



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การทำนายการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการผลิตไฮโดรเจนโดยมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำภายใต้สภาวะปฏิบัติการที่แตกต่างกัน

Prediction of Catalyst Deactivation during Hydrogen Production by Steam Methane Reforming under Different Operating Conditions

นามผู้วิจัย นายพัชรพล ใจเพชร

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ผ่องแผ้ว พรหมวงศ์, D.Sc.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธงไทย วิฑูรย์, ป.ร.ค.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีร์กุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การทำนายการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการผลิตไฮโดรเจน
โดยมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำภายใต้สภาวะปฏิบัติการที่แตกต่างกัน

Prediction of Catalyst Deactivation during Hydrogen Production
by Steam Methane Reforming under Different Operating Conditions

โดย

นายพัชรพล ใจเพชร

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

พัชรพล ใจเพชร 2557: การทำนaylorการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการผลิตไฮโดรเจนโดยมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำภายใต้สภาวะปฏิบัติการที่แตกต่างกัน ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ผ่องแผ้ว พรณวดี, D.Sc. 72 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาสมรรถนะของปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่มี การเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการจำลองแบบเชิงตัวเลข แบบจำลองสมมติว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีรูพรุน อัตราเร็วของการเปลี่ยนแปลงของ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกอธิบายโดยกฎยกกำลัง ผลการคำนวณแสดงให้เห็นความว่องไว ที่กระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอในเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างช่วงระยะเวลาการปฏิบัติการ โดย ปกติการคำนวณหาวันที่ต้องเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องทราบโปรไฟล์ความว่องไว ณ เวลา ปัจจุบันเสียก่อน การจำลองเชิงตัวเลขแสดงให้เห็นว่าจะสามารถคำนวณหาค่าความว่องไวเฉลี่ย ณ เวลาปัจจุบันจากสภาวะปฏิบัติการและข้อมูลผลิตภัณฑ์ขาออก ณ เวลาปัจจุบัน แต่ไม่สามารถ หาโปรไฟล์ความว่องไวได้ งานวิจัยนี้จะรายงานการใช้ความว่องไวเฉลี่ยในการคำนวณหาวันที่ ต้องเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาและข้อจำกัดของวิธีนี้

ลายมือชื่อนิสิตร

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Patcharapon Jaipet 2014: Prediction of Catalyst Deactivation during Hydrogen Production by Steam Methane Reforming under Different Operating Conditions. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Phungphai Phanawadee, D.Sc. 72 pages.

Numerical simulation was performed to investigate the reactor performance for steam methane reforming with catalyst deactivation. It was assumed that the reactor is a plug flow reactor packed with non-porous catalyst. The rate of change in the catalyst activity was described by the power-law. The non-uniform activity distribution in the catalyst bed is shown to develop during the operation period. In order to estimate the date to replace the catalyst, the activity profile at the present time should be known. It was shown that the present average activity of the catalyst, not the activity profile, can be estimated from the present operating conditions and reactor output. The use of the average activity to estimate the date for catalyst replacement is discussed and its limitations are reported.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร. ผึ้งผาย พรรณวดี ประธานกรรมการที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลักที่ให้คำปรึกษาและช่วยเหลือการวางแผนงานวิจัยและแก้ไขปัญหาต่างๆ ตลอดจน
การให้คำปรึกษาพร้อมทั้งแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ทั้งในส่วนเนื้อหา การนำเสนอ และการแก้ไข
วิทยานิพนธ์จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์ ขอบพระคุณ ผศ.ดร.ธงไทย วิฑูรย์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
อาจารย์ ดร.อนุสรณ์ สืบสาย ประธานการสอบและ รศ.ดร. พชรินทร์ วรรณกุล สำหรับคำปรึกษา
และคำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์อย่างดียิ่ง

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนและมอบ
ความรู้อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่
ปฏิบัติการ เจ้าหน้าที่ธุรการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือเป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ พ่อ แม่ พี่ น้อง ครอบครัว และเพื่อนทุกคนที่ให้ความ
ช่วยเหลือในทุกสิ่ง อบรมและให้กำลังใจผู้วิจัยตลอดในทุกเรื่องจนประสบความสำเร็จในการทำ
วิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

พัชรพล ใจเพชร

มิถุนายน 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(6)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	6
อุปกรณ์และวิธีการ	19
อุปกรณ์	19
วิธีการ	19
ผลและวิจารณ์	37
สรุปและข้อเสนอแนะ	53
อุปกรณ์	53
ข้อเสนอแนะ	54
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	55
ภาคผนวก	59
ภาคผนวก ก วิธีหาผลเฉลยของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์	60
ภาคผนวก ข การทดลองหาสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	66
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	72

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติและค่าความร้อนของไฮโดรเจน แก๊สมีเทน และแก๊สโซลีน	6
2	กระบวนการที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติ	8
3	ค่าพลังงานกระตุ้น, ค่าความร้อนของการดูดซับและฟรีเอ็กโพแนนเชียลแฟกเตอร์	10
4	ปฏิกิริยา, ปฏิกิริยาการณ์ และพารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับชนิดของการเกิดโค้ก	15
5	สถานะของวัตถุดิบที่ป้อนเข้าสู่ระบบ	20
6	ผลการปฏิบัติการในช่วงเริ่มต้นการผลิต	21
7	ผลการปฏิบัติการหลังจากดำเนินการครบ 5 ปี	22
8	ข้อมูลองค์ประกอบสายป้อนที่ใช้ในแบบจำลอง	24
9	ข้อมูลการปฏิบัติการที่ใช้ในการจำลองแบบ	25
10	สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบทั่วไปที่จะถูกใช้ในการจำลองแบบ	29
11	สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการจำลองแบบ	35
12	ผลการคำนวณค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาสำหรับ 3 ปฏิกิริยาหลักในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ	38
13	ค่าคงที่ของการเสื่อมสภาพของสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ	39
14	ผลการเปรียบเทียบข้อมูลการปฏิบัติการและผลลัพธ์จากแบบจำลองในช่วงเริ่มต้นการปฏิบัติการ	44
15	ผลการเปรียบเทียบข้อมูลการปฏิบัติการและผลลัพธ์จากแบบจำลองในช่วงสิ้นสุดเดือนที่ 60	45
16	ผลการจำลองแบบการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแบบจำลองการเสื่อมสภาพในกรณีต่างๆและผลการเปรียบเทียบอายุตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกรณีสถานะการปฏิบัติการปกติและกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอตลอดความยาวปฏิกรณ์	49

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ก1 ร้อยละความแตกต่างของอัตราการใช้พื้นที่ว่างของปฏิกรณ์ แตกต่างกัน	63
ก2 ร้อยละความแตกต่างของการแปลงผันของมีเทนที่เดือนที่ 60 ที่ช่วงห่างของ เวลาต่างกัน	65
ข1 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	68
ข2 ขั้นตอนในการทดลอง	69
ข3 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง 5 การทดลอง	71

สารบัญญาน

ภาพที่		หน้า
1	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจาก Poisoning	12
2	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเผาผนึกแบบหลอมรวมตัวกันของไซส์	13
3	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเผาผนึกแบบปิดรูปพรุน	13
4	การเคลื่อนที่ของความว่องไวในปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา	16
5	รูปแบบของปฏิกิริยาแบบท่อไหล	26
6	โปรไฟล์ความว่องไวตามแนวพิกัดของปฏิกิริยา สำหรับกรณีโปรไฟล์ความว่องไวที่ได้จากสภาวะปฏิบัติการปกติ และกรณีโปรไฟล์ความว่องไวมีค่าสม่ำเสมอ	34
7	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ 3 ปฏิกิริยาหลักในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิภายใต้สภาวะปฏิบัติการปกติ	38
8	ความว่องไวตามแนวปฏิกิริยาตลอด 20 ปีนับจากวันที่เริ่มปฏิบัติการ สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$	40
9	ค่ามีเทนสลิปที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$	41
10	ค่าความว่องไวเฉลี่ยที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$	41
11	โปรไฟล์ความว่องไวในรูปแบบที่ต่างกันเมื่อสิ้นสุดปีที่ 5 สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่แตกต่างกัน 3 กรณี	42
12	โค้งความว่องไวตามแนวปฏิกิริยา ที่มีความว่องไวเฉลี่ยเท่ากับ 0.882 ที่สภาวะการปฏิบัติการปกติในเดือนที่ 60 และกรณีที่ความว่องไวมีค่าสม่ำเสมอตลอดทั้งปฏิกิริยา สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$	46
13	อัตราการไหลของมีเทนตามพิกัดปฏิกิริยา กรณีสภาวะการปฏิบัติการปกติในเดือนที่ 60 และกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอตลอดทั้งปฏิกิริยา สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$	47

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
14	โค้งของความว่องไวตามแนวปฏิกรณ์ ที่ให้ค่ามีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 6 กรณี สภาวะการปฏิบัติการปกติและกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอ สำหรับ สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$	48
15	ความสัมพันธ์ระหว่างอายุตัวเร่งปฏิกิริยาและอันดับการเสื่อมสภาพ	51
16	ผลความแตกต่างของการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการปฏิบัติการปกติ และกรณีความว่องไวสม่ำเสมอ	51
ภาพผนวกที่		
ก1	อัตราการไหลของมีเทนตามแนวปฏิกรณ์ที่คำนวณได้สำหรับช่วงห่างตามแนว ปฏิกรณ์ที่แตกต่างกัน	63
ก2	การแปลงผันของมีเทนที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาสำหรับช่วงห่างของเวลาที่ แตกต่างกัน	65

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

a	=	ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา
A	=	พื้นที่หน้าตัดของปฏิกรณ์ (m^2)
a_{avg}	=	ความว่องไวเฉลี่ย
ATE	=	ค่า Approach to Equilibrium ($^{\circ}C$)
C_i	=	ความเข้มข้นของก๊าซชนิด i (mol/m^3)
d	=	อันดับของการเสื่อมสภาพหรือเลขยกกำลังความว่องไวในสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ
E_d	=	คือค่าพลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (kJ/mol)
F_i	=	อัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซ i (mol/s)
k_d	=	คือค่าคงที่ของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
K_i	=	สัมประสิทธิ์การดูดซับของก๊าซชนิด i (kPa^{-1})
k_i	=	ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา j
K_j	=	ค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยา j
m	=	เลขยกกำลังของมีเทนในสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ
n	=	เลขยกกำลังของน้ำในสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ
P	=	ความดัน (kPa)
P_i	=	ความดันย่อยของก๊าซชนิด i (kPa)
R	=	คือค่าคงที่ของก๊าซ ($kJ/mol.K$)
r_j	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสมการการเกิดปฏิกิริยา j
t	=	เวลา (s)
T	=	อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)
T_{eq}	=	อุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมี ($^{\circ}C$)
T_{exit}	=	อุณหภูมิขาออกของปฏิกรณ์ ($^{\circ}C$)
z	=	พิกัดตามความยาวของปฏิกรณ์ (m)
ρ	=	น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของปฏิกรณ์ ($kg.cat/m^3$)
ν_{ij}	=	stoichiometric coefficient ขององค์ประกอบ i ในปฏิกิริยา

**การทำนายการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการผลิตไฮโดรเจน
โดยมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำภายใต้สภาวะปฏิบัติการที่แตกต่างกัน**

**Prediction of Catalyst Deactivation during Hydrogen Production
by Steam Methane Reforming under Different Operating Conditions**

คำนำ

พลังงานเป็นปัจจัยสำคัญในการพัฒนาประเทศ ในปัจจุบันแหล่งพลังงานที่นำมาใช้งานส่วนใหญ่เป็นพลังงานที่มาจากซากดึกดำบรรพ์ มนุษย์มีความต้องการพลังงานเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสวนทางกับแนวโน้มของปริมาณเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ที่มีอยู่จำกัด ประกอบกับราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกที่มีทิศทางจะปรับตัวสูงขึ้น นอกจากนั้นเชื้อเพลิงเหล่านี้เมื่อเกิดการเผาไหม้จะก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศซึ่งเป็นสาเหตุหลักของสภาวะโลกร้อนอีกด้วย จึงเกิดกระแสการหาพลังงานทดแทนที่เป็นพลังงานหมุนเวียนและสะอาดมาใช้ทดแทนพลังงานจากเชื้อเพลิงที่ได้จากซากดึกดำบรรพ์

หนึ่งในพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจคือไฮโดรเจน เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด หลังการเผาไหม้จะไม่ก่อให้เกิดก๊าซเรือนกระจก ซึ่งเป็นต้นเหตุของสภาวะโลกร้อน แต่จะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย อีกทั้งยังให้ค่าความร้อนที่สูงถึง 33.3 กิโลวัตต์ต่อกิโลกรัม ในขณะที่แก๊สโซลีนอยู่ที่ 12.4 กิโลวัตต์ต่อกิโลกรัม (Schlapbach and Zuttel, 2001) ปัจจุบันไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้งานในเชิงพาณิชย์ได้ในหลายรูปแบบ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้พลังงานโดยตรง ใช้ปรับปรุงไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงในกระบวนการกลั่นน้ำมัน (Hydrogenation) ใช้ในการผลิตอาหาร การปรับปรุงรักษาโลหะ ใช้ผลิตแอมโมเนียเพื่อผลิตเป็นปุ๋ย และในอุตสาหกรรมอื่นๆ (Lipman, 2011)

ไฮโดรเจนไม่สามารถพบได้อย่างอิสระตามธรรมชาติ ดังนั้นจึงมีกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นด้วยกรรมวิธีต่างๆ ปัจจุบันร้อยละ 98 ของปริมาณไฮโดรเจนทั้งหมดถูกผลิตขึ้นจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากซากดึกดำบรรพ์และก๊าซธรรมชาติ (Hazzim and Wan Daud, 2010) สำหรับก๊าซธรรมชาติ มีเทนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมีอัตราส่วนของคาร์บอน

อะตอมต่อไฮโดรเจนอะตอมอยู่ที่ 1 ต่อ 4 ดังนั้นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้มีเทนเป็นสารตั้งต้นจึงเป็นที่นิยมอย่างมาก

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่ใช้มีเทนเป็นหลักมีอยู่ 3 แบบ (Dabtas and Resende, 2012) ได้แก่

- 1) มีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming of methane)
- 2) ออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (Partial oxidation of methane)
- 3) ออกซิเดทีฟรีฟอร์มมิ่งของมีเทน (Oxidative reforming of methane)

ปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming of methane) ถูกใช้ในเชิงพาณิชย์มากที่สุดในการผลิตไฮโดรเจนเพราะเป็นกระบวนการที่มีต้นทุนต่ำ กระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำทำโดยการป้อนน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจน ออกซิเจนที่เหลือน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะทำปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ (Steinberg, 1999)

สำหรับกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะอยู่ในตระกูลโลหะ Ru, Rh, Pd, Ir, Pt และ Ni โลหะนิกเกิล (Ni) จะนิยมใช้ในเชิงพาณิชย์มากที่สุดเพราะมีราคาถูกและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง แต่มีแนวโน้มการเสื่อมสภาพที่สูงกว่าโลหะชนิดอื่นๆ (Beurden, 2004) กระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน จึงมักพบปฏิบัติการที่อุณหภูมิสูง ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็วขึ้น โดยจะมีกลไกการเสื่อมสภาพหลักๆ ได้แก่ coking, sulfur poisoning และ sintering เป็นต้น (Hashemnejad and Parvari, 2011)

สมรรถนะของปฏิกรณ์ที่ใช้ดำเนินปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา การทำนายการเสื่อมสภาพหรืออายุตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกิจกรรมที่จำเป็นสำหรับการวางแผนการดำเนินการผลิตและการจัดการ หากผู้ประกอบการมีแบบจำลองที่สามารถทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างแม่นยำ ผู้ประกอบการจะสามารถคาดการณ์วันหมดอายุของตัวเร่งปฏิกิริยา และจัดตัวเร่งปฏิกิริยาชุดใหม่เพื่อการดำเนินงานได้อย่างต่อเนื่องต่อไป

ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยทั่วไป ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ด้านทางเข้าของปฏิกรณ์ จะลดลงเร็วกว่าทางออกของปฏิกรณ์ โปรไฟล์ของความว่องไว (activity profile) ตามแนวแกน ปฏิกรณ์ที่แตกต่างกันย่อมให้สมรรถนะของปฏิกรณ์ที่แตกต่างกัน การใช้แบบจำลองในการทำนาย อายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ข้อมูลโปรไฟล์ของความว่องไว ณ เวลาปัจจุบัน หากการ ปฏิบัติการตลอดระยะเวลาที่ผ่านมามีความแน่นอนไม่เปลี่ยนแปลง การคำนวณเพื่อหาโปรไฟล์ ความว่องไวสามารถทำได้โดยใช้แบบจำลอง แต่ปัญหาหนึ่งที่เกิดขึ้นคือความไม่แน่นอนของการ ปฏิบัติการจริง เช่น ปริมาณและความเข้มข้นของสายป้อน อุณหภูมิ หรือความดันในการปฏิบัติการ ที่ไม่คงที่ การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้จะส่งผลต่อโปรไฟล์ของความว่องไวและทำให้ยุ่งยากต่อการ คำนวณโปรไฟล์ในช่วงเวลาใดเวลาหนึ่ง งานวิจัยนี้สนใจที่จะหาวิธีทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ ภายใต้ง่อนไขความไม่แน่นอนของการปฏิบัติการ

วัตถุประสงค์

เพื่อหาวิธีทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือภายใต้เงื่อนไขความไม่แน่นอนของการปฏิบัติการสำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ และทดสอบความแม่นยำของการทำนายด้วยวิธีดังกล่าว โดยการจำลองแบบเชิงตัวเลข

ขอบเขตการวิจัย

การศึกษาในงานวิจัยนี้ทำโดยการจำลองแบบกระบวนการในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed) ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีรูพรุนและมีการไหลในรูปแบบท่อไหล (Plug flow) ในกระบวนการการผลิตไฮโดรเจนโดยปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ โลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอลูมินา ภายใต้อุณหภูมิและความดันคงที่ โดยใช้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา 3 ปฏิกิริยาได้แก่



สมการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของทั้ง 3 ปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในแบบจำลองถูกนำเสนอโดย Hou และ Hughes (2001)

ข้อมูลการปฏิบัติการในการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้กระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่จะใช้ในการจำลองแบบได้จากโรงกลั่นของบริษัท พีทีที โกลบอล เคมิคอล จำกัด (มหาชน) ข้อมูลการปฏิบัติการนี้จะประกอบไปด้วยข้อมูลการปฏิบัติการในช่วงเริ่มต้นการผลิต (ตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่เสื่อมสภาพ) และข้อมูลการปฏิบัติการหลังผ่านการดำเนินงาน 60 เดือน ในงานวิจัยนี้จะใช้ข้อมูลดังกล่าวเป็นกรอบในการหาค่าพารามิเตอร์และทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยาหมดอายุเมื่อมีเทนสลิป (methane slip) เท่ากับร้อยละ 6

