



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การจำลองกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ใน  
ขั้นตอนเดียวโดยใช้ ASPEN PLUS  
Simulation of hydrogen production with *in situ* CO<sub>2</sub> separation  
using ASPEN PLUS



T137662

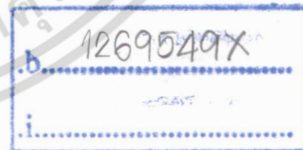
ดร.ญาณิพร พัทธวรโชติ

RCH

ศ 251ก

2554

ลงทะเบียน... 137662  
รับเดือนปี 13 ก.ค. 2558



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2557

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การจำลองกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ใน  
ขั้นตอนเดียวโดยใช้ ASPEN PLUS

แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้

ประจำปีงบประมาณ 2557

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี

หัวหน้าโครงการ ดร.ญานีพร พัชรวรโชติ

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 60,000 บาท

ตั้งแต่ ตุลาคม 2556 ถึง กันยายน 2557

คณะวิศวกรรมศาสตร์

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับ  
การทำปฏิกิริยา โดยการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ แล้ว  
วิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้ซอฟต์แวร์ AspenPlus<sup>TM</sup> เพื่อจำลองกระบวนการ การวิเคราะห์ใช้วิธีการ  
หาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด (Minimization of Gibbs free energy) ในการคำนวณองค์ประกอบ  
ของผลิตภัณฑ์ที่สภาวะสมดุล มีการจำลองกระบวนการทั้งกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มี  
การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเปรียบเทียบปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้และพลังงานที่ใช้ระหว่างสอง  
กระบวนการ ตัวแปรสภาวะที่ศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ (700 – 1,200 เคลวิน) ความดัน (1 – 21 บาร์)  
และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน (1 – 12) จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า ความดันที่เหมาะสม  
สำหรับทั้งสองกระบวนการคือความดันต่ำ อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการที่มีการดูดซับคือ 850 เคล  
วิน ซึ่งน้อยกว่ากระบวนการแบบปกติที่ใช้ 1,000 เคลวิน โดยที่อุณหภูมินี้กระบวนการที่มีการดูดซับสามารถ  
ผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่ากระบวนการแบบปกติ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำที่เหมาะสมคือ 6 และ 5 สำหรับ  
กระบวนการแบบปกติและที่มีการดูดซับตามลำดับ ข้อได้เปรียบของกระบวนการที่มีการดูดซับคือ ความบริสุทธิ์  
ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้สูงกว่าร้อยละ 99 โดยโมล (dry basis) ซึ่งสามารถผลิตได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำ (700 –  
900 เคลวิน) ในขณะที่กระบวนการปกติได้ความบริสุทธิ์สูงสุดเพียงร้อยละ 78 โดยโมล (dry basis) และจาก  
การวิเคราะห์ทางพลังงานที่ใช้พบว่ากระบวนการที่มีการดูดซับต้องการพลังงานน้อยกว่า จึงสรุปได้ว่า  
กระบวนการที่มีการดูดซับสามารถปรับปรุงและพัฒนาการผลิตไฮโดรเจนได้

คำสำคัญ : ไฮโดรเจน; การรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ; การแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์; กระบวนการแยกในขั้นตอนเดียว

Research Title: Simulation of hydrogen production with *in situ* CO<sub>2</sub> separation using ASPEN PLUS

Researcher: Dr.Yaneeporn Patcharavorachot

Faculty: Engineering

Department: Chemical Engineering

### ABSTRACT

In this work, the hydrogen production with *in situ* carbon dioxide removal was studied by simulation of sorption-enhanced steam methane reforming. The thermodynamics analysis was performed on both conventional steam methane reforming (SMR) and sorption-enhanced steam methane reforming (SESMR) in order to compare between each process. The AspenPlus<sup>TM</sup> simulation software was used to calculate the equilibrium compositions of the products based on the minimization of Gibbs free energy method. The effect of operating conditions, i.e. temperature (700 – 1,200 K), pressure (1 – 21 bar) and steam to methane ratio, S/M (1 – 12) was examined to determine their effect to hydrogen production and energy used. The simulation results show that low pressure is suitable for both processes. The most favorable temperature for SESMR is 850 K which is 150 K lower than SMR process (1,000 K) and capable of producing hydrogen more than SMR processes. The appropriate S/M is 6 and 5 for SMR and SESMR respectively. The advantage of SESMR is the purity of hydrogen product which is over 99 %mole (dry basis) and can be achieved at 700 – 900 K compared to SMR process in which the highest purity is 78 %mole (dry basis). Furthermore, the energy analysis shows that SESMR process requires less energy than SMR process. All results indicate that SESMR process could be the solution for improving the hydrogen production.

**Keywords :** Hydrogen; Steam methane reforming; CO<sub>2</sub> separation; *in situ* process

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่อง “การจำลองกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในขั้นตอนเดียวโดยใช้ ASPEN PLUS” ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนงบประมาณเงินรายได้ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557 โดยงานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้โดยได้รับความช่วยเหลือจาก ผศ.ดร.อมรชัย อารมณ์วิชานพ ซึ่งให้คำแนะนำและเป็นທີ່ปรึกษาในการทำวิจัย

นอกจากนี้ผู้วิจัยยังขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนการนำเสนอผลงานวิจัย ณ สาธารณรัฐเซเชล ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES2014) ซึ่งจัดขึ้นระหว่างวันที่ 23 ถึง 27 สิงหาคม พ.ศ. 2557

ดร.ญาณิพร พ็ชรวรโชติ

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไฮโดรเจนมีความสำคัญต่อหลายอุตสาหกรรม อุตสาหกรรมเคมีใช้ไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ เช่น กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เพื่อผลิตแอมโมเนียจากไนโตรเจน เป็นต้น อุตสาหกรรมปิโตรเคมีใช้ไฮโดรเจนในกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization) เพื่อกำจัดซัลเฟอร์ออกจากแก๊สธรรมชาติซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังเป็นหนึ่งในเชื้อเพลิงทางเลือกสำหรับอนาคตเพื่อใช้ในยานพาหนะ เนื่องจากพลังงานจากไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด เมื่อเผาไหม้แล้วให้ความร้อนและไอน้ำเป็นผลพลอยได้ จึงไม่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้ไฮโดรเจนยังมีค่าพลังงานความร้อน (Heating value) สูงกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่น [1-3] จึงสามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เช่น น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ เป็นต้น แต่อีกหนึ่งบทบาทที่สำคัญของไฮโดรเจนในอนาคตคือ ใช้สำหรับผลิตไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเป็นหนึ่งทางเลือกที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้ามากกว่าอุปกรณ์อื่นๆ [2]

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่นิยมใช้ในปัจจุบันมี 3 กระบวนการ คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) โดยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ในปัจจุบัน เนื่องจากได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนมากกว่ากระบวนการอื่น ปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำกับสารไฮโดรคาร์บอนเบา เช่น มีเทน โพรเพน เมทานอล และเอทานอล เป็นต้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนและผลพลอยได้เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งถือเป็นสารปนเปื้อนในไฮโดรเจนที่ผลิตได้ กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจึงต้องประกอบด้วย 2 ส่วนคือ กระบวนการผลิตและกระบวนการทำให้ไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์ โดยในปัจจุบันการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เทคนิคการดูดซึม (Absorption) เทคนิคการดูดซับ (Adsorption) เทคนิคไครโอเจนิค (Cryogenics) และเทคนิคการเลือกผ่านโดยใช้เมมเบรน (Selective permeable membrane) ซึ่งการเลือกเทคโนโลยีดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับลักษณะของแก๊สผสมที่เกิดขึ้น [4]

จากประโยชน์อันหลากหลายและคุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไฮโดรเจนทำให้ปริมาณความต้องการมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการผลิตมากขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่ใช้อยู่ในปัจจุบันนี้ยังมีข้อจำกัดอยู่หลายอย่าง เช่น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบดูดความร้อนสูงมาก (Highly endothermic reaction) จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงและพลังงานจำนวนมากในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนมาก และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นถูกจำกัดด้วยสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics equilibrium) [5-10] ผลผลิตไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจึงมีปริมาณจำกัด เป็นต้น นอกจากนี้ความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนก็ยังเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่คำนึงถึง เพราะในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเสมอ งานวิจัยสนใจศึกษาการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปพร้อมกับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งโดยทั่วไปกระบวนการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะดำเนินการหลังจากผลิตไฮโดรเจนได้แล้ว แต่ในการศึกษาการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องเลือกวิธีที่สามารถแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในอุณหภูมิสูงเพื่อปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูง ซึ่งวิธีที่มีความเป็นไปได้คือ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการดูดซับ โดยตัวดูดซับที่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงคือ แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) โดยแคลเซียมออกไซด์มีข้อดีคือ มีราคาถูกและสามารถหาได้ง่าย [5,6,11-14]

การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยาจะเป็นการรบกวนสมดุลทางเคมีให้เลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเป็นการลดการใช้พลังงาน นอกจากนี้ยังเป็นการรวมการผลิตและการทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ไว้ในระบบเดียวกันจึงช่วยลดต้นทุนในการผลิต [5,6,8,9,14] โดยงานวิจัยนี้จะพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ AspenPlus<sup>TM</sup> โดยออกแบบและพัฒนาแบบจำลองกระบวนการ จากการใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor model) ในซอฟต์แวร์มาพัฒนา เพื่อใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการดูดซับไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา (Adsorptive reactor) ซึ่งแบบจำลองที่สร้างขึ้นนี้จะใช้ศึกษาถึงผลที่เกิดขึ้นจากการดึงแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา และศึกษาตัวแปร (อุณหภูมิและความดันที่ทำปฏิกิริยา อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อไฮโดรคาร์บอนที่ใช้) ที่มีผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้และพลังงานที่ใช้ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดและเป็นแนวทางสำหรับการประยุกต์ใช้กับกระบวนการจริง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 13.1 ออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา โดยใช้ซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ AspenPlus<sup>TM</sup>
- 13.2 จำลองกระบวนการจากแบบจำลองที่ได้สร้างขึ้นและจากนั้นจึงนำผลการจำลองที่ได้ไปเปรียบเทียบกับข้อมูลการทดลอง เพื่อเป็นการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง
- 13.3 ศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการนี้ โดยใช้แบบจำลองซึ่งผ่านการตรวจสอบกับข้อมูลการทดลอง โดยตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ และอัตราการป้อนตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 14.1 สามารถออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา
- 14.2 ทราบสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการดำเนินการสำหรับกระบวนการนี้ เพื่อเป็นแนวทางสำหรับการใช้ปรับปรุงกระบวนการได้
- 14.3 สามารถปรับปรุงและพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจน โดยการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยทั่วไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

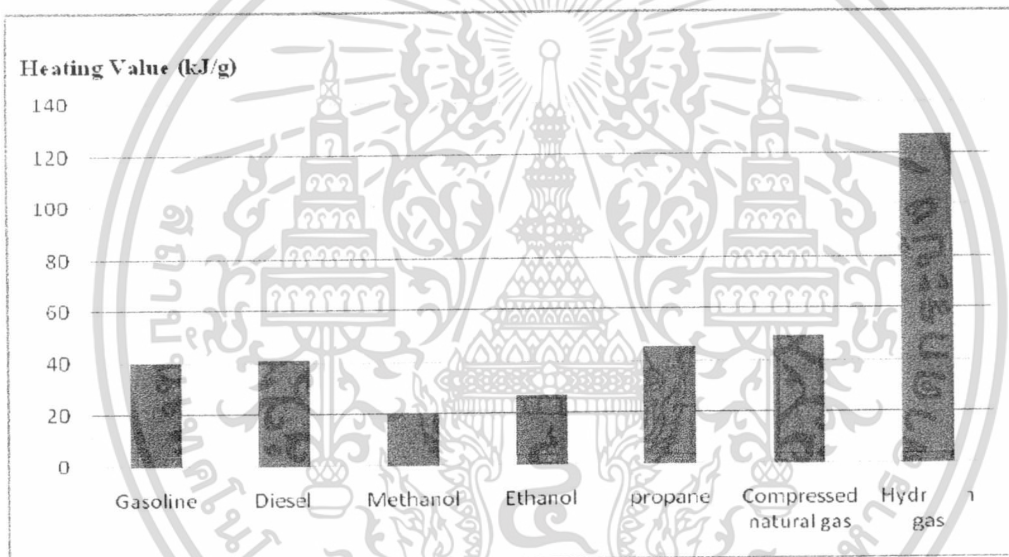
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไฮโดรเจน

##### 2.1.1 คุณสมบัติของไฮโดรเจน [1,2]

ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดและเป็นองค์ประกอบของน้ำซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่สุดของสิ่งมีชีวิตบนโลก เป็นโมเลกุลที่สามารถพบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ โดยบรรยากาศของโลกมีแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 0.1 ส่วนในล้านส่วน แก๊สไฮโดรเจนสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงงานผลิตไฟฟ้า จากรูปที่ 2.1 ซึ่งแสดงพลังงานความร้อนของเชื้อเพลิงต่างๆ ต่อปริมาณ 1 กิโลกรัม จะเห็นได้ว่าไฮโดรเจนมีพลังงานความร้อนที่สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงอื่นๆ นอกจากนั้นการเผาไหม้ไฮโดรเจนจะไม่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้การนำแก๊สไฮโดรเจนมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจะช่วยลดสภาวะโลกร้อนในปัจจุบันได้



รูปที่ 2.1 ปริมาณพลังงานความร้อนของเชื้อเพลิงต่างๆ [2]

##### 2.1.2 ประโยชน์ของไฮโดรเจน [1-4]

ไฮโดรเจนถือว่าเป็นพลังงานที่สะอาดสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงเนื่องจากเมื่อนำไฮโดรเจนไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือกระบวนการเผาไหม้ จะทำให้เกิดผลพลอยเป็นไอน้ำจึงไม่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม แตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่นๆ ซึ่งเมื่อเผาไหม้จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gas) ส่งผลทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน (Global warming effect)

ในปัจจุบันไฮโดรเจนนั้นมีความสำคัญต่อหลายอุตสาหกรรม ในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมหรือปิโตรเคมี ไฮโดรเจนจะถูกใช้ในการกำจัดสารซัลเฟอร์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจากฟอสซิลและแก๊สธรรมชาติ กระบวนการนี้เรียกว่าไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่สำคัญเนื่องจากซัลเฟอร์เป็นสารก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ อุตสาหกรรมอาหารใช้ไฮโดรเจนเป็นสารเติมแต่ง เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวเป็นกรดไขมันอิ่มตัว สำหรับผลิตเนยขาว เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนยเทียม เป็นต้น นอกจากนั้นยังมีการใช้ไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมี โดยใช้ในการผลิตสารประกอบแอมโมเนีย และเมทานอล ผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation)

ในปัจจุบันไฮโดรเจนกำลังได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาผลิตไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายด้านและยังมีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้ามากกว่าอุปกรณ์ชนิดอื่น ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงคือ มีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าสูงและพลังงานไฟฟ้าที่ได้จัดเป็นพลังงานสะอาด เนื่องจากผลพลอยที่ได้จากปฏิกิริยาคือน้ำ ดังนั้นไฮโดรเจนจึงจัดเป็นพลังงานทางเลือกที่มีศักยภาพสูงในการทดแทนแหล่งพลังงานจากปิโตรเลียม

## 2.2 กระบวนการผลิตไฮโดรเจน [1-4]

เทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 เทคโนโลยีหลักคือ กระบวนการทางความร้อน (Thermal process) กระบวนการทางไฟฟ้า (Electrolytic process) และกระบวนการทางแสง (Photolytic process) โดยในปัจจุบันเทคโนโลยีที่นิยมคือ กระบวนการทางความร้อนเนื่องจากกระบวนการทางไฟฟ้าและแสงยังอยู่ในขั้นวิจัยและมีประสิทธิภาพในการผลิตที่ต่ำกว่า กระบวนการทางความร้อน สำหรับกระบวนการทางความร้อนมี 3 แบบคือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และกระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) โดยรายละเอียดของแต่ละกระบวนการมีดังนี้

### 1) กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่นิยมใช้มากที่สุดในเชิงพาณิชย์เนื่องจากให้ผลผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุดเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นๆ โดยสารตั้งต้นที่ใช้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา เช่น มีเทน ซึ่งพบได้ในแก๊สธรรมชาติ เอทานอล จากกระบวนการหมัก เป็นต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำประกอบด้วย 1) ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงระหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับไอน้ำที่อุณหภูมิสูงๆ เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน 2) ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift) โดยไอน้ำจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น เปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ดังสมการที่ (2.1) และ (2.2) ตามลำดับ

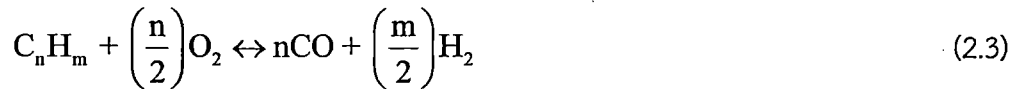


ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (สมการที่ (2.1)) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและเนื่องจากปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับได้ ซึ่งถูกควบคุมด้วยสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics equilibrium) ดังนั้นเพื่อให้ได้ผลผลิตไฮโดรเจนสูงจึงต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 700 –1,100 องศาเซลเซียส) ทำให้ต้นทุนการผลิตไฮโดรเจนนั้นสูงตามไปด้วย ส่วนปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (สมการที่ (2.2)) นั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงสามารถเกิดได้ดีในอุณหภูมิต่ำ ซึ่งกระบวนการทั้งสองจะเกิดขึ้นไปพร้อมๆ กันในเครื่องปฏิกรณ์ที่เรียกว่า รีฟอร์มเมอร์ โดยเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเป็นหลักและควบคุมกับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ

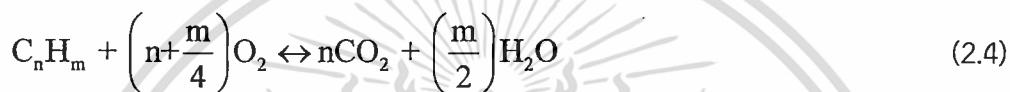
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนหรือบางครั้งเรียกว่าแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อนในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน สารตั้งต้นที่นิยมใช้มักจะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สมีเทน หรือเอทานอล เป็นต้น โดยทั่วไปปฏิกิริยานี้จะทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนจะได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนแบบปานกลาง อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังไม่มีประสิทธิภาพเท่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เนื่องจากได้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้น้อยกว่า

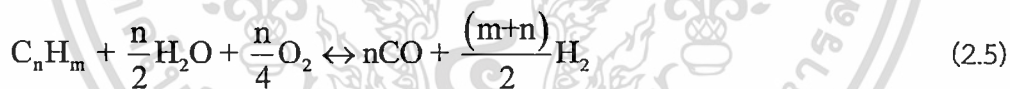


สมการที่ (2.3) แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนโดยจะได้คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งจากสมการจะเห็นได้ว่าต้องมีการควบคุมปริมาณออกซิเจนที่ใช้ให้เหมาะสม ถ้าไม่เช่นนั้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสมบูรณ์ ทำให้ได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำดังสมการที่ (2.4)



## 3) กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming)

เป็นกระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและออกซิเดชันบางส่วน ซึ่งเป็นกระบวนการใหม่ที่นำข้อดีของแต่ละกระบวนการมารวมไว้ด้วยกัน โดยการใช้น้ำและออกซิเจนในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนเป็นแบบคายความร้อนจึงช่วยลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้ แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันกระบวนการนี้ยังไม่เป็นแพร่หลายและยังอยู่ในขั้นวิจัย ปฏิกิริยาออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงแสดงได้ดังสมการที่ (2.5)



ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการผลิตไฮโดรเจนในแต่ละกระบวนการ [2-4]

กระบวนการ	ข้อดี	ข้อเสีย
รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)	<ul style="list-style-type: none"> <li>ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้สูง</li> <li>ใช้อย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ต้องใช้พลังงานสูงในการทำปฏิกิริยา</li> <li>เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาก</li> </ul>
ออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)	<ul style="list-style-type: none"> <li>ปฏิกิริยาสามารถดำเนินได้อย่างรวดเร็ว</li> <li>ปฏิกิริยาเป็นแบบคายความร้อน</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้น้อย</li> <li>ต้องควบคุมปริมาณอากาศให้มีความพอดี</li> </ul>
ออโตเทอร์มอล รีฟอร์มมิง (Autothermal reforming)	<ul style="list-style-type: none"> <li>อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่ำกว่าการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ</li> <li>ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มากกว่าการออกซิเดชันบางส่วน</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>กระบวนการอยู่ในขั้นวิจัย</li> </ul>

### 2.3 มีเทน (Methane) [2,15]

มีเทนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกแอลเคน (Alkane) มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{CH}_4$  ที่อุณหภูมิห้องมีสถานะเป็นแก๊สไม่มีสีและกลิ่น สามารถติดไฟได้ แก๊สมีเทนพบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ โดยเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ในแก๊สธรรมชาติ นอกจากนั้นมีเทนยังสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักย่อยสลายของสารอินทรีย์ซึ่งเรียกว่า แก๊สชีวภาพ (Biogas)

เนื่องจากสามารถหา มีเทนได้ง่ายและผลิตได้จากการหมักของสารอินทรีย์ จึงถือเป็นพลังงานหมุนเวียน เป็นสาเหตุให้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งส่วนใหญ่จึงนิยมใช้มีเทนเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ

### 2.4 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา [5-9,14]

ปัจจุบันกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายคือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เนื่องจากได้ปริมาณไฮโดรเจนสูงที่สุด นอกจากนั้นสารตั้งต้นที่ใช้มีความหลากหลายและสามารถหาได้ง่าย เช่น มีเทน โพรเพน เมทานอล เป็นต้น ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะเป็นการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ เพราะมีเทนเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ อย่างไรก็ตามกระบวนการรีฟอร์มมิ่งยังมีข้อจำกัด เป็นผลมาจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สที่ถูกจำกัดด้วยผลของสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics equilibrium) ทำให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนจำกัด โดยแก๊สผสมที่ออกจากรีฟอร์มเมอร์ประกอบด้วยไฮโดรเจนร้อยละ 76 มีเทนร้อยละ 13 คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 12 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 (dry basis) และเพื่อให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มาก ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง ส่งผลให้กระบวนการนี้ต้องการพลังงานมากและเครื่องรีฟอร์มเมอร์ต้องใช้เหล็กอัลลอยด์ (Metal alloy) ซึ่งทนความร้อนสูง ทำให้ต้นทุนในการผลิตเพิ่มขึ้น ดังนั้นเพื่อรองรับความต้องการในการใช้ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นในอนาคต จึงควรมีการปรับปรุงกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ โดยทั่วไปมีคาร์บอนไดออกไซด์ประกอบอยู่ด้วยประมาณร้อยละ 10 โดยโมล (dry basis) [3] การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยาจะเป็นการรบกวนสมดุล ทำให้สมดุลเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ เพิ่มปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ตามหลักของเลอชาเตอลิเอ (Le Chatelier's principle) นอกจากนั้นการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยาจะเป็นการรวมกระบวนการผลิตและทำให้มีความบริสุทธิ์ไว้ในกระบวนการเดียวกัน ซึ่งจะเป็นการลดต้นทุนในการผลิตได้

