บทที่ 5

วิจารณ์ผลการทดลอง

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแอล พี จี ด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี Ni/Al_2O_3 ในสภาวะอุณหภูมิที่มีสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นก๊าซสังเคราะห์ซึ่งเป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) กับก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ขณะที่เกิดปฏิกิริยาให้ได้ CO 3 โมล H_2 7 โมล จะต้องให้พลังงานความร้อนจำนวน 119 กิโลแคลอรี่ ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องและสามารถควบคุมอุณหภูมิเบดให้คงที่ จะต้องมีแหล่งพลังงานความร้อนป้อนให้กับเบด ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ขดลวดไฟฟ้าพันรอบเครื่องปฏิกรณ์เป็นแหล่งของพลังงานความร้อน ซึ่งปริมาณการให้ความร้อนจากขดลวดให้ความร้อนนี้ สามารถควบคุมได้ด้วยไมโครคอมพิวเตอร์โดยการควบคุมการปรับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ให้กับขดลวดความร้อนทุก ๆ ช่วงเวลา Δt แรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ถูกปรับค่าแล้ว $V(t)$ จะควบคุมการให้พลังงานความร้อนแก่เบดอย่างคงที่เป็นเวลา Δt ในการปรับค่าอุณหภูมิเบด และเมื่อสิ้นสุดช่วงเวลา Δt คอมพิวเตอร์จะคำนวณค่าใหม่ แล้วปรับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ค่าใหม่อีกค่าหนึ่งเป็นช่วงเวลา เป็นเช่นนี้เรื่อยไป ซึ่งการปรับค่าใหม่จะมีความสัมพันธ์กับค่าอุณหภูมิเบดที่เวลา t สุดท้ายของการควบคุม $T(t)$ ตามรูปแบบของการควบคุมพื้นฐาน 3 รูปแบบ ได้เขียนไว้ในโปรแกรมควบคุมย่อย สามารถเลือกเรียกมาใช้งานได้โดยการป้อนข้อมูลทางแป้นพิมพ์ (keyboard) ดังนี้

ก. โปรแกรมควบคุมแบบ P (proportional control program)

ข. โปรแกรมควบคุมแบบ PI (proportional integral control program)

ค. โปรแกรมควบคุมแบบ PID (proportional integral derivative control program)

เมื่อแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อนถูกปรับค่าใหม่ตามโปรแกรมควบคุม จะมีผลทำให้อุณหภูมิเบดเกิดการเปลี่ยนแปลง เทอร์โมคัปเปิลซึ่งทำการวัดอุณหภูมิเบด จะส่งค่าเป็นสัญญาณของแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาที่ไมโครคอมพิวเตอร์ ทุกช่วงเวลา Δt ไมโครคอมพิวเตอร์จะประมวลผลแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเทอร์โมคัปเปิลออกมาเป็นค่าอุณหภูมิเบด แล้วทำการปรับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อนที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามโปรแกรมควบคุม การควบคุมตามรูปแบบของโปรแกรมควบคุมที่เลือกใช้ให้เหมาะสมเช่นนี้ จะทำให้สามารถควบคุมอุณหภูมิเบดให้มีแนวโน้มเข้าสู่สภาวะที่ต้องการและคงที่ได้ในที่สุด

5.1 การควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P

การควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P จะมีการปรับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน ตลอดทุก ๆ ช่วงเวลา Δt = 0.089 วินาที ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ทำการปรับค่าที่เวลา t ใด ๆ $V(t)$ จะมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับค่าเบี่ยงเบนของอุณหภูมิเบดที่เวลา t คือ $T_s-T(t)$ ตามสมการที่ 4.1 ดังนี้

$$V(t) = K_c(T_s-T(t)) + V_s \qquad \ldots\ldots (4.1)$$

เมื่อ T_s คืออุณหภูมิที่ต้องการควบคุม

$T(t)$ คืออุณหภูมิเบดขณะเวลา t ใด ๆ

K_c คือค่าขยายสัญญาณไฟฟ้า หรือ proportional gain

V_s คือแรงเคลื่อนไฟฟ้าขณะที่อุณหภูมิเบดเท่ากับอุณหภูมิที่ต้องการควบคุม

ในการควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P จะต้องกำหนดค่าคงที่ K_c และ V_s ถ้าค่าคงที่ทั้งสองถูกกำหนดอย่างเหมาะสมแล้ว ผลตอบสนองของอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้จากโปรแกรมควบคุมแบบ P จะคงที่ในสภาวะที่ต้องการได้ ในการปรับแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อนขณะที่อุณหภูมิเบดเกิดการเปลี่ยนแปลง จะมีความสัมพันธ์เป็นฟังก์ชันลดกับอุณหภูมิเบดที่เวลา t ($T(t)$) เท่านั้น ในการควบคุมอุณหภูมิด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P จึงเป็นการพยายามควบคุมอุณหภูมิไม่ให้สูงหรือต่ำเกินไป ซึ่งจะควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ได้ในที่สุด

5.1.1 ค่าคงที่ K_c ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบด

การควบคุมอุณหภูมิด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P ค่า proportional gain, K_c ซึ่งเป็นคงที่สำหรับการควบคุมที่อยู่ในเทอมพรอบพรอชันนอลตามสมการที่ 4.1 จะมีอิทธิพลต่ออัตราการปรับแรงเคลื่อนไฟฟ้า ซึ่งต้องปรับให้เหมาะสมกับอัตราการใช้ความร้อนไปโดยปฏิกิริยา สำหรับระบบหนึ่ง ๆ จะมี K_c ที่เหมาะสมอยู่ช่วงหนึ่งที่สามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ในสภาวะที่ต้องการได้

ผลการทดลองใช้ค่า K_c ที่มีค่า 0.2, 3 และ 6 โวลต์ต่อองศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าอุณหภูมิที่ควบคุมได้จะขึ้น-ลงเป็นช่วง และเกิดการเบี่ยงเบนอยู่ในช่วง

กว้าง เมื่อพิจารณาสมการที่ 4.1 อธิบายได้ว่า K_c ที่มีค่าต่ำ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเกิดขึ้น แรงเคลื่อนไฟฟ้าจะมีการปรับค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับ K_c ที่มีค่าสูง ดังนั้น ขณะที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้น ถ้าการปรับอัตราการให้ความร้อนของขดลวดให้ความร้อนต่ำกว่าอัตราการใช้ความร้อนไปโดยปฏิกิริยา อุณหภูมิจะลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิลดมาถึงค่าหนึ่ง และสามารถทำให้เทอมพรอบพรอชันนอลตามสมการที่ 4.1 มีค่าเพิ่มขึ้นได้มากพอ แรงเคลื่อนไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้น ขณะที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งค่อนข้างช้า ทำให้อัตราการใช้ความร้อนต่ำลงกว่าเดิมเล็กน้อย ช่วงนี้อัตราการรับความร้อนของเบดจะมากกว่าที่ใช้ไปในปฏิกิริยา อุณหภูมิจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง การปรับอัตราการให้ความร้อนในช่วงที่ค่า K_c ต่ำเช่นนี้ จึงทำให้เกิดการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็นช่วง ๆ อย่างสม่ำเสมอดังรูปที่ 4.1

