposition and water gas shift reaction on a commercial Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst*. Fuel Chemistry Division Preprints, 2002. **47**: p. 723-724.
 28. Natesakhawat, S., O. Oktar, and U.S. Ozkan, *Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **241**(1-2): p. 133-146.
 29. Schädel, B.T., M. Duisberg, and O. Deutschmann, *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst*. Catalysis Today, 2009. **142**(1-2): p. 42-51.
 30. Faro, M.L., et al., *Propane conversion over a Ru/CGO catalyst and its application in intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 2006. **37**(2): p. 203-208.
 31. Mastalir, A., et al., *Steam reforming of methanol over Cu/ZrO/CeO catalysts: a kinetic study*. Journal of Catalysis, 2005. **230**(2): p. 464-475.
 32. Qi, C., J.C. Amphlett, and B.A. Peppley, *Methanol Steam Reforming Over NiAl and Ni (M) Al Layered Double Hydroxides (M = Au, Rh, Ir) Derived Catalysts*. Catalysis Letters, 2005. **104**(1-2): p. 57-62.
 33. Zhang, C., et al., *Steam reforming of ethanol over skeletal Ni-based catalysts: A temperature programmed desorption and kinetic study*. AIChE Journal, 2014. **60**(2): p. 635-644.

34. Palma, V., et al., *CeO₂-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **145**: p. 73-84.
35. Cavallaro, S., et al., *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst*. Journal of Power Sources, 2003. **123**(1): p. 10-16.
36. Yang, H.-C., F.-W. Chang, and L.S. Roselin, *Hydrogen production by partial oxidation of methanol over Au/CuO/ZnO catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **276**(1-2): p. 184-190.
37. Kraleva, E. and H. Ehrich, *Synthesis, characterization and activity of Co and Ni catalysts supported on AlMe (Me = Zn, Zr, Ti) mixed oxides*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **64**(3): p. 619-626.
38. Livio, D., et al., *Catalytic partial oxidation of ethanol over Rh/Al₂O₃: Spatially resolved temperature and concentration profiles*. Applied Catalysis A: General, 2013. **467**: p. 530-541.
39. Zabetakis, M.G., *Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors*. 1965: U.S. Dept of the interior, Bureau of Mines.
40. J. M. Smith, H.C.V.N., M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics 7th Edition*. 2005: McGraw-Hill Companies, Inc.
41. S. Jarungthammachote, A.D., *Equilibrium modeling of gasification : Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**: p. 1345-1356.
42. Wang, X., et al., *Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(23): p. 12800-12807.
43. Rabenstein, G. and V. Hacker, *Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 1293-1304.

44. J. Zhu, D.Z., K.D. King, *Reforming of CH₄ by partial oxidation : thermodynamic and kinetic analyses*. Fuel, 2001. **80**: p. 899-905.
45. Wenju Wang, Y.W., *Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**: p. 5035-5044.
46. Zeng, G., Y. Tian, and Y. Li, *Thermodynamic analysis of hydrogen production for fuel cell via oxidative steam reforming of propane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(13): p. 6726-6737.
47. Wang, J., et al., *Thermodynamic analysis of hydrogen production for fuel cells from oxidative steam reforming of methanol*. Fuel, 2012. **97**: p. 805-811.
48. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering 4th Edition*. 2006: Pearson Education, Inc.
49. Jianguo Xu, G.F.F., *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics*. AIChE Journal, 1989. **35**: p. 88-96.
50. Halabi, M.H., et al., *Intrinsic kinetics of low temperature catalytic methane-steam reforming and water-gas shift over Rh/Ce α Zr₁- α O₂ catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2010. **389**(1-2): p. 80-91.
51. Peela, N.R. and D. Kunzru, *Steam Reforming of Ethanol in a Microchannel Reactor: Kinetic Study and Reactor Simulation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(23): p. 12881-12894.
52. Donazzi, A., et al., *Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/ α -Al₂O₃ catalyst Part I: Kinetic study in annular reactor*. Journal of Catalysis, 2008. **255**(2): p. 241-258.
53. Lin, Y.-C., K.L. Hohn, and S.M. Stagg-Williams, *Hydrogen generation from methanol oxidation on supported Cu and Pt catalysts: Effects of active phases and supports*. Applied Catalysis A: General, 2007. **327**(2): p. 164-172.
54. Peter Häussinger, R.L., Allan M. Watson, *Hydrogen, 2. Production.*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, A John Wiley & Sons, Inc.
55. Qimin Ming, T.H., Lloyd Allen, Patricia Irving, *Steam reforming of hydrocarbon fuels*. Catalysis Today, 2002. **77**: p. 51-64.