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบ่งชี้โดยค่าความว่องไว (activity, a) ซึ่งนิยามไว้ดังนี้

$$a = \frac{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว}}{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่เสื่อมสภาพ}} = \frac{-r_j}{-r_{j0}}$$

อัตราเร็วของการเสื่อมสภาพในงานวิจัยนี้จะถูกนำเสนออยู่ในรูปของกฎยกกำลัง (Power-law) ซึ่งเป็นรูปแบบที่ง่ายต่อการคำนวณ แสดงไว้ดังนี้

$$\frac{da}{dt} = k_d C_i^m C_j^n a^d = k_{d0} e^{-E_d/RT} C_i^m C_j^n a^d$$

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจะได้นำเสนอวิธีการทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการคำนวณผ่านสถานะความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาปัจจุบัน แต่เนื่องจากผลของการปฏิบัติการที่ไม่แน่นอน ทำให้การหาโปรไฟล์ความว่องไวที่แท้จริงในปฏิกรณ์ในเวลาปัจจุบันทำได้ยาก งานวิจัยนี้จะแสดงให้เห็นว่ารูปร่างโปรไฟล์ความว่องไวที่แตกต่างกันแต่มีความว่องไวเฉลี่ยเท่ากัน จะให้การแปลงผัน (conversion) ที่เท่ากัน การหาสถานะความว่องไวในเวลาปัจจุบันจากข้อมูลการปฏิบัติการจึงเป็นการหาค่าเฉลี่ยความว่องไว การทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการหาค่าเฉลี่ยความว่องไวในเวลาปัจจุบัน จะถูกทดสอบความแม่นยำโดยการจำลองแบบ โดยการสร้างสถานการณ์ที่ทราบพัฒนาการของการเปลี่ยนแปลงความว่องไว และสมรรถนะของปฏิกรณ์ ซึ่งจะถือว่าเป็นเสมือนกระบวนการที่เกิดขึ้นจริง ผลการทำนายอายุโดยใช้ความว่องไวเฉลี่ยจะถูกเปรียบเทียบกับกรณีที่เกิดขึ้นจริง โดยใช้แบบจำลองการเสื่อมสภาพหลายแบบจำลอง

การตรวจเอกสาร

ไฮโดรเจน (Hydrogen) สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบเช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ไฮโดรเจนจะให้ค่าความร้อนที่สูงกว่าแก๊สมีเทนและแก๊สโซลีน และไม่เป็นพิษอีกด้วย ตามตารางที่ 1 อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการปรับปรุงไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของเชื้อเพลิงในกระบวนการกลั่นน้ำมัน ใช้ในการผลิตอาหาร ผลิตแอมโมเนีย แอลกอฮอล์ หรือกรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น

ตารางที่ 1 คุณสมบัติและค่าความร้อนของไฮโดรเจน แก๊สมีเทน และแก๊สโซลีน

คุณสมบัติ	ไฮโดรเจน (H_2)	แก๊สมีเทน (CH_4)	แก๊สโซลีน ($-CH_2-$)
ค่าความร้อนต่ำ (kWh/kg)	33.3	13.9	12.4
จุดลุกติดไฟได้เอง ($^{\circ}C$)	585	540	228-501
อุณหภูมิของเปลวไฟ ($^{\circ}C$)	2,045	1,875	2,200
ความเป็นพิษ	ไม่	ไม่	สูง

ที่มา: (Schlapbach and Zuttel, 2001)

วัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนมี 2 แหล่งคือแหล่งฟอสซิลจำพวกก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน และเชื้อเพลิงพลังงานหมุนเวียนเช่น ชีวมวล พลังงานน้ำ เป็นต้น เทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนมี 3 แบบ ได้แก่

1. กระบวนการทางความร้อน (thermal processes) คือกระบวนการที่ใช้ความร้อนให้เกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้มาซึ่งผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming process) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) เป็นต้น

2. กระบวนการทางไฟฟ้า (electrolytic processes) คือการใช้ไฟฟ้าเพื่อแยกน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ

3. กระบวนการทางแสง (photolytic processes) คือการใช้แสงเพื่อแยกน้ำเป็นก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนเช่น photobiological water splitting เป็นต้น

ในปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติเนื่องจากส่วนประกอบหลักของก๊าซธรรมชาติคือก๊าซมีเทน (Methane, CH_4) ซึ่งให้อัตราส่วนของไฮโดรเจนที่สูงเมื่อเทียบกับจำนวนคาร์บอน กระบวนการที่นำก๊าซธรรมชาติมาผลิตเป็นไฮโดรเจนมีอยู่ 3 กระบวนการได้แก่

กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam methane reforming - SMR)

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation - POX)

กระบวนการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง (Autothermal reforming – ATR)

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์คือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming) เพราะมีราคาที่ถูกและให้กำลังการผลิตสูงเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอื่นในตารางที่ 2 แสดงข้อดีและข้อด้อยของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติด้วยกระบวนการ SMR POX และ ATR

ตารางที่ 2 กระบวนการที่ใช้ผลิตไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติ

กระบวนการ	SMR	ATR หรือ POX
ข้อดี	ประสิทธิภาพสูง การปล่อยมลพิษน้อย ต้นทุนต่ำสำหรับยูนิตนขนาดใหญ่	เหมาะสำหรับสเกลเล็ก ต้นทุนต่ำสำหรับยูนิตนขนาดเล็ก ระบบค่อนข้างง่าย
ข้อด้อย	มีระบบที่ซับซ้อน ขึ้นกับความบริสุทธิ์ของก๊าซธรรมชาติ	ประสิทธิภาพต่ำ ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจน มีการปล่อยมลพิษสูงและไวไฟ

ที่มา: International Energy Agency (2006)

กระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

หลักการของกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งคือ การนำเอาสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C_mH_n) ที่อยู่ในสถานะก๊าซทำปฏิกิริยากับไอน้ำ (H_2O) โดยไอน้ำที่นำไปผสมจะมีปริมาณที่มากเกินไป สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและไอน้ำจะทำปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) ได้ผลิตภัณฑ์คือไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

ปฏิกิริยาทางเคมีของกระบวนการนี้มีอยู่ 3 ปฏิกิริยาหลัก คือ

- ปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam Methane Reforming):



- ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas-shift):



- ปฏิกริยาผันกลับของการเกิดมีเทน (Reverse Methanation):



ผลการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ของกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้ถูกรายงานโดยคณะวิจัยหลายคน (Akers and Camp, 1995; Ross and Steel, 1972; De Deken, Devos, and Froment, 1982; Numaguchi and Kikuchi, 1988; Richardson, Paripatyadar and Shen, 1988; Xu and Froment, 1989; Hou and Hughes, 2001)

Hou and Hughes (2001) ได้รายงานนิพจน์ของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ (1) (2) และ (3) บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในปฏิกรณ์รีฟอร์มมิ่ง ภายใต้สภาวะที่ไม่มีความต้านทานจากการแพร่ ดังนี้

$$r_1 = \frac{k_1 \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}{P_{\text{H}_2}^{1.25}} \right) \left(1 - \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{K_{P_1} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right)}{(\text{den})^2} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}{P_{\text{H}_2}^{0.5}} \right) \left(1 - \left(\frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_{P_2} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right)}{(\text{den})^2} \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{1.75}} \right) \left(1 - \left(\frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4}{K_{P_3} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) \right)}{(\text{den})^2} \quad (6)$$

โดยที่

$$\text{den} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}} P_{\text{H}}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) \quad (7)$$

k_1, k_3 คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา 1 และ 3 ตามลำดับ $(\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat.}}\text{s})(\text{kPa})^{0.25}$

k_2 คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา 2 $(\text{kmol}/\text{kg}_{\text{cat.}}\text{s})(\text{kPa})$

K_{CO} คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับของ CO $(\text{kPa})^{-1}$

K_{H} คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับของ H $(\text{kPa})^{-1}$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับของ H_2O $(\text{kPa})^{-1}$

K_{P_1}, K_{P_3} คือ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ 1 และ 3 ตามลำดับ $(\text{kPa})^2$

K_{P_2} คือ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ 2 $(\text{kPa})^2$

P_i คือ ความดันย่อยขององค์ประกอบ i (kPa) สามารถหาได้ดังนี้

$$P_i = y_i P \quad (8)$$

โดยที่

$$y_i = \frac{F_i}{F_{\text{total}}} \quad (9)$$

เมื่อ P คือความดันรวมของก๊าซผสม
 y_i คือสัดส่วนโมลของก๊าซชนิด i ซึ่งหาได้จาก
 F_i คืออัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซชนิด i (mol/s)
 และ F_{total} คืออัตราการไหลเชิงโมลรวม (mol/s)

พารามิเตอร์ในการหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k_j) ค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยาเคมี ($K_{p,j}$) และค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ (K_i) แสดงไว้ในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ค่าพลังงานกระตุ้น ค่าความร้อนของการดูดซับและฟรีเอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์

	ฟรีเอ็กโพเนนเชียลแฟกเตอร์ $A(k_j); A(K_i)$	พลังงานกระตุ้น, E_j (kJ/mol) ความร้อนของการดูดซับ ($-\Delta H_i$) (kJ/mol)
k_1 (kmol / (kg _{cat} s kPa ^{0.25}))	5.922×10^8	209.2
k_2 (kmol / (kg _{cat} s kPa))	6.028×10^{-4}	15.4
k_3 (kmol / (kg _{cat} s bar ^{0.25}))	1.093×10^3	109.4
K_{CO} (bar ⁻¹)	5.127×10^{-13}	-140.0
$K_{\text{H}_2\text{O}}$ (-)	9.251	15.9
K_{H_2} (bar ⁻¹)	5.68×10^{-10}	-93.4
$k_j = A(k_j) \exp(-E_j/RT)$, $j=1,2,3$		
$K_i = A(K_i) \exp(-\Delta H/RT)$, $i=\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$		
$K_{p,1} = 1.198 \times 10^{17} \exp(-26830/T)$, (kPa) ²		
$K_{p,2} = 1.767 \times 10^{-2} \exp(4400/T)$, -		
$K_{p,3} = 2.117 \times 10^{15} \exp(-22430/T)$, (kPa) ²		

ปฏิกิริยาที่ 1 และ 3 เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนในขณะที่ปฏิกิริยาออกเตอรส์แก๊สซิฟต์ (ปฏิกิริยาที่ 2) เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน กระบวนการนี้สามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง (800-1000 °C) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาโมลเพิ่มทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ความดันต่ำ ตัวแปรที่สำคัญอีกหนึ่งตัวของกระบวนการนี้ได้แก่ อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน (stream-to-carbon ratios – S/C) ซึ่งมีผลต่อค่าการแปลงผันของไฮโดรคาร์บอน และช่วยยับยั้งการเกิดโค้ก (coke formation) ซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ในการใช้งานค่า S/C จะอยู่ที่ประมาณ 3 ต่อ 1 สำหรับกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Beurden, 2004)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำสำหรับการผลิตไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในกระบวนการ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีความสามารถในการทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการและมีความว่องไวสูง นอกจากนี้ความทนทานต่อการใช้งานก็จำเป็นด้วยเช่นกัน

โดยทั่วไปกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ จะอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะในหมู่ทรานซิชันจำพวก Ru, Rh, Pd, Ir, Pt และที่ใช้ในเชิงพาณิชย์มากที่สุดคือ Ni เพราะมีราคาที่ถูกหาได้ง่าย แต่อย่างไรก็ตามโลหะนิกเกิลจะมีค่าความว่องไวต่ำกว่าโลหะชนิดอื่นที่กล่าวมาข้างต้น และมีแนวโน้มที่จะเสื่อมสภาพเร็วกว่า เช่น การเสื่อมสภาพจากการเกิดโค้ก (coke formation) เป็นต้น โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) จะประกอบไปด้วย 2 ส่วนหลักๆคือส่วนที่ว่องไว ในกรณีนี้ก็คือหมู่โลหะที่กล่าวมาข้างต้น และส่วนที่ 2 คือตัวรองรับ (support) โดยปกติ ส่วนที่ว่องไวจะถูกทำให้เกิดการกระจายตัวได้ดีโดยการเคลือบฝัง (Deposition) ลงบนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงทำให้เกิดการกระจายตัวได้ดี และยังสามารถลดต้นทุนการผลิตได้อีกด้วย ตัวรองรับในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่นิยมใช้กันมากคือ α หรือ γ -Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, SiO₂, ZrO₂, และ TiO₂ เป็นต้น (Beurden, 2004)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. การเกิดมลทิน (Poisoning)
2. การเผาผลาญ (sintering)
3. การเกิดโค้ก (coke formation)

1. การเกิดมลทิน (Poisoning)

การเกิดมลทิน เกิดขึ้นได้โดยที่มีสิ่งแปลกปลอมที่เป็นอันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาพร้อมกับสายป้อน แล้วสิ่งแปลกปลอมหรือสารพิษจะไปเกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานั้นลดลง

ยกตัวอย่างดังภาพที่ 1 เมื่อ A เป็นสารตั้งต้น B และ C เป็นผลิตภัณฑ์ และ P เป็นสิ่งแปลกปลอม A ทำปฏิกิริยาแตกตัวเป็น B และ C โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา และ P ที่เข้ามาพร้อมกับสายป้อนจะมาดูดซับอยู่บนไซต์ (site) ทำให้ความว่องไวในการเปิดปฏิกิริยาลดลง



ภาพที่ 1 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจาก Poisoning (Fogler, 2006)

ที่มา: Fogler (2006)

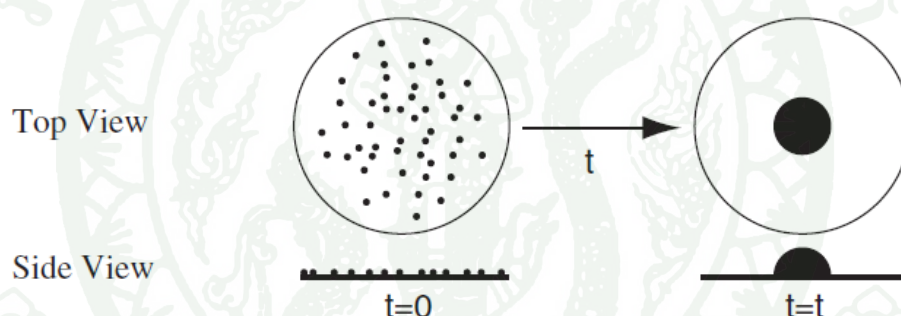
ในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำซึ่งอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหลัก สารประกอบที่เป็นมลทินต่อตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ได้แก่ H_2S , As และ HCl เป็นต้น (Forzatti and Lietti, 1999)

ซัลเฟอร์เป็นสารมลทินที่มีอิทธิพลต่อการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกนิกเกิลมากที่สุด (Sehested, 2003, Chen, et al 2010) เนื่องจากซัลเฟอร์ที่ปนเปื้อนมาในสารตั้งต้นทั้งหมดจะถูกแปลงผันไปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ และถูกดูดซับอยู่บนผิวของนิกเกิล



2. การเผาผนึก (sintering)

การเผาผนึกเกิดขึ้นเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคของโลหะที่อุณหภูมิสูง (700 °C ขึ้นไป) จนกระทั่งหลอมรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ (ภาพที่ 2) หรือโลหะเกิดการหลอมปิดรูพรุน (ภาพที่ 3) ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง



ภาพที่ 2 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเผาผนึกแบบหลอมรวมตัวกันของไซต์

ที่มา: Fogler (2006)



ภาพที่ 3 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการเผาผนึกแบบปิดรูพรุน

ที่มา: Fogler (2006)

การศึกษาปรากฏการณ์การเผาไหม้ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Sehested, 2003, Sehested al, 2001, Sehested al, 2004) แสดงว่าสถานะของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและมีน้ำในบรรยากาศจะเร่งการเกิด Sintering ของ Nickel โดยอัตราการสูญเสียพื้นที่ผิวของโลหะนั้นสามารถอธิบายได้โดย Power Law (Sehested, 2003)

$$\frac{dA_{Ni}}{dt} = k_s A_{Ni}^n \quad (11)$$

โดยที่

A_{Ni}	พื้นที่ผิวของนิกเกิล(m^2)
k_s	ค่าคงที่อัตราการเกิดการเผาไหม้
n	อันดับของปฏิกิริยา
t	เวลา (s)

3. การเกิดโค้ก (coke formation)

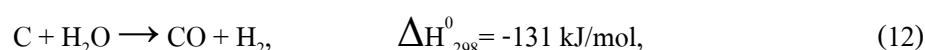
การเกิดโค้กเกิดจากการทำปฏิกิริยาแล้วมีสารจำพวกไฮโดรคาร์บอนหรือเขม่ามาเกาะอยู่บนผิวหรือไปอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการลดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัญหาหลักในการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ SMR (Trim, 1999) เราสามารถจำแนกชนิดของโค้กที่เกิดขึ้นเป็น Pyrolytic Coke, Encapsulating Coke และ Whisker Coke (Alstrup, 1998) ตามตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ปฏิกริยา, ปฏิกิริยา, ปฏิกิริยา และพารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับชนิดของการเกิดโค้ก

ชนิดของโค้ก	ปฏิกิริยา	ปรากฏการณ์	พารามิเตอร์ที่สำคัญ
Encapsulating Coke	$C_nH_m \rightarrow (CH_2)_n \rightarrow \text{gum}$	ปิดกั้นพื้นผิวโดยการเกิดแบบโพลีเมอร์ โดยมีอนุโมลอิสระคือ C_nH_m	อัตราส่วน S/C ต่ำ, อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 500 °C), การปรากฏตัวของสารอโรมาติก
Whisker coke	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ $2CO \rightarrow C + CO$ $CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$ $C_nH_m \rightarrow nC + m/2H_2$	เม็ดตัวเร่งเกิดการแตกตัวและหลุดออก	อัตราส่วน S/C ต่ำ, อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 450 °C), การปรากฏตัวของสารอโรมาติกและโอเลฟิน
Pyrolytic coke	$C_nH_m \rightarrow \text{olefins} \rightarrow \text{coke}$	เคลือบอยู่บนเม็ดตัวเร่งและเกาะตามผนังท่อ	อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 600 °C), residence time สูง, การปรากฏตัวของโอเลฟินและซัลเฟอร์