เมื่อค่า K_c ที่ใช้มีค่าสูงขึ้นเป็น 9, 12 และ 15 โวลต์ต่อองศาเซลเซียส อุณหภูมิที่ควบคุมได้จะเกิดการเบี่ยงเบนน้อยลง และไม่เกิดการขึ้น-ลงของอุณหภูมิอย่างเป็นช่วงเหมือนกับที่ใช้ค่า K_c ต่ำ ซึ่งได้เปรียบเทียบให้เห็นดังนี้

K_c	ออฟเซท (ซ.)	ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิเบด (ซ.)	หมายเหตุ
0.2	+5.05	±4.4	เกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วงของอุณหภูมิ
3.0	+1.61	±4.0	เกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วงของอุณหภูมิ
6.0	+0.59	±3.1	เกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วงของอุณหภูมิ
9.0	+0.01	±2.6	ไม่เกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วงของอุณหภูมิ
12.0	+0.14	±2.3	ไม่เกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วงของอุณหภูมิ
15.0	+0.10	±2.2	ไม่เกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วงของอุณหภูมิ

ทั้งนี้อธิบายได้ว่า ขณะที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นจนกระทั่งอัตราการให้ความร้อนของขดลวดให้ความร้อนต่ำกว่าอัตราการใช้ความร้อนไปโดยปฏิกิริยา อุณหภูมิเบดจะลดลง สำหรับ K_c ที่มีค่าสูง ขณะที่อุณหภูมิเบดลดลงเล็กน้อย แรงเคลื่อนไฟฟ้าจะมีการปรับค่าเพิ่มขึ้นได้มาก

จนกระทั่งอัตราการให้ความร้อนของขดลวดให้ความร้อนสูงกว่าอัตราการใช้ความร้อนของปฏิกิริยาในเวลาอันสั้น ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นอีกอย่างรวดเร็ว ซึ่งทำให้ช่วงการเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิน้อยกว่าการควบคุมที่ค่า K_c ต่ำ และสามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ได้ในเวลาอันสั้น

5.1.2 ค่าคงที่ V_s ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบดที่อุณหภูมิต่าง ๆ

การให้ความร้อนแก่เบดโดยขดลวดให้ความร้อน ปริมาณความร้อนที่เบดได้รับในการเพิ่มอุณหภูมิ จะขึ้นอยู่กับแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน แรงเคลื่อนไฟฟ้าที่มีค่ามาก จะสามารถทำให้อุณหภูมิเบดสูงขึ้นมากและรวดเร็ว

เมื่อพิจารณาการควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P ตามสมการที่ 4.1 จะเห็นว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่ขดลวดให้ความร้อนที่เวลา t จะมีความสัมพันธ์กับเทอมสองเทอมคือ เทอมพรอบพรอชันนอล ซึ่งเป็นเทอมที่เปลี่ยนแปลงตามความสัมพันธ์กับอุณหภูมิเบดที่เวลา t และเทอม V_s ซึ่งเป็นเทอมที่เป็นค่าคงที่

จากการทดลองศึกษาอิทธิพลของ V_s ที่มีผลต่ออุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้ เมื่อใช้ค่าคงที่ K_c 8 โวลต์ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองครั้งที่แล้ว จึงได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 650, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส ผลตอบสนองของอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้จากการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.3 ก, 4.3 ข, 4.3 ค และ 4.3 ง อธิบายได้ดังนี้

ก. ผลการทดลองควบคุมอุณหภูมิเบดเพื่อให้ได้ค่าที่ต้องการที่ 650 องศาเซลเซียส ทดลองควบคุมโดยใช้ค่า V_s 70, 90, 110, 130 และ 150 โวลต์ พบว่าที่ค่า V_s 70 และ 90 โวลต์ ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ได้แต่เกิดออฟเซท และมีค่าต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียสมาก ที่ V_s 110 โวลต์ จะเป็นค่า V_s ที่เหมาะสม อุณหภูมิเบดที่ควบคุมให้คงที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นและใกล้กับที่ต้องการมากขึ้น เกิดออฟเซทเพียง +0.5 องศาเซลเซียส แต่เมื่อใช้ค่า V_s ใหม่เป็น 130 และ 150 โวลต์ อุณหภูมิที่ควบคุมให้คงที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น เกิดออฟเซท +2.5 และ +5.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในทำนองเดียวกันเมื่อทำการทดลองศึกษาอิทธิพลของ V_s ที่อุณหภูมิ 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิที่ควบคุมให้คงที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อค่า V_s มากขึ้น และในแต่ละอุณหภูมิจะมี V_s ที่เหมาะสมค่าหนึ่งสำหรับการควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้เกิดออฟเซทต่ำที่สุด ซึ่งแสดงค่าต่าง ๆ จากผลการทดลองได้ดังนี้

T_s	V_s	ค่าเบี่ยงเบนของอุณหภูมิเบด (ซ.)	ออฟเซท (ซ.)	หมายเหตุ
	70	±1.5	-3.5	
	90	±1.3	-2.0	
650	110	±1.5	+0.5	เหมาะสม
	130	±1.7	+2.5	
	150	±1.9	+5.0	
	90	±2.5	-3.9	
700	110	±2.7	-2.3	
	130	±2.9	+0.5	เหมาะสม
	150	±3.1	+2.6	
	80	±1.8	-7.4	
	100	±2.4	-4.5	
750	120	±2.0	-3.3	
	140	±1.9	-0.8	เหมาะสม
	160	±1.9	+2.1	
	180	±2.0	+4.5	
	120	±4.7	-7.6	
800	140	±3.7	-1.0	
	160	±4.4	-0.9	เหมาะสม
	180	±3.7	+2.0	

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อธิบายได้ว่า ในการควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P สำหรับอุณหภูมิ T_s ที่ต้องการควบคุม 650 องศาเซลเซียส ถ้ากำหนด V_s ไว้ 70 โวลต์ อุณหภูมิที่ควบคุมได้จะมีค่าคงที่ 646 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของการปรับแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเบด ขณะที่อุณหภูมิเบด $T(t)$ ยังมีค่าต่ำกว่า 646 องศาเซลเซียส เทอมพรอบพรอชันนอลจะมีค่ามาก แรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน $V(t)$ ที่ถูกปรับค่าแล้ว จะมีค่าเกินกว่า 102 โวลต์ ซึ่งสามารถทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นได้อีก แสดงว่าปริมาณความร้อนที่จ่ายให้แก่เบดเนื่องจากแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่มีค่าสูงกว่า 102 โวลต์ ส่วนหนึ่งจะนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และความร้อนที่เหลืออีกส่วนหนึ่งจะสะสมในเบด ทำให้อุณหภูมิเบดสูงขึ้นได้ เมื่ออุณหภูมิเบดสูงขึ้นจนถึง 646 องศาเซลเซียส แรงเคลื่อนไฟฟ้า $V(t)$ ที่ถูกปรับค่าแล้วจะมีค่าเท่ากับ 102 โวลต์ อุณหภูมิเบดจะเริ่มคงที่ เพียงแต่เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นลงเล็กน้อยในช่วงเวลาสั้น ๆ อย่างต่อเนื่อง ช่วงเวลาในการปรับค่า $V(t)$ ใหม่ให้เหมาะสมจากการควบคุมอุณหภูมิเบดขณะนั้น ปฏิกิริยาจะใช้ปริมาณความร้อนเท่ากับปริมาณความร้อนเนื่องจากแรงเคลื่อนไฟฟ้า 102 โวลต์พอดีซึ่งการทดลองขั้นแรก เกิดออฟเซทจากอุณหภูมิที่ต้องการควบคุม -4 องศาเซลเซียส