56. V. A. Tsipouriari, Z.Z., and X. E. Verykios, *Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-Based Catalysts I. Catalyst Performance Characteristics*. Journal of Catalysis, 1998. **179**: p. 283-291.
57. S. Tang, J.L.a.K.L.T., *Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂*. Catalysis Letters, 1998. **51**: p. 169-175.
58. Horn, R., et al., *Mechanism of H₂ and CO formation in the catalytic partial oxidation of on Rh probed by steady-state spatial profiles and spatially resolved transients*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(5): p. 1298-1307.
59. Donazzi, A., et al., *Effect of pressure in the autothermal catalytic partial oxidation of CH₄ and C₃H₈: Spatially resolved temperature and composition profiles*. Applied Catalysis A: General, 2014. **469**: p. 52-64.
60. Corbo, P. and F. Migliardini, *Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(1): p. 55-66.
61. Donazzi, A., et al., *Synergy of homogeneous and heterogeneous chemistry probed by in situ spatially resolved measurements of temperature and composition*. Angew Chem Int Ed Engl, 2011. **50**(17): p. 3943-6.
62. Cai, X., Y. Cai, and W. Lin, *Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008. **17**(2): p. 201-207.
63. Yoshida, K., et al., *Oxidative steam reforming of methane over Ni/ α -Al₂O₃ modified with trace noble metals*. Applied Catalysis A: General, 2009. **358**(2): p. 186-192.
64. Barison, S., et al., *Novel Ru/La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3- δ} catalysts for propane reforming in IT-SOFCs*. Solid State Ionics, 2010. **181**(5-7): p. 285-291.
65. Patel, S. and K.K. Pant, *Kinetic modeling of oxidative steam reforming of methanol over Cu/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2009. **356**(2): p. 189-200.
66. Biswas, P. and D. Kunzru, *Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2008. **136**(1): p. 41-49.

67. Gutierrez, A., et al., *Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(15): p. 8967-8977.
68. Alfins G. Buekens , G.F.F., *Thermal Cracking of Propane : Kinetics and Product Distributions*. I & EC Process Design and Development, 1968. **7**: p. 435-447.
69. M.A. Pena , J.P.G., J.L.G. Fierro, *New catalytic routes for syngas and hydrogen production*. Applied Catalysis A: General, 1996. **144**: p. 7-57.
70. *Aspen Plus User Guide*. 2000: Aspen Technology, Inc.

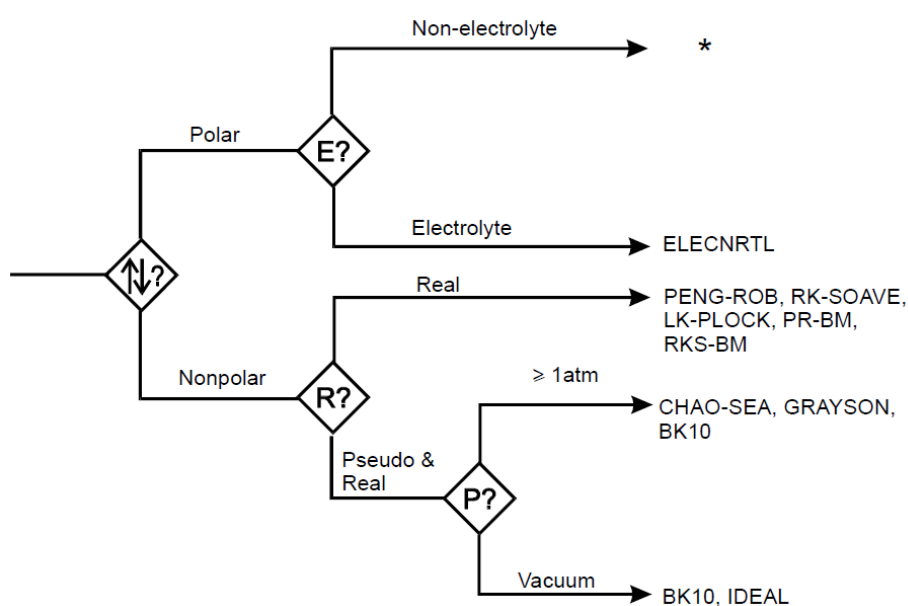




ภาคผนวก ก : การเลือกวิธีทางอุณหพลศาสตร์ที่เหมาะสม

การเลือกวิธีทางอุณหพลศาสตร์เป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการจำลองกระบวนการ เพราะ อนุกรม และความดันหนึ่ง วิธีทางอุณหพลศาสตร์แต่ละวิธีจะคำนวณค่าคุณสมบัติต่างๆ ของสารแต่ละชนิดได้ต่างกัน รวมถึงวิธีแต่ละวิธีก็จะมีเหมาะสมกับแต่ละกระบวนการต่างกันด้วย

ในส่วนของการเลือกวิธีทางอุณหพลศาสตร์ที่เหมาะสมนั้น โปรแกรม Aspen Plus ได้ให้แนวทางในการเลือกจากลักษณะของสารที่อยู่ในระบบซึ่งสามารถพิจารณาจากแผนภาพดังรูปที่ ก.1 [70]



รูปที่ ก.1 แผนภาพแสดงแนวทางในการเลือกวิธีทางอุณหพลศาสตร์จากลักษณะของสารในระบบ

[70]

สำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอล เมื่อพิจารณาจากรูปที่ ก.1 จะพบว่าในกระบวนการที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ สารในระบบส่วนใหญ่เป็นสารไม่มีขั้ว ยกเว้น เมทานอล เอทานอล และน้ำ แต่เนื่องจากสภาวะที่ศึกษาในงานวิจัยนี้มีอุณหภูมิสูงจนทำให้สารทุกตัวในระบบมีสถานะเป็นก๊าซ ความเป็นขั้วของสารจึงไม่ส่งผลต่อการจำลองกระบวนการ จึงสามารถพิจารณาได้ว่าสารในระบบเป็นสารไม่มีขั้ว และเมื่อพิจารณาต่อไปพบว่าสารทุกตัวในระบบเป็นสารที่สามารถระบุสูตรโมเลกุลได้ทั้งหมด ดังนั้นวิธีการทางอุณหพลศาสตร์ที่เหมาะสมคือ Peng-Robinson , RK-Soave , LK-Plock , PR-BM และ RKS-BM