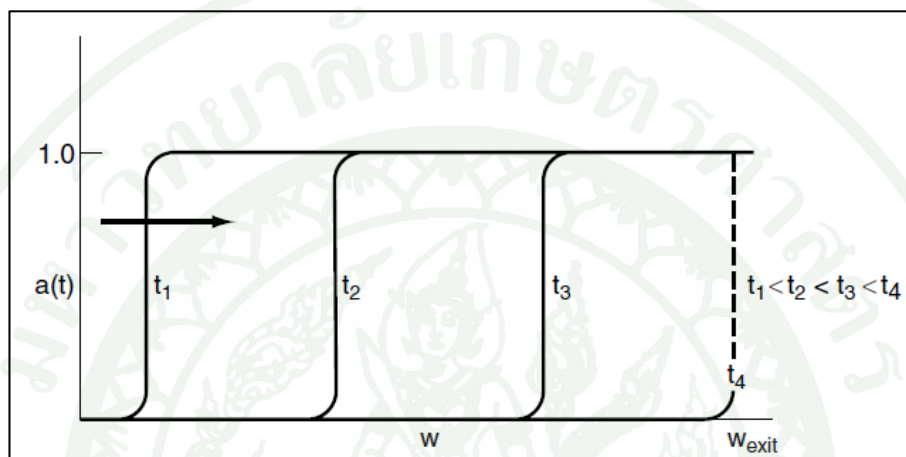
ที่มา: Fogler (2006)

สำหรับกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ถ้ามีการป้อนน้ำในอัตราส่วนที่มากเกินไปจะสามารถยับยั้งการเกิดโค้ก (Beurden, 2004) ดังสมการ



ซึ่งโค้กที่เกิดขึ้นอาจจะเคลือบผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือแพร่เข้าสู่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลง โดยที่ Whisker Coke เป็นชนิดที่เป็นอันตรายมากที่สุดเนื่องจากนอกจากจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมลงและยังอาจจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกออกและหลุดออกปฏิกิริยาได้อีกด้วย (Beurden, 2004)

สำหรับปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์มักจะเสื่อมสภาพมากที่สุดที่ทางเข้าของปฏิกรณ์ก่อนทางออกของปฏิกรณ์ เนื่องจากสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้ามาจะถูกดูดซับที่ทางเข้าของปฏิกรณ์ก่อนเสมอทำให้ความว่องไวที่ด้านหน้าของปฏิกรณ์ลดลงก่อนทางออก ความว่องไวจะค่อยๆ ลดลงและเสื่อมสภาพไปยังด้านหลังของปฏิกรณ์ตามเวลาแสดงไว้ในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 การเคลื่อนที่ของความว่องไวในปฏิกรณ์ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา

ที่มา: Fogler (2006)

ในการผลิตไฮโดรเจนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์มักมีหลายสาเหตุที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความสามารถหรือพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่ลดลงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสามารถเป็นฟังก์ชันได้ทั้งกับเวลา อุณหภูมิ หรือความเข้มข้นของสิ่งแปลกปลอม นิพจน์ที่แสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความว่องไวอาจเขียนได้ดังนี้ (Szepe and Levenspiel, 1968)

$$-\frac{da}{dt} = f(C, T)\varphi(a) \quad (13)$$

เมื่อ φ สามารถเขียนได้ในรูป

$$\varphi(a) = a^d \quad (14)$$

สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพอธิบายด้วยกฎยกกำลัง (Power-law) ที่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหล อุณหภูมิและความดัน (Levenpiel, 1999) แสดงไว้ดังนี้

$$\frac{da}{dt} = -k_d C_i^m a^d = -k_{d0} \frac{E_d}{RT} C_i^m a^d \quad (15)$$

เมื่อ	a	คือความว่องไวของปฏิกิริยา (activity)
	t	คือเวลา
	C	คือความเข้มข้นของสิ่งแปลกปลอม
	T	คืออุณหภูมิ
	m	คืออันดับของปฏิกิริยาหรือพารามิเตอร์ที่ได้จากข้อมูลจากการทดลอง
	d	คืออันดับการเสื่อมสภาพปฏิกิริยาหรือพารามิเตอร์ที่ได้จากข้อมูลจากการทดลอง
	k_d	คือค่าคงที่ของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
	E_d	คือค่าพลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
	R	คือค่าคงที่ของก๊าซ

Demicheli และคณะ (1991) ได้ทำการศึกษาการเกิดคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ Ni/Al₂O₃-CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วงอุณหภูมิ 565-665 องศาเซลเซียส และได้เสนอสมการความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดังสมการต่อไปนี้

$$a = \exp(-k_d P_{CH_4} \tau / P_{H_2}) \quad (16)$$

$$\tau = t - t^* \quad (17)$$

โดยที่	k_d	คือ ค่าคงที่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
	t^*	คือ เวลาที่อัตราการสะสมของคาร์บอนสูงสุด
	P_{CH_4}, P_{H_2}	คือ ความดันย่อยของมีเทน (CH ₄) และความดันย่อยของไฮโดรเจน (H ₂)

เมื่อหาอัตราการเปลี่ยนแปลงความว่องไวต่อเวลาจะได้ว่า

$$\frac{da}{dt} = -k_d \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} a \quad (18)$$

การเข้าใกล้สถานะสมดุล (Approach to Equilibrium)

สมรรถนะของปฏิกรณ์สามารถบ่งชี้ได้โดยค่า Approach to Equilibrium (ATE) ซึ่งหมายถึง ค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิที่ทางออกของปฏิกรณ์และอุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมีที่ให้ องค์ประกอบ (Composition) เท่ากับองค์ประกอบของก๊าซขาออกของปฏิกรณ์หรือเขียนได้ว่า (Rostrup-Nielsen, 2011)

$$ATE \text{ or } \Delta T_{app} = T_{exit} - T_{eq} \quad (19)$$

เมื่อ ΔT_{app} คือค่า Approach to Equilibrium (ATE)

T_{eq} คืออุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมีที่ให้ค่าองค์ประกอบขาออกที่เท่ากับขาออกตาม ข้อมูลปฏิบัติการ

T_{exit} คืออุณหภูมิปฏิบัติการขาออกของปฏิกรณ์

ในกรณีที่ปฏิกรณ์มีความยาวมากและตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงมากปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนถึงจุดที่เรียกว่า สภาวะสมดุลเคมี (chemical equilibrium) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะให้ค่าการแปลงผันสูงสุด (maximum conversion) ที่สภาวะสมดุลเคมีค่า ATE จะมีค่าเท่ากับ 0 แต่ในความเป็นจริง ปฏิกรณ์ไม่ได้มีความยาวมากและตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้มีความว่องไวสูงมากจนทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปถึงสมดุลเคมี ค่า ATE ที่ได้จึงมีค่ามากกว่า 0 และเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพมากขึ้น ก็จะทำให้การปฏิบัติการห่างจากสถานะสมดุลเคมีมากขึ้น การรายงานข้อมูลการปฏิบัติการมักจะมีการรายงานค่า ATE เพื่อบ่งชี้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Bridger and Chinchin, 1970)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. คอมพิวเตอร์
2. โปรแกรมคอมพิวเตอร์

วิธีการ

เป้าหมายของงานวิจัยนี้ คือการหาวิธีทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ การทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ งานวิจัยนี้จะมีแบบจำลองอยู่ 2 ส่วน คือ แบบจำลองที่อธิบายอัตราเร็วของปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ที่สมมติให้การไหลเป็นแบบท่อไหล (Plug flow) และแบบจำลองการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จะใช้ข้อมูลการปฏิบัติการของโรงกลั่นของบริษัท พีทีที โกลบอล เคมิคอล จำกัด (มหาชน) ในการจำลองแบบ

หัวข้อนี้จะแสดงรายละเอียดของข้อมูลการปฏิบัติการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย แบบจำลองกระบวนการในปฏิกรณ์ แบบจำลองการเสื่อมสภาพ วิธีการคำนวณ และหาพารามิเตอร์ในแบบจำลองโดยใช้ข้อมูลการปฏิบัติการ หลังจากนั้นจะนำเสนอวิธีการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบวิธีการนี้โดยการจำลองแบบ

ข้อมูลสถานะปฏิบัติการในโรงงาน

ข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์เป็นข้อมูลปฏิบัติการที่เป็นไปได้ของหน่วยผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ตารางที่ 5 แสดงข้อมูลขององค์ประกอบของสายป้อนประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ จะเห็นได้ว่าไฮโดรคาร์บอนที่ถูกป้อนเข้าระบบจะประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 1 ถึง 6 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล เพื่อให้ง่ายต่อการจำลองแบบในที่นี้จะถือว่าจำนวนคาร์บอนทั้งหมดในไฮโดรคาร์บอนที่ถูกป้อนจะอยู่ในรูปของมีเทน

ตารางที่ 5 สถานะของวัตถุดิบที่ป้อนเข้าสู่ระบบ

สายป้อน	(kmol/hr)
NG feed	929.60
PLF net gas	33.60
Reformer dry feed flow	952.00
Reformer inlet composition after addition of PLF net gas	
H ₂	2.03
N ₂	1.03
CO	1.17
CO ₂	14.17
C1	70.02
C2	7.67
C3	2.54
C4	1.05
C5	0.24
C6	0.08

ตารางที่ 6 ผลการปฏิบัติการในช่วงเริ่มต้นการผลิต

NG Feed, (kmol/hr)	929.60
PLF Net Gas Feed (kmol/hr)	33.60
Total Steam to reformer (kmol/hr)	3483.7
Inlet Steam Carbon ratio, (mol/mol)	3.70
Reformer Outlet pressure, (barg)	28.32
Operating Exit temperature, (°C)	854.20
Approach to Equilibrium, (°C)	1.10
Gas Exit composition (mol dry%)	
CH ₄	4.00
H ₂	69.77
CO	14.28
CO ₂	11.68
N ₂	0.27
Reformer exit dry molar flow (kmol/hr)	3630.00
Reformer exit H ₂ flow (tons/day)	122.50
PSA exit H ₂ flow (tons/day)	124.00
Expected pressure drop (bar)	1.68
Avg. heat flux (ID Basis) (kW/m ²)	70.30
Peak heat flux (ID basis) (kW/m ²)	116.90
Process heat load (MW)	61.99
Maximum TST (°C)	878.90

ตารางที่ 7 ผลการปฏิบัติการหลังจากดำเนินการครบ 5 ปี

NG Feed, (kmol/hr)	929.60
PLF Net Gas Feed (kmol/hr)	33.60
Total Steam to reformer (kmol/hr)	3483.7*
Inlet Steam Carbon ratio, (mol/mol)	3.70
Reformer Outlet pressure, (barg)	27.93
Operating Exit temperature, (°C)	855.30
Approach to Equilibrium, (°C)	3.50
Gas Exit composition (mol dry%)	
CH ₄	4.00
H ₂	69.77
CO	14.30
CO ₂	11.66
N ₂	0.27
Reformer exit dry molar flow (kmol/hr)	3629.40
Reformer exit H ₂ flow (tons/day)	122.50
PSA exit H ₂ flow (tons/day)	124.00
Expected pressure drop (bar)	2.07
Avg. heat flux (ID Basis) (kW/m ²)	70.40
Peak heat flux (ID basis) (kW/m ²)	114.60
Process heat load (MW)	62.08
Maximum TST (°C)	881.00

ตารางที่ 6 และ 7 แสดงข้อมูลการปฏิบัติการในช่วงเริ่มต้นการปฏิบัติการและเมื่อสิ้นสุดปีที่ 5 สำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งในปริมาณการผลิต 120 วันต่อตัน ตามลำดับ ตารางเหล่านี้จะรายงานปริมาณของก๊าซธรรมชาติขาเข้า ขาออก ปริมาณของไอน้ำ อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนอะตอม อุณหภูมิและความดันขาออก ค่า Approach to Equilibrium (ATE) และค่าองค์ประกอบขาออก เป็นต้น ผู้ประกอบการระบุว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจะหมดอายุการใช้งานเมื่อมีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 6 และถ้าดำเนินการปฏิบัติการภายใต้สภาวะที่กำหนด ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถใช้งานได้ถึง 10 ปี

เมื่อเปรียบเทียบผลการปฏิบัติการของทั้ง 2 ตารางพบว่า ปริมาณของก๊าซขาออกมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อดูองค์ประกอบของมีเทนจะพบว่ามีความเท่ากันคือร้อยละ 4 แต่ความดันขาออกในปีที่ 5 จะต่ำกว่าในตอนเริ่มต้นเล็กน้อย อุณหภูมิขาออกในปีที่ 5 จะมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิขาออกในตอนเริ่มต้นการปฏิบัติการอยู่ 1.1°C ค่า ATE ในช่วงเริ่มต้นการปฏิบัติการ (ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีการเสื่อมสภาพ) จะมีค่าเท่ากับ 1.1°C ในปีที่ 5 ค่า ATE จะมีค่าเท่ากับ 3.5°C ค่าของ ATE ที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปฏิบัติการมาตลอด 5 ปี

เมื่อวิเคราะห์ข้อมูลจากตารางที่ 6 และ 7 พบว่าปริมาณโดยโมลของไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีอัตราส่วนเท่ากับ 3.2 เท่าเมื่อเทียบกับไฮโดรคาร์บอนที่หายไป ซึ่งในสมการการเกิดปฏิกิริยาหลักมีอยู่ 3 สมการดังที่แสดงไว้ในสมการ (1), (2) และ (3)



จะเห็นว่าจำนวนไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีจำนวนเป็น 3 เท่าของต่อคาร์บอน (มีเทน) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับข้อมูลปฏิบัติการคือ 3.2 เท่า แสดงว่ากระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำไฮโดรเจนน่าจะเกิดจากปฏิกิริยาที่ 1 มากกว่าปฏิกิริยาอื่น

เพื่อความง่าย งานวิจัยนี้จะสมมติว่าไฮโดรคาร์บอนในสายป้อนเป็นมีเทนทั้งหมด ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอมในหนึ่งโมเลกุลจะถูกแปลงเป็นมีเทนตามจำนวนที่คูณด้วยจำนวนอะตอมของคาร์บอน เช่น อีเทน 1 โมเลกุลจะกลายเป็นมีเทน 2 โมเลกุล เมื่อนำข้อมูลจากตารางที่ 5 มาคำนวณใหม่จะได้ผลลัพธ์ดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ข้อมูลองค์ประกอบสายป้อนที่ใช้ในแบบจำลอง

	ข้อมูลจากโรงงาน	ข้อมูลที่ใช้แบบจำลอง
อัตราการไหลเชิงโมลของสายป้อน (โมล/วินาที)	952	1116.32
องค์ประกอบของสายป้อนแห้ง (mol dry%)		
H ₂	2.03	1.73
N ₂	1.03	0.88
CO	1.17	1.00
CO ₂	14.17	12.08
C1+C2+C3+C4+C5+C6	81.6	84.31

ตารางที่ 8 รายงานอัตราการไหลเชิงโมลของสายป้อนและค่าขององค์ประกอบของก๊าซสำหรับข้อมูลจากโรงงานและข้อมูลที่ดัดแปลงจากข้อมูลของโรงงานเพื่อการจำลองแบบ จากตารางจะเห็นว่าอัตราการไหลเชิงโมลจากโรงงานจะมีค่าน้อยกว่าข้อมูลที่ใช้ในแบบจำลองเนื่องจากการกำหนดไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเป็นมีเทน ทำให้จำนวนโมลของสายป้อนที่ใช้ในแบบจำลองมีค่าเกินจริง และค่าองค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดมีค่าเปลี่ยนไปเนื่องจากค่าปริมาณ H₂, N₂, CO, และ CO₂ ไม่ได้เปลี่ยนแปลงแต่โมลรวมมีการเปลี่ยนแปลงทำให้องค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดเปลี่ยนแปลงไปด้วย

การหาอุณหภูมิปฏิบัติการที่ใช้ในการจำลองแบบ

ตารางที่ 6 รายงานอุณหภูมิการปฏิบัติการขาออก (Operating Exit temperature) เท่ากับ 854.20 °C ความดันเท่ากับ 29.32 บาร์และ Approach to Equilibrium (ATE) เท่ากับ 1.1 °C ข้อมูลขององค์ประกอบและความดันในตารางที่ 6 สามารถใช้คำนวณหาค่าคงที่สมดุลเคมี (K_p) สำหรับปฏิกิริยาที่ 1 โดย

$$K_{p1} = \frac{y_{H_2}^3 y_{CO}}{y_{CH_4} y_{H_2O}} (P^2) \quad (20)$$

เมื่อค่า K_{p1} คือค่าคงที่สมดุลเคมีของสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 1 จากนั้นนำค่า K_{p1} ไปหาอุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมีโดยใช้ความสัมพันธ์ (Hou and Hughes, 2001)

$$K_{p1} = 1.198 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{26830}{T}\right), (\text{kPa}^2) \quad (21)$$

เมื่อคำนวณจากค่าองค์ประกอบขาออกและ K_{p1} ปรากฏว่าอุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมีเท่ากับ 855.88°C และมีค่า ATE เท่ากับ 1.1°C ดังนั้นอุณหภูมิปฏิบัติการที่จะใช้ในแบบจำลองจะเท่ากับ $855.88 + 1.10^\circ\text{C} = 856.98^\circ\text{C}$ ซึ่งจะมีค่าแตกต่างจากตารางที่ 6 อยู่ $(856.98 - 854.20)^\circ\text{C} = 2.78^\circ\text{C}$ เป็นไปได้ว่าสมการความสัมพันธ์ K_{p1} กับอุณหภูมิ (สมการที่ 21) ที่นำเสนอโดย Hou and Hughes (2001) แตกต่างจากสมการความสัมพันธ์ K_{p1} กับอุณหภูมิที่ผู้ประกอบการใช้ในการคำนวณสำหรับข้อมูลการปฏิบัติการปีที่ 5 อุณหภูมิที่คำนวณได้จากความสัมพันธ์เท่ากับ 858.13°C ซึ่งต่างอุณหภูมิปฏิบัติการขาออกจากตารางที่ 7 อยู่ 2.83°C

สภาวะการปฏิบัติการสำหรับการจำลองแบบแสดงในตารางที่ 9

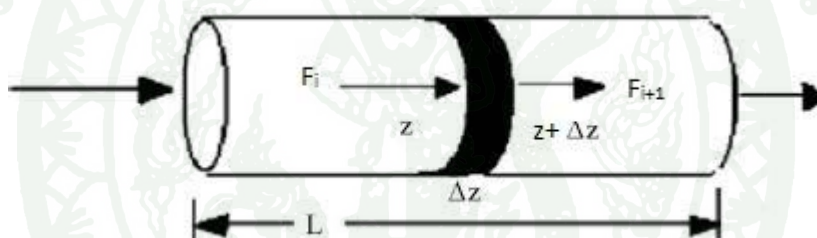
ตารางที่ 9 ข้อมูลการปฏิบัติการที่ใช้ในการจำลองแบบ

สภาวะการปฏิบัติการ		
พารามิเตอร์	ค่า	หน่วย
อุณหภูมิปฏิบัติการ	856.98	$^\circ\text{C}$
ความดันปฏิบัติการ	29.32	Bar
ความยาวปฏิกรณ์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง = 11 cm/ตัว)	12.5	m
พื้นที่หน้าตัดของปฏิกรณ์ 204 ตัว	1.939	m^2
อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C ratio)	3.7	-
$F_{\text{CH}_4,0}$	261.43	mol/s
$F_{\text{H}_2\text{O},0}$	967.29	mol/s
$F_{\text{CO},0}$	3.094	mol/s
$F_{\text{CO}_2,0}$	37.472	mol/s
$F_{\text{H}_2,0}$	5.368	mol/s
$F_{\text{N}_2,0}$	2.724	mol/s

แบบจำลองปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์

ในการสร้างแบบจำลองปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์ผู้วิจัยได้ตั้งข้อสมมติฐานไว้ดังต่อไปนี้

1. กระบวนการดำเนินไปที่สภาวะคงตัว (Steady state)
2. อุณหภูมิสม่ำเสมอของทั้งปฏิกรณ์
3. ถือว่าความดันในปฏิกรณ์สม่ำเสมอไม่เปลี่ยนแปลงในแต่ละการปฏิบัติการ
4. ความเข้มข้นของก๊าซแต่ละชนิดเปลี่ยนแปลงตามแนวความยาวปฏิกรณ์เท่านั้น
5. รูปแบบการไหลของของไหลในปฏิกรณ์เป็นแบบท่อไหล (Plug flow)
6. ไม่มีความต้านทานการแพร่ของมวลสารและความร้อนผ่านรูพรุนภายในอนุภาค
7. จำนวนคาร์บอนทั้งหมดในไฮโดรคาร์บอนที่ถูกป้อนจะอยู่ในรูปของมีเทน



ภาพที่ 5 รูปแบบของปฏิกรณ์แบบท่อไหล

ในปฏิกรณ์แบบท่อไหลองค์ประกอบของของไหลจะเปลี่ยนแปลงตามความยาวของปฏิกรณ์เท่านั้น (ภาพที่ 5) สมการการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลเชิงโมล (mol/s) ต่อพิกัดตามแนวปฏิกรณ์ ภายใต้ข้อสมมติฐานที่กำหนดไว้ข้างต้น แสดงได้ดังนี้

$$\frac{dF_i}{dz} + A\rho \sum_{j=1}^3 \theta_{ij}r_j = 0 \quad (22)$$

โดยที่	F_i	คืออัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซ i (mol/s)
	z	คือความยาวของปฏิกรณ์ (m)
	A	คือพื้นที่หน้าตัดของปฏิกรณ์ (m^2)
	ρ	คือน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของปฏิกรณ์ ($kg.cat/m^3$)
	r_j	คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาของสมการการเกิดปฏิกิริยา j

σ_{ij} คือ stoichiometric coefficient ขององค์ประกอบ i ในปฏิกิริยา j

อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะของกระบวนการในอุตสาหกรรมพบว่าการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงตามการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะต้องเพิ่มเทอมของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ที่อธิบายสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง อันเนื่องมาจากการเสื่อมสภาพ (Levenspiel, 1999)

$$a = \frac{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว}}{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน}} = \frac{-r_j}{-r_{j0}} \quad (23)$$

กระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำมีองค์ประกอบอยู่ 6 ชนิดด้วยกัน คือ มีเทน (CH_4) น้ำ (H_2O) ไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไนโตรเจน (N_2) สมการสำหรับก๊าซแต่ละชนิดที่รวมเทอมของความว่องไวด้วย สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{dF_{\text{CH}_4}}{dz} = aA\rho(-r_1 - r_3) \quad (24)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} = aA\rho(-r_1 - r_2 - 2r_3) \quad (25)$$

$$\frac{dF_{\text{CO}}}{dz} = aA\rho(r_1 - r_3) \quad (26)$$

$$\frac{dF_{\text{CO}_2}}{dz} = aA\rho(r_2 + r_3) \quad (27)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2}}{dz} = aA\rho(3r_1 + r_2 + 4r_3) \quad (28)$$

$$\frac{dF_{\text{N}_2}}{dz} = 0 \quad (29)$$

เมื่อ F_i คืออัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซแต่ละชนิดได้แก่ CH_4 , H_2O , CO , CO_2 , H_2 , และ N_2 ตามลำดับ

r_j คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกนำเสนอโดย Hou and Hughes (2001)

a คือความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา a จะเท่ากับ 1 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ความว่องไวจะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1

สภาวะเริ่มต้นแสดงได้ดังนี้

$$z = 0, \quad F_{\text{CH}_4} = F_{\text{CH}_4,0} \quad (30)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{H}_2\text{O},0} \quad (31)$$

$$F_{\text{CO}} = F_{\text{CO},0} \quad (32)$$

$$F_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2,0} \quad (33)$$

$$F_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2,0} \quad (34)$$

$$F_{\text{N}_2} = F_{\text{N}_2,0} \quad (35)$$

ค่าอัตราการไหลเชิงโมลเริ่มต้นของสภาวะปฏิบัติการรายงานอยู่ในตารางที่ 9 ในส่วนของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่นำเสนอ โดย Hou and Hughes (2001) ความดันย่อยของก๊าซแต่ละชนิดในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 8 และ 9

ในการหาผลเฉลยของชุดสมการอนุพันธ์ งานวิจัยนี้ใช้วิธีของออยเลอร์ที่ปรับปรุงแล้ว (Modified Euler Method) ความแม่นยำของคำตอบจะขึ้นอยู่กับการกำหนดช่วงห่าง (Step size) สำหรับแบบจำลองปฏิกรณ์ในงานวิจัยนี้ จะแบ่งปฏิกรณ์ออกเป็น 1000 ช่วง ซึ่งมากเพียงพอต่อความแม่นยำของคำตอบ รายละเอียดการคำนวณและการเปรียบเทียบผลของช่วงห่างที่แตกต่างกันแสดงอยู่ในภาคผนวก ก.

อัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีหลายรูปแบบ ตารางที่ 10 แสดงอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 10 สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปทั่วไปที่จะถูกใช้ในการจำลองแบบ

สมการ	สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ	หมายเหตุ
1	$-da/dt = k_d P_{CH_4} a^d$	อัตราเร็วของการเสื่อมสภาพอย่างง่าย
2	$-da/dt = k_d (P_{CH_4}/P_{H_2}) a$	อัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ได้จากกลไก
3	$-da/dt = k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	อัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ได้จากการทดลอง

จากตารางที่ 10 สมการที่ 1 ในตารางที่ 10 เป็นสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพจากกฎยกกำลังที่มีแค่มีเทนเกี่ยวข้องกับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพเพียงชนิดเดียว

สมการที่สองเป็นสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่แนะนำเสนอโดย Demicheli และคณะ (1991) โดยมีมีเทนและไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมการที่สามเป็นสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ได้จากห้องปฏิบัติการ โดยตั้งข้อสมมติฐานว่าการเสื่อมสภาพนั้นขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นคือ มีเทนและน้ำ และได้ทำการทดลองภายใต้อุณหภูมิ 800 °C รายละเอียดการทดลองจะถูกแสดงอยู่ในภาคผนวก ข

ความว่องไวในแต่ละตำแหน่งของปฏิกรณ์มักมีค่าไม่เท่ากัน กล่าวคือความว่องไวที่ด้านทางเข้าของปฏิกรณ์มักจะมีค่าต่ำกว่าความว่องไวที่ทางออกของปฏิกรณ์ อีกทั้งความว่องไวจะลดลงตามการใช้งานหรือเวลาที่ผ่านการปฏิบัติการ ค่าองค์ประกอบขาออกของก๊าซชนิดต่างๆ จะถูกอธิบายโดยสมการที่ 24-29 ซึ่งถูกสมมติให้เป็นสภาวะคงตัว ไม่ขึ้นกับเวลา และความว่องไวที่ลดลงจะถูกอธิบายด้วยสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพจากตารางที่ 10 ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลา แต่การ

เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดขึ้นช้ามากเมื่อเทียบกับอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา (สมการที่ 23-28) ดังนั้นการคำนวณหาผลของความว่องไวที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาและตามความยาวปฏิกรณ์ จึงสามารถใช้การคำนวณเชิงตัวเลขโดยการแยกกันในแต่ละขั้นตอนเป็นวงจรการคำนวณ (Loop) ได้ (Nauman, 2008)



วิธีการคำนวณภายใต้สภาวะการปฏิบัติการปกติ

ข้อมูลสภาวะการปฏิบัติการที่ใช้ในการจำลองแบบแสดงอยู่ในตารางที่ 9 สภาวะการปฏิบัติการนี้จะถูกใช้ในการคำนวณตลอดการปฏิบัติการและจะถูกระบุว่า “สภาวะการปฏิบัติการปกติ” การใช้แบบจำลองที่แสดงโดยชุดสมการปรากฏการณ์ของปฏิกรณ์ (สมการที่ 24-29) และสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ (ตารางที่ 10) จำเป็นต้องหาค่าพารามิเตอร์ในแบบจำลองเสียก่อน การหาพารามิเตอร์จะทำโดยอาศัยข้อมูลการปฏิบัติการปกติที่แสดงในตารางที่ 9

ในวันแรกของการปฏิบัติการ (Start of run, SOR) ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ถูกใช้งานจะมีค่าเท่ากับ 1 ทุกช่วงปฏิกรณ์ และจากตารางที่ 6 ได้รายงานค่า ATE มีค่าเท่ากับ 1.1 K ซึ่งเป็นเงื่อนไขเดียวที่มีในวันแรกของการปฏิบัติการ ทำให้พารามิเตอร์ที่จะทำให้เงื่อนไขนี้เป็นจริงจะมีอยู่เพียงตัวเดียวเท่านั้น แต่เมื่อแทนสมการที่ (4) (5) และ (6) (สมการอัตราการผลิตปฏิกิริยา) ลงในแบบจำลองของปฏิกรณ์ จะปรากฏเทอมของค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ p_{k_1} , p_{k_2} และ p_{k_3} ซึ่งเป็นตัวแปรที่ไม่ทราบค่าทั้ง 3 ตัว ในการกำหนดพารามิเตอร์เหล่านี้ ผู้วิจัยเลือกปรับค่า p_{k_1} เพื่อให้แบบจำลองมีเงื่อนไขเดียวกันกับข้อมูลปฏิบัติการคือค่า ATE เท่ากับ 1.1 °C และกำหนดอัตราส่วนของ $p_{k_1}:p_{k_2}:p_{k_3}$ จะเท่ากับ $k_1:k_2:k_3$ ที่รายงานโดย Hou and Hughes (2001)

สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพในงานวิจัยนี้ เลขยกกำลังในสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพจะถูกกำหนดแล้ว ดังนั้นค่าคงที่ของการเสื่อมสภาพ (k_d) จะเป็นพารามิเตอร์เพียงตัวเดียวที่สามารถปรับค่าได้เพื่อให้เป็นไปตามที่เงื่อนไขกำหนด เงื่อนไขของการจำลองแบบในส่วนนี้คือค่า ATE ที่ทางออกของปฏิกรณ์ในเดือนที่ 60 มีค่าเท่ากับ 3.5 K ภายใต้อุณหภูมิและความดันของเดือนที่ 60

หลังจากได้ค่าพารามิเตอร์ในแบบจำลอง การคำนวณหาอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเดือนที่ 60 สามารถทำได้โดยการจำลองแบบเชิงตัวเลข ในที่นี้ถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยาหมดสภาพเมื่อค่ามีเทนสลิป (Methane slip) เท่ากับร้อยละ 6 เมื่อมีเทนสลิปคือร้อยละของมีเทนเมื่อเทียบกับปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้งหมดโดยคำนวณแบบ dry basis

การทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การปฏิบัติการที่ไม่แน่นอน

การใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ข้อมูลของโปรไฟล์ความว่องไวในเวลาปัจจุบัน หากการปฏิบัติการตลอดการดำเนินงานมีความแน่นอน ไม่เปลี่ยนแปลง การคำนวณหาโปรไฟล์ความว่องไวย่อมทำได้ไม่ยาก แต่ปัญหาหนึ่งที่เกิดขึ้นคือการปฏิบัติการที่เปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดของโรงงาน จะทำให้การคำนวณหาโปรไฟล์ความว่องไวเป็นเรื่องที่ยุ่งยาก

งานวิจัยนี้จะเสนอวิธีในการทำนายอายุที่เหลือโดยการคำนวณหาสถานะความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาปัจจุบันโดยอาศัยแบบจำลอง วิธีที่จะนำเสนอในงานวิจัยนี้ เริ่มจากการวิเคราะห์สมการที่อธิบายปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์สำหรับองค์ประกอบ i (สมการที่ 22) ที่รวมเทอมของความว่องไว สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{dF_i}{dz} + a(z) \cdot A_p \sum_{j=1}^3 \theta_{ij} r_j = 0 \quad (36)$$

เมื่อนำสมการที่ 36 มาทำการอินทิเกรต จะได้

$$\int_{F_{i0}}^{F_i} \frac{dF_i}{-A_p \sum_{j=1}^3 \theta_{ij} r_{ji}} = \int_0^L a(z) dz \quad (37)$$

สมการที่ 37 แสดงให้เห็นว่าเมื่อค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องรวมถึงอัตราการไหลเชิงโมลขาเข้า (F_{i0}) ที่อยู่ทางซ้ายมือของสมการถูกกำหนด อัตราการไหลเชิงโมลขาออก (F_i) ที่คำนวณได้จะขึ้นกับเทอม $\int_0^L a(z) dz$ ถ้าค่า $\int_0^L a(z) dz$ มีค่ามาก อัตราการไหลเชิงโมลขาออกจะมีค่าน้อย และการแปลงผันจะมีค่ามาก

เทอมของ $\int_0^L a(z) dz$ ที่ถูกหารด้วยความยาวของปฏิกรณ์จะได้ ความว่องไวเฉลี่ย (Average activity) ซึ่งแสดงไว้ดังนี้

$$\frac{\int_0^L a(z) dz}{L} = a_{avg} \quad (38)$$

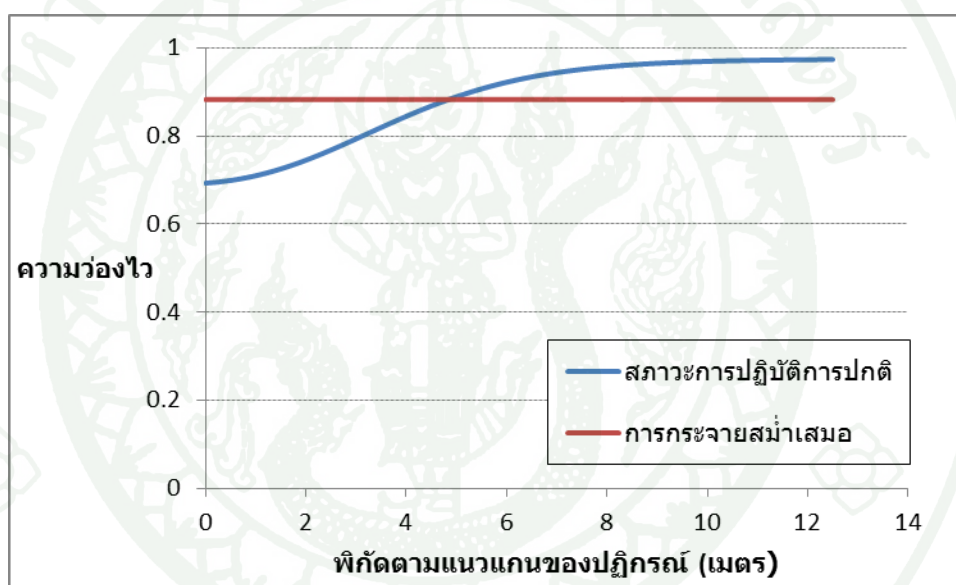
จึงกล่าวได้ว่าค่าการแปลงผันขึ้นกับความว่องไวเฉลี่ย ดังนั้นโปรไฟล์ของความว่องไวที่ต่างกัน แต่มีค่าความว่องไวเฉลี่ยเท่ากันย่อมให้การแปลงผันที่เท่ากัน

ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยทั่วไป การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ด้านหน้าของปฏิกรณ์ก่อนด้านหลังของปฏิกรณ์ (Fogler, 2006) แต่ภายใต้ความไม่แน่นอนของการปฏิบัติการ การทำนายโปรไฟล์ความว่องไวที่แท้จริงเป็นเรื่องยาก สมการที่ 37 แสดงว่า ผลการปฏิบัติการวันนี้ยอมให้ค่าเฉลี่ยของความว่องไวที่ถูกต้อง ภายใต้สมมติฐานว่าแบบจำลองของปฏิกรณ์ถูกต้อง สมการที่ 37 ยังแสดงให้เห็นว่าค่าความว่องไวเฉลี่ยที่หาได้จะไม่ขึ้นกับสาเหตุของการเสื่อมสภาพหรือแบบจำลองการเสื่อมสภาพแต่อย่างใด

ในการทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยา เราจำเป็นต้องทราบอายุหรือสถานะความว่องไวในปัจจุบันเสียก่อน ในกรณีที่ทราบความว่องไวเฉลี่ยปัจจุบัน แต่ไม่ทราบโปรไฟล์ของความว่องไว วิธีที่ง่ายที่สุดในการคำนวณคือกำหนดให้ความว่องไวกระจายอย่างสม่ำเสมออย่างเท่ากันทุกพิสัยตามแนวปฏิกรณ์ คำถามที่เกิดขึ้นคือ หากสมมติให้ความว่องไวเฉลี่ยมีรูปร่างเป็นความว่องไวที่เท่ากันสม่ำเสมอทั้งปฏิกรณ์ จะทำให้การคำนวณอายุที่เหลือคลาดเคลื่อนมากน้อยเพียงใด งานวิจัยนี้จะทดสอบการใช้ความว่องไวเฉลี่ย ที่มีโปรไฟล์ความว่องไวสม่ำเสมอ ว่าจะให้ผลการทำนายแม่นยำเพียงใด

การทดสอบวิธีการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกลำเสนอโดยใช้แบบจำลอง

ภาพที่ 6 แสดงโปรไฟล์ความว่องไวที่แตกต่างกัน 2 กรณี กรณีแรกเป็นความว่องไวที่ได้จากสถานะปฏิบัติการปกติซึ่งจะถูกสมมติให้เป็น โปรไฟล์ความว่องไวที่เกิดขึ้นจริงในปฏิกรณ์ กรณีที่สองเป็นโปรไฟล์ความว่องไวสมำเสมอที่มีความว่องไวเฉลี่ยเท่ากับกรณีแรก การทดสอบจะทำโดยสมมติว่าโปรไฟล์ทั้ง 2 กรณีนี้เป็นสถานะความว่องไวปัจจุบันแล้วจำลองแบบต่อจากเวลานี้ออกไป จนกระทั่งมีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 6 ซึ่งจะถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยาหมดสภาพที่สถานะนี้ ความแตกต่างของอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณจากโปรไฟล์ 2 กรณีนี้จะถูกเปรียบเทียบกัน ถ้าอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกัน จะถือว่าการทำนายอายุด้วยวิธีดังกล่าวมีความคลาดเคลื่อนต่ำ