ในการควบคุมเพื่อลดค่าออฟเซท จำเป็นต้องมีการให้ความร้อนแก่เบดเพิ่มขึ้น จึงได้ทดลองเพิ่มค่า V_s ขึ้นเป็น 90, 110, 130 และ 150 โวลต์ เพื่อเพิ่มค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า $V(t)$ และปริมาณความร้อนให้แก่เบด จากการทดลองพบว่าสามารถเพิ่มอุณหภูมิเบดได้จริง อุณหภูมิที่ควบคุมมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 648 และ 650.5 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ค่า V_s 90 และ 110 โวลต์ ซึ่งสามารถลดออฟเซทลงมาถึงต่ำสุดได้ +0.5 องศาเซลเซียส แต่เมื่อค่า V_s สูงเกินกว่านี้เป็น 130 และ 150 โวลต์ $V(t)$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งปริมาณความร้อนที่เบดได้รับสูงกว่าปริมาณความร้อนที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา ในสภาวะอุณหภูมิที่ต้องการควบคุม อุณหภูมิจึงมีค่าสูงขึ้นเป็น 653 และ 655 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งเป็นอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ต้องใช้ความร้อนเพิ่มขึ้นจากที่ใช้อุณหภูมิเดิม เท่ากับความร้อนที่ได้รับเพิ่มขึ้นจากการเพิ่มค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าพอดี

ข. เมื่อทำการทดลองหาค่า V_s ที่เหมาะสมสำหรับอุณหภูมิ 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นสภาวะอุณหภูมิที่ปฏิกิริยาเกิดได้มากกว่าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ดังพิจารณาได้จากผลการวิเคราะห์ปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์รูปที่ 5.1 ซึ่ง CH_4 เข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำได้มากขึ้น ทำให้ปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ CO ที่เกิดจากปฏิกิริยามีปริมาณสูงขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ทำให้ปริมาณความร้อนได้ถูกนำไปใช้ให้เกิดปฏิกิริยามาก การควบคุมอุณหภูมิด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P ค่า V_s ที่

เหมาะสมจึงมีค่าสูงขึ้น เพื่อปรับปริมาณแรงเคลื่อนไฟฟ้าในการให้ความร้อนแก่เบดเพิ่มขึ้น ดังแสดงค่า V_s ที่เหมาะสมที่ใช้ในการควบคุมกับค่าอุณหภูมิที่ต้องการควบคุมรูปที่ 4.5

5.1.3 อัตราส่วนของไอน้ำต่อแอล พี จี ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบด

การทดลองศึกษาอัตราส่วนของไอน้ำต่อแอล พี จี ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P ทดลองที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น H_2O/LPG ที่ป้อนเข้าเบด ขณะที่อัตราเร็วของการป้อนสารเข้าเบดคงที่ที่ $U/U_{mf} = 3$ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6 เมื่อพิจารณาค่าออฟเซทและค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้จากการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น H_2O/LPG ปรากฏว่าค่าออฟเซท และค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้จะค่อนข้างคงที่ตลอดการทดลองที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ H_2O/LPG ดังนี้

H_2O/LPG	ออฟเซท (ซ.)	ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิเบด (ซ.)
2	-1.9	±4.0
4	-0.9	±3.3
6	-0.5	±3.5
8	-0.9	±3.1

การควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P เป็นการควบคุมที่สามารถเกิดออฟเซทเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่อัตราการใช้ความร้อนของเบดไม่เหมาะสมกับค่า V_s ที่กำหนดขึ้น จากผลการทดลองที่ได้ แสดงว่าขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน H_2O/LPG ระหว่าง 2 ถึง 8 อัตราการใช้ความร้อนของปฏิกิริยาจะค่อนข้างคงที่ ทั้งนี้ยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 4.15 ปริมาณก๊าซ CH_4 จะมีเหลือน้อยมากเมื่อ H_2O/LPG = 2 และลดลงเกือบเป็นศูนย์เมื่อ H_2O/LPG = 4, 6 และ 8 สำหรับ CO เกิดขึ้น 19.98

เปอร์เซนต์เมื่อ $H_2O/LPG = 2$ และลดลงเป็น 18.20 เปอร์เซนต์ เมื่อ $H_2O/LPG = 8$ แสดงว่า CH_4 ที่เกิดจากการแตกตัวของแอล พี จี จะเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำได้เกือบหมดเมื่อ $H_2O/LPG = 2$ และทำปฏิกิริยากับน้ำได้หมดไปเมื่อ H_2O/LPG มากกว่า 4 แสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งค่อนข้างคงที่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ H_2O/LPG ซึ่งทำให้อัตราการใช้ความร้อนค่อนข้างคงที่ด้วย สำหรับ CO ที่ลดลงเมื่อ H_2O/LPG เพิ่มขึ้นนั้น เป็นเพราะ CO ที่เกิดจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่มากเกินพอเกิดเป็น CO_2 ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ CO_2 เพิ่มขึ้น เมื่อ $H_2O/LPG = 2$ จะเกิด CO_2 0.68 เปอร์เซนต์ และเมื่อ H_2O/LPG เพิ่มขึ้นเป็น 8 จะเกิด CO_2 6.43 เปอร์เซนต์ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จะเกิดขึ้นน้อยมากที่อุณหภูมิสูงเช่นนี้ ดังสังเกตได้จากปริมาณของ CO_2 ที่เกิดขึ้น ทำให้ปริมาณความร้อนที่เบดได้รับน้อยมากเมื่อเทียบกับที่ได้รับจากขดลวดให้ความร้อน อุณหภูมิเบดที่ควบคุมจึงมีค่าคงที่ได้ถึงแม้ว่าอัตราส่วนของ H_2O/LPG มีค่าเปลี่ยนแปลงไป

5.1.4 อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้นที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบด

การทดลองศึกษาอัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น U/U_{mf} ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P ทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยการเปลี่ยนอัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น U/U_{mf} ขณะที่อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าเบดคงที่ที่ $H_2O/LPG = 4$ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7 เมื่อพิจารณาค่าออฟเซทและค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้ ปรากฏว่าในการเปลี่ยนอัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้นจะมีผลต่อค่าออฟเซทและค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้ ดังนี้