จากแนวทางในการเลือกวิธีทางอุณหพลศาสตร์ของโปรแกรม Aspen Plus พบว่า วิธีที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีทางความร้อนคือ Peng-Robinson , RK-Soave , LK-Plock , PR-BM และ RKS-BM ในงานวิจัยนี้จึงได้ลองเปรียบเทียบผลที่ได้กับการใช้วิธีทางอุณหพลศาสตร์ 5 วิธีนี้ ว่าให้ผลลัพธ์ที่แตกต่างกันหรือไม่ โดยทดลองหาผลลัพธ์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนที่สมดุล โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ REquil ในโปรแกรม Aspen Plus และกำหนดให้เกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ ก.1 และ ก.2 ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และมีอัตราการไหลเชิงโมลของมีเทนและไอน้ำในสายป้อนอย่างละ 100 โมลต่อวินาที ได้ผลลัพธ์ดังแสดงในตารางที่ ก.1



ตารางที่ ก.1 ผลลัพธ์ของการใช้วิธีทางอุณหพลศาสตร์ต่างๆ ในการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน

ผลลัพธ์ในสายผลิตภัณฑ์	วิธีทางอุณหพลศาสตร์				
	Peng-Robin	RK-Soave	LK-Plock	PR-BM	RKS-BM
อัตราการไหลเชิงโมล (โมลต่อวินาที)					
H ₂ O	7.43	7.43	7.43	7.43	7.43
H ₂	272.52	272.52	272.52	272.52	272.52
CO	87.39	87.39	87.39	87.39	87.39
CO ₂	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59
CH ₄	10.02	10.02	10.02	10.02	10.02
ร้อยละโดยโมล					
H ₂ O	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
H ₂	71.72	71.72	71.72	71.72	71.72
CO	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
CO ₂	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
CH ₄	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64

จากตารางที่ ก.1 จะพบว่าวิธีทางอุณหพลศาสตร์ทั้ง 5 วิธี คือ Peng-Robinson , RK-Soave , LK-Plock , PR-BM และ RKS-BM ให้ผลลัพธ์ในการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของ มีเทนไม่แตกต่างกัน จึงสามารถเลือกใช้วิธีทางอุณหพลศาสตร์ได้ทั้ง 5 วิธี โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีทางอุณหพลศาสตร์คือ Peng-Robinson



ภาคผนวก ข : ผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง

ผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลองของทั้ง 3 กระบวนการ คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วน และกระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง เป็นผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยที่มีผู้เคยศึกษามาก่อน โดยแสดงผลของร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของแต่ละการทดลองแสดงดังตารางที่ ข.1 – ข.6

นอกจากนี้ในบางการทดลองยังมีการป้อนสารเฉื่อยเข้ามาในระบบ เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน เป็นต้น ในส่วนนี้จึงได้แสดงข้อมูลของสายป้อนสำหรับแต่ละการทดลองไว้แสดงดังตารางที่ ข.7 – ข.12



ตารางที่ ข.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบแบบจำลอง

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำ ต่อวัตถุดิบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					แหล่งอ้างอิง
					H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
มีเทน	Ni/Al ₂ O ₃	850	18.75	2.74	52.00	10.72	5.11	3.81	28.36	[54]
	Rh/umicore	750	1.04	3.3	49.68	6.81	7.31	2.56	33.63	[29]
	Rh/umicore	810	1.04	3.3	50.72	7.13	7.33	2.07	32.75	[29]
	Rh/umicore	850	1.04	3.3	50.51	8.16	6.51	1.77	33.06	[29]
	ITC	745	1	3	55.77	10.29	5.29	0.70	27.96	[55]
โพรเพน	Ni-Ce/Al ₂ O ₃	550	1	12	34.55	2.33	9.66	4.67	48.50	[28]
	Rh/umicore	650	1.04	12	45.85	5.17	10.15	0.08	38.55	[29]
	Rh/umicore	700	1.04	12	45.56	5.99	9.49	0.08	38.76	[29]
	Rh/umicore	750	1.04	12	45.67	6.72	9.01	0.08	38.51	[29]
	Ru/CGO	800	1	7.5	54.74	13.95	4.83	0.90	25.59	[30]

หมายเหตุ

- ITC คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาโดยบริษัท InnovaTek และตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/CGO คือ Ru/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}
- ทุกการทดลองของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่

ตารางที่ ๒.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการพอร์มิงด้วยไอน้ำของแอกทอลในผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบแบบจำลอง

วัตถุประสงค์	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำ ต่อวัตถุดิบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					แหล่งอ้างอิง
					H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
เมทานอล	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230	0.99	1	73.18	0.37	24.24	0.00	1.11	[31]
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	250	0.99	1	72.27	0.44	23.80	0.00	1.74	[31]
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	270	0.99	1	72.25	0.36	23.89	0.00	1.75	[31]
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	300	0.99	1	73.85	1.28	23.72	0.00	1.15	[31]
	NiAl-Au	380	1	1.2	19.30	0.85	13.86	19.30	46.49	[32]
เอทานอล	Skeletal Ni	350	1	8	18.25	0.00	8.31	9.94	63.50	[33]
	Pt-Ni/CeO ₂	370	1	6	19.38	0.00	10.00	13.75	56.86	[34]
	Pt-Ni/CeO ₂	430	1	6	30.68	0.00	10.91	9.24	49.17	[34]
	Pt-Ni/CeO ₂	480	1	6	39.59	1.67	11.66	5.42	41.67	[34]
	Rh/Al ₂ O ₃	650	1	8.375	41.13	3.33	11.66	0.04	43.83	[35]