ภาพที่ 6 โปรไฟล์ความว่องไวตามแนวพิกัดของปฏิกรณ์ สำหรับกรณีโปรไฟล์ความว่องไวที่ได้จากสถานะปฏิบัติการปกติ และกรณีโปรไฟล์ความว่องไวมีค่าสม่ำเสมอ

ในการคำนวณหาอายุตัวเร่งปฏิกิริยา แบบจำลองการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นปัจจัยที่กำหนดอายุของตัวเร่งปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพและค่าพารามิเตอร์ที่ต่างกันย่อมให้อายุของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน

งานวิจัยนี้จะทำการงานวิเคราะห์ความไว (Sensibility analysis) ของเลขยกกำลังในสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่มีผลต่ออายุของตัวเร่งปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ 3

สมการที่เสนอในตารางที่ 10 จะถูกนำมาแปรค่าเลขยกกำลังได้เป็น 18 สมการซึ่งแสดงในตารางที่ 11

ตารางที่ 11 สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการจำลองแบบ

ที่	สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ (-da/dt)	หมายเหตุ
1	$k_d P_{CH_4}$	
2	$k_d P_{CH_4} a$	
3	$k_d P_{CH_4} a^2$	
4	$k_d P_{CH_4} a^3$	
5	$k_d (P_{CH_4}/P_{H_2}) a$	
6	$k_d (P_{CH_4}/P_{H_2}) a^2$	
7	$k_d (P_{CH_4}/P_{H_2}) a^3$	
8	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	ได้จากการทดลอง
*9	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{1.2908}$	เลขยกกำลังของความว่องไว + 0.5
*10	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.2908}$	เลขยกกำลังของความว่องไว - 0.5
*11	$k_d (P_{CH_4}^{2.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของมีเทน + 1
*12	$k_d (P_{CH_4}^{2.016}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของมีเทน + 0.5
*13	$k_d (P_{CH_4}^{0.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของมีเทน - 1
*14	$k_d (P_{CH_4}^{1.016}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของมีเทน - 0.5
*15	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{1.883}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของน้ำ + 1
*16	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{1.383}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของน้ำ + 0.5
*17	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{-0.117}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของน้ำ - 1
*18	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.383}) a^{0.7908}$	เลขยกกำลังความดันย่อยของน้ำ - 0.5

*ดัดแปลงจากสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 8 โดยการลดหรือเพิ่มเลขยกกำลัง

สมการที่ 1-4 ที่แสดงในตารางที่ 11 คือสมการที่แปรเลขยกกำลังของความว่องไว (d) สำหรับสมการที่มีมีเทนเกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว โดย

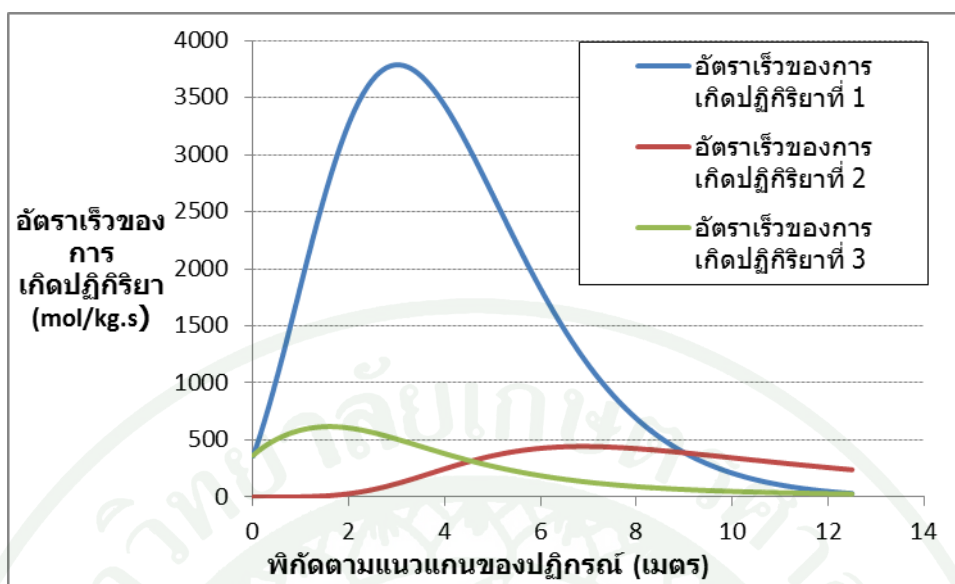
กำหนดให้ d เท่ากับ 0, 1, 2 และ 3 ตามลำดับ สมการที่ 5 จากตารางที่ 11 คือสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ถูกนำเสนอไว้โดย Demicheli และคณะ (1991) ซึ่งมีเลขยกกำลังของความว่องไวเท่ากับ 1 สมการที่ 6-7 คือสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่แปรเลขยกกำลังความว่องไวจากสมการที่ 5 โดยให้ d เท่ากับ 2 และ 3 ตามลำดับ สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 8 คือสมการที่ได้มาจากการทดลองจากห้องปฏิบัติการโดยสมมติให้มีเทนและน้ำเกี่ยวข้องกับเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สมการที่ 9-10 จะเป็นสมการที่แปรเลขกำลังมาจากสมการที่ 8 โดยการเพิ่มและลดเลขยกกำลังของความว่องไว สมการที่ 11-14 คือสมการที่แปรเลขยกกำลังของมีเทน โดยให้เพิ่มขึ้น 1 และ 0.5 และลดเลขยกกำลังของมีเทนลง 1 และ 0.5 ตามลำดับ เช่นเดียวกันกับสมการที่ 15-18 เลขยกกำลังของน้ำในสมการที่ 8 จะถูกแปรโดยการเพิ่มขึ้น 1 และ 0.5 ลดลง 1 และ 0.5 ตามลำดับ

ผลและวิจารณ์

การรายงานผลการจำลองแบบในงานวิจัยนี้จะแสดงผลของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ต่อสมรรถนะของปฏิกรณ์ ต่อมาจะทำการทดสอบวิธีการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ความว่องไวเฉลี่ยเป็นตัวบ่งชี้สถานะตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาปัจจุบัน และใช้ความว่องไวเฉลี่ยในการคำนวณหาอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะเป็นการวิเคราะห์ความไวของพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการคำนวณอายุตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนจะรายงานผลการจำลองแบบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ผู้วิจัยจะพิสูจน์ว่าสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ 1 เป็นสมการหลักในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ต่อด้วยการรายงานค่าพารามิเตอร์ที่ทำให้แบบจำลองนี้เป็นไปตามเงื่อนไขที่กำหนด จากนั้นจะเป็นการแสดงผลการจำลองแบบที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น

จากการวิเคราะห์ข้อมูลจากการปฏิบัติการ ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีอัตราส่วนเท่ากับ 3.2 เท่าเมื่อเทียบกับจำนวนไฮโดรคาร์บอนที่หายไป อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 1 จึงอาจจะเป็นปฏิกิริยาหลักในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ เพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงว่ามีเทนที่หายไป 1 โมลจะได้ไฮโดรเจน 3 โมล เพื่อทดสอบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 1 เป็นปฏิกิริยาหลักจริง ผู้วิจัยจึงทำการคำนวณหาอัตราการผลิตปฏิกิริยาเฉลี่ยตามแนวปฏิกรณ์ของทั้ง 3 สมการโดยใช้แบบจำลอง ภาพที่ 7 แสดงโค้งของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของทั้ง 3 ปฏิกิริยา พบว่าโค้งของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่ 1 มีแนวโน้มที่สูงกว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาสมการที่ 2 และ 3 อย่างเห็นได้ชัด และเมื่อนำโค้งของอัตราเกิดปฏิกิริยาทั้ง 3 ปฏิกิริยามาหาอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย ผลการคำนวณจะแสดงอยู่ในตารางที่ 7 ผลปรากฏว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยที่ได้จากสมการที่ 1 จะสูงกว่าสมการที่ 2 และ 3 อยู่ประมาณ 6 เท่า



ภาพที่ 7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ 3 ปฏิกิริยาหลักในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิภายใต้สภาวะปฏิบัติการปกติ

ตารางที่ 12 ผลการคำนวณค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาสำหรับ 3 ปฏิกิริยาหลักในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

สมการการเกิดปฏิกิริยาในกระการ SMR	อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย (mol/kg.cat s)
(1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	1575.4
(2) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	268.1
(3) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	253.4

ในการหาค่าพารามิเตอร์ที่ทำให้แบบจำลองนี้เป็นไปตามเงื่อนไขที่กำหนด เงื่อนไขที่กำหนดคือในตอนเริ่มต้นการผลิต ค่า ATE จะเท่ากับ $1.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเมื่อสิ้นสุดเดือนที่ 60 ค่า ATE จะเท่ากับ $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะปฏิบัติการที่รายงานไว้ในตารางที่ 6 และ 7 เมื่อพิจารณาในแต่ละช่วงเวลา สำหรับช่วงเริ่มต้นการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาจะยังไม่มีเสื่อมสภาพ ทำให้พารามิเตอร์ที่จะถูกใช้จะยังไม่เกี่ยวกับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้เงื่อนไข ATE เท่ากับ $1.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นจริงได้แก่ $\rho k_1 = 136.354\text{ mol/m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}^{0.25}$, $\rho k_2 = 0.126\text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$ และ $\rho k_3 = 10.322\text{ mol/m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}^{0.25}$

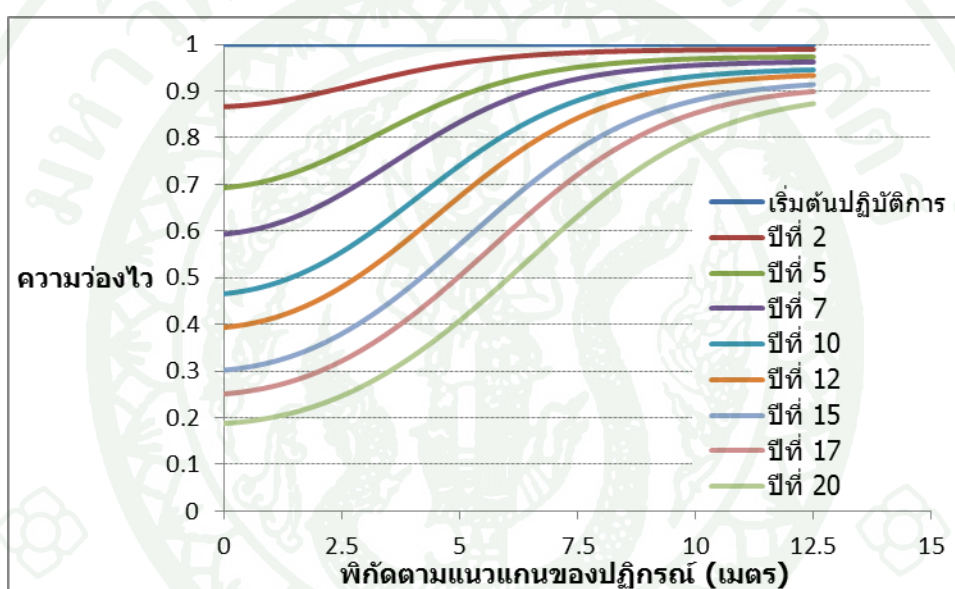
สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ต่างกัน ค่า k_d ที่ทำให้เงื่อนไขเป็นจริงย่อมมีค่าต่างกัน ค่า k_d ของแต่ละสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ทำให้เงื่อนไข ATE เท่ากับ 3.5°C ในเดือนที่ 60 รายงานในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ค่าคงที่ของการเสื่อมสภาพของสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ

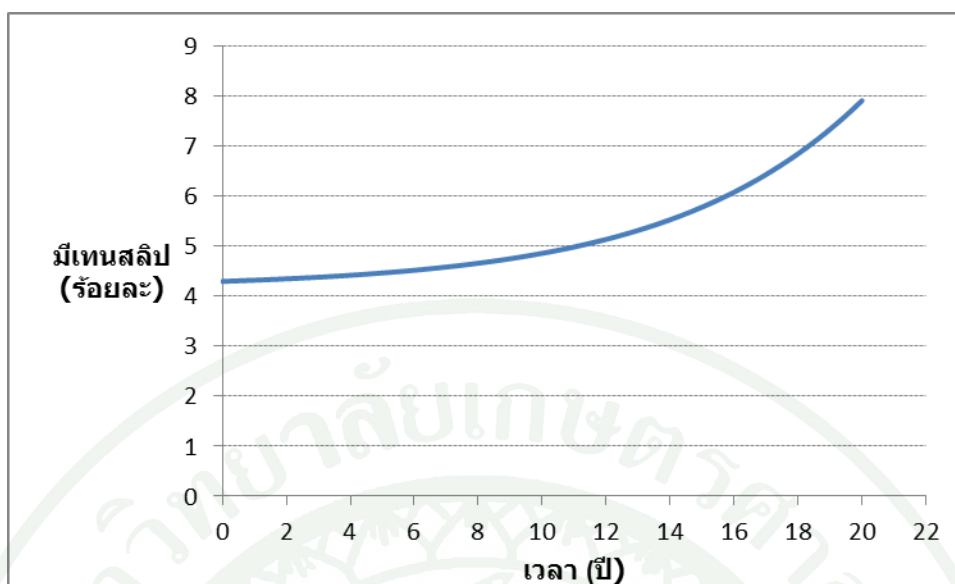
ที่	สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ ($-da/dt$)	ค่าคงที่ของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (k_d)
1	$k_d P_{\text{CH}_4}$	$9.727 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \text{ year}^{-1}$
2	$k_d P_{\text{CH}_4} a$	$1.069 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \text{ year}^{-1}$
3	$k_d P_{\text{CH}_4} a^2$	$1.173 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \text{ year}^{-1}$
4	$k_d P_{\text{CH}_4} a^3$	$1.284 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \text{ year}^{-1}$
5	$k_d (P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}) a$	0.0149 year^{-1}
6	$k_d (P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}) a^2$	0.0219 year^{-1}
7	$k_d (P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}) a^3$	0.0295 year^{-1}
8	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.516}/P_{\text{H}_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	$0.0039 \text{ kPa}^{-0.633} \text{ year}^{-1}$
9	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.516}/P_{\text{H}_2}^{0.883}) a^{1.2908}$	$0.0041 \text{ kPa}^{-0.633} \text{ year}^{-1}$
10	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.516}/P_{\text{H}_2}^{0.883}) a^{0.2908}$	$0.0037 \text{ kPa}^{-0.633} \text{ year}^{-1}$
11	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{2.516}/P_{\text{H}_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	$9.97 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1.633} \text{ year}^{-1}$
12	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{2.016}/P_{\text{H}_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	$2.04 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1.133} \text{ year}^{-1}$
13	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{0.516}/P_{\text{H}_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	$1.047 \text{ kPa}^{0.367} \text{ year}^{-1}$
14	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.016}/P_{\text{H}_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	$0.0681 \text{ kPa}^{-0.133} \text{ year}^{-1}$
15	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.516}/P_{\text{H}_2}^{1.883}) a^{0.7908}$	$6.824 \text{ kPa}^{0.367} \text{ year}^{-1}$
16	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.516}/P_{\text{H}_2}^{1.383}) a^{0.7908}$	$0.1642 \text{ kPa}^{-0.133} \text{ year}^{-1}$
17	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.516}/P_{\text{H}_2}^{-0.117}) a^{0.7908}$	$2.152 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1.633} \text{ year}^{-1}$
18	$k_d (P_{\text{CH}_4}^{1.516}/P_{\text{H}_2}^{0.383}) a^{0.7908}$	$9.219 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1.133} \text{ year}^{-1}$

ผลของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาตลอดอายุการใช้งาน

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโปรไฟล์ความว่องไวตามแนวปฏิกรณ์ มีเทนสลิป และค่าความว่องไวเฉลี่ย ภาพที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความว่องไวและพิกัดตามแนวปฏิกรณ์จากวันแรกที่เริ่มดำเนินการปฏิบัติการจนถึงปีที่ 20 สำหรับกรณีที่อัตราเร็วของการเสื่อมสภาพอธิบายโดยสมการที่ 8 ในตารางที่ 11 ($-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$) ตัวอย่างนี้จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ด้านหน้าของปฏิกรณ์จะเสื่อมสภาพเร็วกว่าด้านหลังของปฏิกรณ์

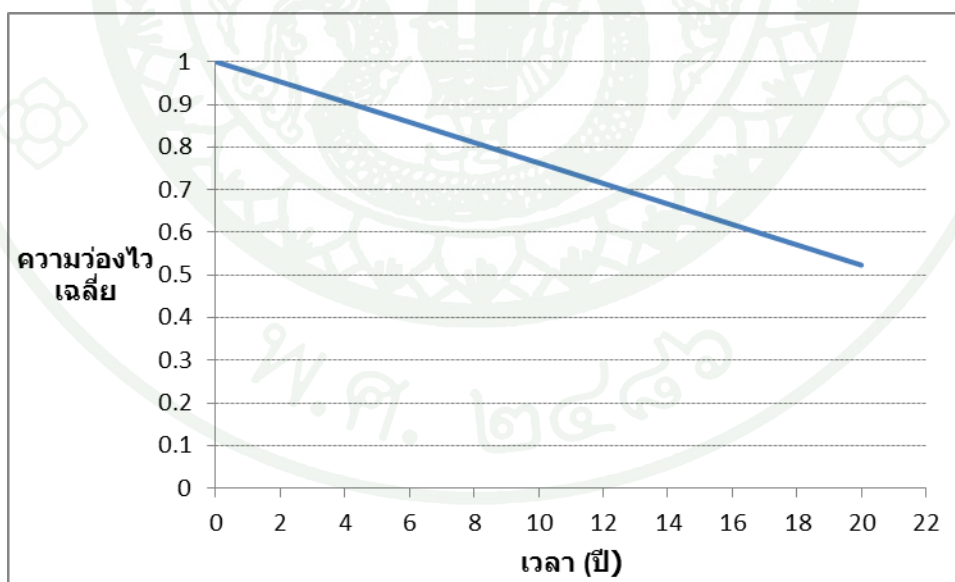


ภาพที่ 8 ความว่องไวตามแนวปฏิกรณ์ตลอด 20 ปี นับจากวันที่เริ่มปฏิบัติการ สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$