U/U_{mf}	ออฟเซท (ซ.)	ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของอุณหภูมิเบด (ซ.)
1.5	+3.5	±2.8
3.0	+1.9	±1.5
4.5	-0.6	±2.0
6.0	-1.5	±2.4

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แสดงให้เห็นถึงค่าออฟเซทที่แตกต่างกัน จากการควบคุมอุณหภูมิด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ควบคุมให้คงที่ได้จะต่ำลงตามอัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้น เมื่อใช้ U/U_{mf} = 1.5 เกิดออฟเซท +3.5 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้น U/U_{mf} = 6.0 จะเกิดออฟเซท -1.5 องศาเซลเซียส เนื่องจากว่าเมื่ออัตราเร็วการป้อนสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ความร้อนที่สะสมอยู่เดิมภายในเบด จะถูกใช้เพิ่มขึ้นมีได้ 2 สาเหตุคือ ถูกใช้ไปในการเพิ่มอุณหภูมิของสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าเบดใหม่ด้วยปริมาณมากขึ้น และถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากปริมาณของสารตั้งต้นมีมากขึ้น เมื่ออัตราการใช้ความร้อนภายในเบดเพิ่มจนสูงกว่าอัตราการให้ความร้อนโดยขดลวดให้ความร้อน อุณหภูมิของเบดจะลดลง ด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P อุณหภูมิเบดที่ลดลงทำให้การเพิ่มปริมาณแรงเคลื่อนไฟฟ้า V(t) สูงขึ้น เบดได้รับความร้อนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิของเบดจะสูงขึ้น จนกระทั่งปริมาณความร้อนที่ให้แก่เบดได้รับมีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับที่เบดต้องการใช้ อุณหภูมิเบดจึงคงที่ที่ค่าใหม่ในที่สุด

5.2 การควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PI

การควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PI เป็นโปรแกรมการควบคุมที่พัฒนามาจากโปรแกรมควบคุมแบบ P จุดประสงค์หลักของการควบคุมแบบ PI คือ ใช้ควบคุมอุณหภูมิเบดเพื่อลดออฟเซทที่เกิดขึ้นจากการควบคุมแบบ P การปรับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน ตลอดทุก ๆ ช่วงเวลา Δt = 0.056 วินาที ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ทำการปรับค่าที่เวลา t ใด ๆ V(t) จะเป็นไปตามสมการที่ 4.2 ดังนี้

$$V(t) = K_c(T_s - T(t)) + \frac{K_c}{\tau_i}\int_0^t (T_s - T(t))dt + V_s \qquad \ldots\ldots (4.2)$$

เมื่อ τ_i คือค่าคงที่เวลาอินทิกรัล (นาที)

โปรแกรมควบคุมแบบ PI เป็นโปรแกรมควบคุมที่พัฒนาขึ้นเพื่อลดออฟเซท (offset) ของอุณหภูมิ $(T_o - T_s)$ จากการควบคุมแบบ P ที่เกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน V(t) ไม่เหมาะสม จากการกำหนดที่ค่า V_s ไม่เหมาะสมกับสภาวะที่ใช้ในการทดลอง ดังที่อธิบายไว้แล้วข้างต้น วิธีการปรับค่า V(t) สามารถทำได้โดยการเพิ่มเทอม

อินทิกรัล (integral term) ซึ่งเป็นเทอมที่สองทางขวามือของสมการที่ 4.2 เมื่อทำการจัดรูปเสียใหม่ได้

$$\frac{K_c}{\tau_i}\int_0^t (T_s - T(t))dt = \frac{K_c}{\tau_i}\sum(T_s\,\Delta t) - \frac{K_c}{\tau_i}\sum(T(t)\Delta t)$$

$$= \frac{K_c}{\tau_i}(T_s t) - \frac{K_c}{\tau_i}(T_o t)$$

$$= \frac{K_c}{\tau_i} t(T_s - T_o)$$

เทอมอินทิกรัล เป็นเทอมที่มีความสัมพันธ์กับการเกิดออฟเซทของอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้ $(T_o - T_s)$ กล่าวคือ ถ้าเกิดออฟเซทของอุณหภูมิเบดที่มีค่าต่ำกว่าที่ต้องการควบคุม $(T_o < T_s)$ เทอมอินทิกรัลก็จะมีค่าเป็นบวก แรงเคลื่อนไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้น เพื่อให้ความร้อนแก่เบดได้มากขึ้น อุณหภูมิเฉลี่ยของเบด (T_o) จึงเพิ่มขึ้นด้วย ออฟเซทของอุณหภูมิเบดจะลดลง ในทางกลับกัน ถ้าเกิดออฟเซทของอุณหภูมิเฉลี่ยของเบดที่มีค่าสูงกว่าค่าที่ต้องการควบคุม $(T_o > T_s)$ เทอมอินทิกรัลมีค่าเป็นลบ ทำให้แรงเคลื่อนไฟฟ้ามีค่าลดลง เมื่อปฏิกิริยาได้รับความร้อนน้อยลง อุณหภูมิเบดก็ลดลงเข้าใกล้กับค่าที่ต้องการควบคุมมากขึ้น การเกิดออฟเซทของอุณหภูมิจะลดน้อยลงจนกระทั่งไม่มีออฟเซท ขณะเดียวกันเทอมพรอบพรอชันนอลก็จะมีการปรับค่าอยู่ตลอดเวลาเพื่อควบคุมอุณหภูมิภายในเบดให้คงที่ จนในที่สุดสามารถควบคุมอุณหภูมิเบดให้คงที่ตามที่กำหนดไว้ได้

5.2.1 ค่าคงที่ τ_i ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบด

การศึกษาอิทธิพลของ τ_i ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบดได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่ค่า K_c 12 โวลต์ต่อองศาเซลเซียส ค่า V_s 130 โวลต์ แปรค่า τ_i 1, 5, 9, 12 และ 15 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 เมื่อใช้ τ_i = 1 นาที อุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้จะเกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วง ซึ่งเกิดขึ้นได้เนื่องจากอิทธิพลของเทอมอินทิกรัลซึ่งมีค่ามาก จนมีผลต่อการควบคุมมากกว่าเทอมพรอบพรอชันนอล เมื่อพิจารณาอิทธิพลของการควบคุมจากเทอมอินทิกรัล ในขณะที่อุณหภูมิเบดที่เวลา t (T(t)) และค่าอุณหภูมิเฉลี่ยของเบด T_o ต่ำกว่าอุณหภูมิที่ต้องการควบคุม T_s จะทำให้เทอมอินทิกรัลมีค่ามาก การปรับแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อนสามารถทำให้อุณหภูมิเบดเพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิ

เบด $T(t)$ เพิ่มขึ้นยังไม่เกินค่า T_s อุณหภูมิเฉลี่ยของเบด T_o จะต่ำกว่า T_s ตลอด ทำให้เทอมอินทิกรัลมีค่าเพิ่มขึ้น การให้ความร้อนแก่เบดมีมากขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งอุณหภูมิเบด $T(t)$ สูงกว่า T_s อุณหภูมิเบดเฉลี่ย T_o จึงเริ่มลดลง เทอมอินทิกรัลมีค่าลดลงจนกระทั่งการปรับแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน $V(t)$ ให้ปริมาณความร้อนน้อยกว่าปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความร้อนที่สะสมภายในเบดจึงถูกดึงไปใช้แทน ทำให้อุณหภูมิเบดเริ่มลดลง ทำให้การขึ้น-ลงของอุณหภูมิเช่นนี้เรื่อยไป

เมื่อทดลองให้ค่า τ_I มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 5, 9, 12 และ 15 นาที อุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้ไม่เกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วงอีก มีการเกิดออฟเซทน้อยกว่าการควบคุมแบบ P มาก ซึ่งเป็นลักษณะของการควบคุมแบบ PI จากการทดลองในช่วงตัวแปรดังกล่าวจะเกิดออฟเซทไม่เกิน -0.1 ถึง +0.2 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เพราะเมื่อค่า τ_I ที่ใช้ในการควบคุมมีค่าเพิ่ม เทอมอินทิกรัลจะมีค่าลดลง เทอมพรอบพรอชันนอลจะมีอิทธิพลในการควบคุมการปรับแรงเคลื่อนไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากในการทดลองควบคุมแบบ P เทอมพรอบพรอชันนอลส่วนหนึ่งจะช่วยควบคุมอุณหภูมิที่กำลังเปลี่ยนแปลงให้คงที่ได้อยู่แล้ว เมื่อเทอมพรอบพรอชันนอลมีอิทธิพลต่อการควบคุม จึงให้ทำให้สามารถลดการขึ้น-ลงของอุณหภูมิอย่างเป็นช่วงได้ ในการควบคุมอุณหภูมิด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PI ค่า τ_I ที่เหมาะสมสำหรับระบบหนึ่ง ๆ จึงควรอยู่ในช่วงที่ไม่สูงหรือต่ำเกินไป ในระบบที่ทำการทดลองสามารถใช้ τ_I ในช่วง 5 ถึง 15 นาที เป็นค่าสำหรับการควบคุมได้

5.3 การควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PID

การควบคุมอุณหภูมิเบดด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PID เป็นโปรแกรมควบคุมที่พัฒนามาจากโปรแกรมควบคุมแบบ PI ข้อได้เปรียบของการควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PID คือ เป็นการควบคุมที่สามารถลดออฟเซทที่เกิดขึ้นจากการควบคุมแบบ P และยังช่วยให้ระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ได้เร็วกว่าการควบคุมแบบ PI จะมีการปรับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขดลวดให้ความร้อน ตลอดทุก ๆ ช่วงเวลา $\Delta t = 0.076$ วินาที ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ทำการปรับค่าที่เวลา t ใด ๆ $V(t)$ จะเป็นไปตามสมการที่ 4.3 ดังนี้

$$V(t) = K_c(T_s - T(t)) + \frac{K_c}{\tau_i}\int_0^t (T_s - T(t))dt + V_s$$

$$+ K_c\tau_D\frac{d(T_s - T(t))}{dt} + V_s \qquad \ldots\ldots (4.3)$$

เมื่อ τ_D คือค่าคงที่เดริวาทีฟ (นาที)

การที่โปรแกรมควบคุมอุณหภูมิแบบ PID สามารถควบคุมอุณหภูมิให้เข้าสู่สภาวะคงที่ได้เร็วกว่าการควบคุมแบบ PI นั้น เมื่อพิจาณาตามสมการควบคุมที่ 4.3 สามารถอธิบายได้ว่าเกิดขึ้นเนื่องจากเทอมดิฟเฟอเรนเชียล (differential term) ซึ่งเป็นเทอมที่สามทางขวามือของสมการที่ 4.3 เมื่อทำการจัดรูปเสียใหม่จะได้

$$K_c\tau_D\frac{d(T - T(t))}{dt} = \frac{K_c\tau_D}{\Delta t}(T_1(t) - T_2(t))$$

เห็นได้ว่าเทอมดิฟเฟอเรนเชียล เป็นเทอมที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้ในช่วงสุดท้ายซึ่งกำลังเกิดการเปลี่ยนแปลงในช่วงหนึ่งหน่วยเวลา $T_2(t) - T_1(t)$ ในการควบคุมสำหรับเทอมนี้ จึงพิจารณาเฉพาะผลต่างของอุณหภูมิที่ควบคุมได้ในสองค่าสุดท้าย $T_2(t) - T_1(t)$ ซึ่งมีค่าเป็นบวกในขณะที่อุณหภูมิกำลังจะลดลง และมีค่าเป็นลบในขณะที่อุณหภูมิกำลังจะเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณแรงเคลื่อนไฟฟ้า $V(t)$ มีการปรับค่าควบคุมไม่ให้อุณหภูมิภายในเบดเกิดการเปลี่ยนแปลงเร็วนัก ด้วยการควบคุมลักษณะนี้จึงทำให้อุณหภูมิที่ควบคุมได้เข้าสู่สภาวะคงที่ได้อย่างรวดเร็ว

5.3.1 ค่าคงที่ τ_D ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบด

การศึกษาอิทธิพลของ τ_D ที่มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิเบดได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่ค่า K_c 12 โวลต์ต่อองศาเซลเซียส ค่า V_s 130 โวลต์ τ_i 5 นาที โดยการแปรค่า τ_D จาก 5.0, 1.0, 0.1 ถึง 0.02 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12 เมื่อใช้ค่า τ_D 5 นาที อุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้จะเกิดการขึ้น-ลงอย่างเป็นช่วง แต่เมื่อ τ_D ลดลงเป็น 1, 0.1 และ 0.02 นาที อุณหภูมิเบดที่ควบคุมได้จะ

ค่อนข้างคงที่และเกิดออฟเซทน้อยลง เมื่อพิจารณาตามสมการที่ 4.3 จะเห็นว่า τ_D ที่มากเกินไป เทอมดิฟเฟอเรนเชียลจะมีค่าสูง ซึ่งมีผลกระทบต่อการปรับค่าของแรงเคลื่อนไฟฟ้าในการควบคุมมากกว่าเทอมพรอบพรอชันนอลและเทอมอินทิกรัล ทำให้ไม่สามารถควบคุมระบบได้ แต่ถ้า τ_D ที่ใช้มีค่าน้อยลงมาก เทอมดิฟเฟอเรนเชียลก็จะมีค่าน้อยลง จนกระทั่งมีอิทธิพลน้อยมากเมื่อเทียบกับเทอมพรอบพรอชันนอลและเทอมอินทิกรัล การควบคุมลักษณะนี้จะถูกควบคุมโดยอิทธิพลของเทอมพรอบพรอชันนอลและเทอมอินทิกรัลเป็นส่วนใหญ่ τ_D ที่เหมาะสมในการควบคุมอุณหภูมิระบบหนึ่ง ๆ จึงควรอยู่ในช่วงที่ไม่สูงหรือต่ำเกินไป