### 2.5 การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [4-6,11]

การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะมีผลพลอยได้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการที่ (2.2)) การนำไฮโดรเจนนี้ไปใช้ต่อ เช่น การนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งจำเป็นต้องมีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกเพื่อทำให้ผลิตภัณฑ์นี้บริสุทธิ์ ในปัจจุบันการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีหลายวิธี เช่น การดูดซับด้วยสารเคมี (Absorption) การดูดซับ (Adsorption) วิธีโครโอจีนิค (Cryogenics) และการเลือกผ่านโดยใช้เมมเบรน (Selective permeable membrane) สำหรับการเลือกใช้วิธีแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะพิจารณาจากลักษณะของแก๊สผสมที่เกิดขึ้น โดยปกติกระบวนการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะดำเนินการต่อจากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนหรือรีฟอร์มมิ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยไอน้ำ ซึ่งกระบวนการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่นิยมประยุกต์ใช้กับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำประกอบด้วย

1) กระบวนการดูดซึมทางเคมี สำหรับสารเคมีที่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์คือโมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine, MEA) ข้อดีของกระบวนการดูดซึมคือ ความสามารถแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี แต่มีข้อเสียคือ ระบบมีขนาดใหญ่และต้องใช้พลังงานสูงในการดำเนินการ

2) กระบวนการดูดซับ เช่น กระบวนการดูดซับสลับความดัน (Pressure swing adsorption, PSA) สามารถทำให้ไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์สูง ข้อดีของกระบวนการคือ ดำเนินการได้ง่าย ไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง แต่มีข้อเสียคือ ตัวดูดซับจะเสื่อมประสิทธิภาพเมื่อผ่านการใช้งานหลายครั้ง เนื่องจากตัวดูดซับต้องผ่านการนำกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration)

ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องเลือกใช้วิธีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สามารถดำเนินการพร้อมกับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนได้

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูง ซึ่งจากการทบทวนงานวิจัยพบว่าวิธีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สามารถนำมาใช้ประกอบกับการผลิตไฮโดรเจนคือ 1) การดูดซับด้วยตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการเติมตัวดูดซับเข้าไปบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา 2) การเลือกผ่านโดยใช้เมมเบรนเพื่อแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา สำหรับงานวิจัยนี้สนใจการใช้วิธีการดูดซับในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยกระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (Sorption-enhanced steam reforming)

## 2.6 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์พร้อมกับการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ [5,6,11]

สำหรับการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พร้อมกับการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำทำได้ โดยการเติมตัวดูดซับเข้าไปบริเวณที่มีการทำปฏิกิริยาหรือภายในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ ดังนั้นจึงต้องพิจารณาถึงตัวดูดซับที่สามารถนำมาใช้ประกอบกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงได้ ซึ่งตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ควรมีคุณสมบัติดังนี้

- สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในช่วงอุณหภูมิ 450 – 650 องศาเซลเซียส
- มีค่าการเลือก (Selectivity) ในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูง
- สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในปริมาณที่มาก
- มีความเสถียรเมื่อผ่านการใช้งานและการนำกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration)
- มีราคาถูก
- มีความทนทานและแข็งแรงในการใช้งาน
- ความแตกต่างของอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดและคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อย

สำหรับตัวดูดซับที่มีคุณสมบัติดังกล่าวประกอบไปด้วยตัวดูดซับที่พบได้ตามธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เหมาะสมต่อการใช้พร้อมกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ [5]

	ชนิดของตัวดูดซับ	ความสามารถในการดูดซับ (g CO <sub>2</sub> / g ตัวดูดซับ)	อุณหภูมิที่ใช้ในการนำกลับมาใช้ใหม่ (องศาเซลเซียส)
ตัวดูดซับที่พบได้ตามธรรมชาติ	Calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	0.79	900
	Dolomite (CaCO <sub>3</sub> x MgCO <sub>3</sub> )	0.46	900
	Huntite (CaCO <sub>3</sub> x 3MgCO <sub>3</sub> )	0.25	900
	Hidrotalcite, promoted K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Hydrotalcite	0.029	400
ตัวดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น	Lithium orthosilicate (Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )	0.37	750
	Lithium zirconate (Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> )	0.29	690
	Sodium zirconate (Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> )	0.24	790

### 2.7 แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) [5,6,11-13]

แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่พบได้ตามธรรมชาติ และสามารถผลิตได้จากการเผาหินปูน (Limestone) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสจะได้เป็นแคลเซียมออกไซด์หรือปูนขาว (Lime) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการที่ (2.5)



ข้อดีของแคลเซียมออกไซด์คือ มีราคาไม่แพง หาได้ง่ายและสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูง นอกจากนั้นปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งความร้อนนี้จะทำให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเกิดได้ดีขึ้นและช่วยลดพลังงานที่ต้องให้กับเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพื่อรักษาระดับอุณหภูมิได้ ปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังสมการที่ (2.7)



### 2.8 การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อหาค่าประกอบของสารที่สภาวะสมดุล [7,16]

ในการวิเคราะห์กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ใช้การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยการคำนวณหาค่าประกอบของสารต่างๆ ที่สภาวะสมดุลของระบบ ซึ่งการวิเคราะห์นี้สามารถทำได้ 2 วิธี คือ 1) การวิเคราะห์แบบ Stoichiometric เป็นการแก้สมการปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ของระบบ ซึ่งต้องมีการกำหนดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแล้วคำนวณหาค่าประกอบของสารโดยใช้สมดุลทางเคมี 2) การวิเคราะห์แบบ Non-stoichiometric เป็นการวิเคราะห์โดยทำให้ปริมาณพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ของระบบมีค่าน้อยที่สุด ซึ่งจะได้ปริมาณองค์ประกอบของสารต่างๆ ที่สภาวะสมดุลนี้ออกมา การใช้วิธีนี้ต้องมีการกำหนดองค์ประกอบของสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้วิธีแบบ Non-stoichiometric หรือการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุด (Minimization of Gibbs free energy) ในการวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของสารที่สมดุล เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา การใช้วิธีนี้ไม่จำเป็นต้องกำหนดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แต่ต้องระบุองค์ประกอบของสารในระบบให้ครบถ้วนเพื่อความถูกต้องของการวิเคราะห์

สำหรับพลังงานอิสระกิบส์ทั้งหมดของระบบ ( $G$ ) จะมีปริมาณขึ้นกับอุณหภูมิ ( $T$ ) ความดัน ( $P$ ) และปริมาณเชิงโมลขององค์ประกอบทั้งหมด ( $n$ ) ในระบบ ดังสมการที่ (2.8)

$$G = G(T, P, n) \quad (2.8)$$

จากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ พลังงานอิสระกิบส์สามารถเขียนให้อยู่ในรูปอนุพันธ์ตามสมการที่ (2.9)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.9)$$

โดย  $S$  คือ เอนโทรปี,  $V$  คือ ปริมาตร,  $n_i$  คือ จำนวนโมลขององค์ประกอบ  $i$  ในระบบและ  $\mu_i$  คือ ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ  $i$  ถ้าในระบบมีความดันและอุณหภูมิที่คงที่ จะได้ว่า

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.10)$$

จากสมการที่ (2.10) ค่าพลังงานอิสระกิบส์ทั้งหมดของระบบจะเท่ากับ

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i \quad (2.11)$$

ในการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุด จะต้องมีการเพิ่มเงื่อนไขจากการดุลธาตุในระบบ ดังสมการที่ (2.12)

$$\sum_{i=1}^N a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, \dots, M \quad (2.12)$$

โดยที่  $a_{ji}$  คือจำนวนอะตอมของธาตุ  $j$  ในองค์ประกอบ  $i$  และ  $b_j$  คือจำนวนอะตอมของธาตุ  $j$  ในสารตั้งต้น และจากการเพิ่มตัวคูณลากรองจ์ (Lagrangian multipliers)  $\lambda_j$  จะได้ฟังก์ชันใหม่  $G'$  เป็น

$$G' = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left( \sum_{i=1}^N a_{ji} n_i - b_j \right) \quad (2.13)$$

การหาปริมาณองค์ประกอบที่ทำให้ค่า  $G'$  มีค่าน้อยที่สุด สามารถทำได้โดยกำหนดให้ค่าอนุพันธ์ของ  $G'$  เทียบกับ  $n_i$  มีค่าเท่ากับ 0 จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G^f}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq i} = \mu_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j a_{ji} = 0, \quad i=1, \dots, N \quad (2.14)$$

สำหรับระบบที่เป็นแก๊ส สมการที่ (2.14) สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.15)

$$\Delta G_i^f + RT \ln y_i P + RT \ln \hat{\phi}_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j a_{ji} = 0, \quad i=1, \dots, N \quad (2.15)$$

หรือ

$$\Delta G_i^f / RT + \ln \left(\frac{n_i}{n_T}\right) + \ln P + \ln \hat{\phi}_i + \sum_{j=1}^M \lambda_j a_{ji} / RT = 0, \quad i=1, \dots, N \quad (2.16)$$

โดย  $\hat{\phi}_i$  คือสัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้ของแก๊สผสม ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการสถานะ,  $y_i$  คือ เศษส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ  $i$ ,  $\Delta G_i^f$  คือ Standard Gibbs free energy of formation โดยเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ,  $R$  คือค่าคงที่ของแก๊สและ  $n_T$  คือจำนวนโมลทั้งหมดขององค์ประกอบในระบบ คำนวณได้จากสมการที่ (2.17)

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i, \quad i=1, \dots, N \quad (2.17)$$

สมการที่ (2.12), (2.16) และ (2.17) แทนสมการแบบ Non-linear จำนวน  $(N+M+1)$  สมการ ซึ่งสามารถแก้สมการเพื่อคำนวณหาค่า  $y_i$ ,  $\lambda_j$  และ  $n_i$  ที่สถานะสมดุลของระบบ

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

B. Balasubramanian และคณะ (1999) [14] ได้ทำการทดลองเพื่อศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการเพิ่มตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในระบบ โดยทำการทดลองด้วยชุดเครื่องปฏิกรณ์ขนาดห้องทดลองและตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้คือแคลเซียมออกไซด์ ตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อมีเทนที่ป้อนและปริมาณตัวดูดซับที่ใส่ ซึ่งผลการทดลองจะแบ่งออกเป็นสองช่วงคือ ช่วงที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และช่วงที่ไม่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะแคลเซียมออกไซด์อิ่มตัวทำให้ไม่สามารถดูดซับได้อีกต่อไป ผลการทดลองพบว่า แคลเซียมออกไซด์จะช่วยดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งส่งผลทำให้ไฮโดรเจนเกิดมากกว่าในช่วงที่ไม่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 30 โดยโมล เมื่อเทียบกับช่วงที่ไม่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

L. Barelli และคณะ (2007) [5] ได้ทำการรวบรวมและทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และการใช้เมมเบรน โดยในงานวิจัยประกอบด้วยข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำและแนวทางการพัฒนากระบวนการนี้ เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำของมีเทนยังมีข้อจำกัดอยู่หลายอย่าง เช่น กระบวนการนั้นต้องใช้อุณหภูมิสูงทำให้ต้องใช้ท่อเหล็กอัลลอยด์สำหรับเครื่องรีฟอร์มเมอร์ ซึ่งมีราคาแพง เป็นต้น แนวทางการปรับปรุงกระบวนการที่งานวิจัยนี้ได้นำเสนอขึ้นประกอบด้วย 2 แนวทางคือ การใช้เมมเบรนในการแยกผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนออกไปพร้อมกับการทำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาและการใส่ตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปเพื่อแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา ซึ่งทั้งสองแนวทางนี้ใช้หลักการรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา โดยการแยกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกไปเพื่อให้สมดุลปฏิกิริยาเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนมากยิ่งขึ้น สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ในงานวิจัยนี้ได้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับตัวดูดซับที่เหมาะสมกับการนำมาใช้ คือ แคลเซียมออกไซด์ เนื่องจากสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในอุณหภูมิที่สูงและมีราคาถูก นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้รวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับการทดลองกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการใส่แคลเซียมออกไซด์เพื่อดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น

H. Chen และคณะ (2009) [7] ได้ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้กลีเซอรอล (Glycerol) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา โดยได้วิเคราะห์ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ประกอบด้วย ความดัน อุณหภูมิ อัตราส่วนของไอน้ำที่ป้อนต่อกลีเซอรอล และปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แยกออก ในการวิเคราะห์นั้นใช้วิธีทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้หลักการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุดในการคำนวณปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยา ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยาช่วยเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการดั่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย และจากการวิเคราะห์พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดนั้นอยู่ในช่วง 800 – 850 เคลวิน ซึ่งน้อยกว่ากระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่ไม่มีการดั่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 100 เคลวิน ความดันที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการคือ ช่วงความดันต่ำ และในส่วนของอัตราส่วนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่เหมาะสมประมาณ 9.0

X. Wang และคณะ (2010) [9] ได้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีและไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์ สารตั้งต้นที่ใช้คือ โพรเพน (Propane) และตัวดูดซับที่ใช้คือ แคลเซียมออกไซด์ โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรเจนประกอบด้วย อุณหภูมิ (700 – 1,100 เคลวิน) ความดัน (1 – 5 บรรยากาศ) และอัตราส่วนไอน้ำที่ป้อนต่อโพรเพน (1 – 18) การวิเคราะห์ใช้วิธีทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้หลักการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุดในการคำนวณปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์พบว่าความดันต่ำเหมาะสมต่อกระบวนการทั้งสอง อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อโพรเพนที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการทั้งสองแบบคือ 12 สำหรับกระบวนการที่ไม่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 950 เคลวิน ซึ่งสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 9.1 โมลจากโพรเพน 1 โมล ในส่วนของกระบวนการที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มีอุณหภูมิที่เหมาะสมประมาณ 825 เคลวิน (น้อยกว่ากระบวนการที่ไม่มีการดูดซับ 125 เคลวิน) โดยที่สภาวะนี้สามารถผลิตไฮโดรเจนได้เกือบ 10 โมล ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดตามทฤษฎี นอกจากนี้ไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการนี้มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 โดยโมล (dry basis) เมื่อเทียบกับไฮโดรเจนจากกระบวนการที่ไม่มีการดูดซับซึ่งมีความบริสุทธิ์เพียงร้อยละ 74 โดยโมล (dry basis)

D. Saebea และคณะ (2011) [8] ได้ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นเอทานอล (Ethanol) โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนการป้อนของไอน้ำต่อเอทานอล และปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แยกออก การวิเคราะห์กระบวนการใช้หลักเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อคำนวณองค์ประกอบต่างๆ ที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์พบว่าสำหรับกระบวนการที่ไม่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะได้ออกไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 673 – 973 เคลวิน และได้ปริมาณไฮโดรเจนสูงสุดที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน ผลของความดันพบว่า เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความดันเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ลดลง ดังนั้นความดันที่เหมาะสมคือช่วงความดันที่ต่ำ สำหรับอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อเอทานอลที่เหมาะสมนั้นอยู่ประมาณ 3.0 สำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยาพบว่าเมื่อปริมาณการแยกเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยเมื่อปริมาณการแยกคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับร้อยละ 80 จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เท่ากับ 3.7 โมลต่อวินาที เพิ่มจาก 3.4 โมลต่อวินาทีซึ่งเป็นปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการที่ไม่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (สภาวะที่ใช้คือ อุณหภูมิ 873 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนไอน้ำต่อเอทานอลที่ป้อน 3.0)



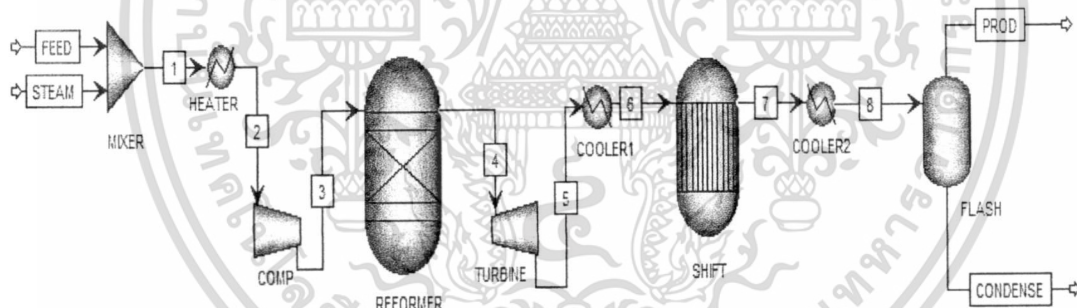
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้สนใจออกแบบและจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พร้อมกับการทำปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมจำลองกระบวนการ AspenPlus<sup>TM</sup> เพื่อศึกษากระบวนการ วิเคราะห์ผลของตัวแปรต่างๆ และหาสภาวะดำเนินการที่เหมาะสมที่สุด สำหรับใช้เป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้กับกระบวนการจริง ขั้นตอนในการดำเนินงานเริ่มจากการออกแบบและจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งกระบวนการที่ออกแบบมี 2 แบบ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (หัวข้อที่ 3.1) และกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (หัวข้อที่ 3.2) โดยแบบจำลองทั้ง 2 แบบจะใช้เปรียบเทียบระหว่าง 2 กระบวนการเพื่อวิเคราะห์หากระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการผลิตไฮโดรเจน

### 3.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ

สำหรับกระบวนการที่ได้ออกแบบเพื่อใช้ในการศึกษาจะประกอบไปด้วยเครื่องปฏิกรณ์ 2 ตัว ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำเป็นหลักหรือเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) และเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นหลักหรือเครื่องชิฟ (Shift reactor) กระบวนการสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนแบบปกติ

จากแผนภาพกระบวนการรูปที่ 3.1 สารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วยมีเทนและไอน้ำจะถูกเพิ่มอุณหภูมิและความดันโดยเครื่อง HEATER และเครื่อง COMP ตามลำดับ เพื่อให้มีสภาวะที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาในเครื่อง REFORMER และต่อจากนั้นจะถูกลดความดันและอุณหภูมิก่อนเข้าทำปฏิกิริยาต่อในเครื่อง SHIFT ซึ่งต้องการอุณหภูมิที่ต่ำในดำเนินการ และสุดท้ายจึงได้ผลิตภัณฑ์ของกระบวนการ รายละเอียดของกระบวนการมีดังต่อไปนี้

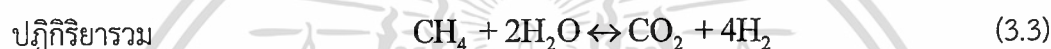
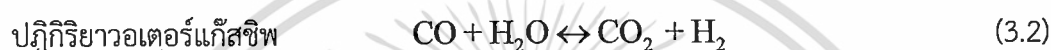
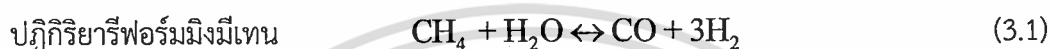
#### 3.1.1 สารตั้งต้น

สารตั้งต้นของกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำจะประกอบไปด้วย มีเทนและไอน้ำ โดยทั่วไปมีเทนเป็นส่วนประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ (มากกว่าร้อยละ 95 โดยโมล) แต่ในงานวิจัยนี้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมมติให้มีเทนมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 หรือประกอบไปด้วยมีเทนอย่างเดียว สำหรับสถานะเริ่มต้นของมีเทนประกอบด้วย อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ สำหรับไอน้ำที่ใช้มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 อัตราการป้อน 3 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 102.1 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 สำหรับสถานะการจำลองกระบวนการเริ่มต้น สารตั้งต้นทั้งสองจะป้อนเข้าสู่ MIXER เพื่อผสม จากนั้นจะถูกเพิ่มอุณหภูมิและความดันใน HEATER และ COMP ตามลำดับ ก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ Reformer

### 3.1.2 เครื่องปฏิกรณ์ REFORMER

ภายในเครื่องปฏิกรณ์ Reformer จะมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



ใน REFORMER มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา ดังนั้นในการจำลองกระบวนการจึงเลือกใช้แบบจำลองเป็น RGibbs สถานะเริ่มต้นของเครื่อง REFORMER ประกอบด้วยอุณหภูมิ 900 เคลวิน และความดัน 1 บาร์ และช่วงของอุณหภูมิและความดันที่ปรับเปลี่ยนจะเป็น 700 – 1,200 เคลวิน และ 1 – 21 บาร์ ตามลำดับ

### 3.1.3 เครื่องปฏิกรณ์ SHIFT

สารที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เครื่อง REFORMER จะถูกลดความดันและอุณหภูมิลงที่เครื่อง TURBINE และ COOLER ตามลำดับ ให้เหลือความดัน 1 บาร์ และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เพื่อทำปฏิกิริยาต่อที่เครื่อง SHIFT ซึ่งเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (สมการที่ 3.2) เพียงอย่างเดียว แบบจำลองที่ใช้ในการจำลองกระบวนการคือ REquil ในการจำลองกระบวนการมีสถานะคือ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

### 3.1.4 เครื่องแยกระหว่างของเหลวและแก๊ส (FLASH)

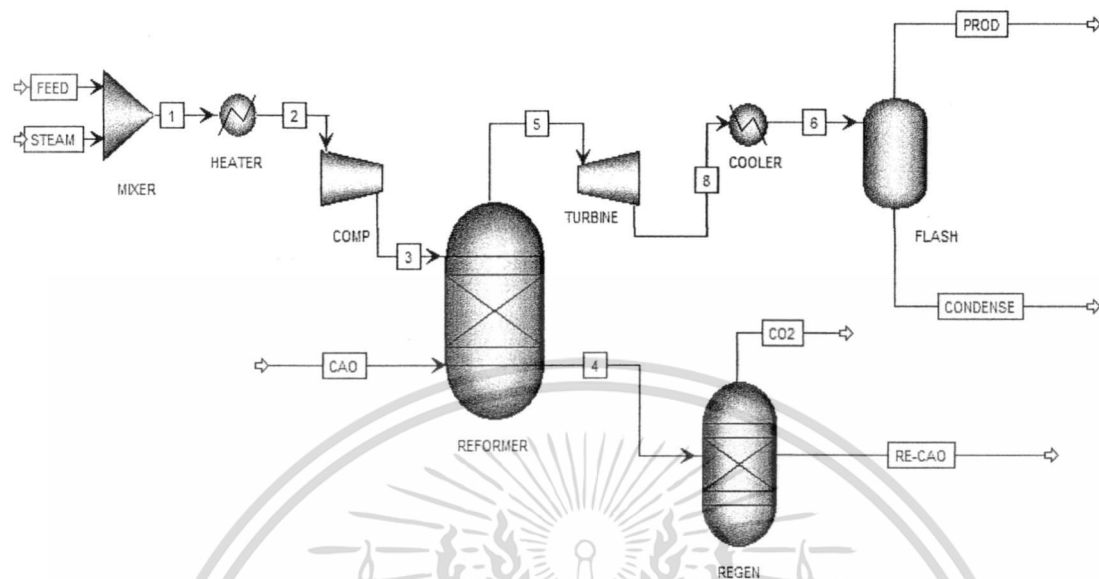
สารที่ออกจากเครื่อง SHIFT จะถูกลดอุณหภูมิที่ COOLER เพื่อให้ไอน้ำควบแน่นเป็นของเหลว และเกิดการแยกที่แฟลชดรัมหรือ FLASH ซึ่งดำเนินการที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บาร์

## 3.2 กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

กระบวนการในส่วนนี้จะมีลักษณะคล้ายกับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติคือมีเครื่องปฏิกรณ์หลักคือเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ซึ่งที่เครื่องปฏิกรณ์นี้มีความแตกต่างจากเครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มเมอร์แบบปกติคือ มีการเพิ่มตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นพร้อมกับการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิง นอกจากนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการนี้ไม่มีเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา โดยแผนภาพกระบวนการแสดงได้ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

จากรูปที่ 3.2 สารตั้งต้นคือ มีเทนและไอน้ำจะถูกป้อนเข้าสู่กระบวนการ ผ่านการเพิ่มอุณหภูมิและความดันให้มีความเหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาที่เครื่อง REFORMER โดยที่เครื่องรีฟอร์มเมอร์จะมีการป้อนตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์หรือแคลเซียมออกไซด์เข้ามา และได้ผลิตภัณฑ์จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์ แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะเข้าสู่หน่วยฟื้นฟูหรือเครื่อง REGEN เพื่อนำแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ในการดูดซับต่อไป รายละเอียดกระบวนการมีดังนี้