ภาพที่ 9 ค่ามีเทนสลิปที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ

$$-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$$

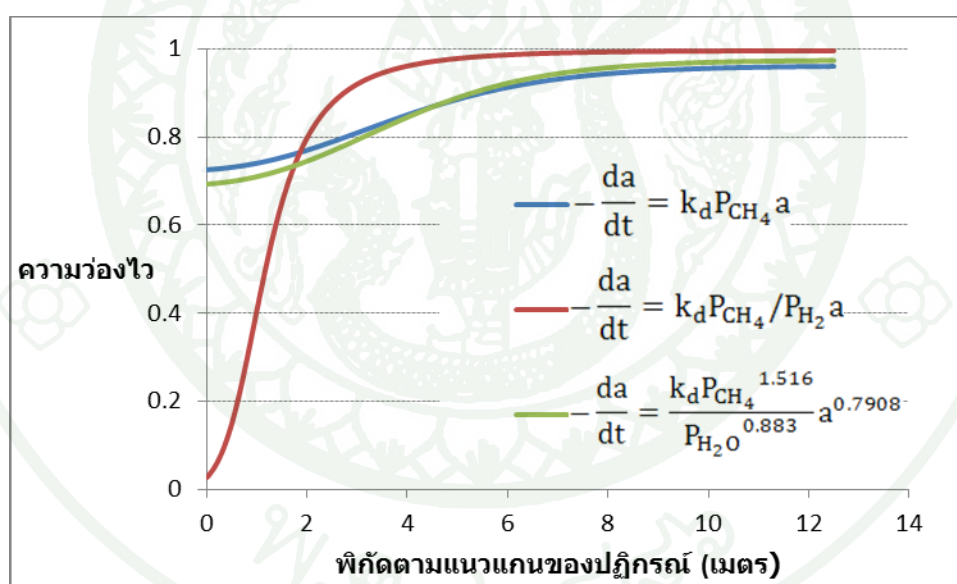


ภาพที่ 10 ค่าความว่องไวจะลี่ยที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ

$$-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$$

ภาพที่ 9 แสดงค่ามีเทนสลิปที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา และภาพที่ 10 แสดงความว่องไวเฉลี่ยที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา จากภาพจะเห็นได้ว่าค่ามีเทนสลิปจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งสอดคล้องกับความว่องไวเฉลี่ยที่ลดลงตามการใช้งานภายใต้สภาวะปฏิบัติการปกติ จากที่กำหนดไว้ข้างต้นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะหมดอายุการใช้งานก็ต่อเมื่อมีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 6 ซึ่งจะตรงกับวันที่ผ่านการใช้งานมา 15 ปี 9 เดือน และมีค่าความว่องไวเฉลี่ยเท่ากับ 0.625

ในการเปรียบเทียบโปรไฟล์ความว่องไวของกรณีสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพในรูปแบบอื่นๆ ภาพที่ 11 แสดงโปรไฟล์ความว่องไวที่แตกต่างกัน 3 ตัวอย่าง สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ 3 กรณีได้แก่ สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 2 (สีน้ำเงิน) สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 5 (สีแดง) และ สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 8 (สีเขียว) ที่แสดงในตารางที่ 11 โดยโปรไฟล์ความว่องไวของทั้ง 3 กรณีจะมีค่าความว่องไวเฉลี่ยเท่ากับ คือ 0.625 และจะตรงกับการปฏิบัติการที่ปีที่ 5 (เดือนที่ 60)



ภาพที่ 11 โปรไฟล์ความว่องไวในรูปแบบที่ต่างกันเมื่อสิ้นสุดปีที่ 5 สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่แตกต่างกัน 3 กรณี

ภาพที่ 11 แสดงให้เห็นว่าโปรไฟล์ความว่องไวของสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่มีไฮโดรเจนมีส่วนเกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพ (เส้นสีแดง) โค้งของความว่องไวตามแนวปฏิกรณ์ด้านทางเข้าจะมีความชันสูงกว่ากรณีอื่นอย่างชัดเจน และด้านทางออกมีความว่องไวสูงหรือยังไม่แสดงผลของการเสื่อมสภาพออกมาให้เห็นได้ชัด

จากข้อมูลข้างต้น ผลลัพธ์ดังกล่าวอาจเป็นประโยชน์ต่อการหาแบบจำลองการเสื่อมสภาพที่แท้จริงของปฏิกรณ์ได้ ยกตัวอย่างเช่นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาจากปฏิกรณ์ด้านทางเข้าและทางออกมาทำการทดลองเพื่อทดสอบความว่องไวของปฏิกิริยา ถ้าในกรณีที่ผลของความว่องไวด้านทางเข้ามีความว่องไวต่ำกว่าด้านทางออกมากๆ อาจเป็นไปได้ว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายโดยสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 5

ภาพที่ 11 ยังยืนยันอีกด้วยว่าโปรไฟล์ของความว่องไวไม่มีผลต่อการคำนวณถ้าความว่องไวเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน เพราะทั้ง 3 โปรไฟล์ที่มีความว่องไวเฉลี่ยเท่ากันและผลการคำนวณก็ให้ค่ามีเทนสลิปเท่ากันคือร้อยละ 4.46

ผลการจำลองแบบส่วนนี้จะเป็นการเปรียบเทียบข้อมูลการจำลองแบบต่อข้อมูลจากการปฏิบัติการ ตารางที่ 14 และ 15 เปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการปฏิบัติการและผลลัพธ์ที่คำนวณได้จากแบบจำลองในช่วงเริ่มต้นกระบวนการและสิ้นสุดเดือนที่ 60

ตารางที่ 14 ผลการเปรียบเทียบข้อมูลการปฏิบัติการและผลลัพธ์จากแบบจำลองในช่วงเริ่มต้นการปฏิบัติการ

เปรียบเทียบข้อมูล	ข้อมูลการปฏิบัติการ	ผลลัพธ์จากแบบจำลอง
สายป้อน (mol/s)	952.00	1116.32
S/C ratio	3.70	3.70
อุณหภูมิปฏิบัติการ (°C)	854.20	856.98
ความดันปฏิบัติการ (barg)	28.32	28.32
Approach to Equilibrium (°C)	1.10	1.10
อุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมี (°C)	853.10	855.88
องค์ประกอบของก๊าซขาออก (mol dry %)		
CH ₄	4.00	4.29
H ₂	69.77	70.25
CO	14.28	15.48
CO ₂	11.68	9.71
N ₂	0.27	0.27
อัตราการไหลเชิงโมลขาออก (dry mol/s)	1008.33	1024.40
อัตราการไหลของไอน้ำขาออก (mol/s)	665.74	687.87

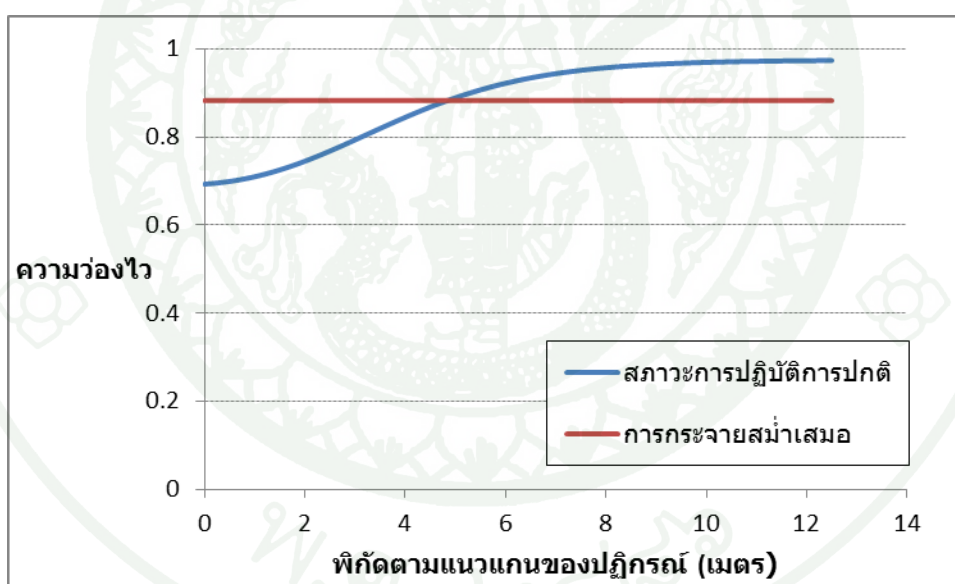
ตารางที่ 15 ผลการเปรียบเทียบข้อมูลการปฏิบัติการและผลลัพธ์จากแบบจำลองในช่วงสิ้นสุดเดือนที่ 60

เปรียบเทียบข้อมูล	ข้อมูลการปฏิบัติการ	ผลลัพธ์จากแบบจำลอง
สายป้อน (mol/s)	952.00	1116.32
S/C ratio	3.70	3.70
อุณหภูมิปฏิบัติการ (°C)	855.30	858.13
ความดันปฏิบัติการ (barg)	27.93	27.93
Approach to Equilibrium (°C)	3.50	3.50
อุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมี (°C)	851.80	854.58
องค์ประกอบของก๊าซขาออก (mol dry %)		
CH ₄	4.00	4.32
H ₂	69.77	70.12
CO	14.30	15.97
CO ₂	11.66	9.33
N ₂	0.27	0.27
อัตราการไหลเชิงโมลขาออก (dry mol/s)	1008.17	1017.20
อัตราการไหลของไอน้ำขาออก (mol/s)	665.94	692.25

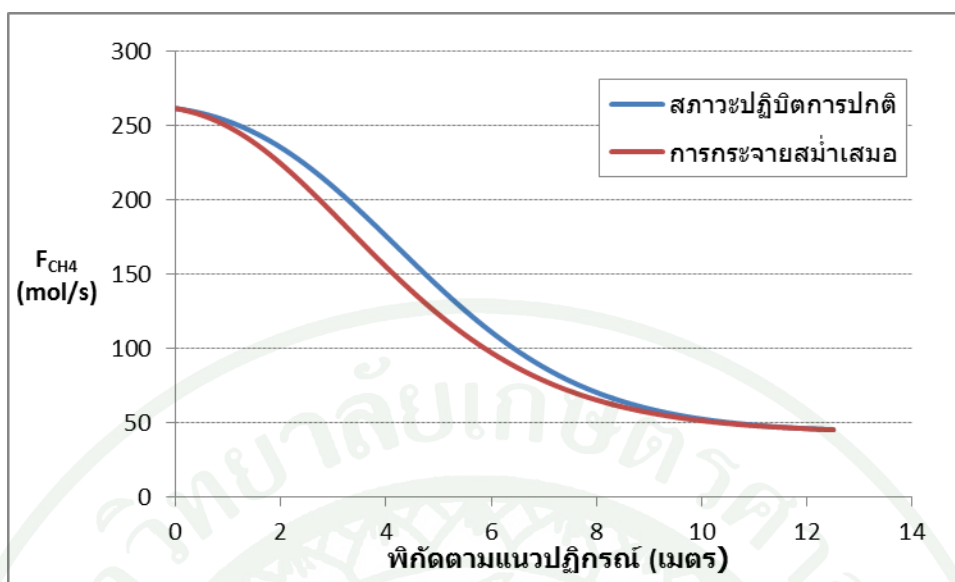
จากตารางที่ 14 และ 15 จะเห็นได้ว่าพารามิเตอร์ทั้ง 2 ชุดข้อมูลที่มีค่าใกล้เคียงกัน ได้แก่ อุณหภูมิของการปฏิบัติการ อันเนื่องมาจากการคำนวณอุณหภูมิสมดุลปฏิกิริยาเคมีจากแบบจำลอง ได้อ้างอิงสมการ Kp-T correlation (สมการที่ 20) และองค์ประกอบของก๊าซขาออกซึ่งเป็นผลมาจาก อัตราการเกิดปฏิกิริยา (สมการที่ 4-6) จากผลการคำนวณ ค่าของสายป้อน (F_p , mol/s) ในแบบจำลองมีค่าสูงกว่าข้อมูลจากการปฏิบัติการเนื่องจากในแบบจำลองคาร์บอนในไฮโดรคาร์บอนขาเข้าถูกสมมติให้เข้าไปในรูปของมีเทนทั้งหมด ในขณะที่ข้อมูลจากการปฏิบัติการจะประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด

ผลการทดสอบวิธีการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกลำเสนอโดยใช้แบบจำลอง

ในการศึกษาการจัดการกับความไม่แน่นอนของการปฏิบัติการ การทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จะใช้ความว่องไวเฉลี่ยเป็นตัวบ่งชี้สถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ เวลาปัจจุบัน วิธีการจำลองแบบคือสมมติว่าการปฏิบัติการเมื่อสิ้นสุด 5 ปี เป็นการปฏิบัติการ ณ วันนี้ เมื่อนำข้อมูลการปฏิบัติการเมื่อสิ้นสุดปีที่ 5 มาคำนวณหาความว่องไวเฉลี่ยได้ผลลัพธ์เท่ากับ 0.882 และจากการจำลองแบบสมมติให้การปฏิบัติการตลอด 5 ปีไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีโปรไฟล์ความว่องไวที่คำนวณได้จากการปฏิบัติการปกติ (ภาพที่ 12 เส้นสีน้ำเงิน) และเมื่อทราบความว่องไวเฉลี่ยแต่ไม่ทราบรูปร่างของโค้งความว่องไว ตามที่รายงานไว้ข้างต้นวิธีที่ง่ายที่สุดในการสมมติโปรไฟล์ความว่องไวคือให้ความว่องไวมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอในปฏิกรณ์ (ภาพที่ 12 เส้นสีแดง) คำถามคือ การทำนายอายุที่เหลือโดยใช้โปรไฟล์ที่ต่างจากโปรไฟล์จริงจะให้ผลการคำนวณการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาผิดไปมากน้อยเพียงใด



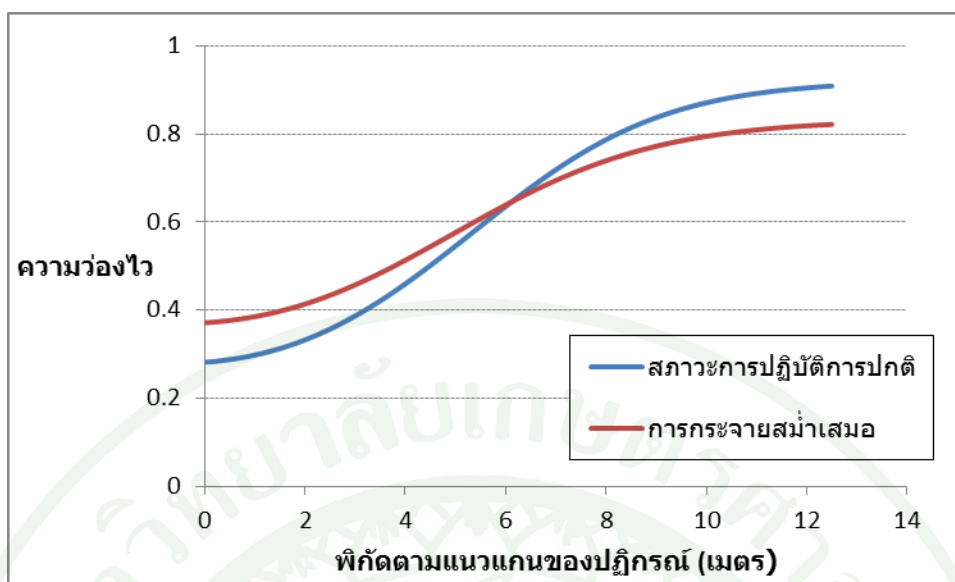
ภาพที่ 12 โค้งความว่องไวตามแนวปฏิกรณ์ ที่มีความว่องไวเฉลี่ยเท่ากับ 0.882 ที่สภาวะการปฏิบัติการปกติในเดือนที่ 60 และกรณีที่มีความว่องไวมีค่าสม่ำเสมอตลอดทั้งปฏิกรณ์ สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$



ภาพที่ 13 อัตราการไหลของมีเทนตามพิกัดปฏิกรณ์ กรณีสภาวะการปฏิบัติการปกติในเดือนที่ 60 และกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอตลอดทั้งปฏิกรณ์ สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$

ภาพที่ 12 แสดงโค้งของโปรไฟล์ความว่องไวที่แตกต่างกันสำหรับกรณีสภาวะการปฏิบัติการปกติที่ปีที่ 5 และกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอตลอดทั้งปฏิกรณ์ ทั้ง 2 กรณีมีความว่องไวเฉลี่ยเท่ากันคือ 0.882 และให้มีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 4.46 ภาพที่ 13 แสดงอัตราไหลของมีเทนที่เปลี่ยนแปลงไปตามแนวปฏิกรณ์ จะเห็นได้ว่าแม้โค้งของทั้ง 2 กรณีจะมีรูปร่างต่างกันแต่ที่ทางออกของปฏิกรณ์ยังให้ผลลัพธ์ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งตรงตามที่พิสูจน์ไว้ในสมการที่ 37 คือเมื่อความว่องไวเฉลี่ยเท่ากันจะให้ค่ามีเทนขาออกที่เท่ากัน

หลังจากนั้นนำโปรไฟล์ความว่องไวของทั้ง 2 กรณีมาคำนวณต่อจากปีที่ 5 ภายใต้สภาวะการปฏิบัติการปกติ โดยใช้แบบจำลองการเสื่อมสภาพที่ 8 ($-da/dt = k_d (P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883}) a^{0.7908}$) ภาพที่ 14 แสดงโปรไฟล์ความว่องไวที่ให้มีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 6 ปรากฏว่าอายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณได้สำหรับกรณีสภาวะปฏิบัติการปกติเท่ากับ 15 ปี 9 เดือน และสำหรับกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอเท่ากับ 15 ปี 11 เดือน ซึ่งกรณีจากสภาวะปฏิบัติการปกติจะให้อายุที่น้อยกว่ากรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมออยู่ 2 เดือน



ภาพที่ 14 โล้งของความว่องไวตามแนวปฏิกิริยา ที่ให้ค่ามีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 6 กรณีสภาวะการปฏิบัติการปกติและกรณีความว่องไวกระจายสมำเสมอ สำหรับสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ $-da/dt = k_d P_{CH_4}^{1.516} / P_{H_2O}^{0.883} a^{0.7908}$

ภาพที่ 14 แสดงความว่องไวที่เปลี่ยนแปลงไปจากภาพที่ 12 หลังผ่านการปฏิบัติการจนกระทั่งให้ค่ามีเทนสลิปเท่ากับร้อยละ 6 ภายใต้สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 8 จะเห็นว่าโ้งของความว่องไวที่ได้จากโปรไฟล์ปกติมีความชันกว่าโ้งที่ได้จากโปรไฟล์การกระจายสมำเสมอ

ตารางที่ 16 ผลการจำลองแบบการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแบบจำลองการเสื่อมสภาพในกรณีต่างๆและผลการเปรียบเทียบอายุตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกรณีสภาวะการปฏิบัติการปกติและกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอตลอดความยาวปฏิกรณ์

สมการ อัตราเร็ว ของการ เสื่อมสภาพ	อาย (เดือน)	การ ปฏิบัติ การปกติ	การ ปฏิบัติ การปกติ	ความ ว่องไว เฉลี่ย	% ความ แตกต่าง
(-da/dt)	ชนิด				
1	$k_d P_{CH_4}$	CH ₄ , d=0	162	169	4.32
2	$k_d P_{CH_4} a$	CH ₄ , d=1	201	201	0
3	$k_d P_{CH_4} a^2$	CH ₄ , d=2	246	241	-2.03
4	$k_d P_{CH_4} a^3$	CH ₄ , d=3	300	293	-2.33
5	$k_d (P_{CH_4}/P_{H_2}) a$	CH ₄ H ₂ , d=1	192	192	0
6	$k_d (P_{CH_4}/P_{H_2}) a^2$	CH ₄ H ₂ , d=2	275	250	-9.09
7	$k_d (P_{CH_4}/P_{H_2}) a^3$	CH ₄ H ₂ , d=3	366	318	-13.11
8	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	การทดลอง	189	191	1.06
9	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{1.2908}$	*d+0.5(>1)	211	209	-0.95
10	$k_d (P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.2908}$	*d-0.5(<1)	168	174	3.57
11	$k_d (P_{CH_4}^{2.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	*m+1	182	185	1.65
12	$k_d (P_{CH_4}^{2.016}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	*m+0.5	184	187	1.63
13	$k_d (P_{CH_4}^{0.516}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	*m-1	209	209	0
14	$k_d (P_{CH_4}^{1.016}/P_{H_2}^{0.883}) a^{0.7908}$	*m-0.5	197	198	0.51

ตารางที่ 16 (ต่อ)

สมการ อัตราเร็ว ของการ เสื่อมสภาพ	$(-da/dt)$	ชนิด	อายุ (เดือน)		
			การ ปฏิบัติการ ปกติ	ความ ว่องไว เฉลี่ย	% ความ แตกต่าง
15	$k_d(P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2O}^{1.883})a^{0.7908}$	*n+1	193	194	0.52
16	$k_d(P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2O}^{1.383})a^{0.7908}$	*n+0.5	191	192	0.52
17	$k_d(P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2O}^{-0.117})a^{0.7908}$	*n-1	186	188	1.08
18	$k_d(P_{CH_4}^{1.516}/P_{H_2O}^{0.383})a^{0.7908}$	*n-0.5	187	189	1.07

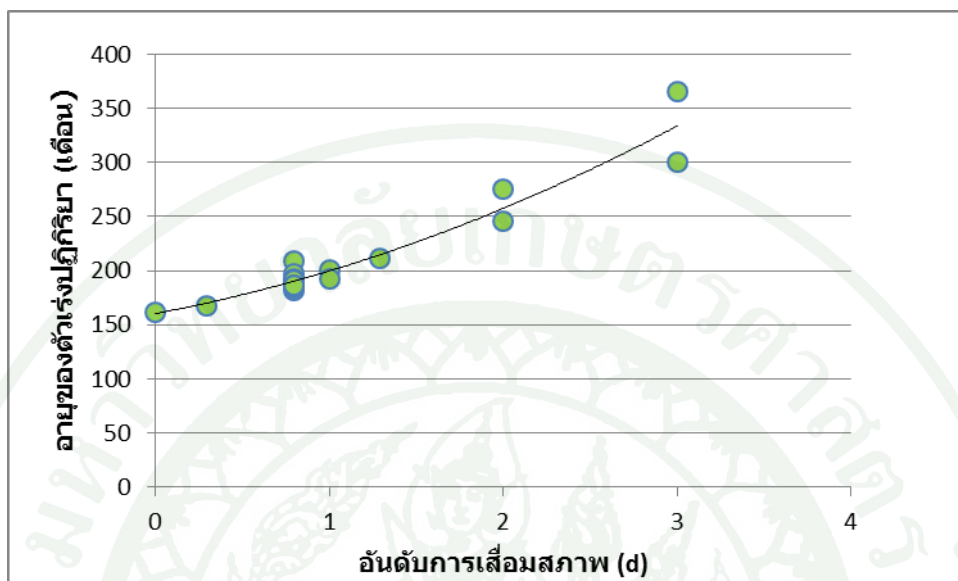
*เพิ่มหรือลดเลขยกกำลังจากสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 8

ตารางที่ 16 แสดงผลการจำลองแบบการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เมื่อพิจารณาสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 1-4 จะเห็นได้ว่าที่อันดับการเสื่อมสภาพเท่ากับ 0 (สมการที่ 1) อายุของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเท่ากับ 162 เดือน (13 ปี 6 เดือน) และอายุของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงขึ้นเมื่ออันดับของการเสื่อมสภาพมีค่าสูงขึ้น กระทั่งเท่ากับ 300 เดือน (25 ปี) เมื่ออันดับการเสื่อมสภาพเท่ากับ 3 (สมการที่ 4) การเพิ่มขึ้นของอายุตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออันดับการเสื่อมสภาพสูงขึ้นแสดงโดยผลการคำนวณสำหรับสมการที่ 5-7 เช่นเดียวกัน

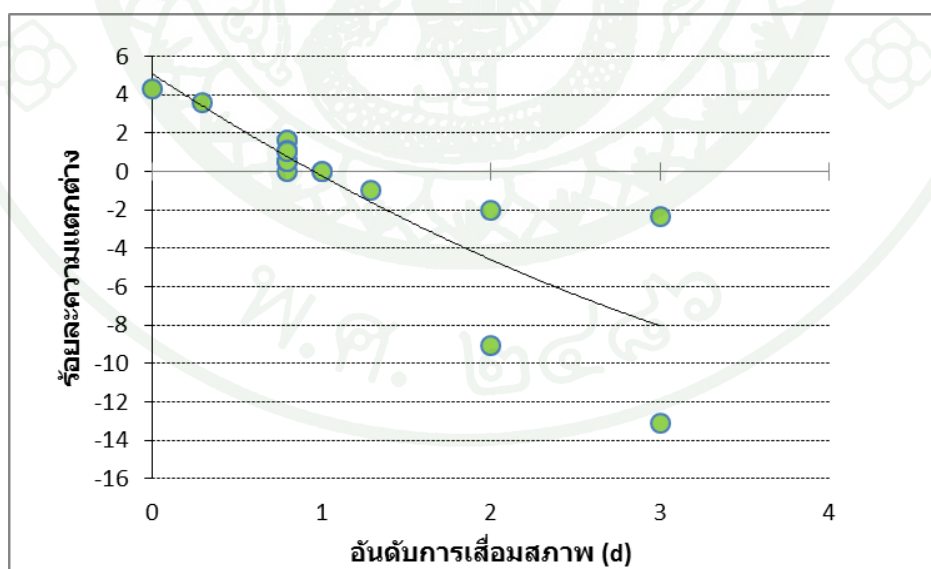
การวิเคราะห์ความไวของพารามิเตอร์ทำโดยการเปลี่ยนแปลงตัวเลขจากสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 8 (สมการที่ 9-18) ผลปรากฏว่าอายุของตัวเร่งปฏิกิริยามีความไวต่อเลขยกกำลังของความว่องไวที่สุด ขณะที่เลขยกกำลังของมีเทนจะมีความไวรองลงมา และเลขยกกำลังของน้ำจะมีผลต่ออายุตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยที่สุด

เมื่อทำการเปรียบเทียบอายุตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกรณีสำหรับกรณีสถานะการปฏิบัติการปกติและกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอตลอดทั้งปฏิกรณ์ พบว่าที่อันดับของความว่องไวเท่ากับหนึ่งผลการคำนวณการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ผลลัพธ์เท่ากัน (สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 2,5) สำหรับเลขยกกำลังที่น้อยกว่า 1 ผลการคำนวณในกรณีความว่องไวกระจายสม่ำเสมอจะให้ผลการทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า (Overestimation) และสำหรับ

อันดับการเสื่อมสภาพที่มีค่ามากกว่า 1 ผลการคำนวณในกรณีความว่องไวสมำเสมอกลับให้อายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่ากรณีภาวะปฏิบัติการปกติ (Underestimation)



ภาพที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างอายุตัวเร่งปฏิกิริยาและอันดับการเสื่อมสภาพ



ภาพที่ 16 ผลความแตกต่างของการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการปฏิบัติการปกติและกรณีความว่องไวสมำเสมอ

ภาพที่ 15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอายุของตัวเร่งปฏิกิริยาและอันดับการเสื่อมสภาพ จะสังเกตเห็นว่าอายุตัวเร่งปฏิกิริยาทำคำนวณได้จะเพิ่มขึ้นตามอันดับการเสื่อมสภาพที่เพิ่มขึ้น และภาพที่ 16 แสดงความแตกต่างของการคำนวณการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกรณีความว่องไวที่คำนวณได้จากการปฏิบัติการปกติและกรณีความว่องไวเฉลี่ยที่สมมติให้มีโปรไฟล์ความว่องไวสม่ำเสมอ ในกรณีที่อันดับการเสื่อมสภาพมีค่าใกล้ 1 หรือเท่ากับ 1 ผลการทำนายอายุตัวเร่งจะให้ค่าใกล้เคียงกัน และจะผลต่างจะมากขึ้นเมื่อค่า d หรืออันดับการเสื่อมสภาพมีค่าห่างจาก 1 มากขึ้น กรณีที่อันดับการเสื่อมสภาพน้อยกว่า 1 ผลการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ความว่องไวสม่ำเสมอ จะให้อายุตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าการปฏิบัติการปกติ ในทางตรงกันข้ามการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การกระจายความว่องไวสม่ำเสมอจะให้ผลลัพธ์ที่ต่ำกว่าก็ต่อเมื่ออันดับการเสื่อมสภาพมีค่ามากกว่า 1

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อหาวิธีการทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำด้วยข้อมูลที่มีจำกัดภายใต้เงื่อนไขการปฏิบัติการที่มีความไม่แน่นอน จากการวิเคราะห์พบว่า โปรไฟล์ของความว่องไวที่แตกต่างกันแต่ความว่องไวเฉลี่ยมีค่าเท่ากัน จะให้ค่าการแปลงผันที่เท่ากัน และค่าเฉลี่ยของความว่องไว ณ เวลาปัจจุบันสามารถหาได้จากแบบจำลองโดยนำข้อมูลการปฏิบัติการของปัจจุบันมาคำนวณ โดยไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงกลไกการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือแบบจำลองการเสื่อมสภาพในช่วงที่ผ่านมา

โปรไฟล์ความว่องไวที่คำนวณได้จากอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ ($-da/dt$) จะมีโค้งที่มีการเสื่อมสภาพที่ด้านทางเข้าของปฏิกรณ์จะเสื่อมสภาพเร็วกว่าด้านทางออกของปฏิกรณ์ และสำหรับโปรไฟล์ที่คำนวณได้จากสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่มีไฮโดรเจนเกี่ยวข้อง โค้งที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะชันมากในทางเข้าของปฏิกรณ์และทางออกของปฏิกรณ์ยังคงแสดงผลของความสภาน้อยมากเมื่อเทียบกับโปรไฟล์ความว่องไวจากกรณีสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพอื่นๆ ในเวลาเดียวกัน

ในการวิเคราะห์ความไวของพารามิเตอร์พบว่า แนวโน้มของอายุตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอันดับการเสื่อมสภาพเป็นหลัก กล่าวคืออันดับการเสื่อมสภาพที่เพิ่มสูงขึ้น จะมีผลต่ออายุตัวเร่งปฏิกิริยาไปในทิศทางที่เพิ่มสูงขึ้น เลขยกกำลังบนมีเทนที่เปลี่ยนแปลงไปจะมีผลต่ออายุตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าอันดับการเสื่อมสภาพแต่จะมีผลมากกว่าเลขยกกำลังของน้ำที่เปลี่ยนแปลงไป

ในการทดสอบวิธีการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ความว่องไวเฉลี่ย เมื่อเปรียบเทียบโปรไฟล์ความว่องไวที่คำนวณได้จากการปฏิบัติการปกติตลอด 5 ปี และความว่องไวสม่ำเสมอที่มีค่าความว่องไวเฉลี่ยเท่ากันทั้งกรณีคือ 0.882 จากผลการจำลองแบบจะเห็นได้ว่าอันดับการเสื่อมสภาพในสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ผลต่อการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออันดับการเสื่อมสภาพที่ค่าเท่ากับ 1 หรือใกล้เคียง 1 ผลการจำลองแบบพบว่าอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากันสำหรับกรณีความว่องไวสม่ำเสมอ (ความว่องไวเฉลี่ย) และโปรไฟล์ความว่องไวจากการปฏิบัติการปกติ สำหรับอันดับการเสื่อมสภาพที่น้อยกว่า 1 ผลการคำนวณในกรณี

ความว่องไวสมำเสมอจะให้ผลการทำนายอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า (Overestimation) และสำหรับอันดับการเสื่อมสภาพที่มีค่ามากกว่า 1 ผลการคำนวณในกรณีความว่องไวสมำเอวกลับให้อายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่ากรณีสภาวะปฏิบัติการปกติ (Underestimation)

ข้อเสนอแนะ

1. จากผลการจำลองแบบพบว่าสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่แตกต่างกันจะให้ผลการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เท่ากัน ด้วยข้อมูลที่จำกัดคือข้อมูลการปฏิบัติการในวันที่เริ่มต้นกระบวนการ และข้อมูลการปฏิบัติการเมื่อสิ้นสุดปีที่ 5 ทำให้ผลการจำลองแบบถูกจำกัดอยู่ในกรอบ 5 ปี ส่งผลต่อการคำนวณอายุที่เหลือของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นข้อมูลการปฏิบัติการเพิ่มเติมจะเป็นตัวช่วยเพื่อเพิ่มขอบเขตในการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาหรือช่วยในการตัดสินใจในการเลือกใช้สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่เหมาะสมกับปฏิกรณ์

2. ค่าความว่องไวเฉลี่ยถูกใช้เป็นพารามิเตอร์บอกสถานะตัวเร่งปฏิกิริยา ณ เวลาปัจจุบันในงานวิจัยนี้ แต่การรายงานสถานะตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมักจะรายงานอยู่ในรูป ATE ดังนั้นหากทราบความสัมพันธ์ทั่วไประหว่างความว่องไวเฉลี่ยและค่า ATE จะทำให้การคำนวณอายุตัวเร่งปฏิกิริยาจะง่ายขึ้น

3. งานวิจัยนี้ได้สมมติว่าปฏิกรณ์บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีรูปพรุน พบว่าการใช้ความว่องไวเฉลี่ยในการบอกสถานะตัวเร่งปฏิกิริยา ณ เวลาปัจจุบันสามารถทำได้ คำถามคือสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูปพรุน ความว่องไวเฉลี่ยจะสามารถใช้บอกสถานะตัวเร่งปฏิกิริยา ณ เวลาปัจจุบันได้หรือไม่ การจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูปพรุนจึงเป็นกรณีที่ควรจะศึกษาเพิ่มเติม

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- วรรณวิไล จำรูญโรจน์ และชัยพร วิบูลย์วัชร. 2556. การสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ. โครงการงานวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Akers W.W. and D.P. Camp, 1995. Kinetic of the methane-steam reaction/ **A.I. Ch.E. Journal**, 1, 471-475
- Alstrup I., M.T. Tavares, C.A. Bernardino, O. Sorensen, and J.R. Rostrup-Nielsen, 1998. Carbon formation on nickel and nickel-copper alloy catalysts. **Materials and Corrosion** 49, 367-372.
- Bridger G. W. and G. C. Chinchin. 'Catalyst Handbook', Wolfe Scientific Books, London, 1970, p. 64.
- Chen, Y., C. Xie, Y. Li, C. Song and T. B. Bolin, 2010. Sulfur poisoning mechanism of steam reforming catalysts: an X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopic study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 12, 5707–5711.
- De Deken, J.C., E.F. Devos and G.F. Froment, 1982. Steam reforming of natural gas. Intrinsic kinetics, diffusional influences and reactor design. **ACS Symposium Series** 196, 180-197
- Demicheli, M.C., E.N. Ponzi, O.A. Ferretti and A.A. Yeramian, 1991. Kinetic of carbon formation from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixture on nickel-alumina catalyst. **The Chemical Engineering Journal** 46, 129-136

- Fogler, H.S., 2006. Elements of Chemical Reaction Engineering 4th Ed. Prentice Hall Professional Technical Reference.
- Forzatti P. and L. Lietti, 1999. Catalyst deactivation. **Catalysis today** 52, 165-181.
- Hazzim F. Abbas and W.M.A. Wan Daud, 2010. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy** 35, 1160-1190.
- Hashemnejad, S. M. and M. Parvari, 2011. Deactivation and Regeneration of Nickel-Based Catalysts for Steam-Methane Reforming. **Chinese Journal of Catalysis** Vol.32, No.2, 273-279.
- Hou, K. and R. Hughes, 2001. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal** 82, 311-328.
- Levenspiel, O., 1999. Chemical Reaction Engineering 3rd Ed. John Wiley & Sons.
- Lipman T., 2011. An Overview of Hydrogen Production and Storage Systems with Renewable Hydrogen case Studies, **A Clean Energy States Alliance Report**
- Nauman E. B., 2008. Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup, John Wiley & Sons, Inc.
- Numaguchi, T. and K. Kikuchi, 1988. Intrinsic kinetics and design simulation in a complex reaction network: Steam methane-reforming. **Chemical Engineering Science** 43, 2295-2301
- Richardson, J.T., S.A. Paripatyadar and J.C. Shen, 1988. Dynamics of a sodium heat pipe reforming reactor. **A.I. Ch.E. journal** 34, 743-752

Ross J.R. and M.C.F. Steel, 1972. Mechanism of the steam reforming over a coprecipitated nickel-alumina catalyst, **Journal of Chemical Society of the Faraday Transaction 1**, 10-21

Rostrup-Nielsen J.R. and J. Bogild Hansen, 2011. Chapter 4 Steam Reforming for Cells. **Fuel Cells**, 49-71

Schlapbach L. and A. Züttel, 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications, **Nature**, 414, p. 353-357.

Sehested, J., 2003. Sintering of nickel steam-reforming catalysts. **Journal of Catalysis** 217, 417-426.

Sehested, J., A. Carlsson, T.V.W. Janssens, P.L. Hansen and A.K. Datye, 2001. Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on Mg/Al₂O₄ Spinel Supports. **Journal of Catalysis** 197, 200–209.

Sehested, J., J.A.P. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard and J.K. Nørskov, 2004. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. **Journal of Catalysis** 223, 432–443.

Steinberg M., 1999. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming, **International Journal of Hydrogen Energy** 24, 771-777

Szepe, S. and O. Levenspiel, 1968. Optimal temperature policies for reactors subject to catalyst deactivation – I batch reactor, **Chemical Engineering Science** 23, 881-894

Trim D. L. 1999. Catalysts for the control of coking steam reforming, **Catalysis Today** 49, 3-10

Van Beurden, P., 2004. On the catalytic aspects of steam-methane reforming, **A Literature Survey. Report of ECN**, the Netherlands, 1-27.