5.4 เปรียบเทียบผลที่ได้จากการควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P PI และ PID

การเปรียบเทียบผลตอบสนองของอุณหภูมิที่เกิดจากการควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P PI และ PID ได้ทำการทดลองไว้ดังรูปที่ 4.10 และ 4.13 สรุปผลได้ดังนี้

1) ทำการทดลองควบคุมอุณหภูมิด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P จากนั้นเปลี่ยนการควบคุมมาเป็นโปรแกรมควบคุมแบบ PI ที่สภาวะการทดลองเดียวกัน โปรแกรมควบคุมแบบ P ทำควบคุมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส V_s 90 โวลต์ และ K_c 10 โวลต์ต่อองศาเซลเซียส พบว่า อุณหภูมิที่ควบคุมได้มีออฟเซทเกิดขึ้น -2.26 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นลักษณะของการควบคุมแบบ P ในสภาวะที่ V_s ที่กำหนดไว้มีค่าน้อยเกินไป

แต่เมื่อทำการเปลี่ยนโปรแกรมควบคุมมาเป็นโปรแกรมควบคุมแบบ PI ที่สภาวะเดียวกัน โดยใช้ค่า τ_I 5 นาที พบว่าสามารถลดออฟเซทของอุณหภูมิที่ควบคุมได้ มีออฟเซทเกิดขึ้น -2.1 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.10 การที่อุณหภูมิเบดสามารถเพิ่มขึ้นได้อย่างเหมาะสม ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลของเทอมอินทิกรัล ที่ทำให้แรงเคลื่อนไฟฟ้า V(t) มีการปรับค่าเพิ่มขึ้นและให้ความร้อนแก่เบดอย่างเหมาะสม

2) ทำการทดลองเช่นเดียวกับตอนแรก ให้มีสภาวะเดียวกัน แต่เปลี่ยนจากการควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PI มาเป็นโปรแกรมควบคุมแบบ PID โดยใช้ค่า τ_D 0.02 นาที พบว่าในการควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ P มีออฟเซทเกิดขึ้น 5.9 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเปลี่ยนมาเป็นโปรแกรมควบคุมแบบ PID ที่สภาวะเดียวกัน พบว่าสามารถลดออฟเซทของอุณหภูมิที่ควบคุมได้เช่นเดียวกับการควบคุมแบบ PI มีออฟเซทเกิดขึ้นเพียง -0.2 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.13

3) เมื่อพิจารณาผลตอบสนองของอุณหภูมิที่ควบคุมได้จากโปรแกรมควบคุมแบบ PI กับโปรแกรมควบคุมแบบ PID จะเห็นว่าทั้งสองโปรแกรมสามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ได้ดี และยังลดออฟเซทที่เกิดขึ้นเนื่องจากการควบคุมแบบ P เมื่อพิจารณาช่วงการเปลี่ยนโปรแกรมควบคุมของทั้งสองชนิดจาก P เป็น PI และจาก P เป็น PID สังเกตได้ว่าโปรแกรมทั้งสองชนิดจะใช้เวลาเพียง 5 นาที ในการนำระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ใหม่ ที่มีออฟเซทของอุณหภูมิน้อยกว่าเดิม ที่เป็นเช่นนี้เกิดขึ้นเนื่องจากสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนระหว่างขดลวดให้ความร้อนกับผนังเครื่องปฏิกรณ์ และระหว่างผนังเครื่องปฏิกรณ์กับเบดมีค่ามาก ทำให้การควบคุมอุณหภูมิด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PI มีประสิทธิภาพในการควบคุมเทียบเท่ากับการควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมแบบ PID

5.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแอล พี จี ด้วยไอน้ำ

ก๊าซแอล พี จี ที่นำมาใช้ในการทดลอง เมื่อทำการวิเคราะห์ส่วนประกอบด้วยเครื่องแกสโครมาโตรกราฟ พบว่าประกอบด้วยก๊าซโพรเพน (C_3H_8) มากกว่า 98 เปอร์เซนต์ ก๊าซบิวเทน (C_4H_{10}) มีน้อยมากเมื่อเทียบกับ C_3H_8 จนถือได้ว่ามีแต่เพียง C_3H_8 เท่านั้น เมื่อนำมาทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งกับไอน้ำโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 ในฟลูอิไดซ์เบด จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ดังสมการ 2.16 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่รุนแรง

$$C_3H_8 + 3H_2O \rightleftharpoons 3CO + 7H_2 \quad \Delta H_{298K} = 499.6 \text{ kJ/mol} \quad .... (2.9)$$

ขณะเดียวกัน CO ที่เกิดขึ้นบางส่วน ยังสามารถทำปฏิกิริยากับไอน้ำ (shift reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เกิดเป็น CO_2 และ H_2 ได้อีกดังสมการ

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad \Delta H_{298K} = -41.0 \text{ kJ/mol} \quad .... (2.2)$$

ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแกสโครมาโตรกราฟ พบว่าประกอบด้วย CO, CO_2, H_2 และ CH_4 การที่มี CH_4 เกิดขึ้น แต่ไม่พบ C_3H_8 หลงเหลืออยู่เลย สามารถอธิบายได้ว่าขณะที่ C_3H_8 ถูกป้อนเข้าเบดเข้าเบด จะเกิดการแตกตัวเป็น CH_4 ได้หมดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี จากนั้น CH_4 จึงเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำตามสมการ

$$C_3H_8 \rightleftharpoons 2CH_4 + C \qquad \Delta H_{298K} = 46.1 \text{ kJ/mol} \quad \ldots\ldots (5.1)$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \quad \Delta H_{300K} = 206.1 \text{ kJ/mol} \quad \ldots\ldots (5.2)$$

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 650 ถึง 850 องศาเซลเซียส โดยการแปรค่าอุณหภูมิในช่วงดังกล่าว แล้วนำก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาทำการวิเคราะห์ ผลการทดลองดังรูป 4.14 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 เป็น 850 องศาเซลเซียส ก๊าซ CO จะเพิ่มขึ้นจาก 17.56 เป็น 24.70 เปอร์เซนต์ ก๊าซ CO_2 จะลดลงจาก 6.71 เป็น 1.54 เปอร์เซนต์ ก๊าซ H_2 จะค่อนข้างคงที่ ประมาณ 71 เปอร์เซนต์ และก๊าซ CH_4 จะลดลงจาก 4.72 เป็น 2.00 เปอร์เซนต์ ทั้งนี้เป็นเพราะเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเบด มีผลไปรบกวนสมดุลของปฏิกิริยาภายในเบดที่สภาวะเดิม และเข้าสู่สมดุลที่สภาวะใหม่ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปฏิกิริยาที่ 2.9 และ 5.2 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะมีค่ามากขึ้น ปฏิกิริยาจะเกิดไปข้างหน้าได้ดีขึ้น CO และ H_2 ที่เป็นผลิตภัณฑ์จึงเกิดได้มาก ส่วน CO_2 จะเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก shift reaction ของ CO และ H_2O ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังปฏิกิริยาที่ 2.2 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ shift reaction ของ CO กับ H_2O จะเกิดน้อยลง ขณะที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้มากขึ้น ทำให้ CO_2 จึงมีปริมาณลดลง สำหรับ H_2 จะเกิดตามปฏิกิริยา 2.9 ได้มากขึ้น แต่จะเกิดได้น้อยลงตามปฏิกิริยา 2.2 H_2 จึงค่อนข้างคงที่