หมายเหตุ

- ทุกการทดลองของกระบวนการพอร์มิงด้วยไอน้ำดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่

ตารางที่ ๓.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในผล
การทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง

วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂ ต่อวัสดุตัวเร่ง	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก						แหล่งอ้างอิง
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O		
มีเทน	Ni/La ₂ O ₃	800	1	0.5	65.32	32.68	0.32	1.00	0.68	[56]
	Ni/CeO ₂	750	1	0.5	62.10	30.18	2.17	2.97	2.59	[57]
	Rh/Al ₂ O ₃	400	1	0.5	57.86	28.30	1.26	7.55	5.03	[58]
	Rh/Al ₂ O ₃	400	0.99	0.57	58.88	28.12	4.04	4.57	4.39	[59]
โพรเพน	NiO-CaO/Al ₂ O ₃	200	1	1.59	51.71	39.78	0.42	1.26	6.10	[60]
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1.97	1.77	52.41	39.77	3.91	0.00	3.91	[59]
	Rh/Al ₂ O ₃	40	2.96	1.8	52.20	39.44	3.94	0.00	4.41	[59]
	Rh/Al ₂ O ₃	40	3.95	1.83	51.05	39.16	3.96	0.00	5.83	[59]
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1	1.68	54.27	41.09	1.71	0.15	2.79	[61]

หมายเหตุ

- การทดลองของมีเทนที่ใช้ Rh/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทุกการทดลองของโพรเพน ดำเนินการแบบอะเดียแบติก (Adiabatic)
- การทดลองของมีเทนที่ใช้ Ni/La₂O₃ และ Ni/CeO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่

ตารางที่ ๔.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์ในผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกันแบบจำลอง

วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂ ต่อวัสดุตัว	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก				แหล่งอ้างอิง	
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		H ₂ O
เมทานอล CuO/ZnO	250	1	0.5	58.28	3.69	30.76	0.00	7.27	[36]
เอทานอล Ni/Zn-Al ₂ O ₃	600	1	0.75	53.62	31.48	8.48	0.20	6.22	[37]
Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.83	49.04	32.09	8.98	0.79	9.11	[38]
Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.93	47.93	30.97	9.39	0.14	11.58	[38]
Rh/Al ₂ O ₃	227	1	1.04	43.45	30.99	10.16	0.00	15.40	[38]

หมายเหตุ

- ทุกการทดลองของเอทานอล ดำเนินการแบบอะเดียแบติก (Adiabatic)
- ทุกการทดลองของเมทานอล ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่

ตารางที่ ๒.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนใน ผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง

วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อ		ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					แหล่งอ้างอิง
			O ₂ ต่อตัวตัว	H ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	750	1	1.25 : 0.5 : 1	50.63	15.34	7.42	1.71	24.89	[62]	
Ni/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	58.82	21.01	4.93	0.26	14.98	[63]	
Rh/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	58.82	21.01	4.93	0.26	14.98	[63]	
Ru/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	57.94	21.46	5.03	0.27	15.30	[63]	
โพรเพน Ru/LSCM	700	1	2.49 : 1.5 : 1	49.05	18.22	11.67	2.72	18.30	[64]	

หมายเหตุ

- ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/LSCM คือ Ru/La_{0.75} Sr_{0.25} Cr_{0.5} Mn_{0.5} O_{3-δ}
- ทุกการทดลองของกระบวนการออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นแบบอนุกรมที่

ตารางที่ ๑๖ ตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ และร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ในผลการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง

วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อ O ₂ ต่อตัวตัว	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					แหล่งอ้างอิง
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
เมทานอล Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	260	1	1.5 : 0.15 : 1	59.68	0.21	22.11	0.00	16.58	[65]
Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	300	1	1.5 : 0.15 : 1	61.75	0.38	22.74	0.00	15.13	[65]
เอทานอล Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 0.5 : 1	28.28	2.78	10.27	2.77	55.90	[66]
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 0.5 : 1	31.59	3.35	8.92	2.67	53.48	[66]
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 0.5 : 1	32.09	3.48	8.67	2.64	53.12	[66]
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 1 : 1	24.03	2.75	10.71	2.73	59.79	[66]
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 1 : 1	24.09	2.92	9.19	3.04	60.75	[66]
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 1 : 1	25.87	2.93	9.34	2.94	58.91	[66]
Rh/ZrO ₂	700	1	4 : 0.4 : 1	42.00	12.00	14.00	1.00	31.00	[67]

หมายเหตุ

- ทุกการทดลองของกระบวนการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ที่มีดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่

ตารางที่ ๗.7 ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับการรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อวัตถุดิบ	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อน			แหล่งอ้างอิง	
					H ₂ O	วัตถุดิบ	N ₂		Ar
มีเทน	Ni/Al ₂ O ₃	850	18.75	2.74	72.12	26.36	0.30	-	[54]
	Rh/umicore	750	1.04	3.3	19.19	5.81	-	75.00	[29]
	Rh/umicore	810	1.04	3.3	19.19	5.81	-	75.00	[29]
	Rh/umicore	850	1.04	3.3	19.19	5.81	-	75.00	[29]
	ITC	745	1	3	75.00	25.00	-	-	[55]
โพรเพน	Ni-Ce/Al ₂ O ₃	550	1	12	92.31	7.69	-	-	[28]
	Rh/umicore	650	1.04	12	23.08	1.92	-	75.00	[29]
	Rh/umicore	700	1.04	12	23.08	1.92	-	75.00	[29]
	Rh/umicore	750	1.04	12	23.08	1.92	-	75.00	[29]
	Ru/CGO	800	1	7.5	88.24	11.76	-	-	[30]