### 3.2.1 สารตั้งต้น

เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ สารตั้งต้นที่ใช้ในการจำลองกระบวนการเหมือนกันคือ มีเทนและไอน้ำ สภาวะเริ่มต้นที่ใช้เหมือนกันสำหรับมีเทน แต่สำหรับไอน้ำในกระบวนการนี้ใช้อัตราการป้อนเป็น 3 กิโลโมลต่อชั่วโมง ดังนั้นจึงเป็นการกำหนดให้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 เป็นสภาวะเริ่มต้น

### 3.2.2 ตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

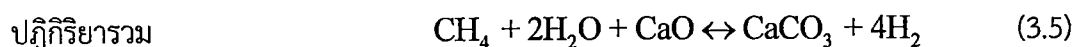
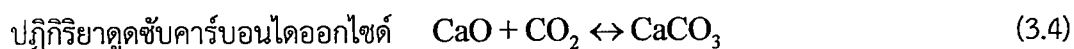
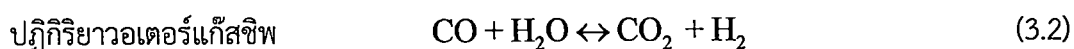
ในการจำลองกระบวนการนี้ ตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์คือแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งจะป้อนเข้าสู่กระบวนการที่เครื่อง REFORMER สภาวะเริ่มต้นของตัวดูดซับที่ป้อนคือ อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิและความดันเท่ากับ 25 องศาเซลเซียสและ 1 บาร์ตามลำดับ

### 3.2.3 เครื่อง REFORMER

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่อง REFORMER นี้ประกอบด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



แบบจำลองที่เลือกใช้ในการจำลองกระบวนการเป็น RGibbs และสถานะเริ่มต้นของการจำลองกระบวนการประกอบด้วยอุณหภูมิ 900 เคลวินและความดัน 1 บาร์ ช่วงอุณหภูมิและความดันที่ปรับเปลี่ยนคือ 700 – 1,200 เคลวินและ 1 – 21 บาร์

### 3.2.4 เครื่อง REGEN

เครื่อง REGEN ทำหน้าที่นำแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะอยู่ในรูปแคลเซียมคาร์บอเนต กลับมาใช้งานได้อีกครั้ง โดยผ่านการให้ความร้อน แบบจำลองที่ใช้ในการจำลองกระบวนการเป็น RGibbs สำหรับสถานะที่ดำเนินการของเครื่อง REGEN ประกอบด้วยอุณหภูมิ 1,150 เคลวินและความดัน 1 บาร์

### 3.2.5 เครื่องแยกระหว่างแก๊สและของเหลว (FLASH)

สารที่ออกจากเครื่อง REFORMER จะถูกลดอุณหภูมิและความดันลงเพื่อแยกน้ำออกจากแก๊สผสมเหมือนกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติ เครื่อง FLASH จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บาร์

## 3.3 การจำลองกระบวนการ

งานวิจัยนี้ทำการจำลองกระบวนการทั้ง 2 แบบคือ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อศึกษาและวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ จากการศึกษาวิเคราะห์ตัวแปรต่างๆ ประกอบด้วยอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนไอน้ำต่อมีเทนที่ป้อน ซึ่งส่งผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ วิธีการวิเคราะห์จะใช้วิธีการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุดในการคำนวณปริมาณสารต่างๆ จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แบบจำลองและสถานะที่ใช้ในการจำลองกระบวนการสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3.1 และ 3.2

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของแบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและสถานะที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

ชื่อหน่วย	แบบจำลองที่ใช้	สถานะเริ่มต้น	ช่วงสถานะที่ปรับเปลี่ยน
MIXER	Mixer	-	-
HEATER	Heater	อุณหภูมิ 900 เคลวิน	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน
COMP	Compr	ความดัน 1 บาร์	ความดัน 1 – 21 บาร์
REFORMER	RGibbs	อุณหภูมิ 900 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน ความดัน 1 – 21 บาร์
TURBINE	Compr	ความดัน 1 บาร์	-
COOLER1	Heater	อุณหภูมิ 523.15 เคลวิน	-
SHIFT	REquil	อุณหภูมิ 523.15 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-
COOLER2	Heater	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน	-
FLASH	Flash2	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดของแบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และสถานะที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

ชื่อหน่วย	แบบจำลองที่ใช้	สถานะเริ่มต้น	ช่วงสถานะที่ปรับเปลี่ยน
MIXER	Mixer	-	-
HEATER	Heater	อุณหภูมิ 900 เคลวิน	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน
COMP	Compr	ความดัน 1 บาร์	ความดัน 1 – 21 บาร์
REFORMER	RGibbs	อุณหภูมิ 900 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน ความดัน 1 – 21 บาร์
REGEN	RGibbs	อุณหภูมิ 1,150 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-
TURBINE	Compr	ความดัน 1 บาร์	-
COOLER	Heater	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน	-
FLASH	Flash2	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-

ในการศึกษาปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของแต่ละกระบวนการจะพิจารณาเฉพาะข้อมูลเส้นที่ออกจากเครื่อง REFORMER เท่านั้น คือ ข้อมูลเส้นที่ 4 (Stream 4) สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ และข้อมูลเส้นที่ 5 (Stream 5) สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

## บทที่ 4

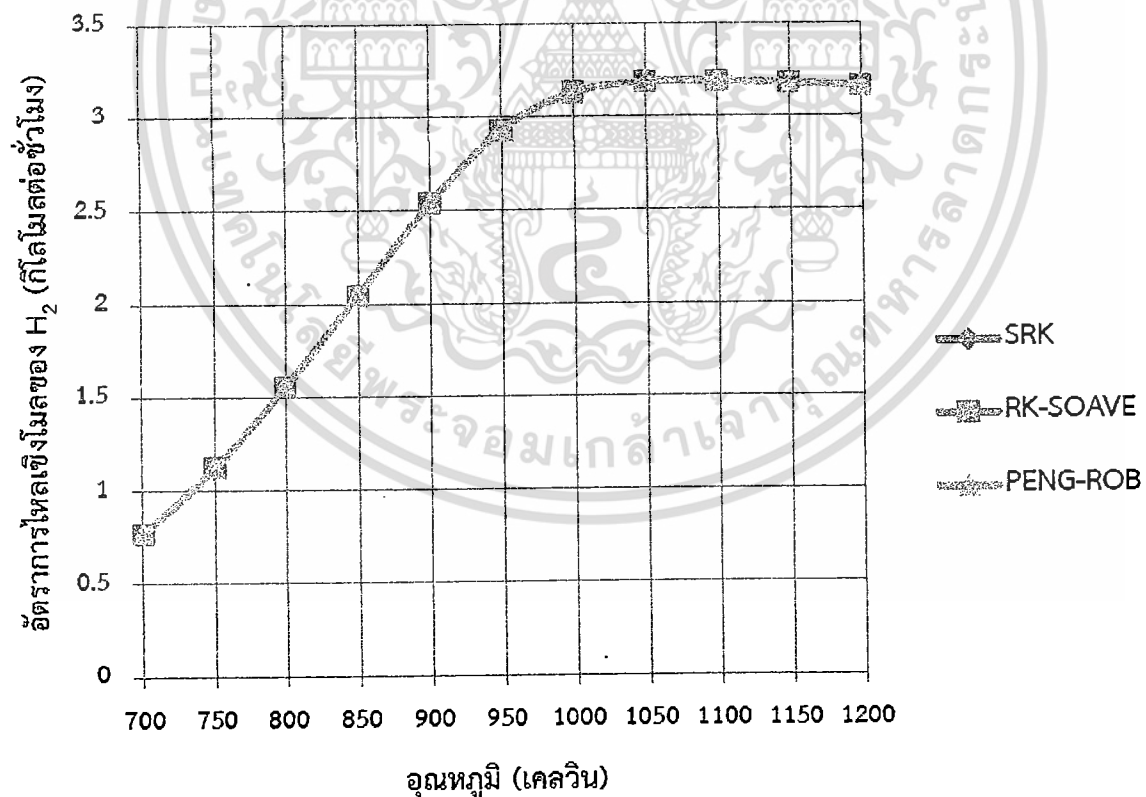
### ผลและการอภิปรายผลการจำลองกระบวนการ

#### 4.1 การเลือก Physical property methods สำหรับการจำลองกระบวนการ [17-19]

สำหรับการจำลองกระบวนการ การเลือกใช้ Physical property methods ให้เหมาะสมมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เพราะส่งผลต่อความถูกต้องและแม่นยำของผลการจำลองกระบวนการที่ได้ การเลือก Physical property methods จะพิจารณาจากองค์ประกอบของสารในกระบวนการเป็นหลัก

กระบวนการที่จำลองในงานวิจัยนี้เป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจน โดยองค์ประกอบของสารในกระบวนการเป็นแก๊สผสมโดยส่วนใหญ่ซึ่งประกอบด้วย มีเทน ใส่น้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน ในส่วนกระบวนการที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ จะเพิ่มแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตเข้ามาในกระบวนการ สำหรับ Physical property methods ที่มีความเหมาะสมต่อการจำลองกระบวนการมีทั้งหมด 3 วิธีคือ 1) SRK 2) RK-SOAVE และ 3) PENG-ROB เนื่องจากแก๊สในกระบวนการเป็นไฮโดรคาร์บอนและแก๊สเบาที่มีขั้วเล็กน้อย

การจำลองกระบวนการเบื้องต้นของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (หัวข้อที่ 3.1) แสดงได้ดังรูปที่ 4.1 โดยเป็นการจำลองกระบวนการเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากการใช้ Physical property methods ที่แตกต่างกันสามแบบ ข้อมูลที่นำไปเปรียบเทียบเป็นอัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนในข้อมูลเส้นที่ 4 (Stream 4) ผลการจำลองกระบวนการแสดงได้ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนที่ได้ผลิตได้จาก Physical property methods กับอุณหภูมิ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

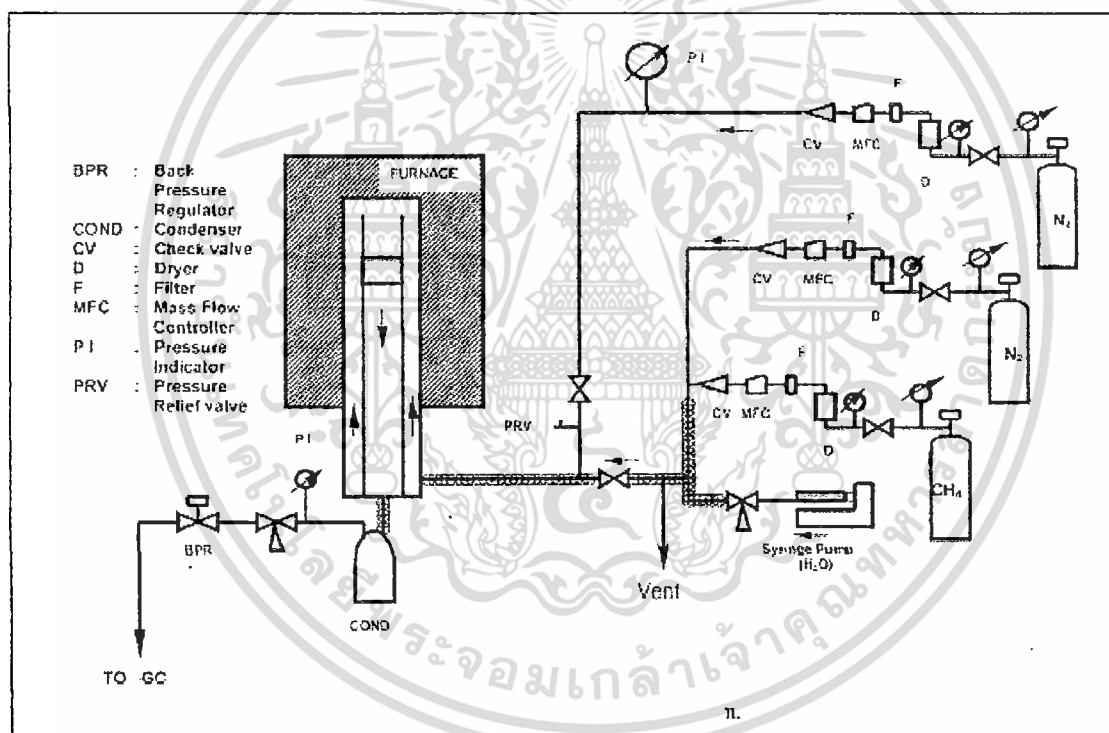
จากรูปที่ 4.1 ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ในช่วงอุณหภูมิที่ปรับเปลี่ยนของแต่ละ Physical property methods ที่เลือกใช้มีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นจึงสามารถเลือกใช้ได้ทั้งสามแบบสำหรับการจำลองกระบวนการ ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้ Physical property methods แบบ SRK ในการจำลองกระบวนการ

4.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ

เพื่อสำรวจความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการที่สร้างขึ้นด้วยซอฟต์แวร์ AspenPlus<sup>TM</sup> ในงานวิจัยนี้จึงดำเนินการตรวจสอบความถูกต้องโดยการเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการที่ได้กับผลการทดลองของ B. Balasubramanian และคณะ (1999) [14] ซึ่งการดำเนินการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองมีรายละเอียดดังนี้

4.2.1 รายละเอียดการทดลองและผลการทดลอง

B. Balasubramanian และคณะ ได้ทำการทดลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยเครื่องปฏิกรณ์ระดับการทดลอง โดยในเครื่องปฏิกรณ์ได้ใส่แคลเซียมออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ชุดอุปกรณ์การทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2

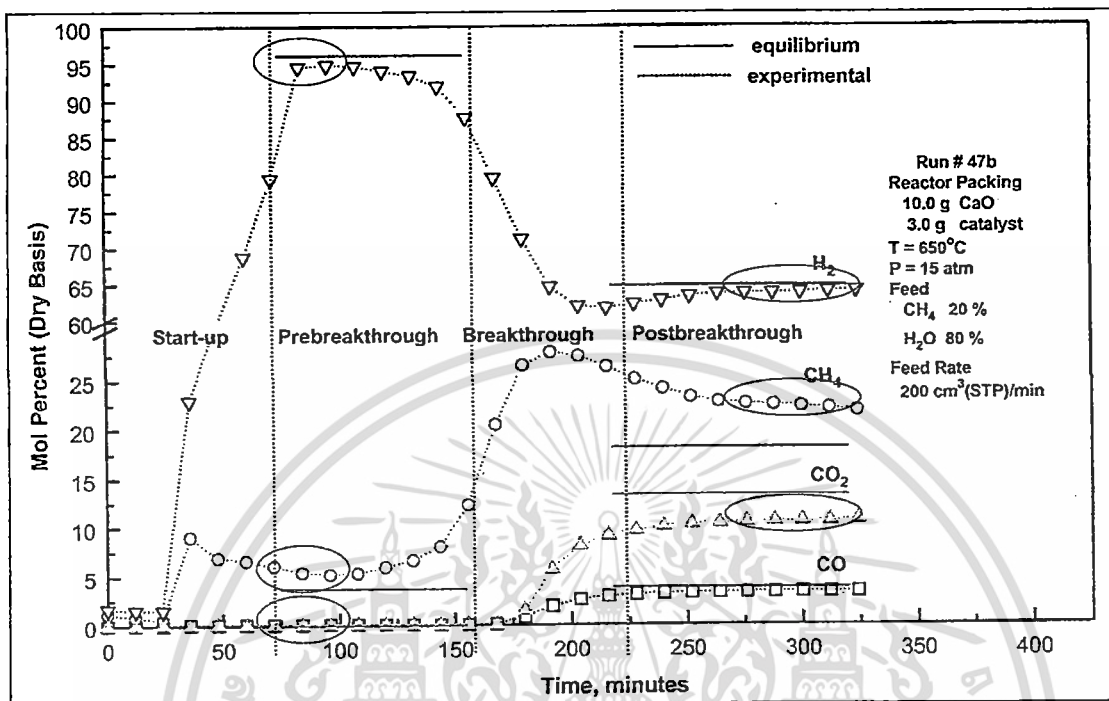


รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์การทดลอง [14]

สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองคือ แก๊สมีเทนและไอน้ำ ส่วนแก๊สไนโตรเจนทำหน้าที่เป็นแก๊สช่วยพา (Carrier gas) เพื่อให้แก๊สมีเทนและไอน้ำไหลไปเข้าเครื่องปฏิกรณ์ โดยจากรูปที่ 4.2 แก๊สมีเทนและไนโตรเจนจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยผ่านชุดของวาล์วและตัวปรับความดัน ส่วนไอน้ำจะป้อนผ่าน Syringe pump แก๊สผสมเมื่อออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จะผ่านเข้าสู่คอนเดนเซอร์เพื่อควบแน่นไอน้ำ จากนั้นจะตรวจสอบองค์ประกอบของแก๊สผสมผ่านเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทำการทดลองที่สภาวะอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บรรยากาศและ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 4 จะได้ผลการทดลองเป็นกราฟแสดงสัดส่วนโดยโมล (dry basis) ของแต่ละองค์ประกอบในแก๊สผสมต่อเวลาทำการทดลอง ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ผลการทดลองจากเครื่องปฏิกรณ์ [14]

จากกราฟรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าในการทดลองจะมีช่วงระยะเวลาที่แตกต่างซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ช่วงคือ Start-up, Prebreakthrough, Breakthrough และ Postbreakthrough ในช่วง Start-up จะเป็นช่วงแรกตั้งแต่เครื่องปฏิกรณ์เริ่มทำงานและมีปฏิกิริยาเริ่มเกิดขึ้น โดยสังเกตได้ว่าสัดส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาทำให้ไฮโดรเจน

ช่วง Prebreakthrough นั้นเป็นช่วงที่สัดส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนมีค่ามากที่สุด ซึ่งในช่วงนี้มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากแคลเซียมออกไซด์ จะเห็นได้ว่าสัดส่วนโดยโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมมีค่าน้อย ซึ่งแสดงถึงการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น

ช่วง Breakthrough นั้นเป็นช่วงที่แคลเซียมออกไซด์เริ่มอิ่มตัวและไม่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้อีกต่อไป ซึ่งจะเห็นได้ว่าสัดส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนลดลงและคาร์บอนไดออกไซด์ค่อยๆ เพิ่มขึ้น และช่วงสุดท้ายคือ ช่วง Postbreakthrough ซึ่งในช่วงนี้แคลเซียมออกไซด์อิ่มตัวและไม่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้อีกต่อ ทำให้การดูดซับนั้นไม่เกิดขึ้น กระบวนการนี้จึงเป็นแบบกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบปกติที่ไม่มีการดูดซับ สังเกตได้ว่าสัดส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนในช่วงนี้น้อยกว่าในช่วง Prebreakthrough แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มตัวดูดซับเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมากขึ้นเป็นอย่างมาก

#### 4.2.2 การนำผลการทดลองมาใช้ในการตรวจสอบแบบจำลอง

แบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สร้างขึ้นจะใช้วิธีการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุดในการคำนวณหาค่าประกอบของสารที่สมดุล ดังนั้นผลการทดลองที่จะนำมาใช้เพื่อเปรียบเทียบจะเป็นผลที่อยู่ช่วงที่ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลหรือไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งในการทดลองจะมี 2 ช่วงที่จะนำผลการทดลองมาใช้ในการเปรียบเทียบคือ ช่วง Prebreakthrough และ Postbreakthrough

ช่วง Prebreakthrough จะ เป็นช่วงที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นผลการทดลองในช่วงนี้จะใช้เปรียบเทียบกับผลการจำลองจากแบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (หัวข้อที่ 3.2) และสำหรับผลการทดลองในช่วง Postbreakthrough จะใช้เปรียบเทียบกับผลการทดลองจากแบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (หัวข้อที่ 3.1)

ผลการทดลองที่จะนำมาใช้ในการตรวจสอบจะเป็นองค์ประกอบของแก๊สผสม ซึ่งประกอบด้วยสัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจน มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ (dry basis) แสดงได้ดังตารางที่ 4.1

#### 4.2.3 การจำลองกระบวนการและผลการจำลองกระบวนการเบื้องต้นเพื่อตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

จากการทดลองมีสภาวะดังนี้คือ อัตราส่วนมีเทนต่อไอน้ำที่ป้อนเท่ากับ 4 อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และความดัน 15 บรรยากาศ ซึ่งค่าเหล่านี้จะนำไปกำหนดเป็นสภาวะของเครื่อง REFORMER ในแบบจำลองที่สร้างขึ้นทั้ง 2 แบบ ผลการจำลองกระบวนการที่ได้จะนำมาจากข้อมูลเส้นที่ 4 (Stream 4) สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (หัวข้อที่ 3.1) และนำมาจากข้อมูลเส้นที่ 5 (Stream 5) สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (หัวข้อที่ 3.2) ผลการจำลองกระบวนการเบื้องต้นแสดงดังตารางที่ 4.2

#### 4.2.4 การเปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการจำลองกระบวนการ

ตารางที่ 4.3 และ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบผลการทดลองและที่ได้จากการจำลองกระบวนการในช่วง Prebreakthrough และ Postbreakthrough ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลองเพื่อนำมาใช้ในการเปรียบเทียบกับแบบจำลองของ B. Balasubramanian และคณะ [14]

สารองค์ประกอบ	ร้อยละโดยโมล (dry basis)	
	ช่วง Prebreakthrough	ช่วง Postbreakthrough
ไฮโดรเจน (H <sub>2</sub> )	94	63
มีเทน (CH <sub>4</sub> )	5	22.5
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO <sub>2</sub> )	-	10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ผลการจำลองกระบวนการเพื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองของ B. Balasubramanian และคณะ [14]

สารองค์ประกอบ	ร้อยละโดยโมล (dry basis)	
	ช่วง Prebreakthrough	ช่วง Postbreakthrough
ไฮโดรเจน (H <sub>2</sub> )	95	64.8
มีเทน (CH <sub>4</sub> )	4.7	18
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO <sub>2</sub> )	-	13.3

ตารางที่ 4.3 ผลการจำลองกระบวนการและผลการทดลองช่วง Prebreakthrough ของ B. Balasubramanian และคณะ [14]

สารองค์ประกอบ	ร้อยละโดยโมล (dry basis)		ร้อยละความแตกต่าง
	ผลการทดลอง	ผลการจำลองกระบวนการ	
ไฮโดรเจน (H <sub>2</sub> )	94	95	1.1
มีเทน (CH <sub>4</sub> )	5	4.7	6
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO <sub>2</sub> )	-	-	-

ตารางที่ 4.4 ผลการจำลองกระบวนการและผลการทดลองช่วง Postbreakthrough ของ B. Balasubramanian และคณะ [14]

สารองค์ประกอบ	ร้อยละโดยโมล (dry basis)		ร้อยละความแตกต่าง
	ผลการทดลอง	ผลการจำลองกระบวนการ	
ไฮโดรเจน (H <sub>2</sub> )	63	64.8	2.86
มีเทน (CH <sub>4</sub> )	22.5	18	20
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO <sub>2</sub> )	10	13.3	33

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าผลการจำลองกระบวนการและผลการทดลองจริงในช่วง Prebreakthrough มีค่าใกล้เคียงกันเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะค่าร้อยละโดยโมลของไฮโดรเจนในแก๊สผสม ซึ่งมีความแตกต่างระหว่างค่าที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลการทดลองจริงประมาณร้อยละ 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแบบจำลองนี้สามารถจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้

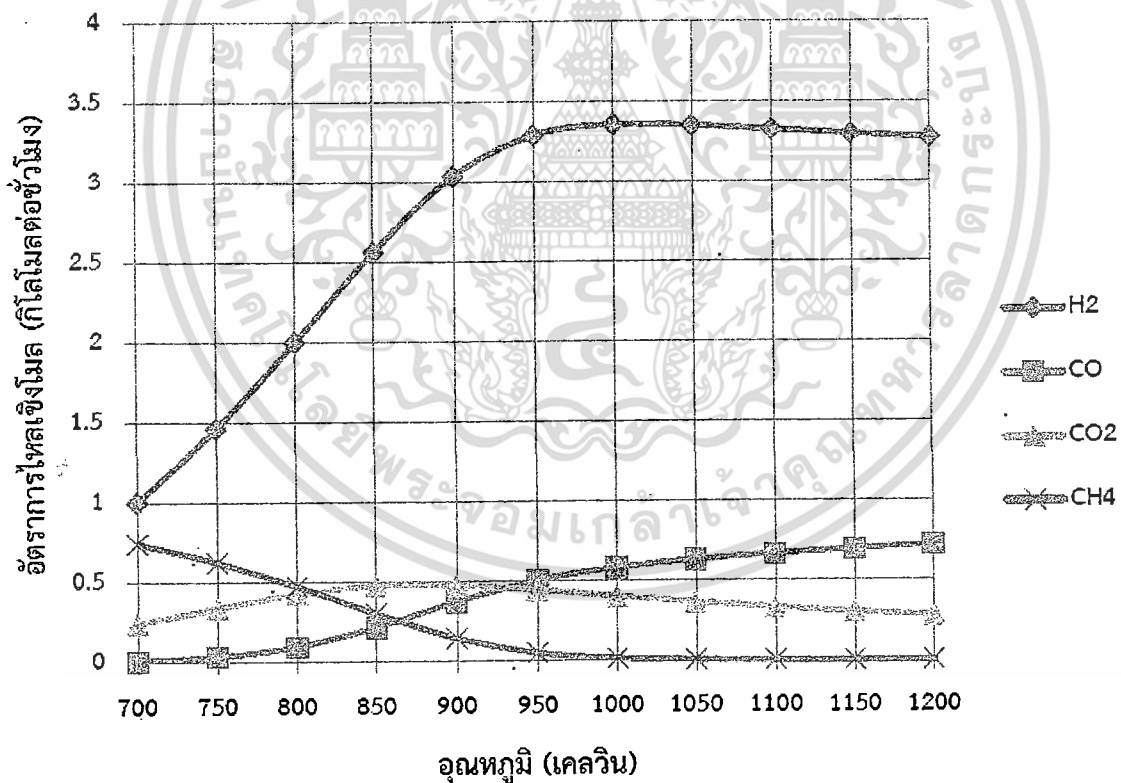
อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาในช่วง Postbreakthrough ผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการมีความแตกต่างจากผลการทดลอง จะเห็นได้จากค่าร้อยละโดยโมลของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ดังตารางที่ 4.4 ซึ่งสาเหตุที่นี้อาจมาจากการที่ก๊าซมีเทนไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึงในเครื่องปฏิกรณ์ ส่งผลให้มีปริมาณมีเทนเหลือเพิ่มขึ้น ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นลดลง และนอกจากนั้นแบบจำลองที่สร้างขึ้นใช้วิธีการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุดในการคำนวณองค์ประกอบที่สมดุล จึงย่อมมีความแตกต่างจากกระบวนการจริง แต่สำหรับค่าร้อยละโดยโมลของไฮโดรเจน ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สนใจมากที่สุด ผลการจำลองมีค่าใกล้เคียง

กับผลการทดลองจริง ดังนั้นแบบจำลองนี้จึงสามารถที่จะนำมาใช้การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการนี้ต่อไปได้

#### 4.3 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (Steam methane reforming, SMR)

การจำลองกระบวนการในส่วนนี้จะเป็นการจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ เพื่อศึกษาผลของตัวแปรสภาวะการดำเนินการประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน ต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งจะช่วยให้ทราบถึงสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมของกระบวนการนี้ สารตั้งต้นของกระบวนการประกอบด้วย มีเทนและไอน้ำ ในการจำลองกระบวนการขั้นต้นกำหนดให้ อัตราการป้อนมีเทนเท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อัตราการป้อนไอน้ำเท่ากับ 3 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 อุณหภูมิและความดันของเครื่อง REFORMER เท่ากับ 900 เคลวินและ 1 บาร์ตามลำดับ โดยผลการจำลองที่จะนำมาวิเคราะห์คือ ข้อมูลของเส้น 4 (Stream 4) ซึ่งเป็นเส้นที่ออกจากเครื่อง REFORMER ผลการจำลองกระบวนการและผลของตัวแปรต่างๆ มีดังนี้

##### 4.3.1 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

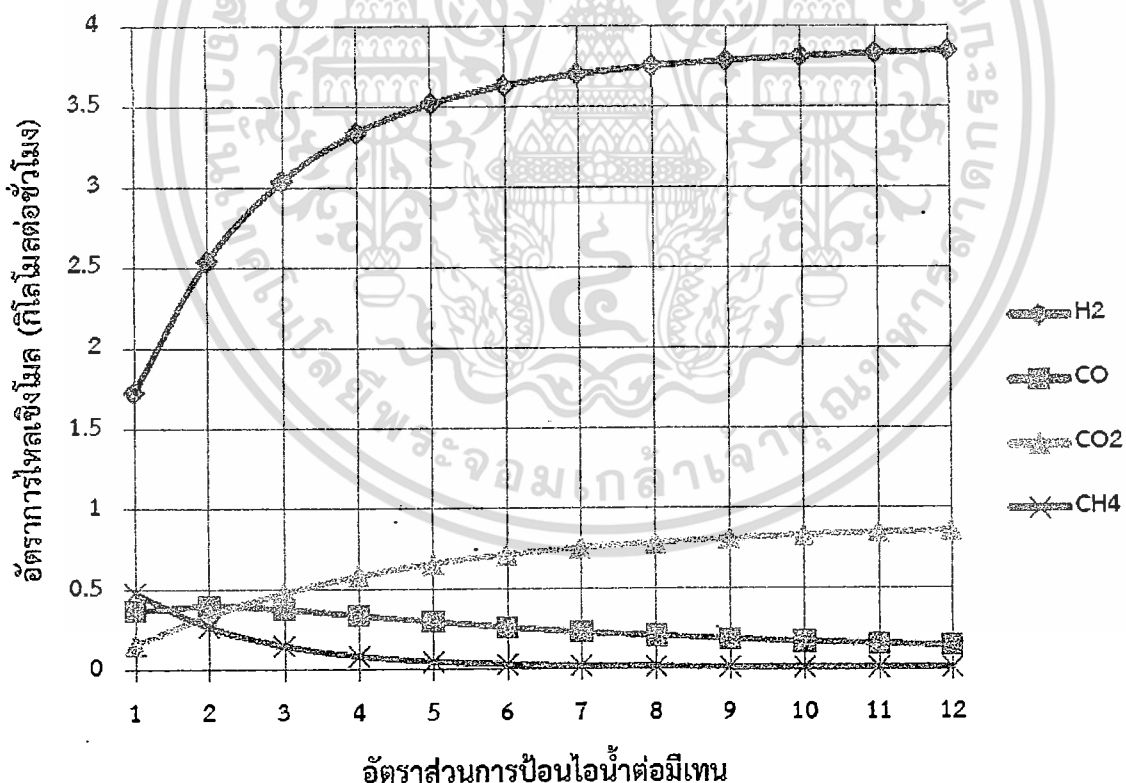


รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่สภาวะเริ่มต้นในการจำลองกระบวนการพบว่า มีเทนได้ทำปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการจำลองกระบวนการที่แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าที่อุณหภูมิของเครื่อง REFORMER เท่ากับ 900 เคลวิน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่าประมาณ 3.04 กิโลโมลต่อชั่วโมง เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 0.38 และ 0.48 กิโลโมลต่อชั่วโมง ตามลำดับ และมีเทนที่เหลือในระบบมีอัตราการไหล 0.14 กิโลโมลต่อชั่วโมง และจากรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่อง REFORMER จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น เนื่องการปฏิกิริยาเริ่ฟอร์มมิงเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง การเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 700 – 1,000 เคลวิน จะทำให้อัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก และมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 3.36 กิโลโมลต่อชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 1,000 เคลวิน อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 1,000 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงเกินไปไม่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาอวเตอรแก๊สซิฟ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จะเห็นได้ว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในระบบเพิ่มขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาอวเตอรแก๊สซิฟที่น้อยลง

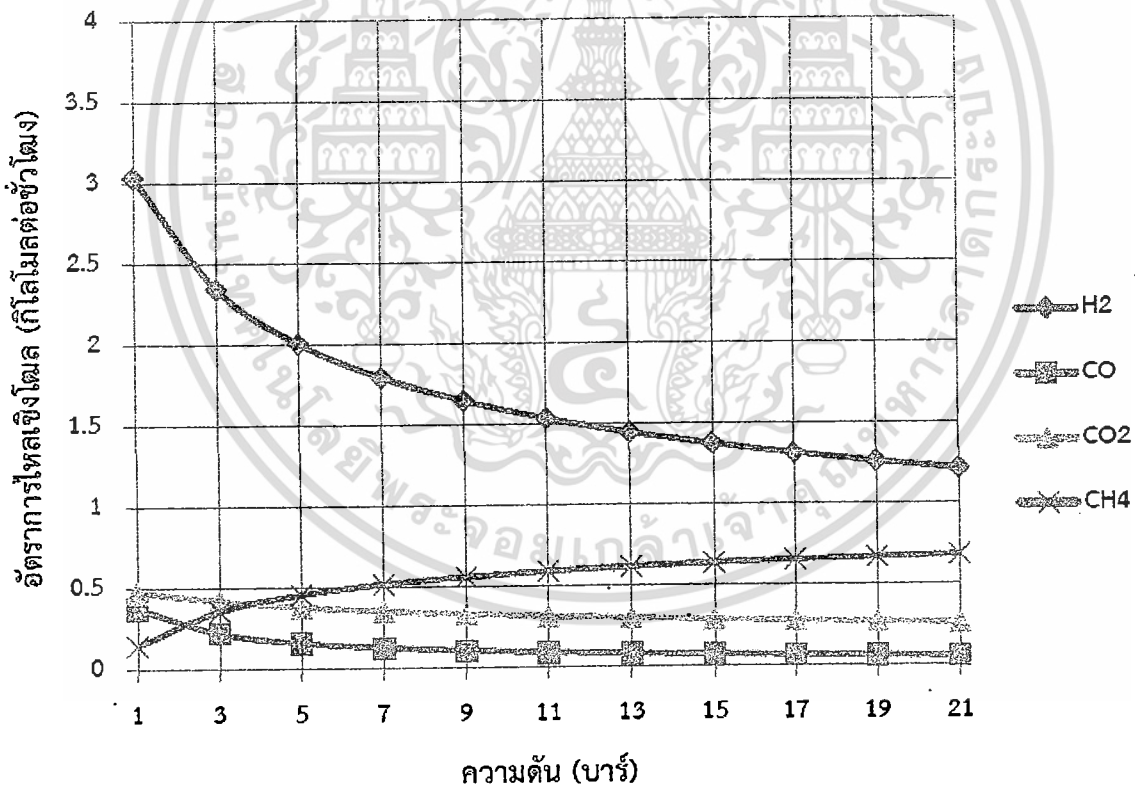
#### 4.3.2 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน (Steam to methane ratio, S/M) ต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวิน และความดัน 1 บาร์

รูปที่ 4.5 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ในระบบ โดยการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเป็นการเพิ่มปริมาณไอน้ำ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา ส่งผลให้สมดุลเคมีถูกรบกวนและเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา รีฟอร์มมิงและวอเตอร์แก๊สชิฟและเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนในช่วง 1 – 6 จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก แต่การเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนมากกว่า 6 จะทำให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นเพียงเป็นปริมาณที่เล็กน้อยเมื่อเทียบกับการเพิ่มในช่วง 1 – 6 โดยการใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่มากขึ้นจะเป็นการเพิ่มต้นทุนของกระบวนการผลิต เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเป็นการเพิ่มอัตราการไหลเชิงปริมาตรของสารตั้งต้น จึงเป็นการเพิ่มขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ และนอกจากนั้นกระบวนการยังจะต้องการพลังงานความร้อนที่เพิ่มขึ้นในการให้ความร้อนกับไอน้ำที่ถูกป้อนเข้ามาด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาถึงปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เหมาะสมคือ 6 สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติ

4.3.3 ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

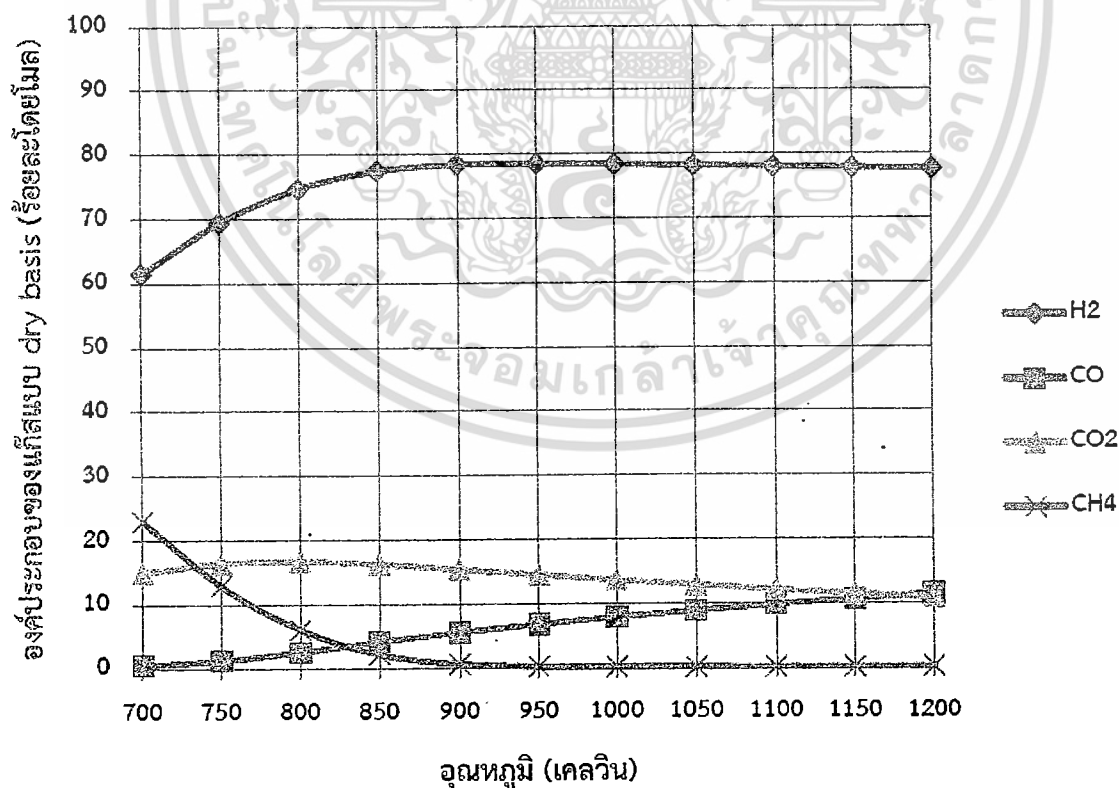


รูปที่ 4.6 ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวินและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

ผลของการเปลี่ยนแปลงความดันที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.6 ทำให้ทราบว่า การเพิ่มความดันในระบบจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากสมการรวมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งและวอเตอร์แก๊สชิฟแสดงให้เห็นว่าจำนวนโมลของทางด้านผลิตภัณฑ์มีมากกว่า การเพิ่มความดันจะทำให้สมดุลเลื่อนไปทางด้านสารตั้งต้น ซึ่งเป็นการยับยั้งการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำควรดำเนินการที่ความดันต่ำๆ

#### 4.3.4 ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ

เนื่องจากไฮโดรเจนกำลังได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ดังนั้นไฮโดรเจนที่ผลิตได้จึงต้องมีความบริสุทธิ์เพียงพอต่อการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงได้ โดยรูปที่ 4.7 แสดงความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ร้อยละโดยโมลแบบ dry basis) ที่อุณหภูมิต่างๆ จากสภาวะที่เหมาะสมคือ ความดัน 1 บาร์และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 6 ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตสูงที่สุดของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบปกติมีค่าร้อยละ 78 โดยโมล (dry basis) ที่อุณหภูมิ 950 เคลวิน โดยประกอบไปด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 7 โดยโมล (dry basis) และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยโมล (dry basis) ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนทำให้ไม่สามารถนำไปใช้สำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงได้จะต้องมีการกระบวนการทำให้ไฮโดรเจนนี้มีความบริสุทธิ์ที่มากกว่านี้ก่อนจะนำไปใช้ ซึ่งเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตเนื่องจากต้องมีการเพิ่มหน่วยเพิ่มความบริสุทธิ์เข้าไปในกระบวนการ



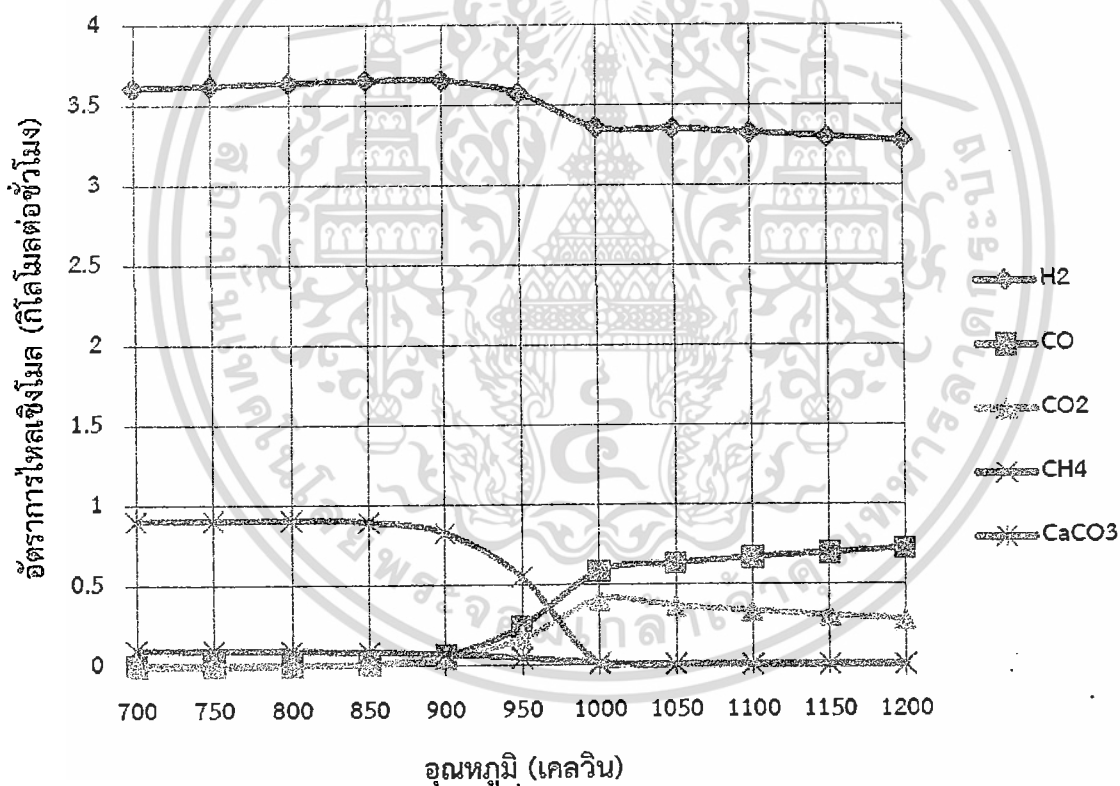
รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิต่อความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (Sorption-enhanced steam methane reforming, SESMR)

ในกระบวนการส่วนนี้ ได้มีการเพิ่มตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์คือ แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide, CaO) เข้ามาในระบบ ซึ่งแคลเซียมออกไซด์จะทำการดูดซับและแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไป (ดังสมการที่ (3.4)) พร้อมกับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ ในการจำลองกระบวนการ ได้ศึกษาตัวแปรสภาวะที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ป้อน และอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ และสำหรับสภาวะของการจำลองกระบวนการขั้นต้นกำหนดให้อัตราการป้อนของมีเทนเท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 อุณหภูมิและความดันเริ่มต้นเป็น 900 เคลวิน และ 1 บาร์ตามลำดับ ข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์คือข้อมูลของเส้นที่ 5 (Stream 5) ซึ่งเป็นแก๊สผสมที่ออกจากเครื่อง REFORMER

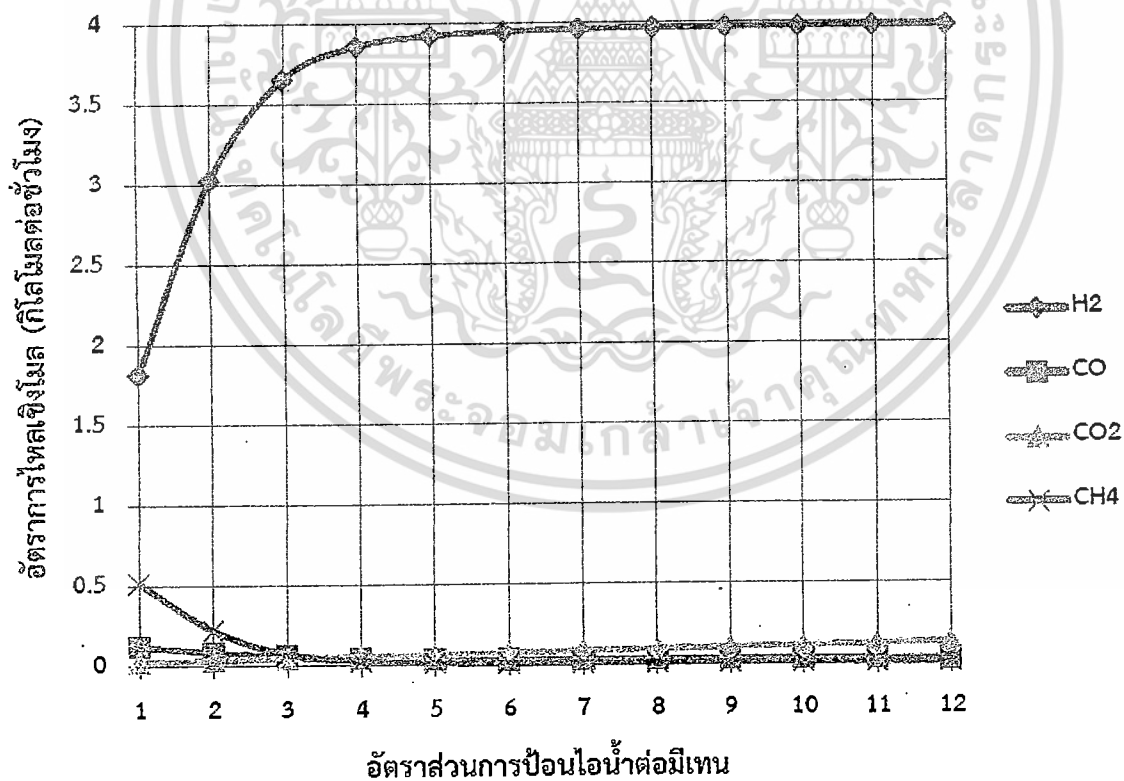
##### 4.4.1 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

จากสภาวะเริ่มต้นของการจำลองกระบวนการพบว่าเมื่อมีเทนได้ทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เกิดสารประกอบระหว่างไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ และในกระบวนการส่วนนี้ได้มีการเพิ่มแคลเซียมออกไซด์เพื่อเป็นตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้ามาในระบบ จากรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ จะเห็นได้ว่าในระบบมีแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์ ที่สภาวะเริ่มต้นคืออุณหภูมิ 900 เคลวิน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เท่ากับ 3.65 กิโลโมลต่อชั่วโมง ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณน้อยมาก เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับไปเป็นการรวมกันสมดุลปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟ ทำให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่น้อยเช่นกัน และปริมาณมีเทนที่เหลือเท่ากับ 0.08 กิโลโมลต่อชั่วโมง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบต่อไปในช่วง 700 – 850 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น ด้วยเหตุผลเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ คือปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ปริมาณไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 3.66 กิโลโมลต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 850 เคลวิน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปมากกว่า 850 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากแคลเซียมออกไซด์ไม่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ณ อุณหภูมิที่สูง สังเกตได้จากปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ลดลง และปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในระบบ

4.4.2 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

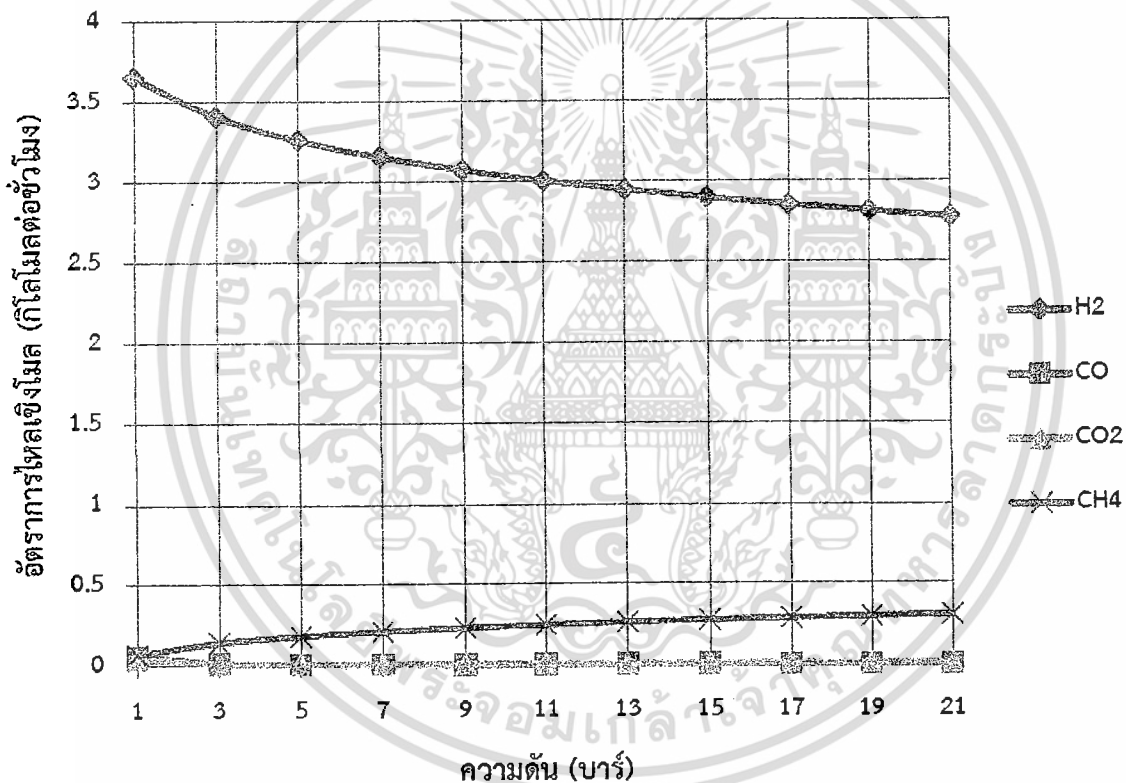


รูปที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวินและความดัน 1 บาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ การเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนจะส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยาเคมีเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ ทำให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งเป็นผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนในช่วง 1 - 5 จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก การเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่อไปยังคงทำให้ปริมาณไฮโดรเจนนั้นเพิ่มขึ้นแต่เล็กน้อย ที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 12 ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่าใกล้เคียงกับ 4 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดตามทฤษฎี การเลือกใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนควรพิจารณาถึงปัจจัยด้านอื่น ดังที่ได้กล่าวไว้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (หัวข้อที่ 4.3.2) อย่างไรก็ตามหากพิจารณาแต่ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เหมาะสมจึงเท่ากับ 5

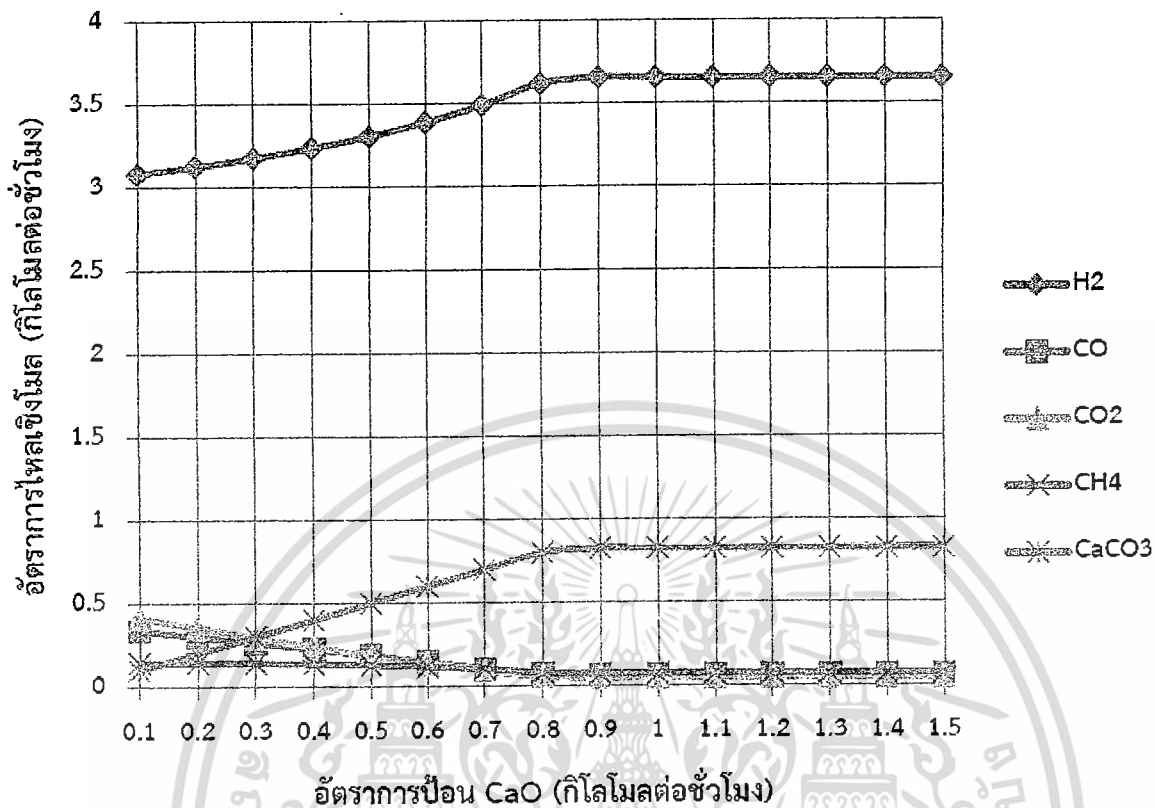
#### 4.4.3 ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ



รูปที่ 4.10 ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวินและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

ผลการจำลองกระบวนการในรูปที่ 4.10 มีลักษณะเหมือนกับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติคือ เมื่อเพิ่มความดันให้กับระบบจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากจำนวนโมลรวมทางด้านผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารวมมากกว่าสารตั้งต้น (สมการที่ (3.5)) การเพิ่มความดันจึงทำให้สมดุลเลื่อนกลับมาทางสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนจึงลดลง ดังนั้นความดันต่ำจึงเหมาะสมกับกระบวนการนี้

#### 4.4.4 ผลของอัตราป้อนแคลเซียมออกไซด์ต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

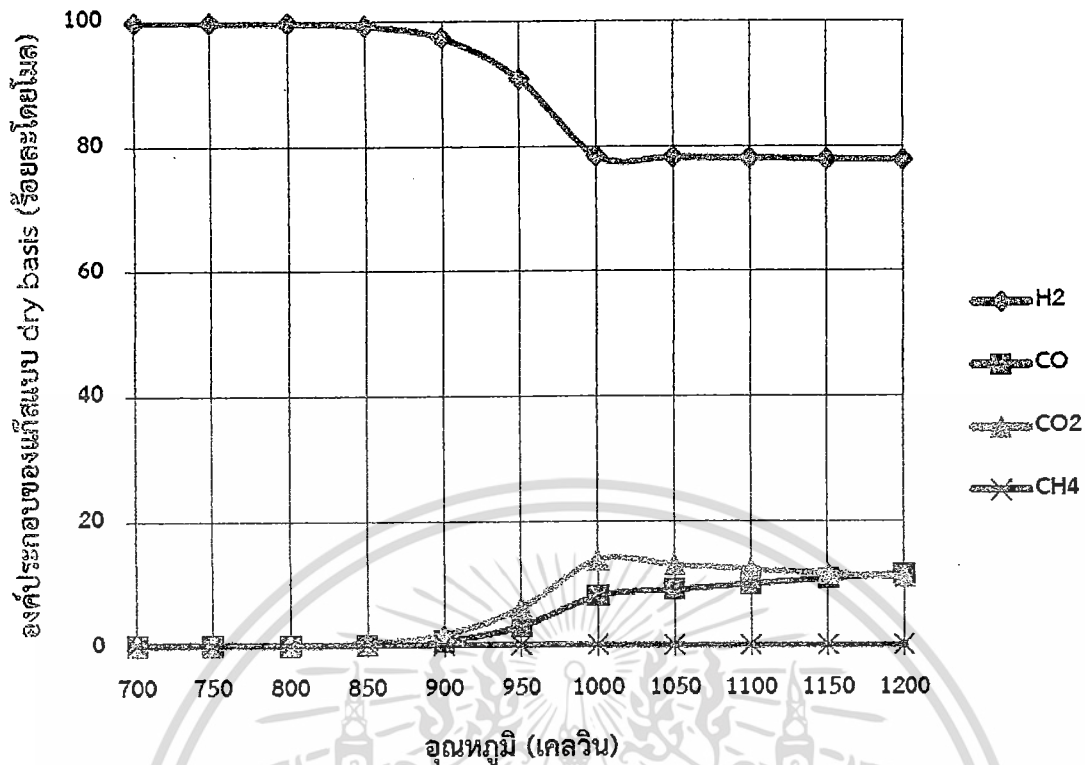


รูปที่ 4.11 ผลของอัตราป้อนแคลเซียมออกไซด์ต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ โดยอุณหภูมิ 900 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

จากสภาวะเริ่มต้น กำหนดให้อัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง เนื่องจากเป็นค่าที่ถูกกำหนดตามปฏิกิริยาจากสมการที่ (3.2) และ (3.4) ซึ่งเมื่อเปลี่ยนอัตราป้อนแคลเซียมออกไซด์ จะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.11 คือ การเพิ่มอัตราป้อนแคลเซียมออกไซด์จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น จนมีค่าสูงที่สุดเมื่ออัตราป้อนมีค่าเท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง การเพิ่มอัตราป้อนมากกว่านี้จะไม่ทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้นั้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เหลือสำหรับการดูดซับ ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่คงที่ในช่วงอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 – 1.5 กิโลโมลต่อชั่วโมง

#### 4.4.5 ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถือเป็นสิ่งเจือปนส่วนมากในไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ดังนั้นการเพิ่มตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในระบบจะช่วยทำให้ไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่ามากกว่าร้อยละ 99 โดยโมล (dry basis) ณ อุณหภูมิ 700 – 850 เคลวิน ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง สามารถนำไปใช้ผลิตไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ เป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับกระบวนการ



รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิต่อความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

รีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติที่ต้องการหน่วยเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับไฮโดรเจน ดังนั้นจึงเป็นการลดต้นทุนให้กับกระบวนการผลิต

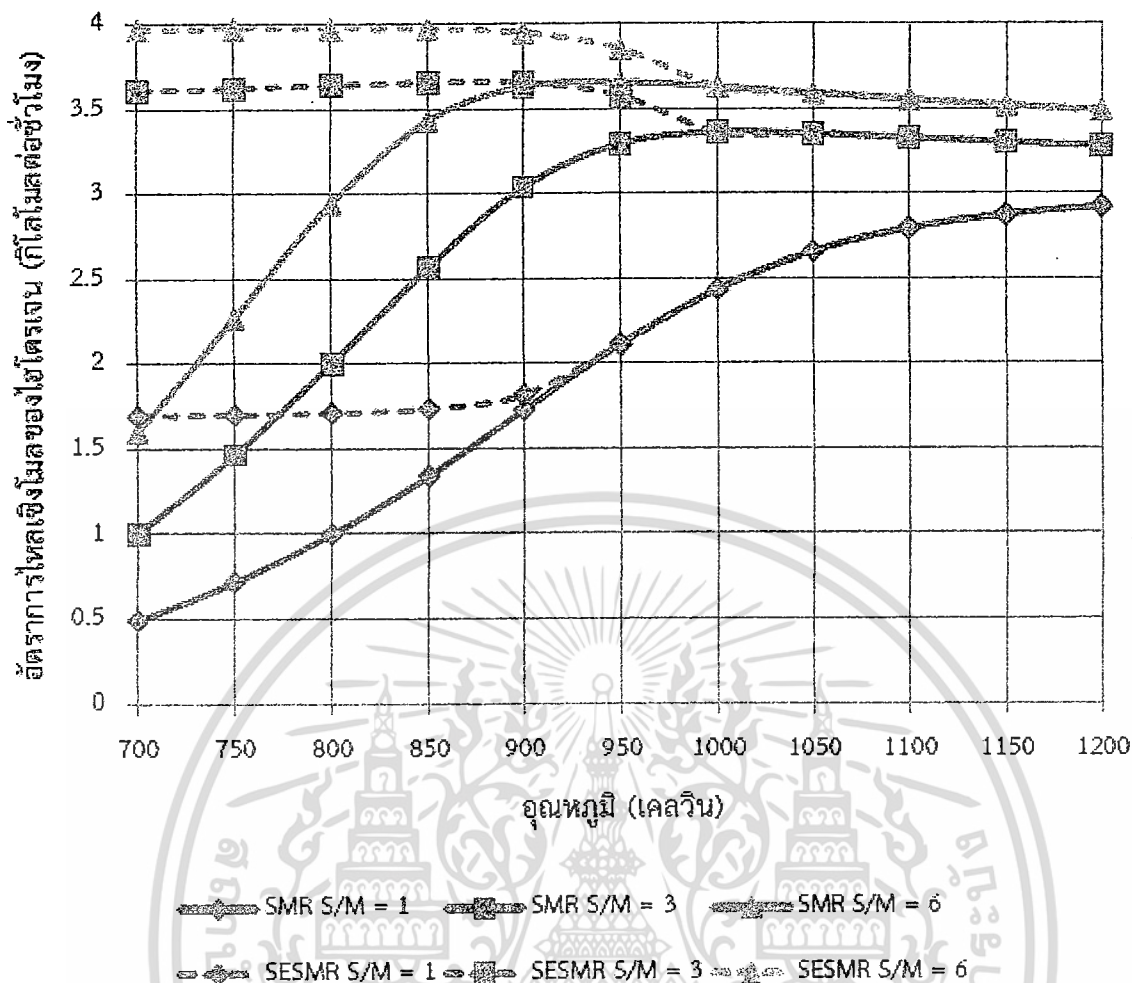
#### 4.5 การเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

ในหัวข้อที่ 4.3 และ 4.4 เป็นการวิเคราะห์ผลของตัวแปรสถานะการดำเนินการต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของแต่ละกระบวนการ สำหรับการหาสถานะการดำเนินที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งสถานะดังกล่าวจะใช้เป็นข้อมูลในการวิเคราะห์เปรียบเทียบระหว่างสองกระบวนการ เพื่อสรุปว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์พร้อมกับการทำปฏิกิริยาสามารถปรับปรุงกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำได้ โดยหัวข้อการวิเคราะห์ระหว่างสองกระบวนการมีดังนี้

##### 4.5.1 ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้

ผลการจำลองกระบวนการระหว่างสองกระบวนการสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.10 ซึ่งในการเปรียบเทียบนี้ ตัวแปรที่จะนำมาใช้การศึกษาจะประกอบไปด้วยอุณหภูมิและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน เนื่องจากเป็นตัวแปรที่มีผลมากต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ส่วนความดันสำหรับกระบวนการทั้งสองถูกกำหนดให้เท่ากับ 1 บาร์ เพราะความดันต่ำนั้นเหมาะสมกับทั้งสองกระบวนการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการทั้งสองแบบที่อัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนแตกต่างกันและความดัน 1 บาร์

จากผลการจำลองกระบวนการพบว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะมีช่วงอุณหภูมิหนึ่งที่ทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีจำนวนที่มากกว่า โดยที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ในช่วงอุณหภูมิ 700 – 1,000 เคลวิน พบว่ากระบวนการที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่าและใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าด้วยเช่นกัน เช่นที่อุณหภูมิเท่ากับ 700 เคลวินกระบวนการแบบปกติสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ประมาณ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง ในขณะที่กระบวนการที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถผลิตได้ประมาณ 3.6 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งแตกต่างกันอย่างมาก อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปมากกว่า 1,000 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตจากทั้งสองกระบวนการนั้นมีค่าเท่ากัน เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์ไม่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ที่อุณหภูมิสูง กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จึงมีลักษณะเป็นเหมือนกระบวนการปกติ ดังแสดงตามรูปที่ 4.13

#### 4.5.2 พลังงานที่ใช้ในกระบวนการ

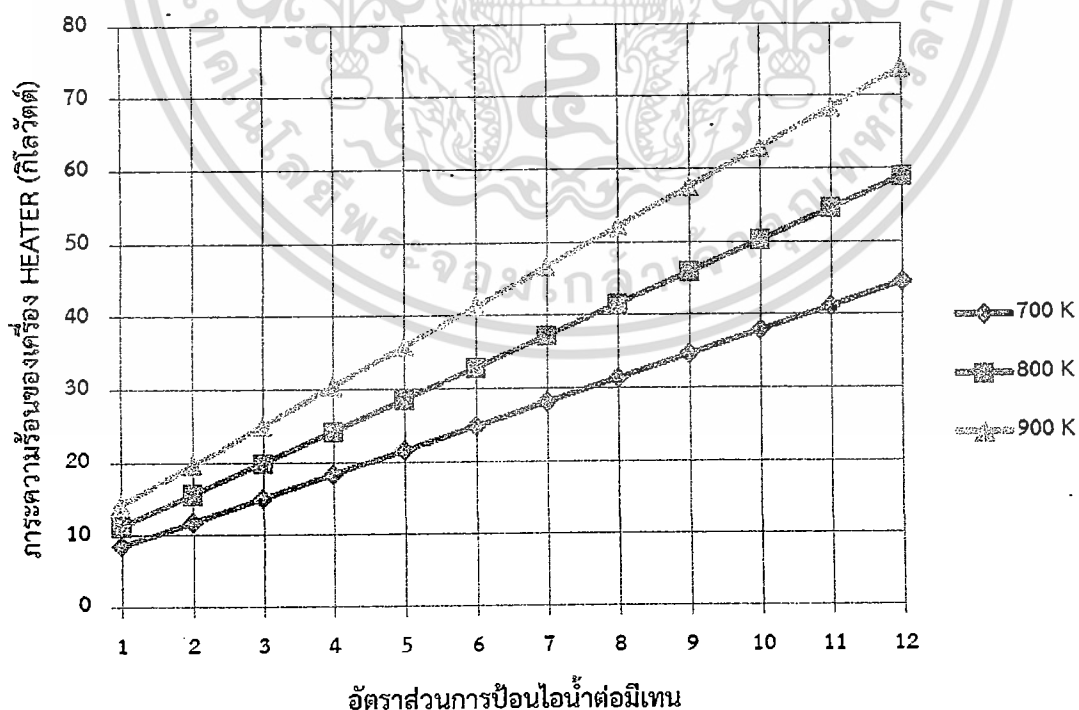
พลังงานเป็นตัวแปรสำคัญที่ใช้เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการทั้งสองและสรุปว่ากระบวนการใดมีประสิทธิภาพมากกว่า เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในกระบวนการส่วนใหญ่จะมาจากการให้เพิ่มอุณหภูมิให้กับสารตั้งต้น (มีเทนและไอน้ำ) ก่อนทำปฏิกิริยา และพลังงานที่ใช้ในเครื่อง REFORMER ดังนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการจำลองกระบวนการที่จะนำมาวิเคราะห์จะประกอบด้วย ภาวะความร้อน (Heat duty) ของเครื่อง HEATER และ REORMER ผลการจำลองกระบวนการมีดังนี้

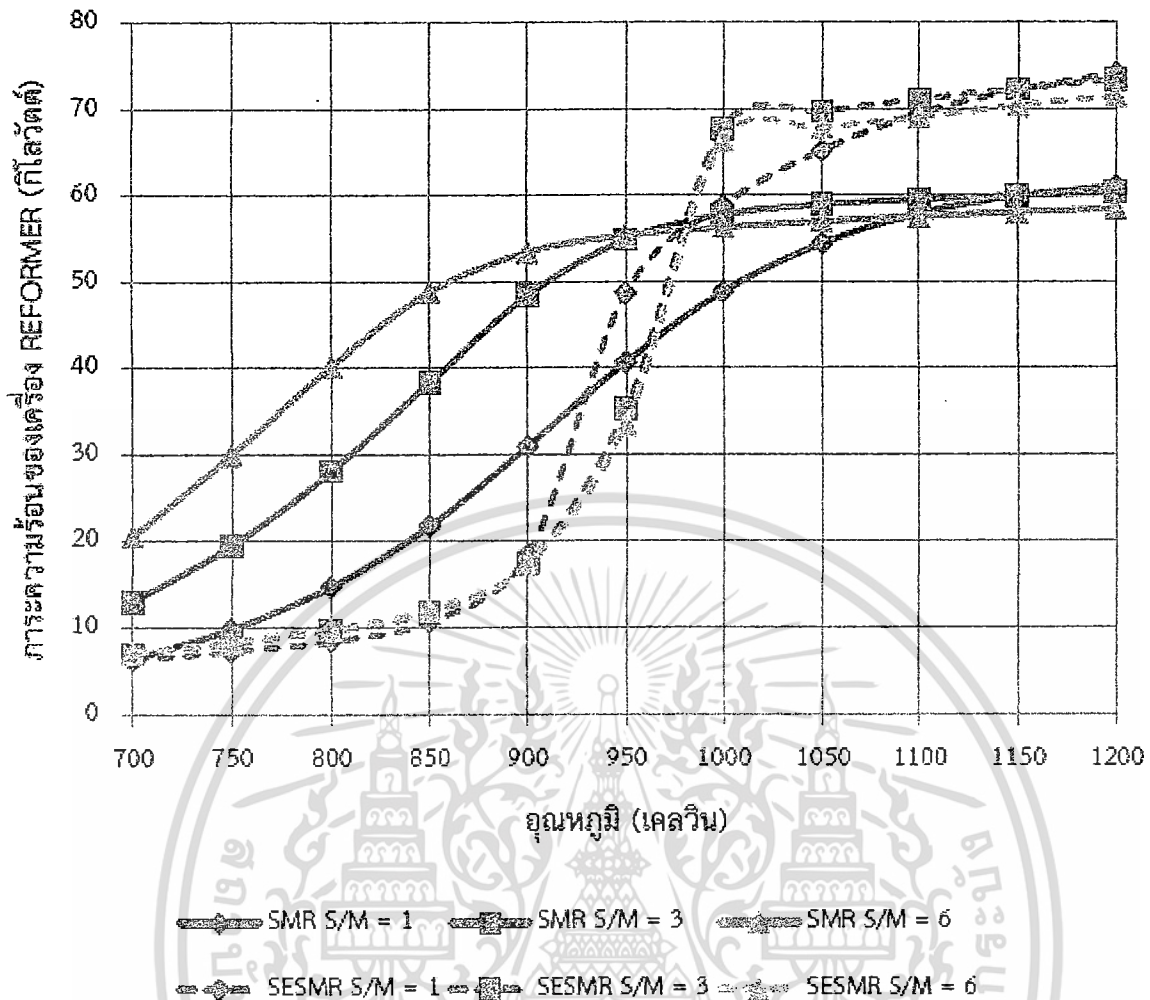
#### 4.5.2.1 ภาวะความร้อนของเครื่อง HEATER

เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำทั้งแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะมาจาก การเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารตั้งต้นคือ มีเทนและไอน้ำ เพื่อให้มีอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยา (700 – 1,200 เคลวิน) ซึ่งตัวแปรสำคัญที่มีผลอย่างมากต่อค่าภาวะความร้อนของเครื่อง HEATER คือ อุณหภูมิและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ใช้ การจำลองกระบวนการเพื่อการเปลี่ยนแปลงของค่าภาวะความร้อนต่อตัวแปรทั้งสอง จะทำให้สามารถระบุสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมได้ ซึ่งผลการจำลองกระบวนการแสดงได้ดังรูปที่ 4.14 จากผลการจำลองกระบวนการพบว่าค่าภาวะความร้อนของเครื่อง HEATER มีลักษณะแปรผันตรงกับอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ใช้ และมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ดำเนินการ จากการวิเคราะห์ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนกับปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (หัวข้อที่ 4.3.2 และ 4.4.2) พบว่าอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติคือ 6 เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนไปมากกว่านี้ จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นในปริมาณเล็กน้อย และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เหมาะสมกับกระบวนการที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์คือ 5 ด้วยเหตุผลเช่นเดียวกันกับที่ได้วิเคราะห์ไว้สำหรับกระบวนการแบบปกติ เมื่อเทียบปริมาณภาวะความร้อนที่เพิ่มขึ้นจากการใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำที่มากขึ้นขึ้นมาประกอบในการวิเคราะห์หาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสม จึงสามารถสรุปได้ว่า อัตราส่วนการป้อนไอน้ำที่เหมาะสมคือ 6 และ 5 สำหรับกระบวนการแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ต้องการพลังงานที่เพิ่มขึ้นซึ่งเมื่อเทียบกับปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นแล้วพบว่าไม่คุ้มกับพลังงานที่เพิ่มมา



รูปที่ 4.14 ภาวะความร้อนของเครื่อง HEATER ในกระบวนการทั้งสองแบบ ที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่ความดัน 1 บาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 ภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER ในกระบวนการทั้งสองแบบ ที่อุณหภูมิและอัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่แตกต่างกัน ที่ความดัน 1 บาร์

#### 4.5.2.2 ภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER

ผลการจำลองกระบวนการแสดงได้ดังรูปที่ 4.15 โดยตัวแปรที่ใช้ในการเปรียบเทียบประกอบด้วยอุณหภูมิและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน เนื่องจากเป็นตัวแปรที่มีผลมากต่อภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติ ภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่สูง จะต้องใช้พลังงานมากสำหรับการทำให้สารตั้งต้นมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ใช้ของกระบวนการ และเป็นผลมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ทำให้ต้องใช้ภาวะความร้อนที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิ 950 เคลวิน สำหรับอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 6 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปจะทำให้ภาวะความร้อนที่ใช้มีน้อยกว่า การใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ผลมาจากการใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เท่ากับ 6 จะทำให้ปฏิกิริยาวอเตอร์ชิฟนั้นเกิดได้มากขึ้น เพราะเป็นการเลื่อนสมดุลไปทางผลิตภัณฑ์ ความร้อนที่คายจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟจะช่วยลดภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER ลง อย่างไรก็ตาม การใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่สูงๆ จะต้องคำนึงถึงภาวะความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนน้ำให้ไปเป็นไอน้ำด้วยเช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ จากรูปที่ 4.15 ในช่วงอุณหภูมิ 700 – 900 เคลวิน ภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER อยู่ในระดับต่ำเมื่อเทียบกับกระบวนการแบบปกติ เนื่องจากปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งความร้อนที่ได้นี้จะช่วยลดภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปมากกว่า 900 เคลวิน ภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เพราะที่อุณหภูมิสูงนั้นไม่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ในระบบไม่มีการคายความร้อนจากปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์ ดังนั้นระบบจึงต้องการภาวะทางความร้อนเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการจำลองกระบวนการและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการจำลองกระบวนการ

จากการจำลองกระบวนการเพื่อศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา ผลการจำลองกระบวนการพบว่า ช่วงอุณหภูมิที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ปริมาณสูงจะอยู่ระหว่าง 700 – 900 เคลวิน โดยอุณหภูมิที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงที่สุดคือ 850 เคลวิน ซึ่งน้อยกว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติ (1,000 เคลวิน) อยู่ 150 เคลวิน อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงกว่า 900 เคลวิน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะลดลง เนื่องจากตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์หรือแคลเซียมออกไซด์ ไม่สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 เคลวิน ส่งผลให้กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สามารถผลิตไฮโดรเจนได้เท่ากับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติ ในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 900 เคลวิน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการนี้อยู่ในช่วง 700 – 900 เคลวิน

สำหรับผลของความดัน จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า ความดันที่เหมาะสมสำหรับทั้งสองกระบวนการคือ ความดันต่ำ เนื่องจากจำนวนโมลรวมของสารตั้งต้นมีค่าน้อยกว่าผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งตามหลักของเลอชาเตอลิเ (Le Chatelier's principle) การเพิ่มความดันจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ใช้ ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนส่งผลมากต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เนื่องจากเป็นการทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เหมาะสมคือ 6 และ 5 สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อไปจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นในปริมาณที่เล็กน้อย ซึ่งเมื่อเทียบกับพลังงานที่ต้องใช้เพิ่มขึ้นในกระบวนการแล้วถือว่าไม่มีประสิทธิภาพ

ข้อได้เปรียบของกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์คือความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าร้อยละ 99 โดยโมล (dry basis) และสามารถผลิตได้ ณ อุณหภูมิ 700 – 900 เคลวิน โดยมีความบริสุทธิ์สูง เมื่อเทียบกับไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ ซึ่งเท่ากับร้อยละ 78 โดยโมล (dry basis) และสามารถผลิตได้ที่อุณหภูมิ 950 เคลวิน จะเห็นได้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าและใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าในการผลิต และจากการวิเคราะห์ทางด้านพลังงานในส่วนของการทำความร้อนของเครื่อง REFORMER พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 700 – 900 เคลวิน การทำความร้อนของเครื่องในกระบวนการที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าน้อยกว่าเครื่องในกระบวนการแบบปกติ เนื่องจากการคายความร้อนของปฏิกิริยาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์จะช่วยลดการทำความร้อนที่ต้องให้กับเครื่องรีฟอร์มเมอร์

จากผลการจำลองกระบวนการและวิเคราะห์ผลสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่มากกว่ากระบวนการแบบปกติ ดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่าและใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ต่ำกว่า ซึ่งเป็นการลดต้นทุนในการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตได้ นอกจากนั้นความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์สูงกว่ามาก และใช้พลังงานในการดำเนินการน้อยกว่าในกระบวนการแบบปกติดังแสดงในตารางที่ 5.1 ดังนั้นสามารถสรุปได้กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สามารถปรับปรุงและพัฒนากระบวนการผลิตได้

ตารางที่ 5.1 สภาวะในการดำเนินการที่เหมาะสมของแต่ละกระบวนการ และผลการจำลองกระบวนการที่สภาวะในการดำเนินการที่เหมาะสมดังกล่าว

	กระบวนการแบบปกติ	กระบวนการที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์
สภาวะในการดำเนินการที่เหมาะสม		
อุณหภูมิ	1,000 เคลวิน	850 เคลวิน
อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน	6	5
ความดัน	1 บาร์	1 บาร์
อัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์	-	1 กิโลโมลต่อชั่วโมง
ผลการจำลองกระบวนการ		
ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้	3.63 กิโลโมลต่อชั่วโมง	3.95 กิโลโมลต่อชั่วโมง
ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจน (dry basis)	ร้อยละ 78 โดยโมล	มากกว่าร้อยละ 99 โดยโมล
ภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER	56.29 กิโลวัตต์	12 กิโลวัตต์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ควรมีการคำนวณเรื่องต้นทุนในการผลิตของกระบวนการ เพื่อสามารถวิเคราะห์ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ได้ และเป็นแนวทางในการผลิตไฮโดรเจนในอนาคต
- 5.2.2 เนื่องจากกระบวนการมีการหน่วยปฏิบัติการที่ต้องให้และคายพลังงานความร้อน ดังนั้นจึงควรมีการสร้าง Heat exchanger network เพื่อให้เกิดการใช้พลังงานในระบบที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด
- 5.2.3 ควรมีการจำลองกระบวนการที่สภาวะเหมือนกับกระบวนการจริงซึ่งใช้ความดันสูงในการดำเนินการ เพื่อสามารถเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้กับกระบวนการจริงได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 6 ผลงานวิจัยที่ผลิตได้

จากการวิจัยเรื่อง “การจำลองกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในขั้นตอนเดียวโดยใช้ ASPEN PLUS” ได้นำส่วนหนึ่งของงานวิจัยเขียนเป็นบทความวิจัยเพื่อเข้าร่วมการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

ผลงานวิจัยที่นำเสนอชื่อเรื่อง “Simulation of Hydrogen Production with In Situ CO<sub>2</sub> Removal Using Aspen Plus” ได้รับการเผยแพร่ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติภายใต้ชื่อการประชุม 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES2014) ซึ่งจัดขึ้นระหว่างวันที่ 23 ถึง 27 สิงหาคม พ.ศ. 2557 เมืองปราท สาธารณรัฐเชค โดยผลงานดังกล่าวได้ลงตีพิมพ์ในวารสารชื่อ CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS ฉบับที่ 39 ปี 2014 หน้า 415 ถึง 420 ซึ่งเป็นวารสารที่อยู่ในฐานข้อมูล Scopus รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ผลิตได้อยู่ในภาคผนวก ง



## เอกสารอ้างอิง


- [1] ละอองดาว แสงกล้า, วีระศักดิ์ เทพจันทร์, ธวัชชัย ศุภดิษฐ์. “ไฮโดรเจน : เชื้อเพลิงแห่งอนาคตที่ไม่มีวันสูญสิ้น” [Online]. Available:<http://ssde.nida.ac.th/ojs/index.php/jem/article/viewFile/73/63>
- [2] รัชนิกร วันจันทิก. 2554. “ก๊าซไฮโดรเจน : ความคาดหวังเพื่อเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืน.” วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา. 16(1) : 131-140
- [3] อุณาโลม เวทย์วัฒน์นะ ฮาร์ทลี. 2556. “ไฮโดรเจน-การผลิตและการประยุกต์ใช้.” วารสารวิชาการเทคโนโลยีอุตสาหกรรม. 9(2) : 116-126
- [4] George T. Austin. 1984. Shreve's Chemical Process Industries. 5<sup>th</sup> ed. Singapore : McGraw-Hill
- [5] Barelli L., Bidini G., Gallorini L., Servili S., 2008, Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review, Energy 33, 554-570.
- [6] Chen Z., Po F., Grace J.R., Lim C.J., Elnasshanie S., Mahecha-Botero A., Rakib M., Shirasaki Y., Yasuda I., 2008, Sorbent-enhanced/membrane assisted steam methane reforming, Chemical Engineering Science 63, 170-182.
- [7] Chen H., Zhang T., Dou B., Dupont V., Williams P., Ghadiri M., Ding Y., 2009, Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy 34, 7208-7222.
- [8] Saebea D., Arpornwichanop A., Patcharavorachot Y., Assabumrungrat S., 2011, Adsorption-membrane hybrid system for ethanol steam reforming: Thermodynamic analysis, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 14428-14434.
- [9] Wang X., Wang N., Wang L., 2011, Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of propane: A thermodynamic investigation, International Journal of Hydrogen Energy 36, 466-472.
- [10] Ye G., Xie D., Qiao W., Grace J.R., Lim J., 2009, Modeling of fluidized bed membrane reactors for hydrogen production from methane steam reforming with Aspen Plus, International Journal of Hydrogen Energy 34, 4755-4762
- [11] Yong Z., Mata V., Rodrigues A.E., 2002, Adsorption of carbon dioxide at high temperature-a review, Separation and Purification Technology 26, 195-205.
- [12] Stevens Jr.R.W., Shamsi A., Carpenter S., Siriwardane R., 2010, Sorption-enhanced water gas shift reaction by sodium-promoted calcium oxides, Fuel 89, 1280-1286.
- [13] Xie M., Zhou Z., Qi Y., Cheng Z., Yuan W., 2012, Sorption enhanced steam methane reforming by in situ CO<sub>2</sub> capture on a CaO-Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub> sorbent, Chemical Engineering Journal 207-208, 142-150.
- [14] Balasubramanian B., Lopez Ortiz A., Kaytakoglu S., Harrison D.P., 1999, Hydrogen from methane in a single-step process, Chemical Engineering Science 54, 3543-3552.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] Chemical of the Week, “**Methane**”, [Online]. Available:
- [16] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott. 2005. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 7<sup>th</sup> ed. Singapore : McGraw-Hill
- [17] Eric C. Carlson. “**Don’t Gamble With Physical Properties For Simulations**” [Online]. Available:[http://www.engineering.uiowa.edu/~cbe\\_103/Misc/Don%20t%20Gamble%20Article.pdf](http://www.engineering.uiowa.edu/~cbe_103/Misc/Don%20t%20Gamble%20Article.pdf). 2014
- [18] Aspen Technology Inc., “**Aspen Physical Property System : Physical Property Methods**”[Online]. Available: [http://www.chemeng.lth.se/ket050/Arkiv/AspenPhysPropMethodsV7\\_2-Ref.pdf](http://www.chemeng.lth.se/ket050/Arkiv/AspenPhysPropMethodsV7_2-Ref.pdf). 2014
- [19] Aspen Technology Inc., “Aspen Physical Property System : Physical Property Data 11.1” [Online]. Available: [http://web.ist.utl.pt/~ist11061/de/ASPEN/Physical\\_Property\\_Data\\_Aspen.pdf](http://web.ist.utl.pt/~ist11061/de/ASPEN/Physical_Property_Data_Aspen.pdf). 2014



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ก  
ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ  
(Steam methane reforming)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 ผลการจำลองกระบวนการที่สภาวะเริ่มต้นอุณหภูมิ 900 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 และความดัน 1 บาร์

Stream	FEED	STEAM	1	2	3	4	5	6	7	8	PROD	CONDENSE
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	25.000	102.083	97.904	626.850	626.850	626.850	626.850	250.000	250.000	25.000	25.000	25.000
ความดัน (บาร์)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
อัตราส่วนไอน้ำ	1.000	1.000	0.993	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.559	1.000	0.000
อัตราการไหลเชิงมวลรวม (กิโลโมลต่อชั่วโมง)	1.000	6.000	7.000	7.000	7.000	8.946	8.946	8.946	8.946	8.946	4.999	3.947
อัตราการไหลเชิงมวลรวม (กิโลกรัมต่อชั่วโมง)	16.043	108.092	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	53.034	71.101
อัตราการไหลเชิงปริมาตร (ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง)	24.747	184.372	223.365	523.624	523.624	669.319	669.319	388.522	388.560	213.421	213.354	0.071
อัตราการไหลเชิงโมลของแต่ละสาร (กิโลโมลต่อชั่วโมง)												
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	6.000	6.000	6.000	6.000	4.314	4.314	4.314	4.065	4.065	0.118	3.947
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.260	0.260	0.260	0.010	0.010	0.010	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.713	0.713	0.713	0.963	0.963	0.963	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.631	3.631	3.631	3.881	3.881	3.881	0.000
เศษส่วนโมล												
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	0.143	0.143	0.143	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	1.000	0.857	0.857	0.857	0.482	0.482	0.482	0.454	0.454	0.024	1.000
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.029	0.029	0.001	0.001	0.002	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.080	0.080	0.080	0.108	0.108	0.193	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.406	0.406	0.406	0.434	0.434	0.776	0.000

ตารางที่ ก.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

อุณหภูมิ (เคลวิน)	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
700	1.004	0.010	0.243	0.747
750	1.464	0.035	0.340	0.625
800	2.002	0.098	0.427	0.475
850	2.565	0.218	0.477	0.304
900	3.038	0.376	0.477	0.147
950	3.293	0.506	0.444	0.050
1,000	3.359	0.583	0.403	0.014
1,050	3.352	0.631	0.365	0.004
1,100	3.328	0.667	0.331	0.001
1,150	3.301	0.697	0.303	0.000
1,200	3.277	0.722	0.277	0.000

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 4 ของการจำลองกระบวนการ

ตารางที่ ก.3 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวิน และความดัน 1 บาร์

อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	1.725	0.366	0.157	0.477
2	2.540	0.398	0.336	0.265
3	3.038	0.376	0.477	0.147
4	3.339	0.337	0.582	0.081
5	3.520	0.296	0.658	0.046
6	3.631	0.260	0.713	0.027
7	3.703	0.229	0.754	0.017
8	3.752	0.205	0.785	0.011
9	3.787	0.184	0.809	0.007
10	3.813	0.167	0.828	0.005
11	3.833	0.153	0.844	0.004
12	3.849	0.141	0.857	0.003

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 4 ของการจำลองกระบวนการ

ตารางที่ ก.4 ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวิน และ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

ความดัน (บาร์)	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	3.038	0.376	0.477	0.147
3	2.345	0.221	0.421	0.359
5	2.007	0.160	0.382	0.458
7	1.798	0.127	0.354	0.519
9	1.650	0.107	0.332	0.561
11	1.538	0.093	0.315	0.592
13	1.449	0.082	0.301	0.617
15	1.376	0.074	0.289	0.638
17	1.315	0.067	0.278	0.655
19	1.262	0.062	0.269	0.669
21	1.216	0.057	0.261	0.682

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 4 ของการจำลองกระบวนการ

ตารางที่ ก.5 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละโดยโมลของสารต่างๆ (dry basis) ที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 6 และความดัน 1 บาร์

อุณหภูมิ (เคลวิน)	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
700	61.537	0.488	15.018	22.956
750	69.404	1.240	16.421	12.935
800	74.620	2.536	16.753	6.091
850	77.437	4.152	16.245	2.166
900	78.408	5.608	15.396	0.588
950	78.519	6.811	14.521	0.148
1,000	78.391	7.885	13.684	0.040
1,050	78.214	8.881	12.893	0.012
1,100	78.035	9.808	12.153	0.004
1,150	77.866	10.666	11.467	0.001
1,200	77.708	11.456	10.835	0.001


หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 4 ของการจำลองกระบวนการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.6 ผลการจำลองกระบวนการที่สภาวะที่เหมาะสมอุณหภูมิ 1,000 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 6 และความดัน 1 บาร์

Stream	FEED	STEAM	1	2	3	4	5	6	7	8	PROD	CONDENSE
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	25.000	102.083	97.904	726.850	726.850	726.850	726.850	250.000	250.000	25.000	25.000	25.000
ความดัน (บาร์)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
อัตราส่วนไอน้ำ	1.000	1.000	0.993	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.567	1.000	0.000
อัตราการไหลเชิงโมลรวม (กิโลโมลต่อชั่วโมง)	1.000	6.000	7.000	7.000	7.000	8.996	8.996	8.996	8.996	8.996	5.102	3.894
อัตราการไหลเชิงโมลรวม (กิโลกรัมต่อชั่วโมง)	16.043	108.092	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	124.134	53.980	70.155
อัตราการไหลเชิงปริมาตร (ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง)	24.747	184.372	223.365	581.883	581.883	747.955	747.955	390.722	390.776	217.832	217.762	0.070
อัตราการไหลเชิงโมลของแต่ละสาร (กิโลโมลต่อชั่วโมง)												
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	6.000	6.000	6.000	6.000	4.369	4.369	4.369	4.015	4.015	0.121	3.894
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.365	0.365	0.365	0.011	0.011	0.011	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.633	0.633	0.633	0.987	0.987	0.987	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.628	3.628	3.628	3.982	3.982	3.982	0.000
เศษส่วนโดยโมล												
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	0.143	0.143	0.143	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	1.000	0.857	0.857	0.857	0.486	0.486	0.486	0.446	0.446	0.024	1.000
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.041	0.041	0.001	0.001	0.002	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.070	0.070	0.070	0.110	0.110	0.193	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.403	0.403	0.403	0.443	0.443	0.780	0.000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ข  
ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ  
ที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์  
(Sorption-enhanced steam methane reforming)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.1 ผลการจำลองกระบวนการที่สภาวะเริ่มต้นอุณหภูมิ 900 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อน  
แคลเซียมออกไซด์ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง

Stream	FEED	STEAM	CAO	1	2	3	4	5	6	7	PROD	CONDENSE	CO2	RE-CAO
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	25.000	102.083	25.000	94.331	626.850	626.850	626.850	626.850	626.850	25.000	25.000	25.000	876.850	876.850
ความดัน (บาร์)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
อัตราส่วนไอน้ำ	1.000	1.000	0.989	1.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.780	1.000	0.000	1.000	0.000
อัตราการไหลเชิงโมลรวม (กิโลโมลต่อชั่วโมง)	1.000	3.000	1.000	4.000	4.000	4.000	1.000	5.032	5.032	5.032	3.923	1.109	0.825	1.000
อัตราการไหลเชิงมวลรวม (กิโลกรัมต่อชั่วโมง)	16.043	54.046	56.077	70.089	70.089	70.089	92.377	33.789	33.789	33.789	13.803	19.986	36.299	56.077
อัตราการไหลเชิงปริมาตร (ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง)	24.747	92.186	0.017	138.501	299.239	299.239	0.034	376.579	376.579	167.297	167.277	0.020	78.886	0.017
อัตราการไหลเชิงโมลของแต่ละสาร (กิโลโมลต่อชั่วโมง)														
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	0.000	1.000	1.000	1.000	0.000	0.071	0.071	0.071	0.071	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	3.000	0.000	3.000	3.000	3.000	0.000	1.202	1.202	1.202	0.092	1.109	0.000	0.000
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.059	0.059	0.059	0.059	0.000	0.000	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.045	0.045	0.045	0.045	0.000	0.825	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.655	3.655	3.655	3.655	0.000	0.000	0.000

ตารางที่ ข.1 ผลการจำลองกระบวนการที่สภาวะเริ่มต้นอุณหภูมิ 900 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง (ต่อ)

Stream	FEED	STEAM	CAO	1	2	3	4	5	6	7	PROD	CONDENSE	CO2	RE-CAO
อัตราการไหลเชิงโมลของแต่ลสาร (กิโลโมลต่อชั่วโมง)														
CaO	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.175	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
CaCO <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.825	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
เศษส่วนโดยโมล														
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	0.000	0.250	0.250	0.250	0.000	0.014	0.014	0.014	0.018	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	1.000	0.000	0.750	0.750	0.750	0.000	0.239	0.239	0.239	0.024	1.000	0.000	0.000
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.012	0.012	0.015	0.000	0.000	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.009	0.009	0.011	0.000	1.000	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.726	0.726	0.726	0.932	0.000	0.000	0.000
CaO	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.175	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
CaCO <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.825	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

ตารางที่ ข.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

อุณหภูมิ (เคลวิน)	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)				
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>
700	3.608	0.000	0.000	0.098	0.902
750	3.623	0.000	0.000	0.094	0.905
800	3.640	0.002	0.002	0.089	0.907
850	3.656	0.011	0.011	0.083	0.894
900	3.655	0.059	0.045	0.071	0.825
950	3.576	0.243	0.163	0.045	0.548
1,000	3.359	0.583	0.403	0.014	0.000
1,050	3.352	0.631	0.365	0.004	0.000
1,100	3.328	0.667	0.331	0.001	0.000
1,150	3.301	0.697	0.303	0.000	0.000
1,200	3.277	0.722	0.277	0.000	0.000

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 5 ของการจำลองกระบวนการ

ตารางที่ ข.3 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวิน และความดัน 1 บาร์

อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	1.815	0.120	0.023	0.516
2	3.025	0.086	0.035	0.222
3	3.655	0.059	0.045	0.071
4	3.860	0.043	0.054	0.024
5	3.923	0.035	0.063	0.010
6	3.948	0.030	0.072	0.005
7	3.960	0.028	0.081	0.003
8	3.967	0.026	0.090	0.002
9	3.971	0.024	0.099	0.001
10	3.973	0.023	0.108	0.001
11	3.975	0.022	0.117	0.001
12	3.976	0.022	0.126	0.001

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 5 ของการจำลองกระบวนการ

ตารางที่ ข.4 ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวิน และ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

ความดัน (บาร์)	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	3.655	0.059	0.045	0.071
3	3.412	0.016	0.014	0.143
5	3.264	0.009	0.009	0.182
7	3.158	0.006	0.006	0.209
9	3.075	0.004	0.005	0.230
11	3.007	0.003	0.004	0.247
13	2.950	0.003	0.003	0.262
15	2.899	0.002	0.003	0.275
17	2.855	0.002	0.002	0.286
19	2.815	0.002	0.002	0.296
21	2.779	0.001	0.002	0.305

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 5 ของการจำลองกระบวนการ

ตารางที่ ข.5 ผลของอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่ อุณหภูมิ 900 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 และความดัน 1 บาร์

อัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
0.1	3.078	0.339	0.415	0.146
0.2	3.123	0.302	0.355	0.144
0.3	3.175	0.263	0.296	0.140
0.4	3.234	0.225	0.240	0.135
0.5	3.304	0.186	0.187	0.128
0.6	3.388	0.146	0.137	0.117
0.7	3.490	0.107	0.092	0.101
0.8	3.618	0.068	0.053	0.078
0.9	3.655	0.059	0.045	0.071
1.0	3.655	0.059	0.045	0.071
1.1	3.655	0.059	0.045	0.071
1.2	3.655	0.059	0.045	0.071
1.3	3.655	0.059	0.045	0.071
1.4	3.655	0.059	0.045	0.071
1.5	3.655	0.059	0.045	0.071

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 5 ของการจำลองกระบวนการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.6 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละโดยโมลของสารต่างๆ (dry basis) ที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 5 และความดัน 1 บาร์

อุณหภูมิ (เคลวิน)	อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
700	99.612	0.000	0.002	0.386
750	99.622	0.003	0.014	0.361
800	99.558	0.026	0.083	0.334
850	99.136	0.167	0.395	0.302
900	97.307	0.869	1.565	0.258
950	90.892	3.583	5.344	0.181
1,000	78.112	9.155	12.662	0.072
1,050	77.942	10.206	11.831	0.021
1,100	77.762	11.162	11.069	0.007
1,150	77.591	12.033	10.373	0.002
1,200	77.435	12.824	9.741	0.001

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจาก Stream 5 ของการจำลองกระบวนการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.7 ผลการจำลองกระบวนการที่สภาวะที่เหมาะสมอุณหภูมิ 850 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 5 ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง

Stream	FEED	STEAM	CAO	1	2	3	4	5	6	7	PROD	CONDENSE	CO2	RE-CAO
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	25.000	102.083	25.000	97.146	576.850	576.850	576.850	576.850	576.850	25.000	25.000	25.000	876.850	876.850
ความดัน (บาร์)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
อัตราส่วนไอน้ำ	1.000	1.000	0.000	0.992	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.581	1.000	0.000	1.000	0.000
อัตราการไหลเชิงโมลรวม (กิโลโมลต่อชั่วโมง)	1.000	5.000	1.000	6.000	6.000	6.000	1.000	7.010	7.010	7.010	4.076	2.935	0.966	1.000
อัตราการไหลเชิงมวลรวม (กิโลกรัมต่อชั่วโมง)	16.043	90.076	56.077	106.119	106.119	106.119	98.574	63.623	63.623	63.623	10.753	52.870	42.496	56.077
อัตราการไหลเชิงปริมาตร (ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง)	24.747	153.643	0.017	195.131	423.853	423.853	0.037	495.368	495.368	173.815	173.762	0.053	92.354	0.017
อัตราการไหลเชิงโมลของแต่ละสาร (กิโลโมลต่อชั่วโมง)														
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	0.000	1.000	1.000	1.000	0.000	0.012	0.012	0.012	0.012	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	5.000	0.000	5.000	5.000	5.000	0.000	3.031	3.031	3.031	0.096	2.935	0.000	0.000
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.007	0.007	0.007	0.000	0.000	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.016	0.016	0.016	0.000	0.966	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.945	3.945	3.945	3.945	0.000	0.000	0.000

ตารางที่ ข.7 ผลการจำลองกระบวนการที่เหมาะสมที่สุดที่มี 850 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 5 ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง (ต่อ)

Stream	FEED	STEAM	CAO	1	2	3	4	5	6	7	PROD	CONDENSE	CO2	RE-CAO
อัตราการไหลเชิงโมลของเตตระฮายดรอกไซด์ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)														
CaO	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
CaCO <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.966	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
เศษส่วนโดยโมล														
CH <sub>4</sub>	1.000	0.000	0.000	0.167	0.167	0.167	0.000	0.002	0.002	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	1.000	0.000	0.833	0.833	0.833	0.000	0.432	0.432	0.432	0.024	1.000	0.000	0.000
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000
CO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.004	0.000	1.000	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.563	0.563	0.563	0.968	0.000	0.000	0.000
CaO	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
CaCO <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.966	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

The seal of Rajabhat Buriram University is a circular emblem. It features a central sun with rays, flanked by two traditional Thai stupas. Below the sun is a large Thai character '๕'. The entire emblem is surrounded by a decorative border with Thai text. The text at the top of the seal reads 'มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์' and the text at the bottom reads 'พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง'.

ภาคผนวก ค

ผลการจำลองกระบวนการเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิง  
มีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.1 อัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการทั้งสองแบบ ที่อุณหภูมิและอัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์

อุณหภูมิ (เคลวิน)	อัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)					
	กระบวนการแบบปกติ			กระบวนการที่มีการดูดซับ		
	S/M = 1	S/M = 3	S/M = 6	S/M = 1	S/M = 3	S/M = 6
700	0.489	1.004	1.600	1.692	3.608	3.969
750	0.717	1.464	2.268	1.699	3.623	3.971
800	0.998	2.002	2.940	1.710	3.640	3.972
850	1.337	2.565	3.432	1.733	3.656	3.970
900	1.725	3.038	3.631	1.815	3.655	3.948
950	2.113	3.293	3.655	2.111	3.576	3.852
1,000	2.434	3.359	3.628	2.434	3.359	3.628
1,050	2.656	3.352	3.590	2.656	3.352	3.590
1,100	2.793	3.328	3.553	2.793	3.328	3.553
1,150	2.874	3.301	3.518	2.874	3.301	3.518
1,200	2.921	3.277	3.486	2.921	3.277	3.486

หมายเหตุ S/M คือ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน

ตารางที่ ค.2 ภาวะความร้อนของเครื่อง HEATER ในกระบวนการทั้งสองแบบ ที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนและอุณหภูมิต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์

อัตราส่วนการ ป้อนไอน้ำต่อมีเทน	ภาวะความร้อนของเครื่อง HEATER (กิโลวัตต์)		
	อุณหภูมิ 700 เคลวิน	อุณหภูมิ 800 เคลวิน	อุณหภูมิ 900 เคลวิน
1	14.150	8.473	11.224
2	19.574	11.744	15.555
3	24.998	15.014	19.885
4	30.422	18.284	24.216
5	35.846	21.554	28.546
6	41.270	24.825	32.877
7	46.695	28.095	37.208
8	52.119	31.365	41.538
9	57.543	34.636	45.869
10	62.967	37.906	50.199
11	68.391	41.176	54.530
12	73.815	44.446	58.860

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจากเครื่อง HEATER ในทั้งสองกระบวนการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.3 ภาวะของเครื่อง REFORMER ในกระบวนการทั้งสองแบบ ที่อุณหภูมิและอัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ต่างกัน ที่ความดัน 1 บาร์

อุณหภูมิ (เคลวิน)	ภาวะความร้อนของเครื่อง REFORMER (กิโวลต์)					
	กระบวนการแบบปกติ			กระบวนการที่มีการดูดซับ		
	S/M = 1	S/M = 3	S/M = 6	S/M = 1	S/M = 3	S/M = 6
700	6.376	12.954	20.562	6.247	6.933	7.063
750	9.812	19.532	29.928	7.240	8.201	8.381
800	14.748	28.069	40.185	8.417	9.614	9.848
850	21.804	38.327	48.782	10.702	11.824	12.079
900	30.952	48.340	53.417	18.471	17.500	17.395
950	40.663	54.882	55.319	48.645	35.280	33.426
1,000	48.803	57.730	56.292	58.826	67.752	66.314
1,050	54.420	58.914	56.980	65.188	69.682	67.748
1,100	57.871	59.556	57.545	69.387	71.072	69.061
1,150	59.892	59.997	58.027	72.160	72.266	70.296
1,200	61.068	60.337	58.443	74.093	73.362	71.468

หมายเหตุ ผลการจำลองกระบวนการนำมาจากเครื่อง REFORMER ในแต่ละกระบวนการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Simulation of Hydrogen Production with In Situ CO<sub>2</sub> Removal Using Aspen Plus

Chonnawee Likkasith<sup>a</sup>, Dang Saebea<sup>b</sup>, Amornchai Arpornwichanop<sup>c</sup>,  
 Nirut Piemnernkoom<sup>a</sup>, Yaneeporn Patcharavorachot<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

<sup>c</sup>Computational Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand  
 kpyaneep@kmitl.ac.th

In this work, the sorption-enhanced steam methane reforming (SE-SMR) in which the integration of steam reforming reaction and carbon dioxide removal can be carried out in a single step was investigated in the thermodynamics aspects by using AspenPlus™. Thermodynamics analysis was performed on both conventional steam methane reforming (SMR) and sorption-enhanced steam methane reforming processes based on minimization of Gibbs free energy method to determine the favorable operating conditions of each process. The effects of operating conditions (i.e., pressure, temperature and steam to carbon ratio) on hydrogen production were examined. The simulation results show that the optimal steam to carbon ratio is 6 and 5 for SMR and SE-SMR process, respectively. For SMR process, the maximum hydrogen purity of 78 % (dry basis) can be obtained at 950 K. While, the SE-SMR process offers two advantages over SMR process: (1) higher purity of hydrogen product can be achieved to 99 % (dry basis) and (2) required operating temperature is lower in the range of 700-850 K which is 100-150 K lower than SMR process, indicating that the SE-SMR process is less requirement of energy consumption.

### 1. Introduction

Presently, hydrogen plays an important role in many industries. Chemical industry uses hydrogen as a raw material for chemical synthesis and production, such as ammonia production from hydrogen and nitrogen via hydrogenation process. In petrochemical industry, hydrogen is required in hydrodesulphurization process for removing sulphur from the natural gas feedstock. More importantly, hydrogen is one of the alternative fuels for the future. It can be used in internal combustion devices or fuel cell without pollution emissions since its by-products are only water and heat and thus, hydrogen is regarded as a clean energy. With the aforementioned usefulness of hydrogen, the demand of hydrogen trends to be increased continuously. As a consequence, there are many researchers being pursued in the development of hydrogen production process. Steam methane reforming (SMR) which is traditional process for producing hydrogen has been received interest in the industrial scale and extensively studied in recent years (Caravella et al., 2009). However, the steam reforming retains some limitations that are main obstruction for hydrogen production. Due to its highly endothermic reaction, this process is carried out under high temperature operation and thus, the external heat source is required. In addition, the alloy-based reformer must be used to tolerate the severe conditions which are expensive. The most important constraint is that the reaction is limited by thermodynamics equilibrium of reversible reaction, higher operating temperature is required to achieve high production of hydrogen. When the hydrogen production is limited, the content of carbon dioxide always presents in gaseous product. This leads to the requirement of separation unit to purify hydrogen. Collodi et al. (2010) reported that 1 t of hydrogen produced will also produce 9 to 12 t of CO<sub>2</sub>.

Please cite this article as: Likkasith C., Saebea D., Arpornwichanop A., Piemnernkoom N., Patcharavorachot Y., 2014, Simulation of hydrogen production with in situ CO<sub>2</sub> removal using aspen plus, Chemical Engineering Transactions, 39, 415-420. DOI:10.3303/CET1439070

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

One approach to improve the hydrogen production process is through simultaneous separation of carbon dioxide during the steam reforming reaction (Ochoa-Fernández et al., 2009). This approach can be performed by adding a carbon dioxide sorbent (such as calcium oxide) into the reformer (Liu et al., 2013). When carbon dioxide is produced from steam reforming reaction, it will be adsorbed into adsorbent. Removal of carbon dioxide causes a shift in equilibrium; and this leads to the achievement in hydrogen production. This process is called "sorption-enhanced steam methane reforming (SE-SMR)". Due to the fact that the adsorption reaction is exothermic, overall reaction temperature can be reduced, resulting in a decrease in energy consumptions (Dou et al., 2014). The combination of production and purification processes results in the lower capital costs. In addition, the carbon dioxide capture on adsorbent can eliminate the emission carbon dioxide into the atmosphere as the most important greenhouse gas.

Chen et al. (2009) presented a non-stoichiometric thermodynamic analysis of the sorption enhanced steam reforming of glycerol. Non-linear equations were simultaneously solved to determine the equilibrium gas composition. In the same way, Wang et al., 2011 studied the sorption enhanced steam reforming of propane by using the thermodynamic approach. However, the design and development of this process in AspenPlus™ has not been reported. The advantage of using Aspen Plus is that it is easily accessible to design engineers in industry. This work aims to investigate a hydrogen production from the SE-SMR process based on thermodynamics aspect, which is useful for providing the appropriate operating condition for this process. The equilibrium composition of the gaseous product can be calculated based on the minimization of Gibbs free energy method through the use of AspenPlus™. Effect of the operating parameters (i.e., pressure, temperature and steam to carbon ratio) on hydrogen production is also examined. Thermodynamics calculation of both conventional SMR and SE-SMR processes are determined to define the most favorable operating condition of each process

## 2. Methodology

In this work, methane ( $\text{CH}_4$ ) and steam are main reactants for hydrogen production process. In general, methane is main composition in natural gas along with other impurities. However, it is noted that in this work, pure methane is used to minimize the negative impact and side reactions. For  $\text{CO}_2$  adsorption, calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) is utilized as  $\text{CO}_2$  sorbents because it's inexpensive, easy to find and considered as high adsorption ability. The thermodynamics calculation is performed by using AspenPlus™. By giving the operating condition, the equilibrium compositions in the product from reformer can be calculated by using the minimization of Gibbs free energy method. The physical property method for thermodynamics calculation is based on the Soave-Redlich-Kwong (SRK). In addition, the sensitivity analysis function integrated in AspenPlus™ will be used to examine the effect of operating conditions.

## 3. Process description

Figure 1 illustrates the flowsheet of the sorption-enhanced steam methane reforming process. The process begin with the mixture of pure methane (METHANE) and steam (STEAM) obtained from mixer (MIXER) is fed through compressor (COMP) and heater (HEATER) to reach the specified reformer operating condition. Then, the gas mixture is fed to reformer (REFORMER) along with the  $\text{CO}_2$  sorbents (SORB-IN).

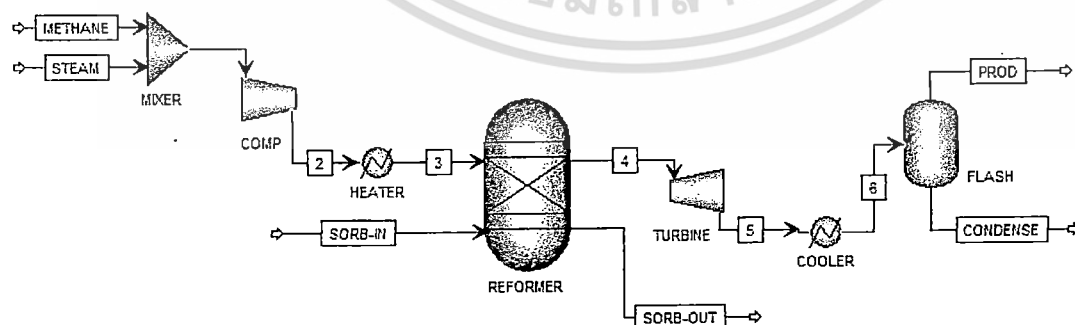


Figure 1: Flowsheet of the sorption-enhanced steam methane reforming process

Table 1: Possible reactions in sorption-enhanced steam methane reforming process

Steam methane reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H_{298}^0 = +206 \text{ kJ/mol}$	(1)
Water-gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{298}^0 = -41 \text{ kJ/mol}$	(2)
CO <sub>2</sub> adsorption	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$	$\Delta H_{298}^0 = -178 \text{ kJ/mol}$	(3)

Table 2: Specification detail of each unit models in sorption-enhanced steam methane reforming

Name	Unit model	Initial condition	
		Temperature (K)	Pressure (bar)
MIXER	Mixer	-	-
COMP	Compr	-	1
HEATER	Heater	900	1
REFORMER	RGibbs	900	1
TURBINE	Compr	-	1
COOLER	Cooler	323.15	1
FLASH	Flash2	323.15	1

Here the steam reforming and CO<sub>2</sub> adsorption reaction is carried out in this reactor. To calculate the product composition at the equilibrium, RGibbs model reactor is utilized. The possible species in the process are CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>. In order to condense steam from the gas mixture, the effluent from reformer (Stream 4) is reduced pressure and temperature by turbine (TURBINE) and cooler (COOLER), respectively. The flash drum (FLASH) is further used to separate liquid condensates from the gaseous phase. The possible reactions in sorption-enhanced steam methane reforming process are shown in Table 1 whereas Table 2 lists a specification detail of each unit models in the process. The initial flow rate of methane and steam is set respectively to be 1 kmol/h and 3 kmol/h and thus, the steam to carbon (S/C) ratio is equal to 3. The CO<sub>2</sub> sorbent or CaO feed rate is 1 kmol/h which equal to the stoichiometric value of CO<sub>2</sub> produced from water-gas shift reaction (Eq(2)). For the simulation of the conventional SMR process, the CaO feed rate is set to be 0 for omitting the CO<sub>2</sub> adsorption reaction.

#### 4. Model Validation

The simulation results from AspenPlus™ are compared with the experimental results of Balasubramanian et al. (1999) to ensure model validation. Under same operating conditions, SMR process provides 94 % H<sub>2</sub> and 5 % CH<sub>4</sub> whereas the gas composition of 95 % H<sub>2</sub> and 4.7 % CH<sub>4</sub> can be obtained in SE-SMR process. It is found that the model validation shows a good agreement with the experimental data

#### 5. Results and Discussion

Thermodynamics calculation is performed on both SMR and SE-SMR processes in which the equilibrium composition of the gaseous product and the molar flow rate of each component are determined. The effect of operating parameters, i.e., pressure, temperature and S/C ratio are investigated by using sensitivity analysis function in AspenPlus™. Under the standard conditions as shown in Table 2, the SMR process provides a gas product consisting of 75.23 % H<sub>2</sub>, 9.31 % CO, 11.82 % CO<sub>2</sub> and 3.64 % CH<sub>4</sub> (dry basis), the molar-flow rate of H<sub>2</sub> is 3.04 kmol/h and the methane conversion undergoes 85.34 %. For the SE-SMR process, the gas mixture of 95.42 % H<sub>2</sub>, 1.54 % CO, 1.17 % CO<sub>2</sub> and 1.87 % CH<sub>4</sub> (dry basis) can be obtained whereas the molar flow rate of H<sub>2</sub> and methane conversion are 3.65 kmol/h and 92.86 %, respectively. From the simulation results, it can be seen that molar flow rate of H<sub>2</sub> obtained from SE-SMR process can be achieved close to its stoichiometric value (4 kmol H<sub>2</sub>/1 kmol of CH<sub>4</sub>).

##### 5.1 Effect of operating pressure in both SMR and SE-SMR process

Figure 2 presents the molar flow rate of product composition as a function of different operating pressure (1-21 bar) at temperature of 900 K and S/C ratio of 3. From the simulation result, it is found that the low operating pressure is favoured to the hydrogen production for both processes and the maximum molar flow rate of H<sub>2</sub> can be obtained when the reformer operates at 1 bar. This is due to the fact that the total moles of product are higher than those of reactant according to Eq(1)-(3). As a result, increasing of operating pressure will shift the equilibrium backward to the reactant side. The simulation results indicate that the low pressure is suitable operation for both processes.

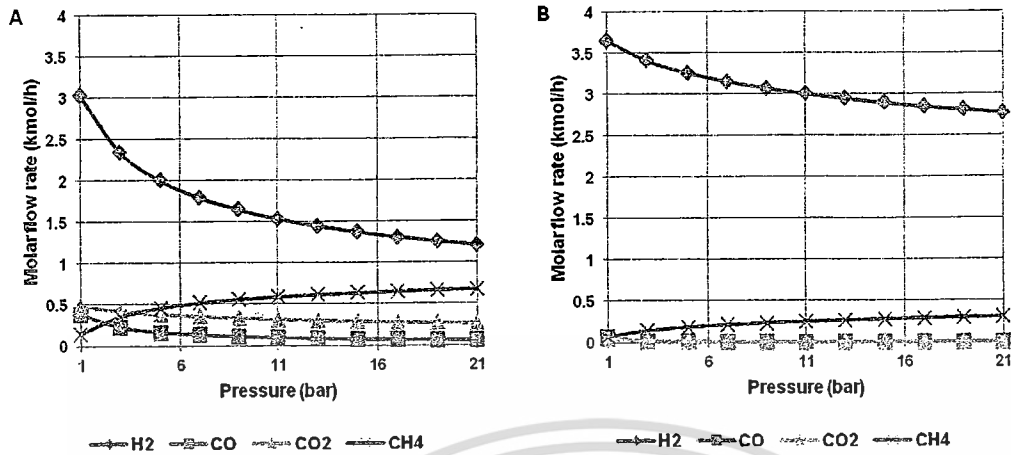


Figure 2: Molar flow rate of each components as a function of operating pressure at 900 K and S/C = 3: SMR (A) and SE-SMR (B)

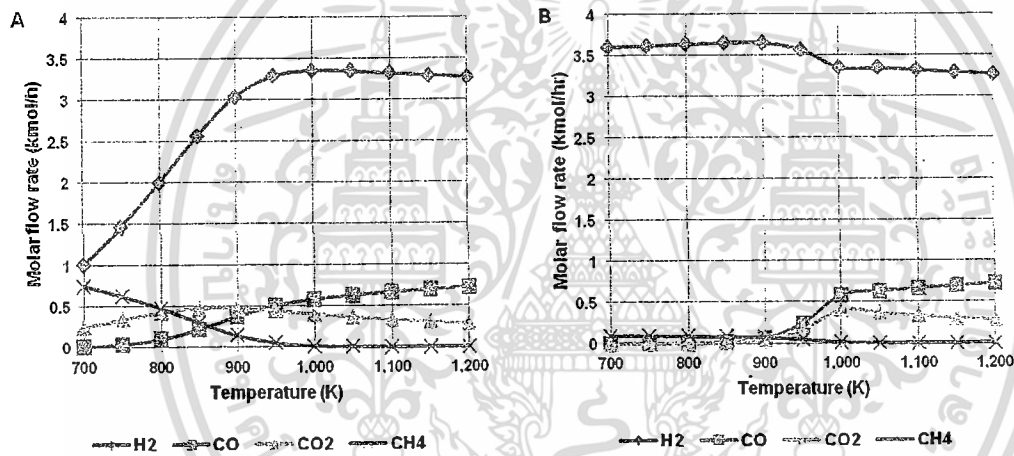


Figure 3: Molar flow rate of each component as a function of operating temperature at 1 bar and S/C = 3: SMR (A) and SE-SMR (B)

**5.2 Effect of operating temperature in both SMR and SE-SMR process**

Figure 3 represents the effect of operating temperature in the reformer (REFORMER) on molar flow rate of each component at the equilibrium state. The operating temperature is varied from 700 to 1,200 K while the operating pressure and S/C.ratio are kept constant at 1 bar and 3, respectively. For SMR process, operating temperature has a great impact on molar flow rate of produced H<sub>2</sub>, as illustrated in Figure 2A. The molar flow rate of H<sub>2</sub> is increased with an increase in the operating temperature. Since steam methane reforming reaction (Eq(1)) is endothermic, higher operating temperature can shift equilibrium to the product side, therefore; higher H<sub>2</sub> can be obtained. The maximum molar flow rate of H<sub>2</sub> is 3.36 kmol/h at 1,000 K. When the operating temperature is further increased, it is found that the molar flow rate of H<sub>2</sub> decreases. This is because high temperature is not favorable to the exothermic water-gas shift reaction (Eq(2), leading to inhibiting the additional H<sub>2</sub> production. The increasing in CO flow rate confirms the diminishing of water-gas shift reaction. In the SE-SMR process, the molar flow rate of H<sub>2</sub> is steadily increased between 700 and 850 K. As shown in Figure 2B, it can be seen that the molar flow rate of CO<sub>2</sub> is in the trace amount and CaCO<sub>3</sub> was formed (result not shown). Maximum H<sub>2</sub> produced from this process is 3.66 kmol/h at 850 K. When the operating temperature is further increased, the H<sub>2</sub> molar flow rate becomes decrease. This can be explained that high temperature operation inhibits the adsorption of CaO. The increment of CO<sub>2</sub> molar flow rate indicates the deactivation of the sorbents.

### 5.3 Effect of S/C ratio in both SMR and SE-SMR process

The effect of S/C ratio (1-12) on H<sub>2</sub> production is represented in Figure 4. For both SMR and SE-SMR processes, the simulation results show that the H<sub>2</sub> molar flow rate is increased as the S/C ratio increases. This is due to the equilibrium shift of the reaction from the increment of reactants (steam). The H<sub>2</sub> production rate in SMR is increased rapidly with increase of S/C ratio from 1 to 6 and steadily increased afterwards. For SE-SMR process, when S/C is increased in range between 1 and 5, the H<sub>2</sub> molar flow rate increases significantly and relatively stable afterwards. In this process, the H<sub>2</sub> molar flow rate is close to 4 kmol/h and this indicates that the theoretical value of reforming reaction can be achieved in SE-SMR process.

Although high S/C ratio can enhance both SMR and SE-SMR process significantly, it is known that higher S/C will require more reactor volume due to higher steam volumetric flow. In addition, the heat duty input is also increased because higher vaporization for steam is needed. From the simulation results, it is suggested that the optimal S/C ratio for SMR and SE-SMR process is 6 and 5, respectively. Since increases in S/C ratio more than these values are slight influences on H<sub>2</sub> production

### 5.4 Purity of H<sub>2</sub> produced from both SMR and SE-SMR process

One of the advantages of SE-SMR over SMR process is that higher purity of the H<sub>2</sub> products can be obtained. As illustrated in Figure 5, the purity of H<sub>2</sub> produced by SE-SMR process at 1 bar and S/C = 5 is close to 100 % (dry basis) when the operating temperatures are between 700 and 850 K. However, when operating temperature is higher than 850 K, will cause the reduction of H<sub>2</sub> purity because high temperature inhibit the CO<sub>2</sub> adsorption reaction of CaO. As seen in Figure.5B, when the operating temperature is higher than 900 K,

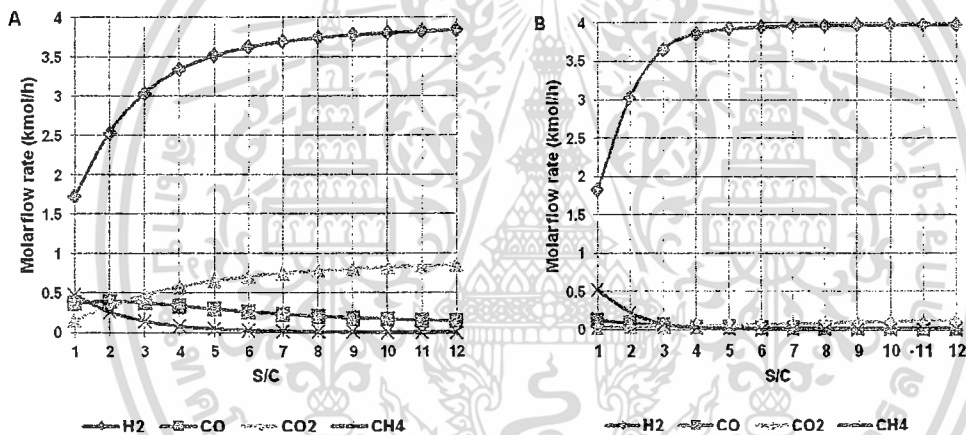


Figure 4: Molar flow rate of each components as a function of S/C at 900 K and 1 bar: SMR (A) and SE-SMR (B)

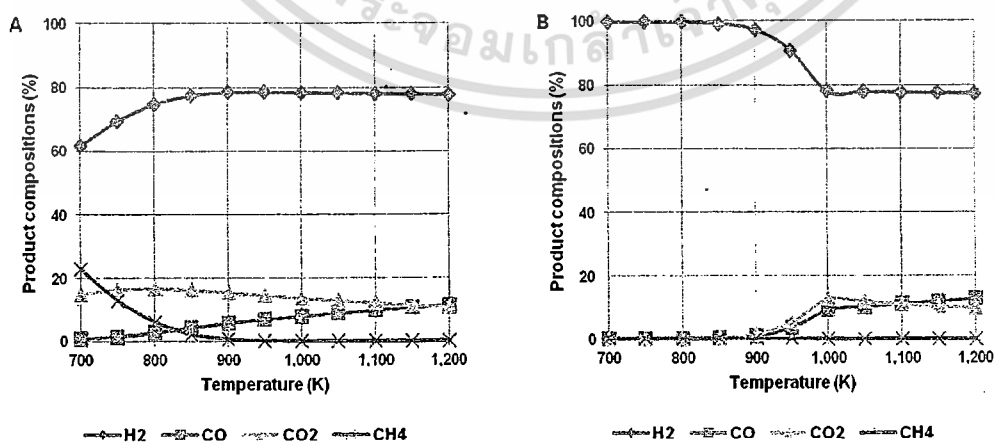


Figure 5: Product compositions as a function of operating temperature at 1 bar: SMR with S/C = 6 (A) and SE-SMR with S/C = 5 (B)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the CO<sub>2</sub> concentration is increased which in turn is no CO<sub>2</sub> adsorption. For SMR process, the maximum H<sub>2</sub> purity achievable is 78 % (dry basis) at 950 K which is far lower than SE-SMR process and need to purify. Therefore, the purification unit is required for SMR process, and this leads to an increase in cost of production compared with SE-SMR process.

### 5.5 Effect of CaO molar flow rate of SE-SMR process

In this section, the impact of CaO molar flow rate on H<sub>2</sub> production in SE-SMR process is investigated. The CaO molar flow rate is varied in range of 0.1 to 1.5. The simulation results reveal that increasing CaO molar flow rate can provide higher amount of H<sub>2</sub>. However, increasing CaO molar flow rate more than 1 kmol/h isn't impact on H<sub>2</sub> production. This is mainly since the CaO molar flow rate of 1 kmol/h is stoichiometric value of Eq(2) and (3) and thus, no CO<sub>2</sub> adsorption is occurred when CaO molar flow rate is more than this value.

## 6. Conclusions

The thermodynamics analysis of both SMR and SE-SMR processes has been examined with the minimization of Gibbs free energy method by using AspenPlus™. The effect of operating parameters was investigated to find the favourable operating conditions of each process. The simulation results indicate that low pressure operation is feasible for both SMR and SE-SMR processes. The most favourable operating temperature for SMR process is 950-1,000 K which capable of producing maximum H<sub>2</sub>. While, the optimal operating temperature for SE-SMR process is 950 K which is 100-150 K lower than SMR process. The most appropriate S/C ratio is 6 and 5 for SMR and SE-SMR process, respectively. From the simulation results, it was found that the addition of CaO as a CO<sub>2</sub> sorbent into the reformer can greatly enhance the H<sub>2</sub> production compared with SMR process in which nearly 4 kmol/h (stoichiometric value) can be produced at lower temperature (700 – 850 K). In addition, the purity of H<sub>2</sub> produced from SE-SMR is over 99 % (dry basis) below 850 K which is very high compared with SMR process which can only achieve 78 % (dry basis) at 950 K. All results indicate that improving hydrogen production process can be achieved with sorption-enhanced process.

### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the supports from Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and the Thailand Research Fund.

### References

- Balasubramanian B., Lopez Ortiz A., Kaytakoglu S., Harrison D.P., 1999, Hydrogen from methane in a single-step process, *Chemical Engineering Science*, 54, 3543-3552
- Caravella A., Di Maio F.P., Di Renzo A., 2009, Methane steam reforming in a staged membrane reactor: Influence of the number of stages and amount of catalyst, *Chemical Engineering Transactions*, 17, 25-30
- Chen H., Zhang T., Dou B., Dupont V., Williams P., Ghadiri M., Ding Y., 2009, Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7208-7222
- Collodi G., 2010, Hydrogen production via steam reforming with CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 37-42
- Dou, B., Song, Y., Wang, C., Chen, H., Xu, Y., 2014, Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30, 950-960
- Liu, Z., Park, C.S., Norbeck, J.M., 2013, Sorption enhanced steam hydrogasification of coal for synthesis gas production with in-situ CO<sub>2</sub> removal and self-sustained hydrogen supply, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 7016-7025
- Ochoa-Fernández E., Jensen S.F., Rytter E., Børresen B.T., Krogh B.T., 2009, Evaluation of Hydrogen Sorption Enhanced Reforming with CO<sub>2</sub> Capture, *Chemical Engineering Transactions*, 29, 991-996
- Wang X., Wang N., Wang L., 2011, Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of propane: A thermodynamic investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 466-472

## ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) ดร. ญาณีพร พัชวรราชติ  
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Dr. Yaneeporn Patcharavorachot
2. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
3. หน่วยงานและสถานที่ติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (e-mail)  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ถ. ฉลองกรุง แขวง/เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520  
โทรศัพท์ 02-3298360-3 ต่อ 151 โทรสาร 02-3298360-3 กต 4  
E-mail: [yaneeporn.p@hotmail.com](mailto:yaneeporn.p@hotmail.com), [kpyaneep@kmitl.ac.th](mailto:kpyaneep@kmitl.ac.th)
4. ประวัติการศึกษา  
ปริญญาตรี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี), 2548  
ปริญญาเอก จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย วศ.ด. (วิศวกรรมเคมี), 2553
5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ  
Process simulation/Renewable energy/Hydrogen production/Solid oxide fuel cell
6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำ  
การวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละผลงานวิจัย  
หัวหน้าโครงการวิจัย
  - 7.2.1 การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงออกไซด์เทอร์มัลแบบภายใน ด้วยทุนวิจัยจากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ 2555 ระยะเวลาการดำเนินโครงการ 1 ปี จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 80,000 บาท
  - 7.2.2 ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนกับกระบวนการเกิดรีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัลของเอทานอล ด้วยทุนวิจัยจากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ 2556 ระยะเวลาการดำเนินโครงการ 1 ปี จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 80,000 บาท
  - 7.2.3 การจำลองกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในขั้นตอนเดียว โดยการใช้ ASPEN PLUS ด้วยทุนวิจัยจากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ 2557 ระยะเวลาการดำเนินโครงการ 1 ปี จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 60,000 บาท
  - 7.2.4 ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ดำเนินงานด้วยความดันสูงและการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤต ด้วยทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ 2557 ระยะเวลาการดำเนินโครงการ 2 ปี จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 480,000 บาท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 7.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว

#### 7.3.1 ผลงานวิจัยตีพิมพ์เผยแพร่ (ตั้งแต่ 2010)

- 7.3.1.1 Patcharavorachot, Y., Tiraset, S., Wiyaratn, W., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Using a membrane reactor for the oxidative coupling of methane: simulation and optimization. Clean Technologies and Environmental Policy 16 (2014) 1295–1306.
- 7.3.1.2 Patcharavorachot, Y., Chery-rod, N., Nudchapong, S., Authayanun, S., and Arpornwichanop, A., Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming in Supercritical Water with CO<sub>2</sub> Absorption Unit. Chemical Engineering Transactions 39 (2014) 349-354.
- 7.3.1.3 Likkasith, C., Saebea, D., Arpornwichanop, A., Piemnernkoom, N., and Patcharavorachot, Y., Simulation of Hydrogen Production with *in Situ* CO<sub>2</sub> Removal Using Aspen Plus. Chemical Engineering Transactions 39 (2014) 415-420.
- 7.3.1.4 Arpornwichanop, A., Suwanmanee, U., Saebea, D., Patcharavorachot, Y., and Authayanun, S., Study on a Proton Exchange Membrane Fuel Cell System Fuelled by a Mixture of Bio-ethanol and Methane. Chemical Engineering Transactions 39 (2014) 1033-1038.
- 7.3.1.5 Saebea, D., Authayanun, S., Patcharavorachot, Y., and Arpornwichanop, A., Enhancement of Hydrogen Production for Steam Reforming of Biogas in Fluidized Bed Membrane Reactor. Chemical Engineering Transactions 39 (2014) 1177-1182.
- 7.3.1.6 Authayanun, S., Aunsup, P., Patcharavorachot, Y., and Arpornwichanop, A., Theoretical analysis of a biogas-fed PEMFC system with different hydrogen purifications: Conventional and membrane-based water gas shift processes. Energy Conversion and Management 86 (2014) 60-69.
- 7.3.1.7 Authayanun, S., Saebea, D., Patcharavorachot, Y., and Arpornwichanop, A., Effect of different fuel options on performance of high-temperature PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) systems. Energy 68 (2014) 989-997.
- 7.3.1.8 Patcharavorachot, Y., Tiraset, S., Saebea, D., Paengjuntuek, W., and Arpornwichanop, A., Optimization of a Membrane-based Oxidative Coupling of Methane Reactor Using Surface Response Methodology. Chemical Engineering Transactions 35 (2013) : 121-126.
- 7.3.1.9 Arpornwichanop, A., and Patcharavorachot, Y., Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane. Chemical Engineering Research and Design 91 (2013) 1508-1516.

- 7.3.1.10 Saebea, D., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Analysis of a pressurized solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power system with cathode gas recirculation. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) : 4748-4759.
- 7.3.1.11 Saebea, D., Authayanun, S., **Patcharavorachot, Y.**, Paengjuntuek, W., and Arpornwichanop, A., Use of different renewable fuels in a steam reformer integrated into a solid oxide fuel cell: Theoretical analysis and performance comparison. Energy 51 (2013) : 305-313.
- 7.3.1.12 **Patcharavorachot, Y.**, Wasuleewan, M., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Analysis of hydrogen production from methane autothermal reformer with a dual catalyst-bed configuration. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 46 (2012) : 658-665.
- 7.3.1.13 Thanomjit, C., **Patcharavorachot, Y.**, and Arpornwichanop, A., Design and Thermal Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell System Integrated with Ethanol Steam Reforming. Computer Aided Chemical Engineering 30 (2012) : 287-291.
- 7.3.1.14 Saebea, D., **Patcharavorachot, Y.**, and Arpornwichanop, A., Analysis of an ethanol-fuelled solid oxide fuel cell system using partial anode exhaust gas recirculation. Journal of Power Sources 208 (2012) : 120-130.
- 7.3.1.15 Chaichana, K., **Patcharavorachot, Y.**, Chutichai, B., Saebea, D., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Neural network hybrid model of a direct internal reforming solid oxide fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) : 2498-2508.
- 7.3.1.16 Saebea, D., Arpornwichanop, A., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Adsorption-membrane hybrid system for ethanol steam reforming: Thermodynamic analysis. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) : 14428-14434.
- 7.3.1.17 Arpornwichanop, A., Wasuleewan, M., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Investigation of a Dual-Bed Autothermal Reforming of Methane for Hydrogen Production. Chemical Engineering Transactions 25 (2011) : 929-934.
- 7.3.1.18 Authayanun, S., Arpornwichanop, A., **Patcharavorachot, Y.**, Wiyaratn, W., and Assabumrungrat, S., Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2010) : 267-275.
- 7.3.1.19 **Patcharavorachot, Y.**, Brandon, N.P., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells based on Proton-Conducting Electrolyte. Solid State Ionics 181 (2010) : 1568-1576.

- 7.3.1.20 **Patcharavorachot, Y.**, Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Performance evaluation of combined solid oxide fuel cells with different electrolytes. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) : 4301-4310.
- 7.3.1.21 Arpornwichanop, A., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. Chemical Engineering Science 65 (2010) : 581-589.

7.3.2 ผลงานที่นำเสนอในการประชุมวิชาการ (ตั้งแต่ 2010)

- 7.3.2.1 **Patcharavorachot, Y.**, Chery-rod, N., Nudchapon, S., Authayanun, S., and Arpornwichanop, A. Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming in Supercritical Water with CO<sub>2</sub> Absorption Unit. The 17th Conference “Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction” (PRES 2014), 23 – 27, August 2014, Prague, Czech Republic.
- 7.3.2.2 Likkasith, C., Saebea, D., Arpornwichanop, A., Piemnernkoom, N., and **Patcharavorachot, Y.** Simulation of Hydrogen Production with In Situ CO<sub>2</sub> Removal Using Aspen Plus. The 17th Conference “Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction” (PRES 2014), 23 – 27, August 2014, Prague, Czech Republic.
- 7.3.2.3 Arpornwichanop, A., Suwanmanee, U., Saebea, D., **Patcharavorachot, Y.**, and Authayanun, S. Study on a Proton Exchange Membrane Fuel Cell System Fuelled by a Mixture of Bio-Ethanol and Methane. The 17th Conference “Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction” (PRES 2014), 23 – 27, August 2014, Prague, Czech Republic.
- 7.3.2.4 Saebea, D., Authayanun, S., **Patcharavorachot, Y.**, and Arpornwichanop, A. Enhancement of hydrogen production for steam reforming of biogas in fluidized bed membrane reactor, The 17th Conference “Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction” (PRES 2014), 23 – 27, August 2014, Prague, Czech Republic.
- 7.3.2.5 **Patcharavorachot, Y.**, Tanthaworn, P., and Uraileti, P. Integrated system of glycerol supercritical water reforming process and pressurized solid oxide fuel cell. The 4th International Conference on Engineering and Applied Science (ICEAS 2014), 22-24 July 2014, Sapporo, Japan.
- 7.3.2.6 **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A. Integration of ethanol processor and CO<sub>2</sub> absorption to produce hydrogen for fuel cell. The 6th International Conference on Applied Energy – ICAE2014, 30 May – 2 June, 2014, Taipei City, Taiwan.

- 7.3.2.7 Saebea, D., Authayanun, S., Patcharavorachot, Y., Arpornwichanop, A. Thermodynamic analysis of hydrogen production from the adsorption-enhanced steam reforming of biogas. The 6th International Conference on Applied Energy – ICAE2014, 30 May – 2 June, 2014, Taipei City, Taiwan.
- 7.3.2.8 Saebea, D., Arpornwichanop, A. and Patcharavorachot, Y. Integrated system of a proton-conducting SOFC and ethanol autothermal reformer: Design and performance evaluation. Fifth European Fuel Cell Technology & Applications Conference, Piero Lunghi Conference, December 11-13, 2013, Rome, Italy
- 7.3.2.9 Saebea, D., Authayanun, S., Patcharavorachot, Y., Arpornwichanop, A. design of energy recuperation in a solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid system with ethanol as fuel, Fifth European Fuel Cell Technology & Applications Conference, Piero Lunghi Conference, December 11-13, 2013, Rome, Italy
- 7.3.2.10 Saebea, D., Arpornwichanop, A., and Patcharavorachot, Y., Integrated system of a proton-conducting SOFC and ethanol autothermal reformer: Design and performance evaluation, The Fifth European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference (EFC13), December 11-13, 2013, Rome, Italy.
- 7.3.2.11 Patcharavorachot, Y., Chery-rod, N., and Nudchapong, S., Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming in Supercritical Water with CO<sub>2</sub> Absorption Unit. The 5th Regional Conference on Chemical Engineering (RCCHE2013), Feb 7-8, 2013, Pattaya, Thailand.
- 7.3.2.12 Patcharavorachot, Y., and Arpornwichanop, A., Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane. the 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE22), Jun 17 – 20, 2012, London.
- 7.3.2.13 Thanomjit, C., Patcharavorachot, Y., and Arpornwichanop, A., Design and Thermal Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell System Integrated with Ethanol Steam Reforming. The 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE22), Jun 17 – 20, 2012, London.
- 7.3.2.14 Supawimon, P., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A., Analysis of Steam Biomass Gasification for Synthesis Gas Production. The 4th KKU International Engineering Conference 2012 (KKU-IENC 2012), May 10-12, 2012, Khon Kaen University, Thailand.
- 7.3.2.15 Saebea, D., Authayanun, A., Patcharavorachot, Y., Paengjuntuek, W., and Arpornwichanop, A., Performance Analysis of SOFC Systems Integrated with Steam Reforming of Different Renewable Fuels.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPO'12), Mar 28 – 30, 2012, Santiago de Compostela (Spain).

- 7.3.2.16 Tippawan, P., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Thermodynamic Evaluation of Ethanol Steam Reforming via Acetaldehyde as an Intermediate. The 21th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry International Conference (TICChE 2011), Nov. 10-11, 2011, Hatyai, Songkhla, Thailand.
- 7.3.2.17 Aunsup, P., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2011). Comparison of Different Hydrogen Production Processes from Biogas: Thermodynamic Analysis. The 21th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry International Conference (TICChE 2011), Nov. 10-11, 2011, Hatyai, Songkhla, Thailand.
- 7.3.2.18 Saebea, D., Arpornwichanop, A., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Design of a Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine Hybrid Power System with Cathode Gas Recycling. 6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE'11), Sep. 18-21, 2011, Beijing, China.
- 7.3.2.19 Arpornwichanop, A., Wasuleewan, M., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Investigation of a Dual-Bed Autothermal Reforming of Methane for Hydrogen Production. 14th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES11), May 8-11, 2011, Florence, Italy
- 7.3.2.20 Sangduan, K., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Analysis of CO<sub>2</sub> absorption for purification of hydrogen in ethanol reforming processes. The 3rd Regional Conference on Chemical Engineering (RCCE), Jan. 20-21, 2011, Metro Manila, Philippines.
- 7.3.2.21 **Patcharavorachot, Y.**, Brandon, N.P., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Theoretical Study of a Planar Solid Oxide Fuel Cell Using Proton-Conducting Electrolyte. Commission on Higher Education Congress III: University Staff Development Consortium (CHE-USDC Congress III), Sep. 9-11, 2010, Chonburi, Thailand.