5.6 ผลของอัตราส่วน H_2O/LPG ที่มีต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแอล พี จี ด้วยไอน้ำ

ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน H_2O/LPG ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา ใช้ค่าอัตราส่วน H_2O/LPG 2 ถึง 8 โดยการเพิ่มอัตราส่วนของ H_2O/LPG ในช่วงดังกล่าว เมื่อนำก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาทำการวิเคราะห์ ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.15 พบว่า CO_2 จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจาก 0.68 เป็น 6.43 เปอร์เซนต์ CO มีปริมาณลดลงเล็กน้อยจาก 19.98 เป็น 18.20 เปอร์เซนต์ H_2 จะเพิ่มขึ้นจาก 72.60 เป็น 74.85 เปอร์เซนต์ และสำหรับ CH_4 จะลดลงอย่างรวดเร็วจาก 6.75 เป็น 0.53 เปอร์เซนต์ เมื่อ C_3H_8 ผ่านเข้าเบด จะเกิดการแตกตัวเป็น CH_4 ได้หมด CH_4 ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยาต่อไปกับ H_2O เมื่อทำการเพิ่มความดันย่อยของ H_2O จนมากเกินพอ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามสมการที่ 2.9 จะเข้าสมดุลใหม่ที่มีปริมาณ CH_4 เหลืออยู่ในเบดน้อยมาก H_2O ที่เกินพอจึงสามารถทำปฏิกิริยากับ

ผลิตภัณฑ์ CO ที่เกิดขึ้น ตามปฏิกิริยาที่ 2.2 ทำให้ CO มีปริมาณลดลง และ CO_2 มีปริมาณมากขึ้น สำหรับก๊าซ H_2 นั้นเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากทั้งสองปฏิกิริยาจึงมีปริมาณมากขึ้นตามไปด้วย

5.7 แบบจำลองคณิตศาสตร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแอล พี จี ด้วยไอน้ำ

การคำนวณเปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของแอล พี จี และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง สามารถคำนวณได้โดยทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อทราบค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาหลักสองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนี้

$$C_3H_8 + 3H_2O \overset{K_1}{\rightleftharpoons} 3CO + 7H_2 \qquad \ldots\ldots (2.9)$$

$$CO + H_2O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} CO_2 + H_2 \qquad \ldots\ldots (2.2)$$

ค่าคงที่สมดุล K_1 และ K_2 สามารถคำนวณได้ตามวิธีการดังนี้
กำหนดให้ที่สภาวะเริ่มต้นมี C_3H_8 1 โมล และ H_2O P โมล
ให้ C_3H_8 เข้าทำปฏิกิริยาไป R โมล เกิดเป็น CO และ H_2
CO ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับไอน้ำไป S โมล เกิด CO_2 และ H_2
ที่สภาวะสมดุลค่าคงที่สมดุล K_1 และ K_2 จะคำนวณได้จากสมการ

$$K_1 = (X_{CM}^{\ 3}\ X_H^{\ 7})/(X_P\ X_S^{\ 3}) \qquad \ldots\ldots (2.22)$$

$$= (3R-S)^3(7R+S)^7(1-R)^{-1}(P-3R-S)^{-3} \qquad \ldots\ldots (5.3)$$

และ

$$K_2 = (X_{CD}\ X_H)/(X_{CM}\ X_S) \qquad \ldots\ldots (2.23)$$

$$= (S)(7R+S)(3R-S)(P-3R-S) \qquad \ldots\ldots (5.4)$$

จากสมการที่ 5.3 และ 5.4 มีตัวแปรที่ไม่ทราบค่า 4 ตัวคือ K_1, K_2, R และ S ถ้าทราบค่าคงที่สมดุล K_1 และ K_2 จะทำให้สามารถแก้สมการหาค่า R และ S จากสมการ 5.3 และ 5.4 ได้

ค่าคงที่สมดุล K_1 และ K_2 สามารถคำนวณจากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ดังสมการ