หมายเหตุ

- สำหรับการทดลองของมีเทนที่ใช้ Ni/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสายป้อนจะประกอบด้วย H₂ ร้อยละ 1.11 ไนโตรเจน และ CO₂ ร้อยละ 0.10 โดยโมล

ตารางที่ ๒.8 ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับการระบวมการรีฟอร์มมิ่งตัวป้อนของแอลกอฮอล์

วัสดุ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อวัตถุดิบ	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อน			แหล่งอ้างอิง
					H ₂ O	วัตถุดิบ	N ₂	
เมทานอล	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230	0.99	1	50.00	50.00	-	[31]
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	250	0.99	1	50.00	50.00	-	[31]
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	270	0.99	1	50.00	50.00	-	[31]
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	300	0.99	1	50.00	50.00	-	[31]
	NiAl-Au	380	1	1.2	54.55	45.45	-	[32]
เอทานอล	Skeletal Ni	350	1	8	26.00	3.25	70.75	[33]
	Pt-Ni/CeO ₂	370	1	6	30.00	5.00	65.00	[34]
	Pt-Ni/CeO ₂	430	1	6	30.00	5.00	65.00	[34]
	Pt-Ni/CeO ₂	480	1	6	30.00	5.00	65.00	[34]
	Rh/Al ₂ O ₃	650	1	8.375	80.40	9.60	10.00	[35]

ตารางที่ ๒.๑ ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

วัสดุ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ ขาเข้า (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂		ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อน					แหล่ง อ้างอิง
				ต่อวัตถุดิบ	O ₂	วัตถุดิบ	N ₂	Ar	He		
มีเทน	Ni/La ₂ O ₃	800	1	0.5	2.00	4.00	-	-	94.00	[56]	
	Ni/CeO ₂	750	1	0.5	33.33	66.67	-	-	-	[57]	
	Rh/Al ₂ O ₃	400	1	0.5	14.65	30.27	-	55.08	-	[58]	
	Rh/Al ₂ O ₃	400	0.99	0.57	15.70	27.40	56.90	-	-	[59]	
โพรเพน	NiO-CaO/Al ₂ O ₃	200	1	1.59	18.55	11.67	69.78	-	-	[60]	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1.97	1.77	15.05	8.50	76.46	-	-	[59]	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	2.96	1.8	15.30	8.50	76.20	-	-	[59]	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	3.95	1.83	15.56	8.50	75.95	-	-	[59]	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1	1.68	18.48	11.00	70.52	-	-	[61]	

ตารางที่ ข.10 ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของแอลกอฮอล์

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ เข้า (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน ต่อวัตถุดิบ	ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อน				แหล่ง อ้างอิง
					O ₂	N ₂	Ar	He	
เมทานอล	CuO/ZnO	250	1	0.5	33.33	66.67	-	-	[36]
เอทานอล	Ni/Zn-Al ₂ O ₃	600	1	0.75	12.93	17.25	69.82	-	[37]
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.83	9.09	10.91	80.00	-	[38]
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.93	9.63	10.37	80.00	-	[38]
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	1.04	10.19	9.81	80.00	-	[38]

ตารางที่ ข.11 ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂ ต่อวัตถุดิบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก						แหล่ง อ้างอิง
					H ₂ O	O ₂	วัตถุดิบ	N ₂	Ar	อ้างอิง	
มีเทน	Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	750	1	1.25 : 0.5 : 1	45.45	18.18	36.36	-	-	-	[62]
	Ni/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	30.00	20.00	40.00	-	10.00	-	[63]
	Rh/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	30.00	20.00	40.00	-	10.00	-	[63]
	Ru/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	30.00	20.00	40.00	-	10.00	-	[63]
โพรเพน	Ru/LSCM	700	1	2.49 : 1.5 : 1	49.90	30.06	20.04	-	-	-	[64]

ตารางที่ ข.12 ร้อยละโดยโมลของสารในสายป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ของแต่ละการทดลองสำหรับกระบวนการออกไซด์เทอร์โมลรีฟอร์มมิงของแอลกอฮอล์

วัตถุดิบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อ O ₂ ต่อวัตถุดิบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					แหล่ง อ้างอิง
					H ₂ O	O ₂	วัตถุดิบ	N ₂	Ar	
เมทานอล	Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	260	1	1.5 : 0.15 : 1	56.60	5.66	37.74	-	-	[65]
	Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	300	1	1.5 : 0.15 : 1	56.60	5.66	37.74	-	-	[65]
เอทานอล	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	00:05:5	84.21	5.26	10.53	-	-	[66]
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	00:05:5	84.21	5.26	10.53	-	-	[66]
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	00:05:5	84.21	5.26	10.53	-	-	[66]
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8:01:01	80.00	10.00	10.00	-	-	[66]
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8:01:01	80.00	10.00	10.00	-	-	[66]
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8:01:01	80.00	10.00	10.00	-	-	[66]
	Rh/ZrO ₂	700	1	00:04:4	12.12	1.26	3.00	4.75	78.87	[67]

ภาคผนวก ค : ผลการจำลองกระบวนการของแบบจำลองที่สร้างขึ้น

สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน โพรเพน และเอทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 รูปแบบ คือ S-M1 และ S-M2 สำหรับมีเทน S-P1 และ S-P2 สำหรับโพรเพน S-E1 และ S-E2 สำหรับเอทานอล โดยมีผลการจำลองกระบวนการแสดงดังตารางที่ ค.1 – ค.3

ส่วนกระบวนการรีฟอร์มมิงของเมทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 4 รูปแบบ คือ S-Me1 , S-Me2 , S-Me3 และ S-Me4 โดยมีผลการจำลองกระบวนการแสดงดังตารางที่ ค.4

สำหรับกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน โพรเพน และเอทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 รูปแบบ คือ P-M1 และ P-M2 สำหรับมีเทน P-P1 และ P-P2 สำหรับโพรเพน P-E1 และ P-E2 สำหรับเอทานอล โดยมีผลการจำลองกระบวนการแสดงดังตารางที่ ค.5 – ค.7

ส่วนกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 4 รูปแบบ คือ P-Me1 , P-Me2 , P-Me3 และ P-Me4 โดยมีผลการจำลองกระบวนการแสดงดังตารางที่ ค.8

สำหรับกระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของมีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอล ในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลอง 2 รูปแบบ คือ A-M1 และ A-M2 สำหรับมีเทน A-P1 และ A-P2 สำหรับโพรเพน A-Me1 และ A-Me2 สำหรับเมทานอล A-E1 และ A-E2 สำหรับเอทานอล โดยมีผลการจำลองกระบวนการแสดงดังตารางที่ ค.9 – ค.12

ตารางที่ ค.1 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	ต่อมีเทน	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					
					อัตราการไอน้ำ	ดำเนินการแบบ	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
S-M1	Ni/Al ₂ O ₃	850	18.75	2.74	อุณหภูมิคงที่	51.61	9.98	5.29	3.20	29.92
	Rh/umicore	750	1.04	3.3	อุณหภูมิคงที่	54.25	9.21	6.65	0.01	29.87
	Rh/umicore	810	1.04	3.3	อุณหภูมิคงที่	53.56	9.93	5.94	0.00	30.57
	Rh/umicore	850	1.04	3.3	อุณหภูมิคงที่	53.15	10.34	5.53	0.00	30.98
	ITC	745	1	3	อุณหภูมิคงที่	56.18	10.07	6.50	0.16	27.10
S-M2	Ni/Al ₂ O ₃	850	18.75	2.74	อุณหภูมิคงที่	46.60	15.28	0.07	3.09	34.96
	Rh/umicore	750	1.04	3.3	อุณหภูมิคงที่	47.60	15.87	0.00	0.01	36.53
	Rh/umicore	810	1.04	3.3	อุณหภูมิคงที่	47.61	15.87	0.00	0.00	36.51
	Rh/umicore	850	1.04	3.3	อุณหภูมิคงที่	47.62	15.87	0.00	0.00	36.51
	ITC	745	1	3	อุณหภูมิคงที่	49.71	16.57	0.00	0.14	33.57

ตารางที่ ๑.2 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	ต่อโพรเพน	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					
					อัตราการไอน้ำ	ดำเนินการแบบ	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
S-P1	Ni-Ce/Al ₂ O ₃	550	1	12	อุณหภูมิคงที่	38.37	2.50	10.56	3.99	44.58
	Rh/umicore	650	1.04	12	อุณหภูมิคงที่	46.52	5.92	9.83	0.07	37.67
	Rh/umicore	700	1.04	12	อุณหภูมิคงที่	45.88	6.71	9.07	0.02	38.33
	Rh/umicore	750	1.04	12	อุณหภูมิคงที่	45.21	7.41	8.38	0.00	39.00
	Ru/CGO	800	1	7.5	อุณหภูมิคงที่	54.89	13.93	6.73	0.06	24.40
S-P2	Ni-Ce/Al ₂ O ₃	550	1	12	อุณหภูมิคงที่	25.92	12.49	0.00	4.82	56.76
	Rh/umicore	650	1.04	12	อุณหภูมิคงที่	36.69	15.74	0.00	0.07	47.50
	Rh/umicore	700	1.04	12	อุณหภูมิคงที่	36.81	15.78	0.00	0.02	47.40
	Rh/umicore	750	1.04	12	อุณหภูมิคงที่	36.83	15.79	0.00	0.00	47.38
	Ru/CGO	800	1	7.5	อุณหภูมิคงที่	48.18	20.66	0.00	0.05	31.11

ตารางที่ ๑.3 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำ	จำนวนการแบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
S-E1	Skeletal Ni	350	1	8	อุณหภูมิคงที่	13.30	0.07	7.94	10.65	68.04	
	Pt-Ni/CeO ₂	370	1	6	อุณหภูมิคงที่	15.27	0.14	9.48	13.45	61.65	
	Pt-Ni/CeO ₂	430	1	6	อุณหภูมิคงที่	25.35	0.59	11.33	9.83	52.89	
	Pt-Ni/CeO ₂	480	1	6	อุณหภูมิคงที่	34.14	1.57	12.49	6.48	45.33	
	Rh/Al ₂ O ₃	650	1	8.375	อุณหภูมิคงที่	39.80	4.45	10.36	0.20	45.19	
S-E2	Skeletal Ni	350	1	8	อุณหภูมิคงที่	3.10	7.35	0.00	11.60	77.95	
	Pt-Ni/CeO ₂	370	1	6	อุณหภูมิคงที่	4.09	9.14	0.00	14.20	72.57	
	Pt-Ni/CeO ₂	430	1	6	อุณหภูมิคงที่	10.88	11.05	0.00	11.21	66.86	
	Pt-Ni/CeO ₂	480	1	6	อุณหภูมิคงที่	19.34	13.42	0.00	7.49	59.75	
	Rh/Al ₂ O ₃	650	1	8.375	อุณหภูมิคงที่	29.39	14.80	0.00	0.21	55.59	

ตารางที่ ๑.4 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	ต่อเมทานอล	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					
					H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
S-Me1	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	1.13	0.00	10.22	29.55	59.10
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	250	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	1.67	0.00	10.33	29.33	58.66
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	270	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	2.40	0.01	10.47	29.04	58.08
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	300	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	3.92	0.02	10.77	28.42	56.87
	NiAl-Au	380	1	1.2	อุณหภูมิคงที่	11.24	0.16	11.42	23.34	53.83
S-Me2	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	71.54	3.45	21.55	0.00	3.46
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	250	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	70.94	4.06	20.94	0.00	4.06
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	270	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	70.29	4.70	20.30	0.00	4.70
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	300	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	69.29	5.71	19.29	0.00	5.71
	NiAl-Au	380	1	1.2	อุณหภูมิคงที่	64.88	6.55	17.26	0.00	11.31

ตารางที่ ๑.4 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง (ต่อ)

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	ต่อเมทานอล	อัตราส่วนไอน้ำ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
S-Me3	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	0.05	12.51	0.00	24.97	62.46	
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	250	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	0.10	12.53	0.00	24.95	62.42	
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	270	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	0.19	12.55	0.00	24.91	62.36	
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	300	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	0.44	12.61	0.00	24.78	62.17	
	NiAl-Au	380	1	1.2	อุณหภูมิคงที่	2.72	12.32	0.00	21.93	63.03	
S-Me4	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	230	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	49.97	24.98	0.00	0.00	25.02	
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	250	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	49.99	24.99	0.00	0.00	25.01	
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	270	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	49.99	25.00	0.00	0.00	25.00	
	Cu/ZrO ₂ /CeO ₂	300	0.99	1	อุณหภูมิคงที่	50.00	25.00	0.00	0.00	25.00	
	NiAl-Au	380	1	1.2	อุณหภูมิคงที่	47.62	23.81	0.00	0.00	28.57	

ตารางที่ ๑.5 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของมีเทนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂ ต่อมีเทน	ดำเนินการแบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
P-M1	Ni/La ₂ O ₃	800	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	66.22	33.10	0.12	0.34	0.22	
	Ni/CeO ₂	750	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	60.58	29.86	1.88	4.78	2.90	
	Rh/Al ₂ O ₃	400	1	0.5	อะเดียแบติก	62.27	30.84	1.15	4.03	1.72	
	Rh/Al ₂ O ₃	400	0.99	0.57	อะเดียแบติก	62.98	31.42	1.80	0.35	3.46	
P-M1	Ni/La ₂ O ₃	800	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	66.67	33.33	0.00	0.00	0.00	
	Ni/CeO ₂	750	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	66.67	33.33	0.00	0.00	0.00	
	Rh/Al ₂ O ₃	400	1	0.5	อะเดียแบติก	65.93	32.97	0.00	1.10	0.00	
	Rh/Al ₂ O ₃	400	0.99	0.57	อะเดียแบติก	66.67	33.33	0.00	0.00	0.00	

ตารางที่ ๑๖ ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของโพรเพนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂	ดำเนินการแบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์จากออก					
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
P-P1	NiO-CaO/Al ₂ O ₃	200	1	1.59	อะเดียแบติก	55.29	41.69	1.13	0.22	1.67	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1.97	1.77	อะเดียแบติก	52.06	39.00	3.77	0.57	4.60	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	2.96	1.8	อะเดียแบติก	51.39	38.82	3.95	0.56	5.27	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	3.95	1.83	อะเดียแบติก	50.82	38.69	4.10	0.48	5.91	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1	1.68	อะเดียแบติก	53.90	40.49	2.33	0.22	3.05	
P-P2	NiO-CaO/Al ₂ O ₃	200	1	1.59	อะเดียแบติก	57.14	42.86	0.00	0.00	0.00	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1.97	1.77	อะเดียแบติก	57.14	42.86	0.00	0.00	0.00	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	2.96	1.8	อะเดียแบติก	57.14	42.86	0.00	0.00	0.00	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	3.95	1.83	อะเดียแบติก	57.14	42.86	0.00	0.00	0.00	
	Rh/Al ₂ O ₃	40	1	1.68	อะเดียแบติก	57.14	42.86	0.00	0.00	0.00	

ตารางที่ ค.7 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂ ต่อเมทานอล	ดำเนินการแบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก				
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
P-E1	Ni/Zn-Al ₂ O ₃	600	1	0.75	อะเดียแบติก	53.30	36.68	3.32	0.01	6.69
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.83	อะเดียแบติก	51.37	31.47	8.19	1.69	7.28
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.93	อะเดียแบติก	50.56	31.76	8.20	0.23	9.26
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	1.04	อะเดียแบติก	46.95	31.47	8.53	0.01	13.04
P-E2	Ni/Zn-Al ₂ O ₃	600	1	0.75	อะเดียแบติก	49.98	40.00	0.00	0.01	10.01
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.83	อะเดียแบติก	43.10	39.65	0.00	1.73	15.52
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	0.93	อะเดียแบติก	42.36	39.95	0.00	0.23	17.45
	Rh/Al ₂ O ₃	227	1	1.04	อะเดียแบติก	38.43	40.00	0.00	0.01	21.56

ตารางที่ ค.8 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ออกของกระบวนการเกิดออกซิเดชันบางส่วนของเมทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วน O ₂ ต่อเมทานอล	ดำเนินการแบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก				
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
P-Me1	CuO/ZnO	250	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	1.16	0.01	25.14	24.56	49.13
P-Me2	CuO/ZnO	250	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	62.20	4.46	28.87	0.00	4.47
P-Me3	CuO/ZnO	250	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	0.11	20.02	0.00	39.94	39.94
P-Me4	CuO/ZnO	250	1	0.5	อุณหภูมิคงที่	66.67	33.33	0.00	0.00	0.00

ตารางที่ ค.9 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ข้างออกของการกระบวนการออกไซด์เทอร์โมลรีฟอร์มมิ่งของมีเทนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อ O ₂ ต่อมีเทน	ดำเนินการ แบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ข้างออก					
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
A-M1	Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	750	1	1.25 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	54.60	15.37	8.03	0.24	21.76	
	Ni/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.32	21.56	5.08	0.05	14.98	
	Rh/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.32	21.56	5.08	0.05	14.98	
	Ru/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.32	21.56	5.08	0.05	14.98	
A-M2	Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	750	1	1.25 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	54.60	15.37	8.03	0.24	21.76	
	Ni/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.32	21.56	5.08	0.05	14.98	
	Rh/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.32	21.56	5.08	0.05	14.98	
	Ru/Al ₂ O ₃	850	0.99	0.75 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.32	21.56	5.08	0.05	14.98	

ตารางที่ ค.10 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ข้างออกของการออกไซด์เทอร์โมลรีฟอร์มมิ่งของโพรเพนจากแบบจำลองที่สร้างขึ้น ในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อ O ₂ ต่อโพรเพน	ดำเนินการ แบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ข้างออก					
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
A-P1	Ru/LSCM	700	1	2.49 : 1.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	50.51	20.13	11.03	1.24	17.10	
A-P2	Ru/LSCM	700	1	2.49 : 1.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	50.51	20.13	11.03	1.24	17.10	

ตารางที่ ค.11 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออกของกระบวนการออกซิเดชันของเทอร์โมคัลซิฟิเคชันที่สร้างขึ้นในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อ O ₂ ต่อเมทานอล	ดำเนินการแบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก				
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
A-Me1	Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	260	1	1.5 : 0.15 : 1	อุณหภูมิคงที่	59.11	0.89	21.33	0.00	18.67
	Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	300	1	1.5 : 0.15 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.47	1.53	20.69	0.00	19.31
A-Me2	Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	260	1	1.5 : 0.15 : 1	อุณหภูมิคงที่	59.11	0.89	21.33	0.00	18.67
	Cu/ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	300	1	1.5 : 0.15 : 1	อุณหภูมิคงที่	58.47	1.53	20.69	0.00	19.31



สกลนครมหาวิทยาลัย
SAKON NAKHON UNIVERSITY

ตารางที่ ค.12 ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ออกของกระบวนการออกโอเตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของเอทานอลจากแบบจำลองที่สร้างขึ้นในแต่ละสภาวะการทดลอง

แบบจำลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	อัตราส่วนไอน้ำต่อ O ₂ ต่อเอทานอล	ดำเนินการ แบบ	ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์ขาออก					
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
A-E1	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	31.52	2.03	12.30	1.52	52.63	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	33.96	3.02	12.04	0.46	50.51	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	34.28	3.82	11.49	0.11	50.30	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 1 : 1	อุณหภูมิคงที่	26.71	1.69	13.21	0.70	57.69	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 1 : 1	อุณหภูมิคงที่	27.82	2.36	12.90	0.17	56.74	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 1 : 1	อุณหภูมิคงที่	27.69	2.95	12.41	0.04	56.92	
	Rh/ZrO ₂	700	1	4 : 0.4 : 1	อุณหภูมิคงที่	46.48	10.57	11.55	0.02	31.38	
A-E2	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	31.52	2.03	12.30	1.52	52.63	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	33.96	3.02	12.04	0.46	50.51	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 0.5 : 1	อุณหภูมิคงที่	34.28	3.82	11.49	0.11	50.30	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	550	1	8 : 1 : 1	อุณหภูมิคงที่	26.71	1.69	13.21	0.70	57.69	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	600	1	8 : 1 : 1	อุณหภูมิคงที่	27.82	2.36	12.90	0.17	56.74	
	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	650	1	8 : 1 : 1	อุณหภูมิคงที่	27.69	2.95	12.41	0.04	56.92	
	Rh/ZrO ₂	700	1	4 : 0.4 : 1	อุณหภูมิคงที่	46.48	10.57	11.55	0.02	31.38	

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสุเชษฐ วิบูลย์สลิลธารา เกิดเมื่อวันที่ 16 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2533 สำเร็จการศึกษา
ระดับปริญญาบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2554 และสำเร็จการศึกษาระดับ
ปริญญาโทบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2557