Xu, J. and G.F. Froment, 1989. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. I. Intrinsic Kinetics. **A.I. Ch.E. journal** 35, 88-96





ภาคผนวก



วิธีหาผลเฉลยของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

แบบจำลองการทำนายอายุตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ แบบจำลองที่อธิบายอัตราเร็วของปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ และแบบจำลองการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับแบบจำลองที่อธิบายอัตราเร็วของปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ซึ่งถูกสมมติให้การไหลเป็นแบบท่อไหลของแต่ละองค์ประกอบจะถูกอธิบายไว้โดยสมการเชิงอนุพันธ์ดังนี้

$$f(z, F_{CH_4}) = \frac{dF_{CH_4}}{dz} = aAp(-r_1 - r_3) \quad (ก-1)$$

$$f(z, F_{H_2O}) = \frac{dF_{H_2O}}{dz} = aAp(-r_1 - r_2 - 2r_3) \quad (ก-2)$$

$$f(z, F_{CO}) = \frac{dF_{CO}}{dz} = aAp(r_1 - r_3) \quad (ก-3)$$

$$f(z, F_{CO_2}) = \frac{dF_{CO_2}}{dz} = aAp(r_2 + r_3) \quad (ก-4)$$

$$f(z, F_{H_2}) = \frac{dF_{H_2}}{dz} = aAp(3r_1 + r_2 + 4r_3) \quad (ก-5)$$

$$f(z, F_{N_2}) = \frac{dF_{N_2}}{dz} = 0 \quad (ก-6)$$

โดยที่ r_1 r_2 และ r_3 คือสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกเสนอโดย Hou และ Hughes (2001) ซึ่งสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีเทอมของความดันย่อยของก๊าซแต่ละชนิดประกอบอยู่ด้วย ความดันย่อยของก๊าซแต่ละชนิดสามารถหาได้จาก

$$P_i = y_i P \quad (ก-9)$$

โดยที่

$$y_i = \frac{F_i}{F_{total}} \quad (ก-10)$$

เมื่อ	P	คือความดันรวมของก๊าซผสม
	y_i	คือสัดส่วนโมลของก๊าซชนิด i ซึ่งหาได้จาก
	F_i	คืออัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซชนิด i (mol/s)
และ	F_{total}	คืออัตราการไหลเชิงโมลรวม (mol/s)

อัตราการไหลเชิงโมลขาเข้าของก๊าซแต่ละชนิดและความดันรวมของก๊าซผสมจะแสดงอยู่ในตารางที่ 9

การหาผลเฉลยทางคณิตศาสตร์ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีการประมาณค่าเชิงอนุพันธ์ของออยเลอร์ที่ปรับปรุงแล้ว (Modified Euler) โดยมีนิยามดังนี้

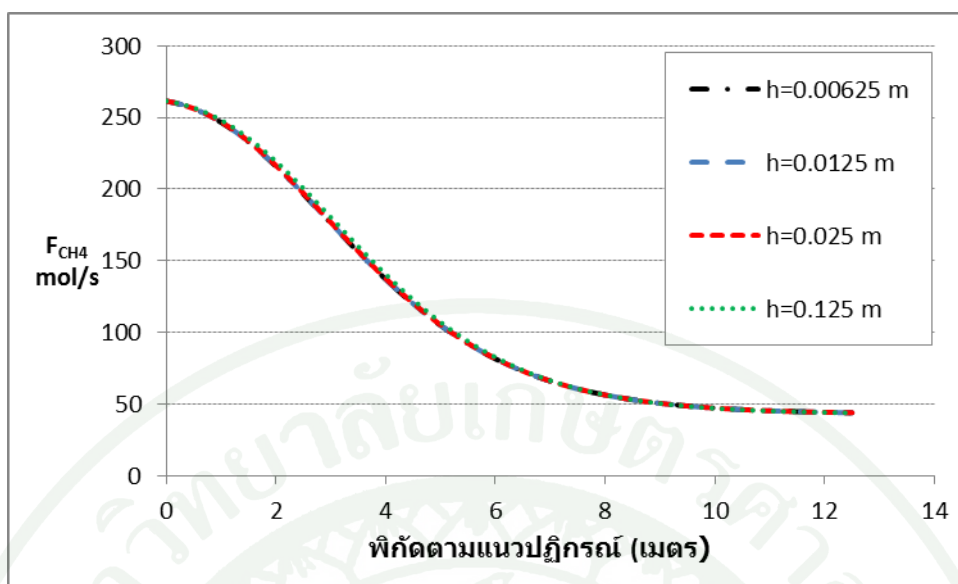
$$F_{i+1} = F_i + \frac{h}{2} [f(z_i, F_i) + f(z_{i+1}, F_i + hf(z_i, F_i))] \quad (ก-7)$$

$$z_{i+1} = z_i + h \quad (ก-8)$$

วิธีการหาคำตอบจะทำโดยการนำสมการอนุพันธ์ขององค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิด (สมการที่ ก-1-ก-6) มาคำนวณในสมการที่ (ก-7) และ (ก-8) ยกตัวอย่างการคำนวณหาอัตราการไหลของมีเทนที่ทางออกโดยใช้สมการที่ (ก-1) (ก-7) และ (ก-8) วิธีการคือนำฟังก์ชันความสัมพันธ์ของมีเทนและฟลักตามแนวปฏิกรณ์จากสมการที่ ก-1 มาคำนวณในสมการที่ (ก-7) โดยกำหนดช่วงห่างเท่ากับ 0.125 เมตร สำหรับปฏิกรณ์ยาว 12.5 เมตร ดังนั้นช่วงในการคำนวณทั้งหมดจะถูกแบ่งเป็น 1000 ช่วง สำหรับช่วงเริ่มต้นค่า $z_{i=0}$ จะมีค่าเท่ากับ 0 ที่สายป้อนของปฏิกรณ์และ $F_{CH_4, i=0}$ จะมีค่าเท่ากับข้อมูลการปฏิบัติการขาเข้าที่แสดงอยู่ในตารางที่ 9 หลังจากนั้นทำการคำนวณหาค่าอัตราการไหลของมีเทนที่ช่วงถัดไปในที่นี้คือ $i=1$ ($F_{CH_4, i=1}$) และคำนวณเช่นนี้ต่อไปจนกระทั่งได้ค่า $F_{CH_4, i=1000}$ ซึ่งก็คืออัตราการไหลของมีเทนที่ทางออกของปฏิกรณ์นั่นเอง สำหรับอัตราการไหลของก๊าซชนิดอื่นๆหลักการคำนวณก็เป็นเช่นเดียวกันกับมีเทน

ในการหาผลเฉลยด้วยวิธีการประมาณค่าเชิงตัวเลขด้วยวิธีดังกล่าว ความแม่นยำของคำตอบจะขึ้นอยู่กับค่าช่วงห่าง (Step size, h) ยิ่งช่วงห่างมีค่าเล็กมากเพียงใด ความผิดพลาดก็จะลดลงด้วยเช่นกัน

ช่วงห่างตามแนวปฏิกรณ์ในแบบจำลองนี้ที่ใช้มีค่าเท่ากับ 0.0125 เมตร หรือแบ่งออกเป็น 1000 ช่วงตามแนวปฏิกรณ์ที่ยาว 12.5 เมตร รายละเอียดการคำนวณ และเปรียบเทียบช่วงห่างจะแสดงดังต่อไปนี้



ภาพผนวกที่ ก1 อัตราการไหลของมีเทนตามแนวปฏิกรณ์ที่คำนวณได้สำหรับช่วงห่างตามแนวปฏิกรณ์ที่แตกต่างกัน

ตารางผนวกที่ ก1 ร้อยละความแตกต่างของอัตราการไหลของมีเทนขาออกที่ช่วงห่างของปฏิกรณ์แตกต่างกัน

ช่วงห่างใน ปฏิกรณ์ (เมตร)	ความ ละเอียด	อัตราการไหลของมีเทนขาออก (โมล/วินาที)	ร้อยละความแตกต่าง
0.00625	2000	43.992	-
0.0125	1000	43.987	0.011
0.025	500	43.977	0.033
0.125	100	43.901	0.207

จากภาพผนวกที่ ก1 พบว่าอัตราการไหลของมีเทนที่เปลี่ยนแปลงไปตามแนวปฏิกรณ์ของแต่ละช่วงห่างตามแนวปฏิกรณ์ มีผลลัพธ์ใกล้เคียงกัน และจากตารางผนวกที่ ก1 จะเห็นได้ว่าค่าอัตราการไหลของมีเทนขาออกจะมีค่าสูงที่สุดเมื่อช่วงห่างในปฏิกรณ์เท่ากับ 0.00625 เมตร ซึ่งมีความละเอียดที่สุดคือ 2000 ช่วง และเมื่อเปรียบเทียบค่าอัตราการไหลของมีเทนขาออก พบว่าความแตกต่างระหว่าง 2000 ช่วงและ 1000 ช่วงมีผลน้อยมากคือร้อยละ 0.01 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงใช้ช่วง

ห่างเท่ากับ 0.0125 เมตร หรือแบ่งเป็น 1000 ช่วงสำหรับปฏิกรณ์ที่ยาว 12.5 เมตร เพราะจะไม่ใช่ภาระมากจนเกินไปสำหรับการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ สำหรับช่วงการคำนวณที่น้อยกว่า

แบบจำลองการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

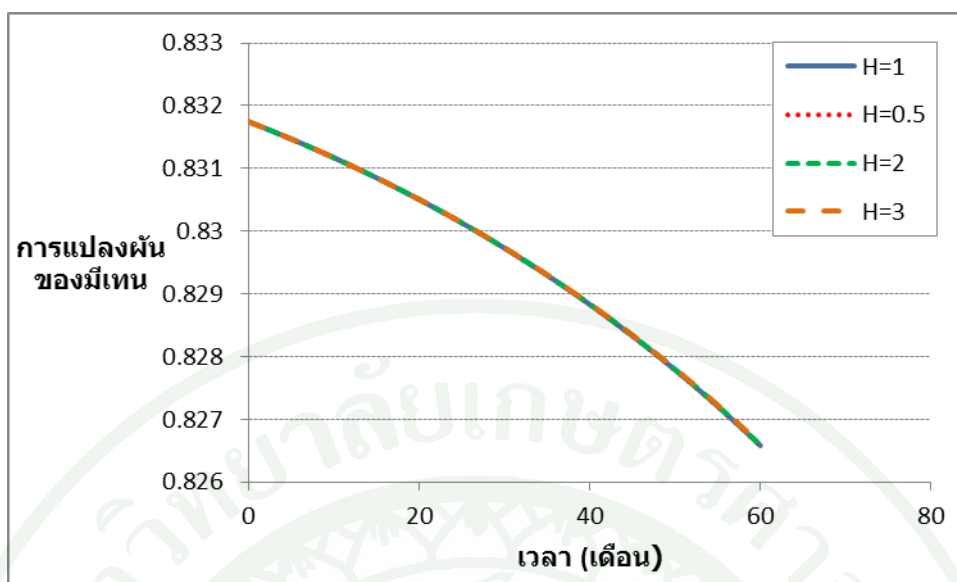
จากสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพ ความว่องไวที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาจะขึ้นกับความเข้มข้นของก๊าซที่มีผลการเสื่อมสภาพแลความว่องไว

$$\frac{da}{dt} = k_d C_i^m C_j^n a^d \quad (\text{ก-11})$$

จากสมการที่ (ก-1)-(ก-6) ความเข้มข้นของสารประกอบแต่ละชนิดจะเปลี่ยนแปลงไปตามความยาวปฏิกรณ์ อีกทั้งยังส่งผลต่อความว่องไวตามแนวปฏิกรณ์อีกด้วย ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าโปรไฟล์ความว่องไวตามแนวปฏิกรณ์จะเป็นฟังก์ชันกับเวลา

สำหรับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะเกิดขึ้นช้ามากเมื่อเทียบกับอัตราเร็วของปฏิกิริยา การคำนวณหาผลของความว่องไวที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาและตามความยาวปฏิกรณ์ จึงสามารถใช้การคำนวณเชิงตัวเลขโดยการแยกค้นในลักษณะเป็นวงจรการคำนวณ (Loop) ได้ (Nauman, 2008)

ในแบบจำลองนี้ได้กำหนดไว้ว่าการคำนวณโดยใช้แบบจำลองสำหรับปฏิกรณ์ 1 รอบ จะเท่ากับเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป 1 เดือน ผลการคำนวณต่อไปนี้จะเป็นการเปรียบเทียบช่วงห่างของเวลาที่แตกต่างกันคือ 0.5 เดือน 1 เดือน 2 เดือนและ 3 เดือน



ภาพผนวกที่ ก2 การแปลงพันธุ์ของมีเทนที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาสำหรับช่วงห่างของเวลาที่แตกต่างกัน

ตารางผนวกที่ ก2 ร้อยละความแตกต่างของการแปลงพันธุ์ของมีเทนในเดือนที่ 60 ที่ช่วงห่างของเวลาที่ต่างกัน

ช่วงห่าง (เดือน)	ความละเอียด	การแปลงพันธุ์ของมีเทนในเดือนที่ 60	ร้อยละความแตกต่าง
0.5	120	0.82657	-
1	60	0.82658	0.001
2	30	0.82659	0.002
3	20	0.82660	0.004

สำหรับช่วงห่างของเวลาที่ใช้คำนวณในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 1 เดือน จากภาพผนวกที่ ก2 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของการแปลงพันธุ์ตามเวลาจะมีผลน้อยมาก และจากตารางผนวกที่ ก2 เมื่อทำการเปรียบเทียบความแตกต่าง พบว่าผลของช่วงห่างที่รายงานคือ 0.5 เดือน 1 เดือน 2 เดือน และ 3 เดือน ทั้ง 3 กรณีให้การแปลงพันธุ์ของมีเทนใกล้เคียงกันคือ 0.826



ภาคผนวก ข

การทดลองหาสมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองหาอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพสำหรับกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

สมการอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพที่ 8 ในตารางที่ 11 คือสมการที่ได้จากการทดลองโดยมีข้อสมมติฐานว่าอัตราเร็วของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของกฏยกกำลัง ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของมีเทน น้ำและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงไว้ดังนี้

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_{CH_4}^{1.516} C_{H_2O}^{-0.883} a^{0.7908} \quad (\text{ข-1})$$

การหาณิพจน์ของสมการอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยใช้ข้อมูลจากสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. ที่ได้ทดลองโดยใช้ปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียล (Differential reactor) รายละเอียดการคำนวณได้ถูกรายงานในโครงการวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ พ.ศ. 2556 (วรรณวิไล และ ชัยพร, 2556)

วิธีการทดลอง

1. เตรียมปฏิกรณ์โดยบรรจุ SiC และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม SiC โดยแบ่งผสมทีละส่วนน้อยๆ และบรรจุลงคอลัมน์ แสดงอยู่ในตารางผนวกที่ ข-1

ตารางผนวกที่ ข1 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

Zone	อนุภาค	ปริมาณ(g)	packed density (g/cm ³)	ความยาว bed (cm)
1	Glass wool			2.5
2	Ceramic ball			31.25
3	Quartz wool			2
	Catalyst(0.178 mm)	0.03	1.24	
4	SiC(0.05 mm)	14.22	1.28	
5	Quartz wool			2
6	Ceramic ball			34.25
7	Glass wool			2.5

ตารางผนวกที่ ข2 ขั้นตอนในการทดลอง

ขั้นตอน	ปฏิบัติการ	ก๊าซ	Feed rate (sccm)	อัตราการให้พลังงาน			
				อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (Bar)	ความร้อน (°C/min)	เวลา (min)
1	บรรจุ reactor	-					60
2	check leak	N ₂	200	RT	35	-	60
3	reduce	N ₂	200	25 --> 120	1	3	32
4	reduce	N ₂	200	120	1	-	60
5	reduce	N ₂	200	120 --> 400	1	3	93
6	reduce	N ₂	200	400 (673 K)	1	-	120
7	reduce	H ₂	200	400 --> 600	1	2.5	80
8	reduce	H ₂	200	600 (873 K)	1	-	120
9	reduce	H ₂	200	600 (873 K)	1	-	10
					1 --> operating		
10	reduce	N ₂	200	600 (873 K)	pressure	-	60

ตารางผนวกที่ ข2 (ต่อ)

ขั้นตอน	ปฏิบัติการ	ก๊าซ	Feed rate (sccm)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (Bar)	อัตราการให้พลังงานความร้อน (°C/min)	เวลา (min)
				600 --> operating			
11	reduce	N ₂	200	temp	operating pressure	3	67
12	ปรับ N ₂ feed	N ₂	13.3	operating temp	operating pressure	-	10
			13.3 operating feed				
13	feed H ₂ O+H ₂	N ₂ , H ₂ O, H ₂	(ml/min),270	operating temp	operating pressure	-	5
			13.3 operating feed				
14	Feed CH ₄	N ₂ , H ₂ O, CH ₄	(ml/min),270	operating temp	operating pressure	-	0
	analyse by	N ₂ , CO, CO ₂ ,					
15	GC	CH ₄ , H ₂	-	operating temp	operating pressure	-	0
		N ₂ , CO, CO ₂ ,					
16	experiment	CH ₄ , H ₂	-	operating temp	operating pressure	-	0

ตารางผนวกที่ ข3 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง 5 การทดลอง

No.	Temp (°C)	CH ₄			H ₂ O			N ₂			SC ratio
		(mol/l)	(mol/s)	P _{CH₄} (bar)	(mol/l)	(mol/s)	P _{H₂O} (bar)	(mol/l)	(mol/s)	P _{N₂} (bar)	
1	800	0.0708	1.98×10 ⁻⁴	6.32	0.2619	7.33×10 ⁻⁴	23.37	0.0035	9.91×10 ⁻⁶	0.32	3.7
2	800	0.0557	1.98×10 ⁻⁴	4.97	0.2619	9.32×10 ⁻⁴	23.37	0.0028	9.91×10 ⁻⁶	0.25	4.7
3	800	0.0459	1.98×10 ⁻⁴	4.1	0.2619	1.13×10 ⁻⁴	23.37	0.0023	9.91×10 ⁻⁶	0.2	5.7
4	800	0.0459	1.98×10 ⁻⁴	4.1	0.216	9.32×10 ⁻⁴	19.27	0.0023	9.91×10 ⁻⁶	0.2	4.7
5	800	0.0459	1.98×10 ⁻⁴	4.1	0.17	7.33×10 ⁻⁴	15.17	0.0023	9.91×10 ⁻⁶	0.2	3.7

ตารางผนวกที่ ข-3 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลอง 5 การทดลอง โดยการทดลองที่ 1-3 จะทำโดยการเปลี่ยนอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน ด้วยการเปลี่ยนความเข้มข้นของมีเทนและให้ปริมาณของน้ำคงที่ เช่นเดียวกันกับการทดลองที่ 3-5 จะเปลี่ยนอัตราส่วนของไอน้ำและคาร์บอนอะตอมโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของน้ำและให้ความเข้มข้นของมีเทนมีค่าคงที่

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	พัชรพล ใจเพชร
วัน เดือน ปี ที่เกิด	7 กันยายน พ.ศ. 2532
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดนนทบุรี
ประวัติการศึกษา	วิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษา	ทุนจากความเป็นเลิศแห่งชาติด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมี และวัสดุ