$$\Delta G = -RT\ln(K) \qquad \ldots\ldots (5.5)$$

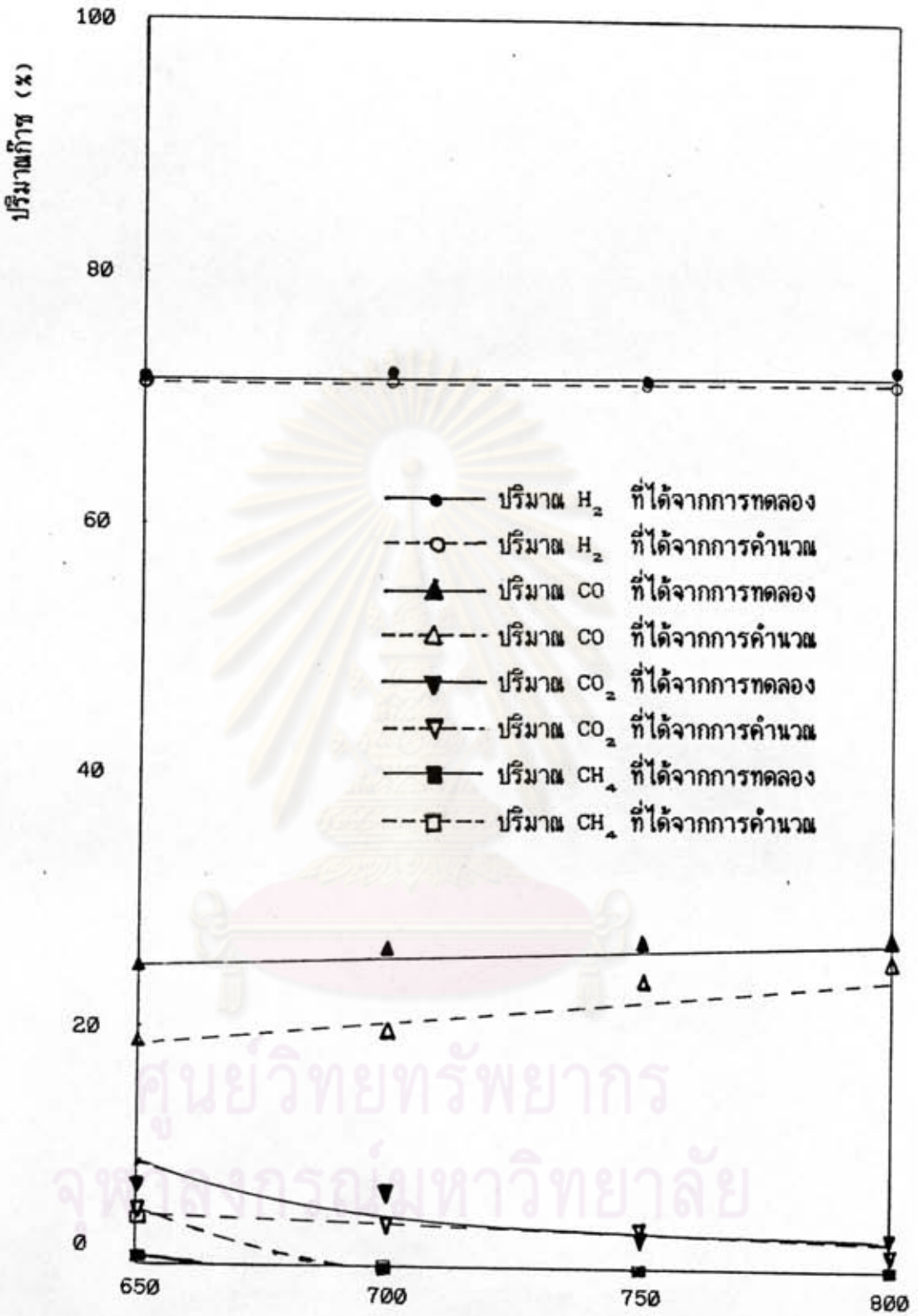
ซึ่งได้มาโดยสมมติฐานที่ว่า

1. ก๊าซทั้งหมดในปฏิกิริยารวมทั้งก๊าซเฉื่อย มีคุณสมบัติเหมือนกับก๊าซอุดมคติ
2. ความดันรวมของก๊าซทั้งหมดเป็นความดันบรรยากาศ
3. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอยู่ในสภาวะสมดุล

ค่า K_1 และค่า K_2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อคำนวณตามสมการ 5.5 ได้ค่าดังนี้

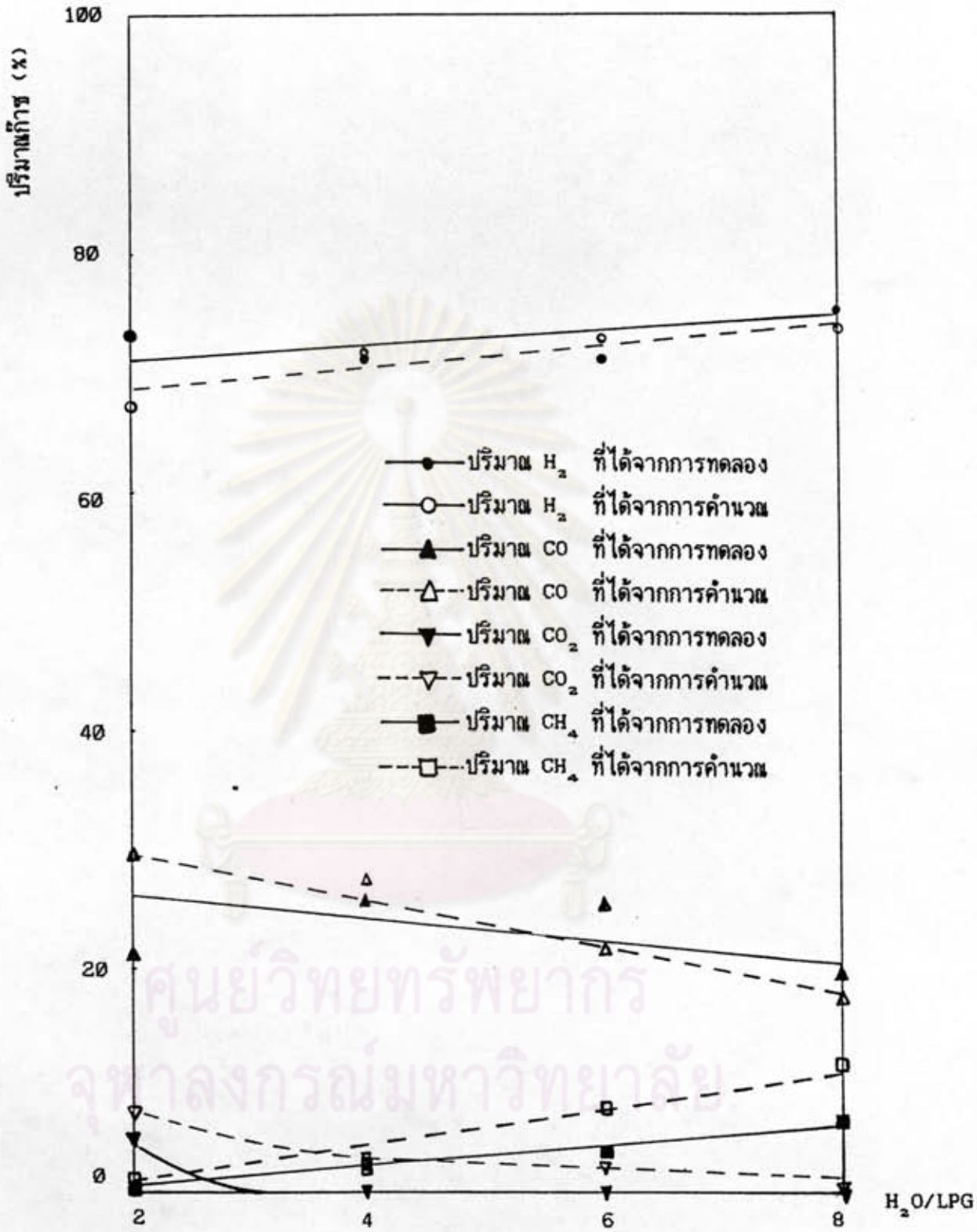
T (degree C)	650	700	750	800
K_1	7.0170×10^{8}	2.7357×10^{10}	6.9189×10^{11}	1.1525×10^{13}
K_2	1.9528	1.5493	1.2541	1.0411

จากค่า K_1 และ K_2 สามารถคำนวณปริมาณก๊าซแต่ละชนิดในสภาวะสมดุลได้ โดยการแทนค่าในสมการ 5.3 และ 5.4 เมื่อนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลการทดลองดังรูปที่ 5.1 และ 5.2 จะเห็นว่าปริมาณก๊าซที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ แสดงว่าคุณสมบัติของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์คล้ายกับ คุณสมบัติที่ได้สมมติฐานไว้ตามทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์



รูปที่ 5.1 แสดงปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองเทียบกับที่ได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ที่อุณหภูมิ 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส $U/U_{mf} = 3.5$ $H_2O/LPG = 4$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.2 แสดงปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองเทียบกับที่ได้จากการคำนวณ
ทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อ H_2O/LPG = 1.5 ถึง 6
ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส U/U_{mf} = 3.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย