การจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ผ่านการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล

นางสาวสโรชินี มิตรนุ่ม

นางสาวสุทธภา ทัดสวน

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2566

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PROCESS SIMULATION OF SYNGAS PRODUCTION THROUGH GLYCEROL REFORMING WITH CARBON DIOXIDE AND STEAM FOR METHANOL SYNTHESIS

SAROCHINEE MITNOOM

SUTTAPA THADSOUN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS

FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING

SCHOOL OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2023

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ผ่านการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล
โดย	นางสาวสโรชินี มิตรนุ่ม นางสาวสุทธภา ทัดสวน
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ญาณีพร พัชรวรโชติ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

ญาณีพร พัชรวรโชติ .....ประธานกรรมการ
(รศ.ดร.ญาณีพร พัชรวรโชติ)

TEERAPORN .....กรรมการ
(รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์)

ธนวรรณ พิณรัตน์ .....กรรมการ
(ผศ.ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อปริญญานิพนธ์	การจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ผ่านการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล		
นักศึกษา	นางสาวสโรชินี มิตรนุ่ม	**รหัสนักศึกษา**	63010955
	นางสาวสุทธภา ทัดสวน	**รหัสนักศึกษา**	63010994
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต		
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี		
ปีการศึกษา	2566		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ญาณีพร พัชรวรโชติ		

บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์นี้สนใจการศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ โดยมุ่งเน้นนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้ไปใช้ต่อในการสังเคราะห์เมทานอล โดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป AspenPlus™ ซึ่งจะทำการจำลองกระบวนการเพื่อหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) ที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในการผลิตเมทานอล ซึ่งการจำลองกระบวนการมีทั้งกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ความดัน 1 ถึง 50 บาร์ จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า การผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงทั้ง 3 กระบวนการนั้นควรดำเนินการที่อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ในส่วนของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำการปรับอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10 พบว่า อัตราการป้อนที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 1 ถึง 3 สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะทำการปรับอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10 พบว่า อัตราการป้อนที่เหมาะสมเท่ากับ 3 และสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำพบว่า ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) นั้นไม่ถึง 1.05 ตามที่ต้องการ จึงทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์โดยการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ และทำการปรับอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่ออกจากเครื่องแยกแก๊ส เพื่อให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) เท่ากับ 1.05 และจากการศึกษาพลังงานที่ใช้ในกระบวนการพบว่า การเลือกใช้อุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส ถือว่าเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมทั้งในเรื่ององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์และภาระความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Process Simulation of Syngas Production through Glycerol Reforming with Carbon Dioxide and Steam for Methanol Synthesis		
Student	Sarochinee Mitnoom	**Student ID**	63010955
	Suttapa Thadsoun	**Student ID**	63010994
Degree	Bachelor of Engineering		
Program	Chemical Engineering		
Year	2023		
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Yaneeporn Patcharavorachot		

ABSTRACT

This study aims to investigate the synthesis gas production through glycerol reforming with carbon dioxide and steam for methanol synthesis. AspenPlus™ software was used to identify optimal operating conditions that provides a suitable synthesis gas molar ratio ($H_2/(2CO+3CO_2)$) for methanol synthesis. There are three reforming processes considered that include dry reforming, steam reforming, and co-reforming of CO_2 and steam. The effects of temperature (600 - 1000 °C) and pressure (1 - 50 bar) on synthesis gas production were explored. The simulation results indicated that all reforming processes should be operated at a reformer temperature of 900 °C and a pressure of 1 bar. For dry reforming process, a CO_2 to glycerol molar ratio in a range of 1 - 3 is optimal. While, steam reforming process achieves the best results with a steam to glycerol molar ratio of 3. However, co-reforming of CO_2 and steam cannot achieve the desired $H_2/(2CO+3CO_2)$ molar ratio of 1.05 at any temperature. To solve this problem, a water gas shift reactor was implemented, and the synthesis gas stream was adjusted to reach the target synthesis gas molar ratio. Considering process energy consumption, a temperature of 900 °C is found to be ideal for both product gas composition and heat duty.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี ด้วยคำแนะนำและความกรุณาอย่างสูงจาก รศ.ดร.ญาณีพร พัชรวรโชติ ผู้ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ที่เสียสละเวลาอันมีค่าในการให้คำปรึกษา คำชี้แนะ และถ่ายทอดความรู้อันมีประโยชน์มาโดยตลอด จนทำให้งานวิจัยฉบับนี้สมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณะอาจารย์คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ถ่ายทอดความรู้จนผู้ทำวิจัยสามารถนำความรู้มาประยุกต์ใช้จนทำให้งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณตนเองและผู้ร่วมวิจัยที่มีความอุตสาหะ มุมานะ รวมทั้งขอขอบคุณบิดามารดา เพื่อนนักศึกษาปริญญาตรีภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่คอยสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ หากมีข้อผิดพลาดประการใด คณะผู้จัดทำขออภัยมา ณ ที่นี้

สโรชินี มิตรนุ่ม
สุทธภา ทัดสวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ I

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ II

กิตติกรรมประกาศ III

สารบัญ IV

สารบัญตาราง VII

สารบัญรูป X

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ที่มาและความสำคัญ 1

1.2 วัตถุประสงค์ 2

1.3 ขอบเขตการศึกษา 2

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 2

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง 3

2.1 กลีเซอรอล [5] 3

2.1.1 กลีเซอรอลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 4

2.2 แก๊สสังเคราะห์ 5

2.2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) 5

2.2.2 กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxdation) 6

2.2.3 กระบวนการออโตเทอร์มอรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) 6

2.2.4 กระบวนการเอเควียสเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous-Phase reforming) 6

2.2.5 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming) 6

2.3 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ....9

2.5 เมทานอล....9

2.5.1 การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์....10

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง....10

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการ.... 14

3.1 แบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล....14

3.2 วิธีจำลองกระบวนการ....18

บทที่ 4 ผลและการวิเคราะห์ผลการจำลองกระบวนการ.... 21

4.1 เปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการกับข้อมูลการทดลอง....21

4.1.1 การเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกลีเซอรอล....21

4.1.2 การเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล. 25

4.2 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกลีเซอรอล....27

4.2.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์....27

4.2.2 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์....28

4.2.3 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์....29

4.3 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล....31

4.3.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์....31

4.3.2 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์....32

4.3.3 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์....34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4 การศึกษาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล 35

4.5 การศึกษาการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ 38

4.6 การศึกษาพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ 42

4.6.1 ภาระความร้อนของเครื่อง HEATER 42

4.6.2 ภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER 43

บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ 44

5.1 สรุปผลการจำลองกระบวนการ 44

5.2 ข้อเสนอแนะ 46

เอกสารอ้างอิง 47

ภาคผนวก 49

ภาคผนวก ก. ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกลีเซอรอล 50

ภาคผนวก ข. ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล 55

ภาคผนวก ค. ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล 59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของกลีเซอรอล [5] 3
ตารางที่ 2.2 ข้อดีและข้อเสียของการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการความร้อนเคมี 7
ตารางที่ 2.3 ข้อดีและข้อเสียของการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการความร้อนเคมี (ต่อ) 8
ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของแบบจำลองและสภาวะการดำเนินการของกระบวนรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล 19
ตารางที่ 3.2 รายละเอียดของแบบจำลองและสภาวะการดำเนินการของกระบวนรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล (ต่อ) 20
ตารางที่ 4.1 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้ที่ได้จากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] และผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการ เมื่อกำหนดให้ค่า CGR เท่ากับ 1 23
ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบค่าการเลือกที่ได้จากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] และผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการ เมื่อกำหนดให้ค่า CGR เท่ากับ 1 23
ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ (H_2/CO) ที่ได้จากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] และผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการ เมื่อกำหนดให้ค่า CGR อยู่ในช่วง 0 ถึง 5 24
ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบสัดส่วนโดยโมลของแก๊สที่ได้จากการทดลองของ Andre Valente Bueno และคณะ [13] และจากการจำลองกระบวนการที่ความเข้มข้นของกลีเซอรอลในน้ำที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 26
ตารางที่ 4.5 สรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมและผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยวิธีรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 30
ตารางที่ 4.6 สรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมและผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยวิธีรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ 35
ตารางที่ ก.1 ผลของอุณหภูมิต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 50
ตารางที่ ก.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 51
ตารางที่ ก.3 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ 52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ ก.4 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ 53
ตารางที่ ก.5 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 53
ตารางที่ ก.6 ผลของความดันที่มีต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 54
ตารางที่ ข.1 ผลของอุณหภูมิต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 56
ตารางที่ ข.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ1 56
ตารางที่ ข.3 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ 57
ตารางที่ ข.4 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่มีต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ 57
ตารางที่ ข.5 ผลของความดันต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 58
ตารางที่ ข.6 ผลของความดันต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 58
ตารางที่ ค.1 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลของแก๊สองค์ประกอบ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 60
ตารางที่ ค.2 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลของแก๊สองค์ประกอบ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 (ต่อ) 61
ตารางที่ ค.3 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลของแก๊สองค์ประกอบ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 (ต่อ) 62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ ค.4 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่ออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนตัวเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ก่อนและหลังการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ 63
ตารางที่ ค.5 อัตราการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100.....64
ตารางที่ ค.6 ภาระความร้อนของเครื่อง HEATER ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 และอุณหภูมิต่าง ๆ ที่ความดัน 1 บาร์.....64
ตารางที่ ค.7 ภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 และอุณหภูมิต่าง ๆ ที่ความดัน 1 บาร์.....65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอร์ไรด์และเมทานอล [6] 4
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และโซเดียมไดฮรอกไซด์ [6] 4
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ [6] 5
รูปที่ 3.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วย .. 14
รูปที่ 3.2 แผนภาพจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการ 18
รูปที่ 4.1 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [16]..... 22
รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ทดลองของ Andre Valente Bueno และคณะ [13]..... 25
รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 27
รูปที่ 4.4 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ 28
รูปที่ 4.5 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 29
รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ 31
รูปที่ 4.7 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและ ความดัน 1 บาร์ 32
รูปที่ 4.8 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ 34
รูปที่ 4.9 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและ . 36
รูปที่ 4.10 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่ออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ 37
รูปที่ 4.11 การเปรียบเทียบผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่ออัตราส่วนโดย ... 39
รูปที่ 4.12 อัตราการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 40
รูปที่ 4.13 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของเครื่อง HEATER ที่มีต่อภาระความร้อนของเครื่อง HEATER 42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.14 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของเครื่อง REFORMER ที่มี 43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบัน การเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลมีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว เพื่อทดแทนการใช้เชื้อเพลิงจากแหล่งพลังงานฟอสซิล ซึ่งมีราคาสูงและเป็นตัวการหลักที่ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อันนำไปสู่ภาวะโลกร้อน หน่วยงานต่าง ๆ ทั้งภาครัฐและเอกชนจึงให้ความสำคัญกับการศึกษาวิจัยการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อย่างยั่งยืน ทำให้เกิดการใช้แหล่งพลังงานหมุนเวียนจากชีวมวลในการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมีมากขึ้น กลีเซอรอลนับเป็นสารชีวมวลที่เป็นผลผลิตพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งการเติบโตขึ้นของการผลิตไบโอดีเซล ทำให้ตลาดไม่สามารถรองรับปริมาณกลีเซอรอลที่ล้นตลาดได้ [1]

กลีเซอรอลที่นำไปใช้เป็นส่วนประกอบในอุตสาหกรรมจำเป็นต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์ก่อน ซึ่งมีค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างสูง ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้นด้วย จึงต้องมีการวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับการเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลดิบ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งนี้การผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) จากกลีเซอรอล จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์เป็นหนึ่งในสารตั้งต้นที่นิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคมี เช่น การผลิตไฮโดรเจน [2] การผลิตแอมโมเนียม [3] และการผลิตเมทานอล [4] เป็นต้น

ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) กระบวนการเอเควียสเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous-Phase reforming) และกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming) [5] ซึ่งแต่ละกระบวนการจะใช้สารทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการดำเนินการที่ต่างกัน ส่งผลให้แต่ละกระบวนการมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันออกไป

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในกระบวนการการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากมีการใช้สารทำปฏิกิริยาเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นแก๊สเรือนกระจกในบรรยากาศ ซึ่งตอบโจทย์ในแง่การนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์ แต่กระบวนการนี้มีค่าผลได้ของการผลิตไฮโดรเจนต่ำ ดังนั้นโครงงานนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ เพื่อพัฒนาข้อจำกัดในเรื่องค่าผลได้ของการผลิตไฮโดรเจนของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จะนำไปใช้สำหรับกระบวนการผลิตเมทานอล ดังนั้นในโครงงานนี้จึงสนใจศึกษาหาสภาวะการดำเนินงานของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการรีฟอร์มมิงจากกลีเซอรอล เพื่อให้ได้แก๊สสังเคราะห์ที่มีความเหมาะสมต่อกระบวนการผลิตเมทานอล โดยโครงงานนี้มีการประยุกต์ใช้กระบวนการรีฟอร์มมิงทั้งสองกระบวนการในการผลิตแก๊สสังเคราะห์เพื่อตอบโจทย์ในเรื่องการเพิ่มมูลค่าและผลได้ของผลิตภัณฑ์ ทั้งยังลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ รวมถึงการลดพลังงานในการผลิต และใช้พลังงานหมุนเวียนได้อย่างมีประสิทธิภาพและเกิดประโยชน์สูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาสภาวะการทำงานที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ โดยแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จะนำไปใช้สำหรับกระบวนการผลิตเมทานอล

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1.3.1 ออกแบบและพัฒนากระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ โดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป AspenPlus™

1.3.2 เปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการกับผลการทดลองของงานวิจัยที่ค้นคว้าจากวารสารวิจัย

1.3.3 ศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานที่มีผลต่อการผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยปัจจัยที่ศึกษามีดังนี้

1.3.3.1 อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ตั้งแต่ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส

1.3.3.2 ความดันของเครื่องปฏิกรณ์ตั้งแต่ 1 ถึง 50 บาร์

1.3.3.3 อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10

1.3.3.4 อัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10

1.3.3.5 สัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไอน้ำตั้งแต่ 0 ถึง 1

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถออกแบบแบบจำลองของกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ

1.4.2 ทราบสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 กลีเซอรอล (Glycerol) [5]

กลีเซอรอล (glycerol) หรือ กลีเซอรีน (glycerine) หรือ 1,2,3-propanetriol เป็นของเหลวไม่มีกลิ่น ไม่มีสี มีรสหวาน มีความหนืดสูง นิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวทำละลายสารละลาย สารให้ความชุ่มชื้นในสบู่และเครื่องสำอาง สารหล่อหลื่น สารป้องกันการแข็งตัว และสารตั้งต้นทางปิโตรเคมีต่าง ๆ โดยตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะทางกายภาพและเคมีของกลีเซอรอล

ตารางที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของกลีเซอรอล [5]

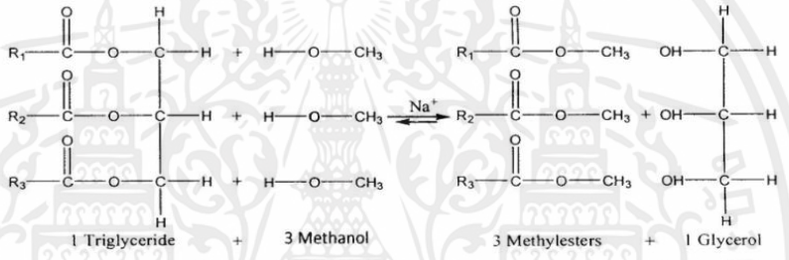
ลักษณะทางกายภาพและเคมี	ข้อมูล
สูตรทางเคมี	$C_3H_8O_3$
มวลโมเลกุล	92.09 g/mol
ลักษณะ สี และกลิ่น	ของเหลว ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น
ความเป็นกรดด่าง	5.5 - 8
ความหนืด	1.41 Pa·s
จุดหลอมเหลว	17.9 °C
จุดเดือด (ที่ 101.3 kPa)	290 °C
จุดวาบไฟ	160 °C
ความจุความร้อนจำเพาะ (ที่ 25 °C)	2435 kJ/kg
ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ	82.12 kJ/kmol
เอนทาลปีของการเกิด	667.8 kJ/mol
อุณหภูมิที่ลุกติดไฟได้เอง	393 °C
ความถ่วงจำเพาะ	1.2605
สมบัติการละลายใน 100 ส่วน น้ำ แอลกอฮอล์ อีเทอร์	 ละลายดีมาก ละลายดีมาก ไม่ละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1 กลีเซอรอลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

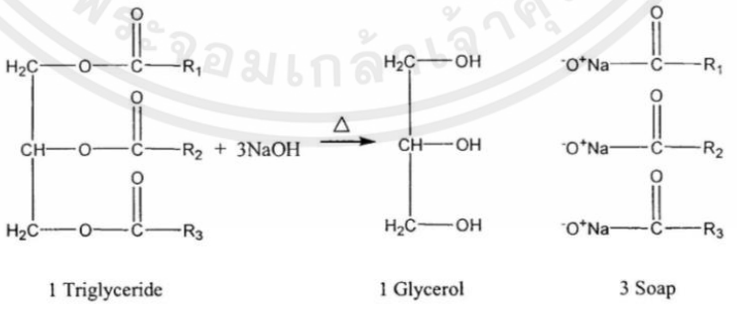
กลีเซอรอลเป็นผลผลิตพลอยได้ประมาณร้อยละ 10 จากอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล โดยไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่ได้จากการนำน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภท ไตรกลีเซอไรด์ มาผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) หรือปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล อีกทั้งยังเกิดจากฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ [6]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.1 เป็นปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์ 3 โมล (ที่นิยมใช้คือเมทิลแอลกอฮอล์หรือเอทิลแอลกอฮอล์) ที่ทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (เมทิลเอส-เทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์) 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอร์ไรด์และเมทานอล [6]

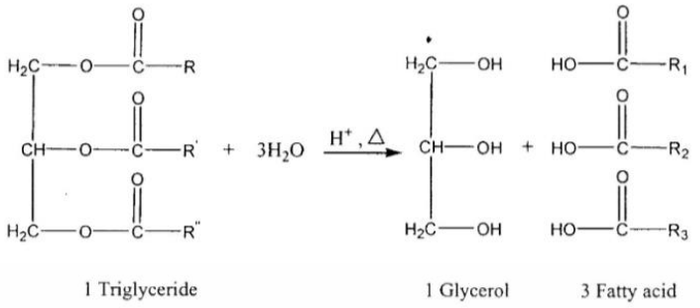
ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.2 เป็นปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันหรือน้ำมัน (ไตรกลีเซอไรด์) 1 โมล ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 โมล ได้เป็นกลีเซอรอล 1 โมล และเกลือของกรดไขมัน (หรือที่เรียกว่าสบู่)



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และโซเดียมไดฮรอกไซด์ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.3 เป็นปฏิกิริยาที่ไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เกิดการสลายตัวได้เป็นกลีเซอรอล 1 โมล และกรดไขมัน 1 โมล



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ [6]

2.2 แก๊สสังเคราะห์

แก๊สสังเคราะห์ คือแก๊สผสมซึ่งประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก นิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเคมี สามารถนำไปใช้สำหรับการผลิตสารเคมีได้หลากหลาย ส่วนใหญ่นิยมนำไปใช้ในการสังเคราะห์สารแอมโมเนียสำหรับการผลิตปุ๋ย (~55 เปอร์เซ็นต์) รองลงมาเป็นการผลิตแก๊สไฮโดรเจน (22 เปอร์เซ็นต์) และเมทานอล (12 เปอร์เซ็นต์) ตามลำดับ [7] แก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตได้จากแก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน และสารชีวมวล โดยการทำปฏิกิริยากับน้ำหรือแก๊สออกซิเจน ส่วนประกอบของแก๊สสังเคราะห์จะขึ้นอยู่กับวัตถุดิบตั้งต้นและปริมาณของน้ำและออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยา ทั้งนี้การเลือกวัตถุดิบและภาวะต่างๆนั้นขึ้นกับความต้องการที่จะนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ต่อ ซึ่งกระบวนการที่มีความเป็นไปได้ในการใช้งานเชิงพาณิชย์ คือ กระบวนการทางความร้อน (Thermo-Chemical Process) ซึ่งมีกระบวนการต่างๆ เป็นไปดังนี้ [5]

2.2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำกับสารไฮโดรคาร์บอน (กลีเซอรอล) ที่อุณหภูมิสูง 700 ถึง 1,100 องศาเซลเซียส เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic) ซึ่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ปฏิกิริยาเป็นไปดังสมการที่ (2.1)

$$C_3H_8O_3\ (g) + 3H_2O\ (g) \rightarrow 3CO_2\ (g) + 7H_2\ (g) \qquad \Delta H=128\ kJ/mol \qquad (2.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation)

กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอน (กลีเซอรอล) กับแก๊สออกซิเจน ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเป็นแบบคายความร้อน (Exothermic) ซึ่งกระบวนการนี้ไม่จำเป็นต้องใช้พลังงานจากภายนอก เนื่องจากแก๊สออกซิเจนที่เหลือจากปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นน้ำ ปฏิกิริยาเป็นไปดังสมการที่ (2.2)

$$C_3H_8O_3 + 3/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H = -603\ kJ/mol \qquad (2.2)$$

2.2.3 กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming)

กระบวนการออโตเทอร์มอรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการที่ปรับปรุงจากกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นคือ กลีเซอรอลกับแก๊สออกซิเจนและไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic) ปฏิกิริยาเป็นไปดังสมการที่ (2.3)

$$C_3H_8O_3 + 3/2H_2O + 3/4O_2 \rightarrow 3CO_2 + 11/2H_2 \quad \Delta H = -240\ kJ/mol \qquad (2.3)$$

2.2.4 กระบวนการเอเควียสเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous-Phase reforming)

กระบวนการเอควียสเฟสรีฟอร์มมิง เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นคือกลีเซอรอลกับน้ำ ที่อุณหภูมิและความดันต่ำ 200 ถึง 250 องศาเซลเซียส และความดัน 20 ถึง 25 บาร์ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic) ปฏิกิริยาเป็นไปดังสมการที่ (2.4)

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2 \qquad \Delta H = 205.29\ kJ/mol \qquad (2.4)$$

2.2.5 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming)

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างระหว่างแก๊สไฮโดรคาร์บอน (กลีเซอรอล) กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic) ปฏิกิริยาเป็นไปดังสมการที่ (2.5)

$$C_3H_8O_3 + CO_2 \rightarrow 3H_2 + 4CO + H_2O \qquad \Delta H = 292\ kJ/mol \qquad (2.5)$$

การผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการความร้อนเคมีทั้ง 5 วิธีข้างต้น มีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 ข้อดีและข้อเสียของการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการความร้อนเคมี

กระบวนการ	ข้อดี	ข้อเสีย
กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)	- เป็นกระบวนการที่ผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด เนื่องจากสามารถกำจัดแก๊สไฮโดรเจนออกจากน้ำได้โดยตรง ซึ่งจะเพิ่มค่าการเลือกและผลได้ของผลิตภัณฑ์มากขึ้น	- มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงสูง ซึ่งได้แก่ การเกิดโค้กและการซินเทอริงของตัวเร่งปฏิกิริยา - ต้องใช้พลังงานในการดำเนินการสูง
กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)	- เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นแล้วไม่จำเป็นต้องเพิ่มความร้อนจากภายนอก - ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับกระบวน-การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	- การใช้แก๊สออกซิเจนอย่างรวดเร็วและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้หลากหลาย - ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงมากเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์
กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming)	- กระบวนการใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ - ปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องเพิ่มหรือใช้ความร้อนจากภายนอก เนื่องจากการคายความร้อนของปฏิกิริยาออกซิเดชัน - การเพิ่มแก๊สออกซิเจนในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาทำให้ผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น - ลดโอกาสการเกิดโค้กและยืดอายุการใช้งานของปฏิกิริยาเนื่องจากการออกซิเดชัน	- ค่าผลได้ของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนต่ำ - เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่หลากหลายและซับซ้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ข้อดีและข้อเสียของการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการความร้อนเคมี (ต่อ)

กระบวนการ	ข้อดี	ข้อเสีย
กระบวนการเอเควียสเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous phase reforming)	- ดำเนินการภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งจะช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการและลดการเกิดโค้กได้ - ทำปฏิกิริยาที่สถานะของเหลว ซึ่งมีประโยชน์อย่างยิ่งโดยเฉพาะกับสารตั้งต้นที่เป็นชีวมวล ซึ่งมีจุดเดือดสูงและมีสายโซ่คาร์บอนที่ยาว	- เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งจะไปลดค่าผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนลง - ค่าการเลือกของแก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่ากระบวนการฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เนื่องจากดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่า
กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming)	- ช่วยลดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน - ควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	- ค่าผลได้ของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนต่ำกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ - เกิดโค้กในปฏิกิริยามากกว่ากระบวนการรีฟอรม์มิงแบบอื่น

2.3 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่ได้รับความสนใจอย่างมากจากทั้งด้านอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ เนื่องจากกระบวนการนี้มีการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการซึ่งจะถูกแปลงเป็นแก๊สสังเคราะห์ ดังนั้นจึงเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่ได้ สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กลีเซอรอลจะทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้เกิดน้ำ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งกระบวนการนี้ต้องดำเนินการภายใต้อุณหภูมิที่สูงกว่า 500 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาเป็นไปตามอุณพลศาสตร์ [8] อย่างไรก็ตามกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีข้อจำกัดในเรื่องผลผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ต่ำ และปัญหาในเรื่องการก่อตัวของโค้กในปฏิกิริยาที่มากกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงอื่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เป็นหนึ่งกระบวนการที่นิยมสำหรับอุตสาหกรรมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สธรรมชาติ และยังเป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอล เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมีประสิทธิภาพและสร้างกำไรในระดับอุตสาหกรรม สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กลีเซอรอลจะทำปฏิกิริยากับไอน้ำโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งกระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด เนื่องจากสามารถกำจัดแก๊สไฮโดรเจนออกจากน้ำได้โดยตรง จึงส่งผลให้เพิ่มผลผลิตของปฏิกิริยา ซึ่งเป็นข้อดีหลักของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ อย่างไรก็ตามกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำยังมีข้อจำกัดในเรื่องการใช้พลังงานในการดำเนินการสูง เนื่องจากต้องเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา แต่ในแง่ของผลผลิตไฮโดรเจนที่ได้ยังมากสุดเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาอื่นๆ อีกทั้งปฏิกิริยาจำเป็นต้องใช้น้ำในปริมาณมากเพื่อช่วยในการแปรสภาพเป็นแก๊สของคาร์บอนและ เพื่อป้องกันการสะสมของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอลมีการวิจัยจำนวนมากเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจสำหรับกระบวนการนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะนิกเกิล แพลทินัม โคลบอลต์ และรูทีเนียม เป็นตัวรองรับ เนื่องจากเป็นตัวเร่งที่ช่วยส่งเสริมกระบวนการและเหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิง [9]

2.5 เมทานอล

เมทานอลเป็นสารเคมีพื้นฐานที่สำคัญในอุตสาหกรรมเคมี ส่วนใหญ่ผลิตจากถ่านหินและแก๊สธรรมชาติ มักใช้เป็นตัวกลางในการผลิตสารฟอร์มัลดีไฮด์ เอมีน กรดแอซิติก หรือใช้เป็นตัวทำละลาย เมทานอลเป็นหนึ่งในสารที่สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการคมนาคมได้โดยตรงหรือนำไปผลิตเป็นแก๊สโซลีนในกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นแก๊สโซลีน (Methanol to Gasoline, MTG) ซึ่งเมทานอลจะทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรคาร์บอน และแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ในปริมาณที่น้อย นอกจากนี้เมทานอลยังสามารถผลิตได้จากแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตจากชีวมวล ซึ่งเป็นการลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการผลิต [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.1 การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอลเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic) จึงเหมาะที่จะดำเนินการภายใต้อุณหภูมิต่ำและความดันสูง ซึ่งการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Reverse water-gas shift, RWGS) ดังสมการที่ (2.5) ถึง (2.7) ตามลำดับ [11]

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H = -91\ kJ/mol \qquad (2.5)$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H = -50\ kJ/mol \qquad (2.6)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H = 41\ kJ/mol \qquad (2.7)$$

ในปัจจุบัน การสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ประกอบไปด้วย 3 ส่วน โดยส่วนแรกคือ การผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการรีฟอร์มมิง เช่น กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) และกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry reforming) ส่วนที่ 2 คือ การสังเคราะห์เมทานอล โดยทั่วไปแล้วมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ เนื่องจากช่วยลดปริมาณของผลิตภัณฑ์พลอยได้ และส่วนที่ 3 คือ การทำให้เมทานอลบริสุทธิ์ สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลปลายน้ำ จำเป็นต้องใช้อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) ไม่น้อยกว่า 1 [12]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Andre Valente Bueno และคณะ [13] ศึกษาการนำกลีเซอรอลเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ระบบนำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ของเครื่องยนต์ดีเซลร่วมกับการรีฟอรม์มิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล โดยทำการศึกษาความเข้มข้นของกลีเซอรอลในน้ำที่ 10 30 50 70 และ 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) จากการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นส่วนใหญ่ และที่ความเข้มข้นของกลีเซอรอลในน้ำ 90 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ต้องดำเนินการที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส และพบว่าแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซึ่งเป็นไปตามหลักอุณหพลศาสตร์ ซึ่งสภาวะที่ดีที่สุดที่จะได้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดที่ 54 เปอร์เซ็นต์โดยโมล คือที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นในการป้อนกลีเซอรอลอยู่ระหว่าง 50 ถึง 70 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Andrius Tamosiunas และคณะ [14] ศึกษาค่าการแปลงผันของกลีเซอรอลเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์โดยใช้เทคโนโลยีพลาสมาความร้อน (Thermal plasma technology) โดยทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่ 0.6 ถึง 1.1 และดำเนินการศึกษาที่อัตราการไหลของกลีเซอรอล 4 กรัมต่อวินาที อัตราการไหลของไอน้ำ 2.4 ถึง 4.5 กรัมต่อวินาที จากการศึกษาพบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อกลีเซอรอลจาก 0.6 ถึง 1.1 ความเข้มข้นของแก๊สที่ผลิตได้นั้นเกือบคงที่ มีการเพิ่มขึ้นเพียง 1 เปอร์เซ็นต์ของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สมีเทนซึ่งส่งผลต่ออัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่จะนำไปผลิตเมทานอล มีเทน และจากการทดลองพบว่าแก๊สสังเคราะห์ 70 เปอร์เซ็นต์ที่ได้จาก 100 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สที่ผลิตได้ประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน 46 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แก๊สมีเทน 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรแก๊สอะเซทิลีน 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และแก๊สอีเทน 0.43 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และพบว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น แต่อัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงซึ่งอัตราส่วนนี้สามารถปรับได้โดยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์สามารถผลิตจากกลีเซอรอลได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Xiaodong Wang และคณะ [15] ศึกษาสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล โดยใช้วิธีการหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด (Gibbs free energy minimization) และสมการสภาวะที่ปรับปรุงเรดดลิค-กวอง (Soave Redlich-Kwong equation of state) เพื่อคำนวณหาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ซึ่งศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 550 ถึง 1,200 เคลวิน ที่ความดัน 1 ถึง 50 ความดันบรรยากาศ และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1:1 ถึง 12:1 จากการศึกษาพบว่า สภาวะที่อุณหภูมิสูง ความดันต่ำ และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อกลีเซอรอลสูงเหมาะสมต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 925 ถึง 975 เคลวิน และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 9 ถึง 12 ที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งภายใต้สภาวะนี้ไม่มีคาร์บอนเกิดขึ้น จำนวนโมลที่มากที่สุดของแก๊สไฮโดรเจนต่อโมลของกลีเซอรอลเท่ากับ 6.2 ที่อุณหภูมิ 925 เคลวิน และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 12 ที่ความดันบรรยากาศ ในการนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้สำหรับกระบวนการสังเคราะห์เมทานอลหรือกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis) นั้น สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สสังเคราะห์คือที่อุณหภูมิมากกว่า 1,035 เคลวิน และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อกลีเซอรอลอยู่ระหว่าง 2 ถึง 3 ที่ความดัน 20 ถึง 50 ความดันบรรยากาศ โดยการสังเคราะห์เมทานอลหรือการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปที่อุณหภูมิสูง (HTFT) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารตั้งต้นทั้งคู่ ดังนั้น แก๊สสังเคราะห์ควรมีอัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(2CO+3CO_2)$ เท่ากับ 1.05 อย่างไรก็ตาม จากผลที่ได้พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(2CO+3CO_2)$ น้อยกว่า 1.05 จึงสรุปได้ว่าแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอลไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการ HTFT โดยตรง การเพิ่มแก๊สไฮโดรเจนหรือกำจัดคาร์บอนออกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์จึงจำเป็นต่อการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(2CO+3CO_2)$

Kah Weng Siew และคณะ [16] ศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของนิกเกิล/อะลูมิเนียมออกไซด์ (Ni/Al_2O_3) บนตัวรองรับแลนทานัมด้วยเทคนิคการเคลือบผิวชนิดเปียกร่วมและลักษณะทางเคมีกายภาพ ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 923 ถึง 1,123 เคลวิน และอัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0 ถึง 5 ที่ความดันบรรยากาศ จากการศึกษาพบว่า แก๊สสังเคราะห์ที่ได้ประกอบไปด้วยแก๊สที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นหลัก ซึ่งมีค่าต่ำกว่า 2 ในทุก ๆ สภาวะ แก๊สสังเคราะห์ที่ได้ส่วนใหญ่มาจากปฏิกิริยาการสลายตัวของกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 1,023 เคลวิน อัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่ได้อยู่ระหว่าง 2.0 และ 0.7 ที่อัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0 ถึง 5 ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นในขณะที่แก๊สไฮโดรเจนลดลง อาจเนื่องมาจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปทำปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Reverse water-gas shift, RWGS) และปฏิกิริยาแปรสภาพคาร์บอนให้เป็นแก๊ส (Carbon gasification) ได้ค่าการแปลงผันของกลีเซอรอลมากที่สุดอยู่ที่ 96 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.67 นอกจากนี้ อัตราการใช้กลีเซอรอลสามารถคำนวณได้จากโมเดลกฎกำลัง (Power law model) โดยอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 0.72 และ 0.12 ตามลำดับ ยึดตามกลีเซอรอลและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในขณะที่ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) เท่ากับ 35 กิโลจูลต่อโมล และจากการทดลองเป็นเวลานาน 72 ชั่วโมงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาให้ประสิทธิภาพที่คงที่

Chundong Zhang และคณะ [12] ศึกษาโมเดล 2 กระบวนการสำหรับ Carbon-dioxide-utilized gas-to-methanol process (CGTM) ที่ใช้ในการผลิตเมทานอลเป็นหลัก โดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป AspenPlus™ โมเดลทั้ง 2 กระบวนการประกอบไปด้วย หน่วยรีฟอร์มมิง หน่วยสังเคราะห์เมทานอล และหน่วยรีไซเคิล ซึ่งแตกต่างกันที่จุดป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับกระบวนการแรก การรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำในหน่วยรีฟอร์มมิงถูกนำมาใช้เพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์และนำไปผลิตเมทานอลที่หน่วยสังเคราะห์เมทานอลต่อไป ในขณะที่อีกกระบวนการหนึ่ง การไฮโดรจีเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ในหน่วยสังเคราะห์เมทานอลเพื่อผลิตเมทานอลโดยตรง หลังจากผ่านหน่วยสังเคราะห์เมทานอลแล้วแก๊สสังเคราะห์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะถูกป้อนกลับไปที่หน่วยสังเคราะห์เมทานอลและหน่วยรีฟอร์มมิงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงาน (Energy efficiency) ซึ่งวิธีการทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในทั้ง 2 โมเดลคือ สมการสภาวะเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson equation of state) และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น (แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ : แก๊สธรรมชาติ : น้ำ) เท่ากับ (0.3-0.5) : 1 : (1.5-2.5) จากการศึกษาผลของอัตราส่วนในสายรีไซเคิลและสายแยกที่มีต่อการดำเนินงานของ CGTM พบว่า แก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

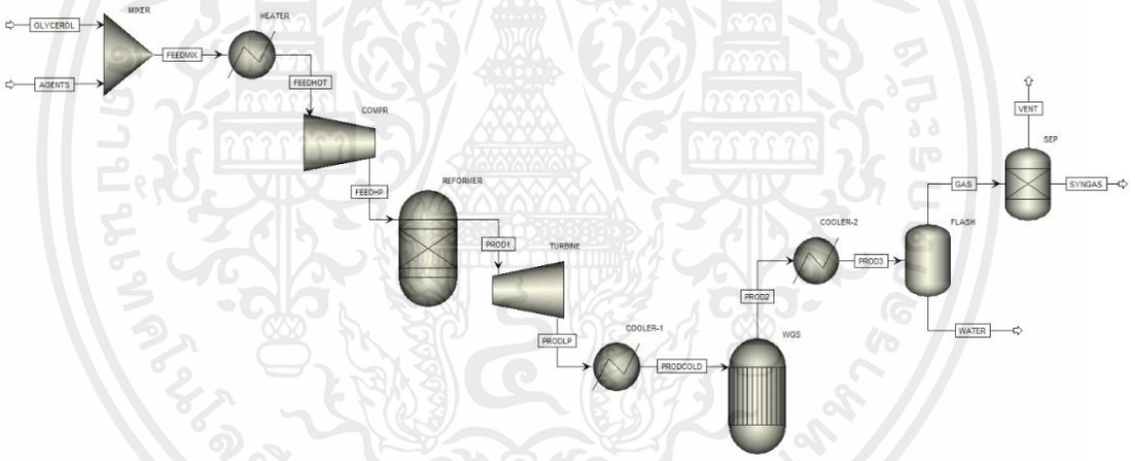
คอปเปอร์ มีอัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(2CO+3CO_2)$ เท่ากับ 0.99 ถึง 1.1 ซึ่งได้จากการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น และเมื่อทำการปรับอัตราส่วนของสายรีไซเคิลและสายแยกพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ $H_2/(2CO+3CO_2)$ ในแก๊สสังเคราะห์เปลี่ยนไปด้วย เมื่ออัตราส่วนของสายรีไซเคิลเพิ่มขึ้นจะไปเพิ่มค่าการแปลงผันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพิ่มประสิทธิภาพเชิงความร้อนและคาร์บอน และลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในขณะที่อัตราส่วนของสายแยกมีผลต่อประสิทธิภาพเชิงความร้อนและคาร์บอนที่น้อย เมื่อทำการเปรียบเทียบโมเดลทั้ง 2 กระบวนการของ CGTM กับกระบวนการ gas-to-methanol (GTM) ธรรมดาพบว่า โมเดลทั้ง 2 กระบวนการ ของ CGTM ให้ประสิทธิภาพเชิงความร้อนและคาร์บอนที่ดีกว่า และลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีการดำเนินการ

โครงงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนาแบบจำลองกระบวนการผลิตเมทานอลจากแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล โดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป AspenPlus™ ซึ่งวิธีดำเนินการแบ่งเป็น 2 ส่วนหลัก ได้แก่ หัวข้อที่ 3.1 แสดงรายละเอียดแบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล หัวข้อที่ 3.2 แสดงวิธีการจำลองกระบวนการ

3.1 แบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล



รูปที่ 3.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล โดยสารตั้งต้น ประกอบด้วยสาย GLYCEROL ซึ่งเป็นกลีเซอรอล และสาย AGENT คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ/หรือน้ำ โดยสารตั้งต้นจะถูกนำมาผสมกันในเครื่องผสม (MIXER model) ก่อนที่จะถูกเพิ่มอุณหภูมิด้วยเครื่องให้ความร้อน (HEATER model) และความดันด้วยคอมเพรสเซอร์ (COMPR model) เพื่อนำไปทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงหรือเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORMER model) จากนั้นแก๊สผลิตภัณฑ์ (PROD1 stream) จะถูกลดความดันด้วยเทอร์ไบน์ (TURBINE model) และลดอุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลงด้วยเครื่องลดอุณหภูมิ (COOLER-1 model) ในกรณีที่ต้องการเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ลดความดันและอุณหภูมิ (PRODCOLD stream) ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ (WGS model) โดยแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ (PROD2 stream) จะถูกนำมาลดอุณหภูมิลงด้วยเครื่องลดอุณหภูมิ (COOLER-2 model) ก่อนนำมาผ่านเครื่องแยกของเหลว-แก๊ส (FLASH model) เพื่อแยกน้ำออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ และสุดท้ายจะทำการแยกแก๊สมีเทนออกจากแก๊สสังเคราะห์ จากนั้นหากต้องการปรับอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) สามารถปรับโดยใช้เครื่องแยก (SEP model) เพื่อให้ได้แก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอลต่อไป ซึ่งรายละเอียดของของแต่ละส่วนเป็นไป ดังนี้

3.1.1 สารตั้งต้น

สารตั้งต้นของกระบวนการรีฟอรม์มิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอรม์มิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล ประกอบไปด้วยกลีเซอรอล ไอน้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในการจำลองกระบวนการกำหนดให้กลีเซอรอล (GLYCEROL stream) มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 สำหรับสภาวะเริ่มต้นของกลีเซอรอลประกอบไปด้วย อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ สำหรับตัวเอเจนท์ (AGENT stream) ประกอบไปด้วยไอน้ำและ/หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีสภาวะเริ่มต้นอยู่ที่อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำการปรับอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10 ส่วนกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะทำการปรับอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10 และสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะทำการปรับสัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไอน้ำตั้งแต่ 0 ถึง 1 เพื่อศึกษาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

3.1.2 เครื่องรีฟอร์มเมอร์

ในการจำลองกระบวนการของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORMER model) จะใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบ RGibbs เนื่องจากมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในเครื่องรีฟอร์มเมอร์มีหลายปฏิกิริยา ซึ่งไม่ทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแน่นอน โดยแบบจำลอง RGibbs จะสามารถคำนวณสมดุลทางเคมีวัฏภาคเดียว (ไอหรือของเหลว) และทำการคำนวณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด ในการจำลองกระบวนการจะกำหนดสภาวะการดำเนินการเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ สำหรับการศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีต่อการผลิตแก๊สสังเคราะห์ จะทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิอยู่ในช่วง 600 ถึง 1,000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องศาเซลเซียส และความดันในช่วง 1 ถึง 50 บาร์ ซึ่งปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในเครื่องรีฟอร์มเมอร์เป็นไปดังสมการที่ (3.1) ถึง (3.11)

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming Reaction)

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 3CO_2 + 7H_2 \qquad \Delta H = 128 \text{ kJ/mol} \qquad (3.1)$$

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry Reforming Reaction)

$$C_3H_8O_3 + CO_2 \leftrightarrow 3H_2 + 4CO + H_2O \qquad \Delta H = 292 \text{ kJ/mol} \qquad (3.2)$$

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas Shift Reaction)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41 \text{ kJ/mol} \qquad (3.3)$$

ปฏิกิริยามีเทเนชัน (Methanation Reaction)

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H = -206 \text{ kJ/mol} \qquad (3.4)$$

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H = -165 \text{ kJ/mol} \qquad (3.5)$$

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สมีเทน (Methane Dry Reforming Reaction)

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = 261 \text{ kJ/mol} \qquad (3.6)$$

ปฏิกิริยาการสลายตัวของกลีเซอรอล (Glycerol Decomposition Reaction)

$$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 4H_2 + 3CO \qquad \Delta H = 250 \text{ kJ/mol} \qquad (3.7)$$

ปฏิกิริยาบูดูยาร์ด (Boudouard Reaction)

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \qquad \Delta H = 172 \text{ kJ/mol} \qquad (3.8)$$

ปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทน (Methane Decomposition Reaction)

$$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C \qquad \Delta H = 75 \text{ kJ/mol} \qquad (3.9)$$

ปฏิกิริยาการแปรสภาพเป็นแก๊สของคาร์บอน (Carbon Gasification Reaction)

$$C \leftrightarrow 2H_2O + CO_2 + 2H_2 \qquad \Delta H = 90 \text{ kJ/mol} \qquad (3.10)$$

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = 131 \text{ kJ/mol} \qquad (3.11)$$

3.1.3 เครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์

ในกรณีที่ต้องการเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORM model) ซึ่งประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และน้ำ จะถูกลดความดันและอุณหภูมิเพื่อให้แก๊สผลิตภัณฑ์มีความดัน 1 บาร์ และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่มีความเหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ดังสมการที่ (3.3) โดยใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ชนิด REquil

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (WGS model) เพียงปฏิกิริยาเดียว ซึ่งแบบจำลองนี้สามารถใช้ได้เมื่อมีบางปฏิกิริยาหรือทุกปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล ในการจำลองกระบวนการจะกำหนดอุณหภูมิและความดันของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 250 องศาเซลเซียส และ 1 บาร์ ตามลำดับ

3.1.4 เครื่องแยกระหว่างของเหลวและแก๊ส

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และน้ำ จะถูกลดอุณหภูมิ เพื่อให้ไอน้ำควบแน่นเป็นของเหลว ก่อนนำมาป้อนเข้าเครื่องแยกระหว่างของเหลวและแก๊ส (FLASH model) เพื่อทำการแยกน้ำออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ตัวอื่น ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสภาวะการดำเนินการของเครื่องแยกระหว่างของเหลวและแก๊สจะอยู่ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

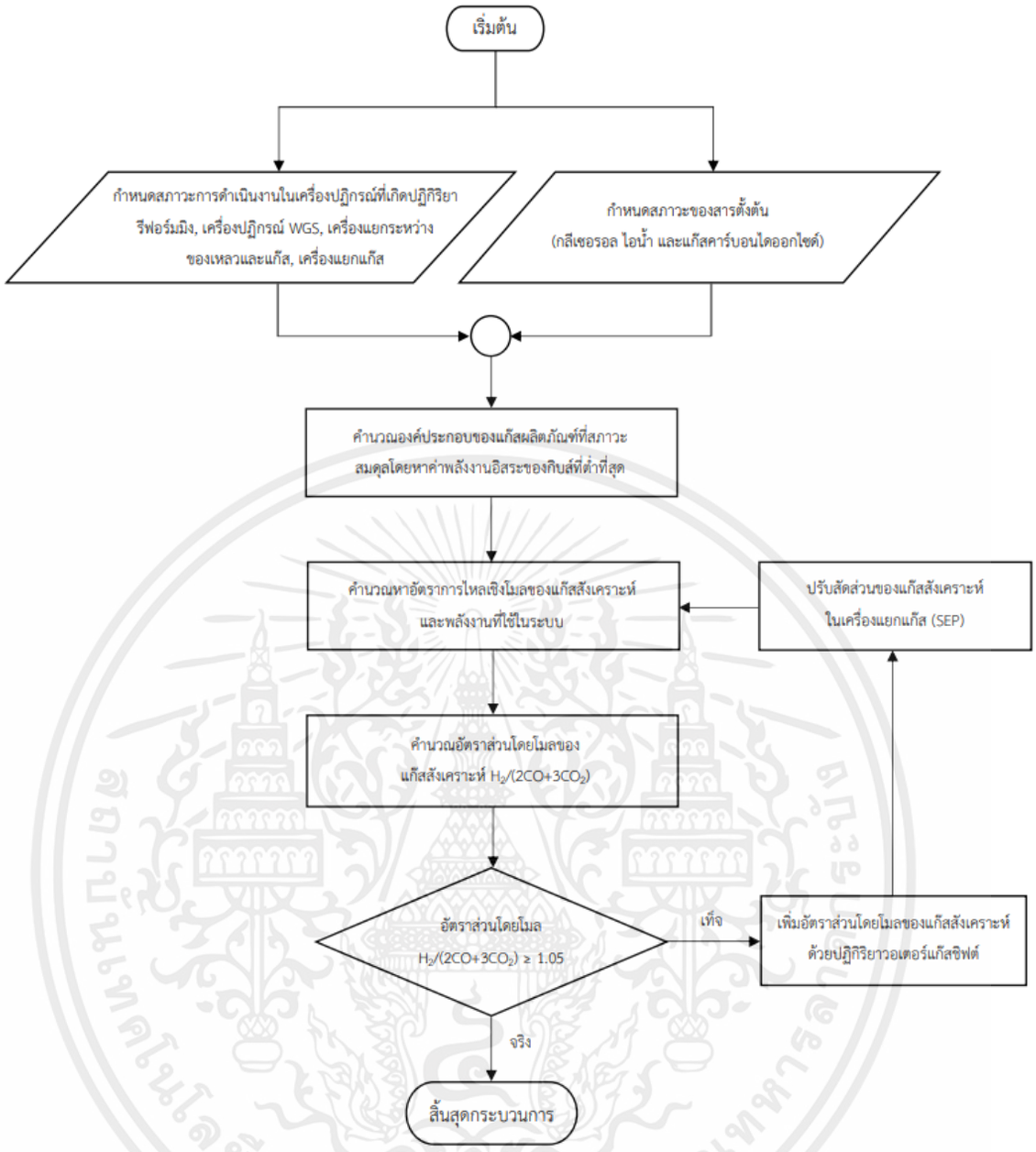
3.1.5 เครื่องแยกแก๊ส

ในกรณีที่ต้องการปรับอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นไปตามสัดส่วนที่ต้องการ จะนำแก๊สที่ได้จากเครื่องแยกระหว่างของเหลวและแก๊ส จะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องแยกแก๊ส (SEP model) เพื่อแยกมีเทน และปรับให้ได้องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ซึ่งประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ให้ได้อัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการนำไปผลิตเมทานอล

3.2 วิธีการจำลองกระบวนการ

สำหรับการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ เพื่อให้ได้แก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์เมทานอล จะดำเนินการผ่านการจำลองผ่านโปรแกรม Aspen Plus เวอร์ชั่น 10 โดยใช้สมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ เป็น Soave-Redlich-Kwong Model (SRK) ซึ่งขั้นตอนในการจำลองแสดงดังรูปที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แผนภาพจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

จากรูปที่ 3.2 จะเริ่มศึกษาจากการกำหนดสภาวะของสารตั้งต้น ซึ่งประกอบด้วยสายกลีเซอรอล อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ โดยมีองค์ประกอบของกลีเซอรอล 100 เปอร์เซ็นต์ สำหรับสายเอเจนท์ ทั้งไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีสภาวะเริ่มต้นอยู่ที่อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ ในกรณีที่ศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพียงอย่างเดียวจะกำหนดองค์ประกอบของไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเริ่มต้นเป็น 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง และกลีเซอรอลเป็น 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง ดังนั้นอัตราส่วนโดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมลของไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 จากนั้นทำการกำหนดสภาวะการดำเนินการของหน่วยปฏิบัติการต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.1 เมื่อทำการจำลองกระบวนการจะสามารถคำนวณองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORMER model) โดยใช้วิธีการคำนวณค่าพลังงานกิบส์ที่ต่ำที่สุด จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) ให้ได้มากกว่าหรือเท่ากับ 1.05 โดยมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของของแก๊สสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ และมีการปรับอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ Design Specification เพื่อให้ได้อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอลต่อไป

เมื่อทำการจำลองกระบวนการในสภาวะเริ่มต้นแล้ว ในโครงงานนี้สนใจศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORMER model) อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอล อัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล และสัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไอน้ำ ที่มีต่อการผลิตแก๊สสังเคราะห์ ในการศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORMER model) จะทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและความดันเป็นไปตามตารางที่ 3.1 ส่วนการศึกษาผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอล อัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล และสัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไอน้ำเป็นไปตามรายละเอียดในหัวข้อ 3.1.1

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของแบบจำลองและสภาวะการดำเนินการของกระบวนรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

ชื่อหน่วย	แบบจำลองที่ใช้	สภาวะเริ่มต้น	ช่วงสภาวะที่ปรับเปลี่ยน
MIXER	Mixer	-	-
HEATER	Heater	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	อุณหภูมิ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส
COMPR	Compr	ความดัน 1 บาร์	ความดัน 1 ถึง 50 บาร์
REFORMER	RGibbs	อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์	อุณหภูมิ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ความดัน ถึง 50 บาร์
TURBINE	Compr	ความดัน 1 บาร์	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดของแบบจำลองและสภาวะการดำเนินการของกระบวนรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล (ต่อ)

ชื่อหน่วย	แบบจำลองที่ใช้	สภาวะเริ่มต้น	ช่วงสภาวะที่ปรับเปลี่ยน
COOLER-1	Heater	อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส	-
WGS	REquil	อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์	-
COOLER-2	Heater	อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	-
FLASH	Flash2	อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์	-
SEP	Sep	สัดส่วนโดยโมลของ H_2 : CO : CO_2 เท่ากับ 1 : 1 : 1	ปรับเปลี่ยนไปตาม Design spec

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลและการวิเคราะห์ผลการจำลองกระบวนการ

ในโครงงานวิจัยนี้ทำการออกแบบและจำลองกระบวนการการผลิตแก๊สสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล โดยการดำเนินการศึกษาแบ่งเป็นหัวข้อ ดังนี้ หัวข้อที่ 4.1 แสดงการเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการกับข้อมูลการทดลอง หัวข้อที่ 4.2 แสดงการศึกษาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หัวข้อที่ 4.3 แสดงการศึกษาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล หัวข้อที่ 4.4 แสดงการศึกษาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับไอน้ำ หัวข้อที่ 4.5 แสดงการศึกษาการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ และหัวข้อที่ 4.6 แสดงการศึกษาพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ

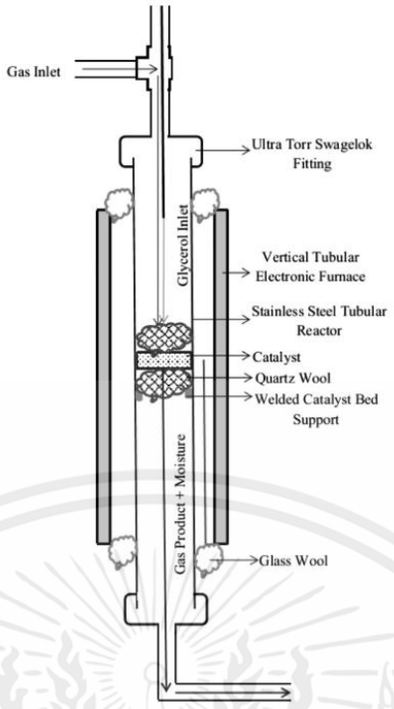
4.1 เปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการกับข้อมูลการทดลอง

ในการจำลองกระบวนการโดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป AspenPlus™ ต้องดำเนินการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองที่สร้างขึ้นก่อนนำมาใช้งาน เนื่องจากโครงงานนี้สนใจศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ ดังนั้นจึงทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการกับผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัย 2 ฉบับ โดยมีรายละเอียด ดังนี้

4.1.1 การเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกลีเซอรอล

ในการยืนยันความถูกต้องของแบบจำลองของการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลที่ได้จากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [16] ซึ่งทำการทดลองการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของนิกเกิล/อะลูมิเนียมออกไซด์ (Ni/Al_2O_3) บนตัวรองรับแลนทานัมด้วยเทคนิคการเคลือบผิวชนิดเปียกร่วมและลักษณะทางเคมีกายภาพ การทดลองทั้งหมดดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่งที่มีเตาเผาแบบท่ออยู่ภายใน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.1 โดยใช้ใยควอตซ์เป็นเบดรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [16]

ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชุดจะถูกดำเนินการภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิตั้งแต่ 923 ถึง 1,123 เคลวิน และอัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0 ถึง 5 ที่ความดันบรรยากาศ กลีเซอรอลเหลวจะถูกป้อนเข้าไปผ่านผสมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ด้วยปั๊ม HPLC แก๊สผสมที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะผ่านเครื่องดักเย็น (Cold trap) เพื่อดักจับผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว จากนั้นจะผ่านเบดซึ่งทำมาจากแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) แก๊สที่ออกมาจะถูกเก็บไว้ในถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส และสุดท้ายจะตรวจสอบองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ผ่านเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เมื่อทำการทดลองโดยไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์พบว่า แทบไม่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของแก๊สเกิดขึ้น และเมื่อทดลองภายใต้สภาวะที่กำหนดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของนิกเกิล/อะลูมิเนียมออกไซด์ (Ni/Al_2O_3) บนตัวรองรับแลนทานัมพบว่าแก๊สสังเคราะห์ที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นหลัก และมีแก๊สมีเทนบางส่วนเกิดขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สมีเทนเป็นฟังก์ชันของอัตราส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล (CO_2-to-$C_3H_8O_3$, CGR) ที่อุณหภูมิ 1,023 เคลวิน โดยในช่วงเริ่มต้นของการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้ได้แก๊สสังเคราะห์ที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นไปดังสมการที่ (3.2) ค่าการแปลงผันของกลีเซอรอลที่มากที่สุดอยู่ที่ 96.6 เปอร์เซ็นต์ ที่ CGR เท่ากับ 1.67 หลังจากนั้นค่าการแปลงผันของกลีเซอรอลและอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจะลดลงที่ CGR มากกว่า 1.67 ในขณะที่การเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นตาม CGR ที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาบูดูยาร์ด ดังสมการที่ (3.8) และอัตราการเกิดแก๊สมีเทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีแนวโน้มลดลงก่อนถึง CGR เท่ากับ 1.67 เนื่องจากแก๊สมีเทนเกิดจากผลของปฏิกิริยาการสลายตัวของกลีเซอรอล (3.7) และถูกใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สมีเทน (3.6)

ในการเปรียบเทียบผลการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] และผลจากการจำลองกระบวนการ ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2 เป็นการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ (%yield) และค่าการเลือก (Selectivity) ของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สมีเทน ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิ 1,023 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และ CGR เท่ากับ 1 และตารางที่ 4.3 เป็นการเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ (H_2/CO) ที่ CGR ตั้งแต่ 0 ถึง 5 รวมถึงแสดงค่าความคลาดเคลื่อนระหว่างผลที่ได้จากกระบวนการและผลจากการทดลอง

ตารางที่ 4.1 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้ที่ได้จากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] และผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการ เมื่อกำหนดให้ค่า CGR เท่ากับ 1

องค์ประกอบของแก๊ส	**ผลการทดลอง**	**ผลการจำลองกระบวนการ**	**ความคลาดเคลื่อน (เปอร์เซ็นต์)**
ไฮโดรเจน	92.83	83.83	9.69
คาร์บอนมอนอกไซด์	72.95	109.93	50.70
มีเทน	2.015	2.91	44.20

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบค่าการเลือกที่ได้จากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] และผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการ เมื่อกำหนดให้ค่า CGR เท่ากับ 1

องค์ประกอบของแก๊ส	**ผลการทดลอง**	**ผลการจำลองกระบวนการ**	**ความคลาดเคลื่อน (เปอร์เซ็นต์)**
ไฮโดรเจน	1.24	0.74	40.09
คาร์บอนมอนอกไซด์	0.97	0.32	66.52
มีเทน	0.03	0.01	68.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ (H_2/CO) ที่ได้จากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] และผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการ เมื่อกำหนดให้ค่า CGR อยู่ในช่วง 0 ถึง 5

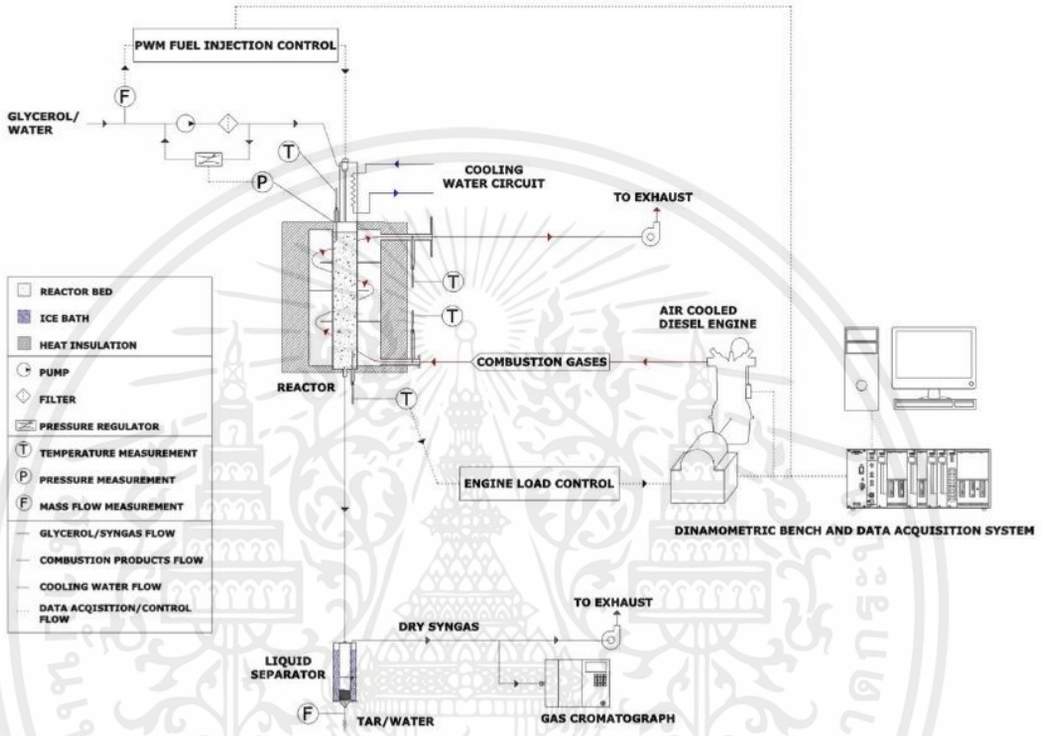
CGR	ผลการทดลอง	ผลการจำลองกระบวนการ	ความคลาดเคลื่อน (เปอร์เซ็นต์)
0	1.96	1.72	12.02
1	1.60	1.02	36.59
1.67	1.40	0.89	36.03
2.5	1.18	0.78	34.29
5	0.70	0.56	20.71

จากตารางที่ 4.1 4.2 และ 4.3 จะเห็นได้ว่าผลจากการทดลองส่วนใหญ่มีค่ามากกว่าผลจากการจำลองกระบวนการ เนื่องจากการทดลองของ Kah Weng Siew และคณะ [13] มีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ จึงส่งผลให้ได้ค่าร้อยละผลได้และค่าการเลือกของแก๊สองค์ประกอบในผลการทดลองมีค่ามากกว่าผลจากการจำลองกระบวนการ โดยแบบจำลองที่ใช้เป็นการคำนวณองค์ประกอบที่ค่าพลังงานอิสระกิบส์น้อยที่สุด ซึ่งไม่ได้คิดผลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีความแตกต่างจากกระบวนการจริง อย่างไรก็ตาม ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งถือเป็นองค์ประกอบที่สนใจมากที่สุด ผลจากการจำลองกระบวนการมีค่าใกล้เคียงกับผลจากการทดลอง ซึ่งมีค่าความคลาดเคลื่อนไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์ ถือว่าอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ดังนั้นแบบจำลองที่สร้างขึ้นนี้จึงสามารถนำไปใช้ในการศึกษาต่อไปได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 การเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

Andre Valente Bueno และคณะ [13] ได้ทำการทดลองนำกลีเซอรอลมาใช้ผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้ระบบนำความร้อนเหลือทิ้งกลับมาใช้ของเครื่องยนต์ดีเซลร่วมกับการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยรูปชุดอุปกรณ์การทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ทดลองของ Andre Valente Bueno และคณะ [13]

ในงานวิจัยนี้สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองคือ กลีเซอรอลและน้ำ จะถูกส่งผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยใช้หัวระบายความร้อนด้วยของเหลว (Liquid Cooled Head) และเกิดการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) จากนั้นแก๊สสังเคราะห์ (Wet Syngas) จะส่งไปยังเครื่องแยกของเหลว และจากนั้นกระแสของแก๊สสังเคราะห์ (Dry Syngas) ถูกวิเคราะห์องค์ประกอบผ่านเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) ในการทดลองทำการศึกษาความเข้มข้นของกลีเซอรอลในน้ำที่ 10 30 50 70 และ 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของสารถูกควบคุมให้มีอัตราการไหลคงที่ที่ 44 มิลลิลิตรต่อนาที ในการเปรียบเทียบผลการทดลองของ Andre Valente Bueno และคณะ [13] และผลจากการจำลองกระบวนการทำการเปรียบเทียบที่สภาวะการทดลองความเข้มข้นของกลีเซอรอลในน้ำที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 700 ถึง 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นช่วงอุณหภูมิที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดลองสรุปว่าเป็นสภาวะที่ดีที่สุดที่จะได้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด ซึ่งผลการเปรียบเทียบแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบสัดส่วนโดยโมลของแก๊สที่ได้จากการทดลองของ Andre Valente Bueno และคณะ [13] และจากการจำลองกระบวนการที่ความเข้มข้นของกลีเซอรอลในน้ำที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	สัดส่วนโดยโมลของแก๊ส	ผลการทดลอง	ผลการจำลองกระบวนการ	ความคลาดเคลื่อน (เปอร์เซ็นต์)
700	ไฮโดรเจน	0.49	0.63	28.57
	คาร์บอนมอนอกไซด์	0.19	0.16	15.79
	คาร์บอนไดออกไซด์	0.11	0.18	63.63
	$H_2/(2CO+3CO_2)$	0.68	0.73	7.35
750	ไฮโดรเจน	0.49	0.62	26.53
	คาร์บอนมอนอกไซด์	0.20	0.18	10.00
	คาร์บอนไดออกไซด์	0.11	0.17	54.55
	$H_2/(2CO+3CO_2)$	0.69	0.73	5.80
800	ไฮโดรเจน	0.51	0.62	21.57
	คาร์บอนมอนอกไซด์	0.18	0.19	5.50
	คาร์บอนไดออกไซด์	0.10	0.15	50.00
	$H_2/(2CO+3CO_2)$	0.73	0.77	5.48

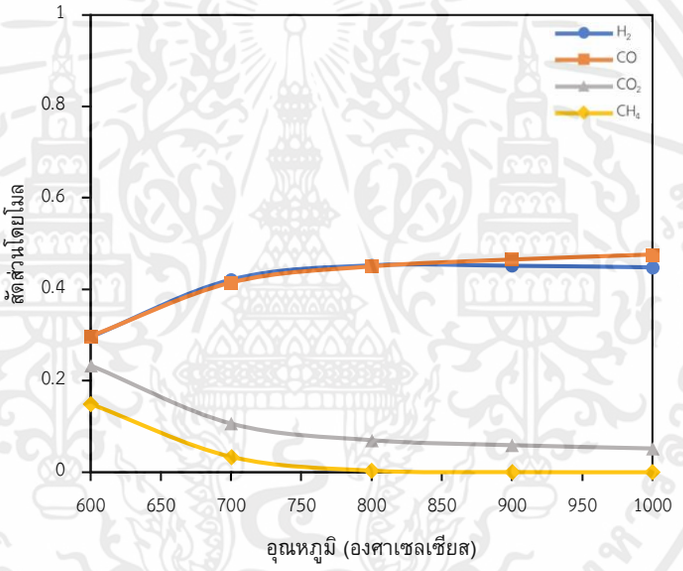
จากผลการเปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองของ Andre Valente Bueno และคณะ [13] และผลจากการจำลองกระบวนการ พบว่าในส่วนของสัดส่วนโดยโมลของแก๊สผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการมีความแตกต่างจากผลการทดลอง เนื่องมาจากแบบจำลองที่ใช้ในการจำลองกระบวนการนั้นใช้หลักการคำนวณหาองค์ประกอบจากการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุด ทั้งนี้หากพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) ระหว่างผลการทดลองและผลจากการจำลองกระบวนการ พบว่าค่าที่ได้มีความใกล้เคียงกัน ค่าความคลาดเคลื่อนไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ดังนั้นแบบจำลองที่สร้างขึ้นนี้จึงสามารถนำไปใช้ในการศึกษาต่อไปได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกลีเซอรอล

การจำลองกระบวนการในส่วนนี้จะเป็นการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อศึกษาผลของสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยศึกษาตัวแปรสภาวะการดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล และความดัน ที่ส่งผลต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ (PROD1 stream) โดยผลการจำลองของกระบวนการและผลของตัวแปรต่างๆ เป็นไปดังนี้

4.2.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์



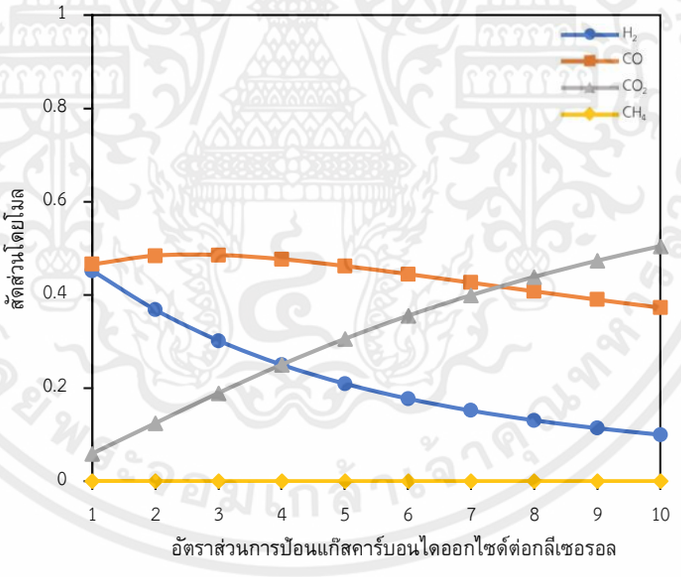
รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

ที่สภาวะเริ่มต้นในการจำลองกระบวนการ พบว่า เมื่อกลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน โดยรูปที่ 4.3 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่อง รีฟอร์มเมอร์ ตั้งแต่ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บาร์ เมื่ออัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 จากการจำลองกระบวนการพบว่า เมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น จะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าหรือไปทางด้านผลิตภัณฑ์ ทำให้สัดส่วนโดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ในขณะที่แก๊สมีเทนมีค่าลดลง เนื่องมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สมีเทนและปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทน ดังสมการที่ (3.6) และ (3.9) อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงกว่า 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เป็นเพราะปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ดังสมการที่ (3.2) เริ่มเข้าสู่สมดุล และจากกราฟจะพบว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะส่งผลต่อสัดส่วนโดยโมลของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการชัดเจนในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสจะเริ่มไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของแก๊สผลิตภัณฑ์ เนื่องจากสารตั้งต้นถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจึงทำให้ปฏิกิริยายุติ ซึ่งผลจากการจำลองกระบวนการพบว่าการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้องค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด

4.2.2 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์



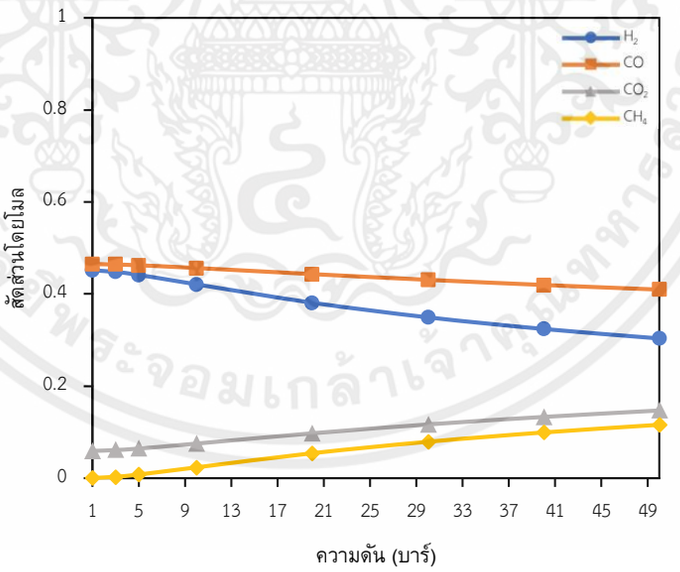
รูปที่ 4.4 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ แสดงดังรูปที่ 4.4 โดยมีการปรับเปลี่ยนอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล ตั้งแต่ 1 ถึง 10 อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ จากการจำลองกระบวนการพบว่าเมื่อป้อนตัวทำปฏิกิริยาแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วนโดยโมลและอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในระบบเพิ่ม สัดส่วนโดยโมลและอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ดังสมการที่ (3.3) เกิดการย้อนกลับมากขึ้น ในขณะที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีสัดส่วนโดยโมลลดลง แต่อัตราการไหลเชิงโมลเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากในระบบมีอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงมาก ในขณะเดียวกันการเกิดของปฏิกิริยามีเทเนชันดังสมการที่ (3.4) ทำให้เกิดการใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในระบบ จากกราฟพบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล จะส่งผลต่อสัดส่วนโดยโมลของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการชัดเจนในช่วงอัตราการป้อน 1 ถึง 3 และเริ่มคงที่ที่อัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 3 ทั้งนี้การเพิ่มอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่อัตราการป้อนมากกว่า 3 จะส่งผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ถ้าพิจารณาองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นอัตราการป้อนที่เหมาะสมคือ อัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลในช่วง 1 ถึง 3

4.2.3 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.5 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

ผลของความดันต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ตั้งแต่ 1 ถึง 20 บาร์ เมื่ออัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 และอุณหภูมิของเครื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รีฟอร์มเมอร์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส แสดงผลดังรูปที่ 4.5 ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มความดันให้กับกระบวนการรีฟอร์มมิงจะทำให้สัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้ลดลง ในขณะที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ดังสมการที่ (3.2) และ (3.3) โดยจะเห็นว่าทั้งสองปฏิกิริยามีจำนวนโมลรวมทางด้านผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าจำนวนโมลทางด้านสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มความดันจึงทำให้สมดุลเลื่อนไปทางด้านสารตั้งต้น ซึ่งเป็นไปตามหลักของเลอชาเตอลิเอ (Le Chatelier's Principle) จึงสรุปได้ว่ากระบวนรีฟอร์มมิงควรดำเนินการที่ความดันต่ำ

จากการศึกษากระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยวิธีรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถสรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมและผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 สรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมและผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยวิธีรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

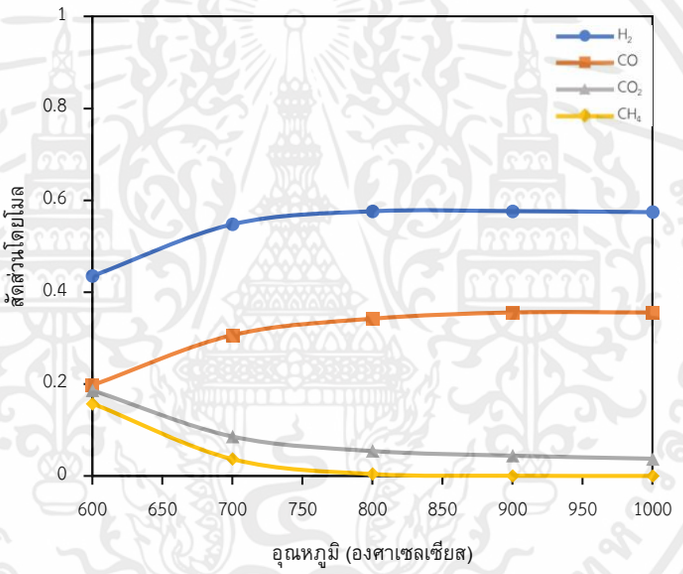
พารามิเตอร์	**ค่า**
สภาวะการดำเนินการ	
อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์	900 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล	1
ความดันของเครื่องรีฟอร์มเมอร์	1 บาร์
องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์	
แก๊สไฮโดรเจน	อัตราการไหลโดยโมล 3.44 กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 0.45
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	อัตราการไหลโดยโมล 3.55 กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 0.47
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	อัตราการไหลโดยโมล 0.45 กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 5.9×10^{-3}
แก๊สมีเทน	อัตราการไหลโดยโมล 2.8×10^{-3} กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 3.7×10^{-3}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

การจำลองกระบวนการในส่วนนี้จะเป็นการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล เพื่อศึกษาผลของสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยศึกษาตัวแปรที่สภาวะการดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอล และความดัน ที่ส่งผลต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ (PROD1 stream) โดยผลการจำลองของกระบวนการและผลของตัวแปรต่างๆ เป็นไปดังนี้

4.3.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์



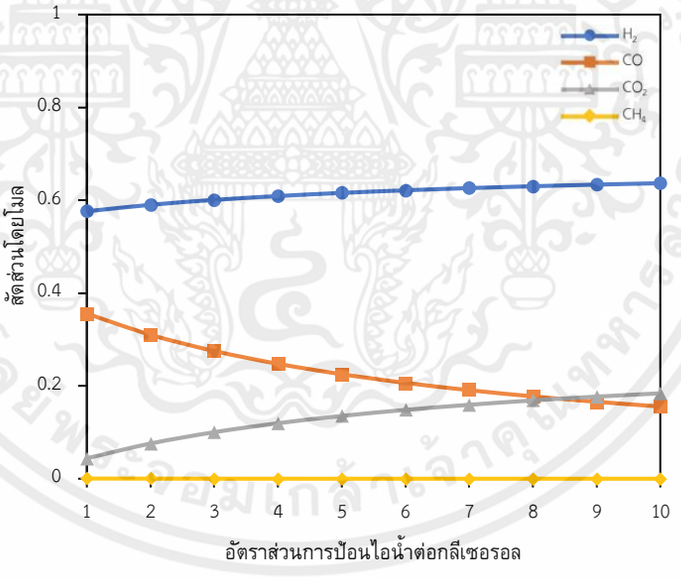
รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ

ที่สภาวะเริ่มต้นในการจำลองกระบวนการพบว่ากลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน จากการจำลองกระบวนการที่แสดงดังรูปที่ 4.6 ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ ตั้งแต่ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บาร์ เมื่ออัตราส่วนการป้อนไอน้ำ ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ในขณะที่สัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และน้ำมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และปฏิกิริยาบูดูยาร์ด ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้และดูดความร้อน ดังสมการที่ (3.3) และ (3.8) และพบว่าเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น จะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงกว่า 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ไม่เหมาะสมจะดำเนินการที่อุณหภูมิสูง และจากกราฟจะพบว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะส่งผลต่อสัดส่วนโดยโมลของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการชัดเจนในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสจะเริ่มไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของแก๊สผลิตภัณฑ์ เนื่องจากสารตั้งต้นถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจึงทำให้ปฏิกิริยายุติ ในขณะที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ได้องค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด

4.3.2 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.7 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและ ความดัน 1 บาร์

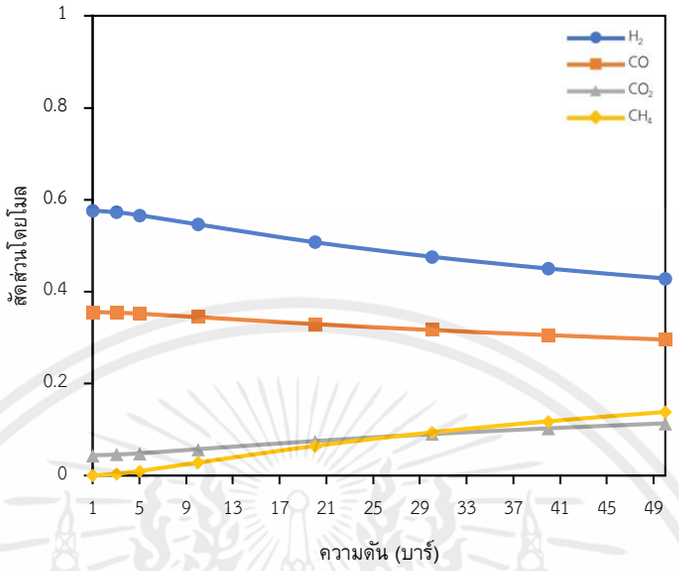
ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10 ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส และความดันเท่ากับ 1 บาร์ แสดงผลดังรูปที่ 4.7 จากการจำลองกระบวนการพบว่าเมื่อป้อนตัวทำปฏิกิริยาไอน้ำเพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วนโดยโมลและอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่สัดส่วนโดยโมลและอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังสมการที่ (3.1) และ (3.2) โดยเมื่อเพิ่มไอน้ำซึ่งเป็นสารตั้งต้นจึงส่งผลให้สมดุลเคมีของปฏิกิริยาเคมีข้างต้นถูกรบกวนและเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยามากขึ้น ทำให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกัน การเกิดย้อนกลับของปฏิกิริยามีเทเนชัน ดังสมการที่ (3.4) ทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้แก๊สคาร์บอนบอนมอนอกไซด์ที่ได้จะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ถ้าพิจารณาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากรูปที่ 4.4 เทียบกับรูปที่ 4.7 จะพบว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมีค่ามากกว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอรม์มิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากสารตั้งต้นในกระบวนการเป็นไอน้ำส่งผลให้ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น และจากกราฟพบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอล จะส่งผลต่อสัดส่วนโดยโมลของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการชัดเจนในช่วงอัตราการป้อน 1 ถึง 3 และเริ่มคงที่ที่อัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 3 ทั้งนี้การเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่อัตราการป้อนมากกว่า 3 ยังคงส่งผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ถ้าพิจารณาองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำอัตราการป้อนที่เหมาะสม คือ อัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลในช่วงมากกว่า 3 และการเลือกเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นจะเป็นการเพิ่มทั้งต้นทุนการผลิตของกระบวนการและขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นการพิจารณาอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่เหมาะสม ต้องพิจารณาในเรื่องต้นทุนการผลิตของกระบวนการและขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ร่วมด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.8 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

ผลของการเปลี่ยนแปลงความดัน ตั้งแต่ 1 ถึง 20 บาร์ ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ เมื่ออัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 และอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส แสดงผลดังรูปที่ 4.8 ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความดันไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะทำให้สัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้ลดลง ในขณะที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยารีฟอรม์มิงและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (สมการที่ (3.1) และ (3.3)) ซึ่งจะเห็นว่าทั้งสองปฏิกิริยามีจำนวนโมลรวมทางด้านผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าจำนวนโมลทางด้านสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มความดันจึงทำให้สมดุลเลื่อนไปทางด้านสารตั้งต้น ซึ่งเป็นไปตามหลักของเลอชาเตอลิเอ (Le Chatelier’s Principle) จึงสรุปได้ว่ากระบวนรีฟอร์มมิงควรดำเนินการที่ความดันต่ำ

จากการศึกษากระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยวิธีรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ สามารถสรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมและผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังตารางที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 สรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมและผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยวิธีรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

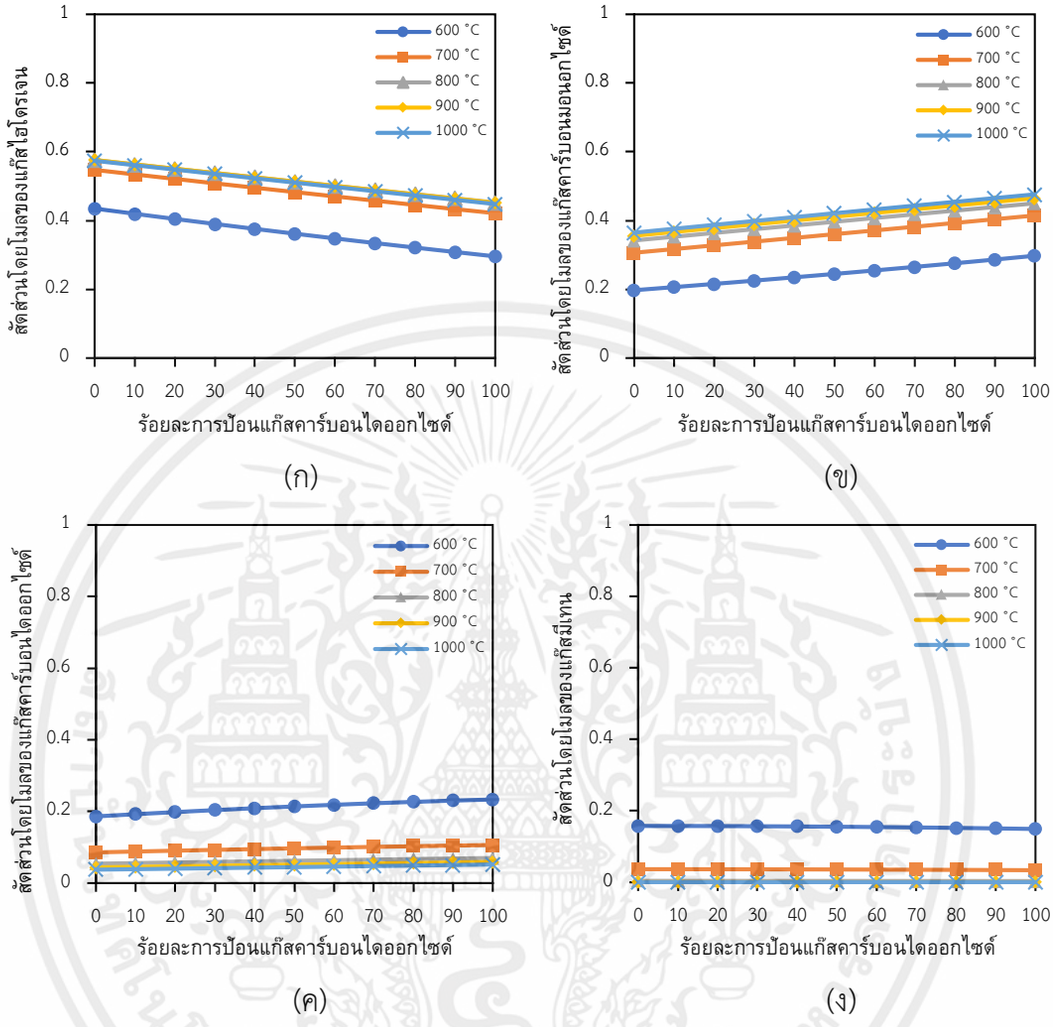
พารามิเตอร์	ค่า
สภาวะการดำเนินการ	
อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์	900 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอล	3
ความดันของเครื่องรีฟอร์มเมอร์	1 บาร์
องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์	
แก๊สไฮโดรเจน	อัตราการไหลโดยโมล 4.80 กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 0.60
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	อัตราการไหลโดยโมล 2.20 กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 0.28
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	อัตราการไหลโดยโมล 0.80 กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 0.10
แก๊สมีเทน	อัตราการไหลโดยโมล 7.5×10^{-4} กิโลโมลต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยโมล 9.4×10^{-5}

4.4 การศึกษาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

ในหัวข้อที่ 4.2 และ 4.3 เป็นการศึกษาผลการจำลองของกระบวนการและผลของตัวแปรต่างๆ ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกลีเซอรอลและกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล ตามลำดับ ในหัวข้อที่ 4.4 นี้เป็นการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ด้วยวิธีกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล เพื่อศึกษาผลของสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ โดยศึกษาตัวแปรสภาวะการดำเนินการ ได้แก่ สัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไอน้ำที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ (SYNGAS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

stream) และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) ที่ช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส โดยผลการจำลองของกระบวนการและผลของตัวแปรต่างๆ เป็นไปดังนี้

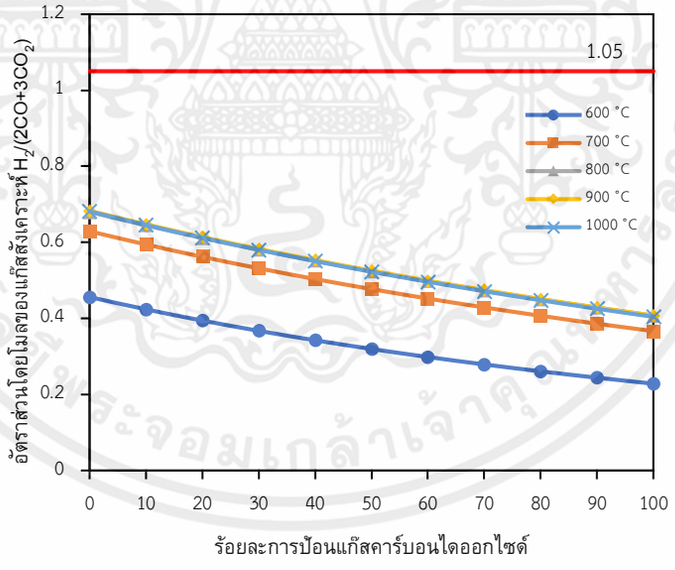


รูปที่ 4.9 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลของ (ก) แก๊สไฮโดรเจน (ข) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ (ง) แก๊สมีเทน ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

รูปที่ 4.9 แสดงผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 และผลของอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ช่วง 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนตัวเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า เมื่อป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มเข้าไปในเครื่องรีฟอร์มเมอร์มากขึ้น สัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าลดลง ในขณะที่การการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มากขึ้น สัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ก) ส่วนสัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อสัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มากขึ้น ดังรูปที่ 4.9 (ข) เมื่อในระบบมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น จะทำให้ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (สมการที่ (3.3)) เกิดการย้อนกลับ ส่งผลให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนลดลงและปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการที่ (3.1)) และปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (สมการที่ (3.2)) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า สำหรับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนจะมีสัดส่วนโดยโมลที่ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ ในขณะที่การเพิ่มขึ้นของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะทำให้สัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่สัดส่วนโดยโมลของแก๊สมีเทนแทบไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 4.9 (ค) และ 4.9 (ง) เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่สูงขึ้น ทำให้ปฏิกิริยามีเทเนชัน (สมการที่ (3.4) และ (3.5)) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดการย้อนกลับ และการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทนจึงส่งผลให้ได้แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่แก๊สมีเทนมีค่าเกือบจะคงที่ และในขณะเดียวกันปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (สมการที่ (3.3)) ก็เกิดการย้อนกลับขึ้นเช่นกัน จึงทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง



รูปที่ 4.10 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่ออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์

เมื่อนำสัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 มาคำนวณหาอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO + 3CO_2)$) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะได้ผลดังแสดงในรูปที่

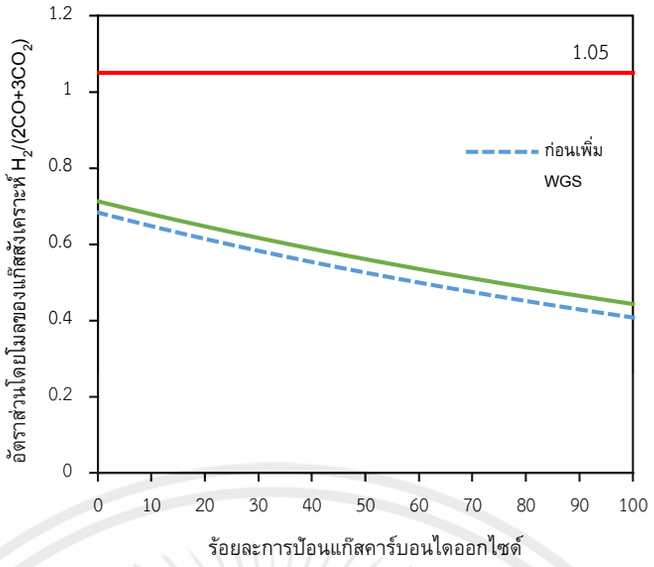
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 900 องศาเซลเซียสจะเริ่มลดลงเพียงเล็กน้อย เป็นผลมาจากการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงกว่า 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (สมการที่ (3.3)) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดการผันกลับอุณหภูมิสูงขึ้น แต่การเพิ่มร้อยละของการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น จะทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ เกิดการย้อนกลับ ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนจึงมีค่าลดลง และแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จึงมีอัตราส่วนโดยโมลลดลงเช่นกัน ดังนั้นสภาวะที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0 หรือการดำเนินการด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเพียงอย่างเดียว ที่อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส จะให้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์มากที่สุด อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ที่ทุกๆอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มีค่าน้อยกว่า 1.05 ที่เป็นค่าเป้าหมายสำหรับนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล ดังนั้นจำเป็นต้องเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนหรือกำจัดแก๊สคาร์บอนออกไซด์ออกจากแก๊สสังเคราะห์ เพื่อปรับอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอลต่อไป

4.5 การศึกษาการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์

ในหัวข้อ 4.5 เป็นการศึกษาการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ที่ได้ในหัวข้อ 4.4 นั้นไม่ถึง 1.05 จึงต้องทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเมทานอลต่อไป เพื่อให้แก๊สสังเคราะห์ที่ได้มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นและปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง จึงนำเสนอการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ (3.3) เข้าไปยังกระบวนการดังแบบจำลองกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ในรูปที่ 3.1 โดยกำหนดให้เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่างทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ซึ่งผลการจำลองของกระบวนการที่นำมาวิเคราะห์ คือ ข้อมูลเส้น SYNGAS (SYNGAS stream) และผลของตัวแปรต่าง ๆ เป็นไปดังนี้

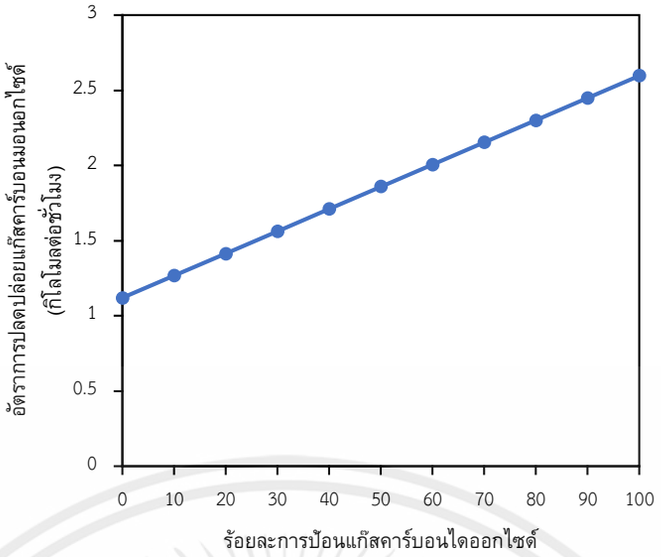
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 การเปรียบเทียบผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่ออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนตัวเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ก่อนและหลังการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์

จากการเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนด้วยเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ โดยสภาวะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ดำเนินการที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนตัวเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการก่อนและหลังเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ พบว่าการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์เข้าไปในกระบวนการ จะทำให้ได้ให้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.11 เนื่องจากการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์เข้าไปยังกระบวนการ เมื่อแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงถูกป้อนเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์จะเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งจะทำให้สัดส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น สัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดน้อยลง และสัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามเนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์นั้นยังมีค่าน้อยกว่า 1.05 ซึ่งไม่เป็นไปตามที่ต้องการ จึงต้องทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ในลำดับต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 อัตราการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100

ในการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ จะทำการออกแบบสภาวะการดำเนินการของเครื่องแยกแก๊ส (SEP) ให้มีการแยกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ/หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 1.05 ในการจำลองกระบวนการช่วงเริ่มต้น จะกำหนดให้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องแยกแก๊สเท่ากับ 1 จากนั้นจะใช้เครื่องมือ Design Specification ในซอฟต์แวร์ Aspen Plus โดยการกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ที่ออกจากเครื่องแยกแก๊สให้มีค่าเท่ากับ 1.05 แล้วทำการปรับสัดส่วนการแยกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ/หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องแยกแก๊ส

ตารางที่ 4.7 แสดงผลการออกแบบสภาวะการดำเนินการของเครื่องแยกแก๊ส เพื่อให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 1.05 ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่างๆ จากผลการศึกษาที่ได้พบว่า ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 สามารถปรับอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ให้เท่ากับ 1.05 ได้ โดยทำการลดสัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ลง ส่งผลให้มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระบวนการเพิ่มมากขึ้น อัตราการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากขึ้น ดังรูปที่ 4.12 ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้สามารถป้อนกลับไปยังกระบวนการได้ โดยนำกลับไปเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์อีกครั้งหรือนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการอื่นต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 ผลการออกแบบสภาวะการดำเนินการของเครื่องแยกแก๊ส เพื่อให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 1.05 ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100

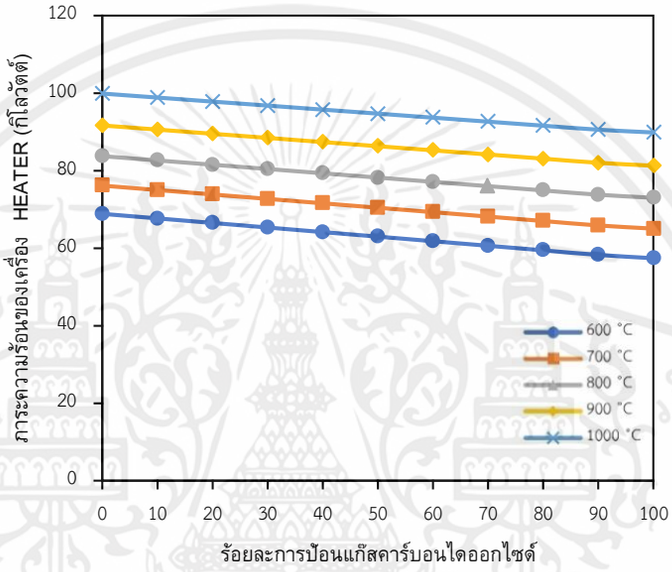
ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	องค์ประกอบในแก๊สสังเคราะห์		
	แก๊สไฮโดรเจน	แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
0	0.726	0.131	0.143
10	0.727	0.127	0.146
20	0.728	0.122	0.150
30	0.729	0.118	0.153
40	0.731	0.112	0.157
50	0.732	0.107	0.161
60	0.733	0.102	0.165
70	0.735	0.096	0.169
80	0.736	0.090	0.174
90	0.738	0.083	0.179
100	0.740	0.077	0.184

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 การศึกษาพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ

ในหัวข้อที่ 4.6 เป็นการศึกษาพลังงานที่ใช้ในกระบวนการเมื่อทำการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ซึ่งผลจำลองกระบวนการที่จะนำมาวิเคราะห์ประกอบด้วย ภาระความร้อน (Heat Duty) ของเครื่อง HEATER และ REFOEMER โดยผลจำลองของกระบวนการเป็นไปดังนี้

4.6.1 ภาระความร้อนของเครื่อง HEATER

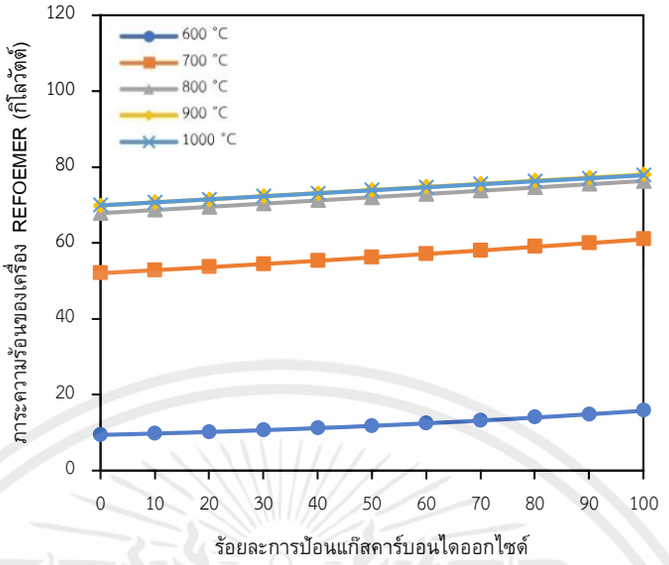


รูปที่ 4.13 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของเครื่อง HEATER ที่มีต่อภาระความร้อนของเครื่อง HEATER

จากผลการจำลองกระบวนการ ดังรูปที่ 4.13 พบว่า ค่าภาระความร้อนของเครื่อง HEATER จะมีค่าลดลงเมื่อร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบเพิ่มขึ้น แสดงว่าระบบมีไอน้ำลดลง ดังนั้นเครื่อง HEATER จึงไม่จำเป็นต้องใช้พลังงานที่สูงในการเพิ่มอุณหภูมิให้กับไอน้ำ ส่งผลให้ปริมาณภาระความร้อนของเครื่อง HEATER ลดลง ในขณะที่ค่าภาระความร้อนของเครื่อง HEATER จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของเครื่อง HEATER เพิ่มขึ้น เนื่องจากจำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารตั้งต้นเพื่อให้มีอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยา (600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส) ดังนั้นจากการวิเคราะห์ในเรื่องภาระความร้อน กระบวนการที่มีอัตราส่วนของไอน้ำในระบบมากกว่าและการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไป นั้นอาจส่งผลให้มีความไม่คุ้มค่าทั้งในเรื่องต้นทุนการผลิต รวมไปถึงเรื่องของการใช้พลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6.2 ภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER



รูปที่ 4.14 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของเครื่อง REFORMER ที่มีต่อภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิต่าง ๆ

จากผลการจำลองกระบวนการ พบว่าค่าภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการใช้อุณหภูมิและการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง ส่งผลให้ต้องใช้พลังงานที่สูงในการทำให้สารตั้งต้นมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินการของกระบวนการ และเป็นผลมากจากกระบวนการรีฟอร์มมิงซึ่งเป็นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนทำให้ต้องใช้ภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจากการวิเคราะห์ในหัวข้อที่ 4.4 นั้นจะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส จะให้องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ใกล้เคียงกันและมีการใช้ภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER ที่ใกล้เคียงกัน เว้นแต่อุณหภูมิที่ 700 องศาเซลเซียสมีการปลดปล่อยแก๊สมีเทนมากกว่า และที่อุณหภูมิมากกว่า 900 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนลดลง ดังนั้นจากการวิเคราะห์ใน หัวข้อที่ 4.2.1 และ 4.3.1 พบว่าอุณหภูมิที่ 900 องเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ทำให้ได้องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด ดังนั้นการเลือกใช้อุณหภูมิที่ 900 ถือว่าเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมทั้งในเรื่ององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์และภาระความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการจำลองกระบวนการ

โครงงานนี้นำเสนอการศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำโดยมุ่งเน้นนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้ไปใช้ต่อในการสังเคราะห์เมทานอล การศึกษาในโครงงานนี้จะทำการออกแบบและจำลองกระบวนการโดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป AspenPlus™ และทำการศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) ที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในการผลิตเมทานอล

การศึกษาเริ่มจากศึกษาผลของสภาวะการดำเนินการของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ผลการจำลองกระบวนการพบว่าช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการคือที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เนื่องจากส่งผลให้ได้องค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด สำหรับผลของความดันพบว่า ความดันที่เหมาะสมสำหรบกระบวนคือที่ ความดันต่ำ เนื่องจากจำนวนโมลรวมทางด้านผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าจำนวนโมลทางด้านสารตั้งต้น ซึ่งตามหลักการของเลอชาเตอลิเอ (Le Chatelier's Principle) การเพิ่มความดันจะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้ลดลง และสำหรับการศึกษาอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10 พบว่า หากพิจารณาในเรื่ององค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการ อัตราการป้อนที่เหมาะสม คือ อัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลในช่วง 1 ถึง 3

การศึกษาผลของสภาวะการดำเนินการของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ผลการจำลองกระบวนการพบว่าช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมและผลของความดันมีข้อสรุปเป็นไปดังเช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และสำหรับการศึกษาอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลตั้งแต่ 1 ถึง 10 พบว่า อัตราการป้อนที่เหมาะสม คือ อัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลในช่วงมากกว่า 3 ทั้งนี้ต้องพิจารณาในเรื่องต้นทุนการผลิตของกระบวนการผลิตและขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ร่วมด้วย และสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะมากกว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากการะบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการศึกษาผลของสภาวะการดำเนินการของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีต่ออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ โดยผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ($H_2/(2CO+3CO_2)$) นั้นไม่ถึง 1.05 ตามที่ต้องการ แต่หากพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มากที่สุด จะได้สภาวะการดำเนินการที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส และร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0 หรือควรดำเนินการด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเพียงอย่างเดียว

ในการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ ให้มีค่าเท่ากับ 1.05 นั้น ได้ดำเนินการศึกษา 2 ส่วน โดยในส่วนแรกจะทำการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ ซึ่งพบว่า การเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์เข้าไปในกระบวนการ จะทำให้ได้ให้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้น แต่ยังมีค่าน้อยกว่า 1.05 ตามค่าเป้าหมาย จากนั้นจึงทำการศึกษาในส่วนที่สอง คือ การปรับอัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่ออกจากเครื่องแยกแก๊ส โดยการกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ที่ออกจากเครื่องแยกแก๊สมีค่าเท่ากับ 1.05 แล้วทำการปรับสัดส่วนการแยกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ/หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องแยกแก๊ส จากผลที่ศึกษาพบว่า ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 สามารถปรับให้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ เท่ากับ 1.05 ได้ โดยการลดสัดส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์ลง ส่งผลให้มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกจากกระบวนการเพิ่มมากขึ้น

การศึกษาพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ พบว่า ในส่วนค่าภาระความร้อนของเครื่อง HEATER จะมีค่าลดลงเมื่อร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าภาระความร้อนของเครื่อง HEATER จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของเครื่อง HEATER ที่เพิ่มขึ้น สำหรับภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิเพิ่มขึ้น และพบว่าอุณหภูมิที่ 900 องเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ทำให้ได้องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด ดังนั้นการเลือกใช้อุณหภูมิที่ 900 ถือว่าเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมทั้งในเรื่ององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์และภาระความร้อน ดังนั้นจากการวิเคราะห์ในเรื่องภาระความร้อน กระบวนการที่มีอัตราส่วนของไอน้ำในระบบมากกว่าและการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปนั้นอาจส่งผลให้มีความไม่คุ้มค่าทั้งในเรื่องต้นทุนการผลิต รวมไปถึงเรื่องของการใช้พลังงาน

จากผลการจำลองกระบวนการสามารถสรุปได้ว่าการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกลีเซอรอลด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงร่วมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ นั้นควรดำเนินการที่อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส ความดันเท่ากับ 1 บาร์ ภายใต้สัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไอน้ำตั้งแต่ 0 ถึง 1 (หรือร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100) ซึ่งการดำเนินการภายใต้สภาวะดังกล่าวสามารถผลิตเมทานอลที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 1.05 ได้ แต่ต้องมีการปรับปรุงกระบวนการโดยการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์ และทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ในเครื่องแยก ก่อนนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการผลิตเมทานอล ดังนั้นการเลือกใช้สัดส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไอน้ำที่เหมาะสมนั้นขึ้นอยู่กับความต้องการและข้อจำกัดในแต่ละกระบวนการ รวมถึงการพิจารณาในเรื่องของต้นทุนในเรื่องสารตั้งต้นเครื่องปฏิกรณ์ และความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของต้นทุนและความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการ

5.2.2 ควรมีการทำ Heat Exchanger Network เพื่อให้เกิดการใช้พลังงานให้มีประสิทธิภาพสูงที่สุด

5.2.3 ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของการปลดปล่อยคาร์บอน (Carbon emission) และเรื่องคาร์บอนฟุตพริ้นท์ (Carbon footprints)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] D. M, "Crude glycerol potential described," *Feedstuffs,* vol. 79, 2007.

[2] R. Tayebe, A. Mitra , M. . A. Mohammad and R. R. Mohammad , "Chapter 2-Hydrogen production from syngas," *Syngas Production and Usages,* vol. 3, pp. 27-43, 2023.

[3] F. and M. , "Chapter 13-Ammonia production from syngas : Plant design and simulation," *Syngas process modelling and apparatus simulation,* vol. 4, pp. 381-399, 2023.

[4] B. Anicic, P. Trop and D. Goricanec, "Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide," *Energy,* pp. 1-11, 2014.

[5] ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร, "กลีเซอรอล: การใช้ประโยชน์เพื่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน," *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง,* vol. 23, pp. 140-159, 2557.

[6] Yusuke Asakuma, Kouji Maeda', Hidetoshi Kuramochi and Keisuke Fukui, "Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel," *Fuel,* vol. 88, pp. 786-791, 2009.

[7] L. Yang and X. Ge, "Biogas and Syngas Upgrading," *Advances in Bioenergy,* vol. 1, pp. 125-188, 2016.

[8] R. A. Nural, A. Z. Sumaiya, I. Asmida and V. N. Dai-Viet, "A review on glycerol reforming process over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions," *International journal of hydrogen energy,* 2019.

[9] S. A. Carine, A. J. Helton, S. A. Rodolfo, d. S. A. Fernando, S. Rodrigo and B. R. Vanessa, "Overview of glycerol reforming for hydrogen production," *Renewable and sustainable energy reviews,* vol. 58, pp. 259-266, 2016.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[10] F. Samimi, N. Hamedi and M. Rahimpour, "Green Methanol Production Process from Indirect CO2 Conversion: RWGS Reactor versus RWGS Membrane Reactor," *Environmental Chemical Engineering,* 2018.

[11] Raquel De María, Ismael Díaz*, Manuel Rodríguez and Adrián Sáiz, "Industrial Methanol from Syngas: Kinetic Study and Process Simulation," *International Journal of Chemical Reactor Engineering,* vol. 11, pp. 1-9, 2013.

[12] C. Zhang, G. Kwak, J. Yun, H.-G. Park and K.-W. Jun, "Efficient utilization of carbon dioxide in a gas-to-methanol process composed of CO2/steam-mixed reforming and methanol synthesis," *Journal of CO2 utilization,* vol. 16, pp. 1-7, 2016.

[13] B. V. Andre and O. M. d. Mona Lisa, "Glycerol steam reforming in bench scale continuous flow heat recovery," *International journal of hydrogen energy,* vol. 38, pp. 399-400, 2013.

[14] V. Pranas, T. Andrius , G. Dovile , V. Vitas and J. Mejdi , "Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production," *International journal of hydrogen energy,* pp. 1-9, 2017.

[15] X. Wang, S. Li, H. Wang, B. Liu and X. Ma, "Thermodynamic analysis of glycerin steam reforming," *Energy and Fuels,* vol. 22, pp. 4285-4291, 2008.

[16] K. W. Siew, H. C. Lee, G. Jolius, S. Y. Chin, R. K. Makusudur, H. T.-Y. Yun and C. K. Cheng, "Syngas production from glycerol-dry(CO2) reforming over La-promoted Ni/Al2O3 caralyst," *Renewable energy,* vol. 74, pp. 441-447, 2015.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.
ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกลีเซอรอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 ผลของอุณหภูมิต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
600	0.295	0.298	0.234	0.149
700	0.421	0.415	0.106	0.034
800	0.452	0.450	0.070	0.004
900	0.452	0.465	0.059	3.65E-04
1,000	0.448	0.476	0.052	5.25E-05

.

ตารางที่ ก.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
600	1.739	1.749	1.372	0.878
700	3.035	2.989	0.767	0.244
800	3.455	4.438	0.536	0.027
900	3.443	3.546	0.451	0.003
1,000	3.392	3.606	0.394	3.97E-04

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

อัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล	**สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ**			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	0.452	0.465	0.059	3.65E-04
2	0.368	0.484	0.125	1.14E-04
3	0.301	0.485	0.189	4.83E-05
4	0.250	0.476	0.250	2.35E-05
5	0.209	0.462	0.305	1.25E-05
6	0.177	0.444	0.355	7.07E-06
7	0.151	0.426	0.399	4.22E-06
8	0.131	0.407	0.438	2.62E-06
9	0.114	0.389	0.473	1.69E-06
10	0.100	0.372	0.504	1.12E-06

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.4 ผลของอัตราการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลที่มีต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

อัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอล	อัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	3.443	3.546	0.451	0.003
2	3.020	3.976	1.023	9.39E-04
3	2.683	4.316	1.684	4.29E-04
4	2.409	4.590	2.409	2.26E-04
5	2.183	4.816	3.184	1.30E-04
6	1.995	5.004	3.995	7.96E-05
7	1.836	5.164	4.836	5.11E-05
8	1.700	5.300	5.700	3.41E-05
9	1.581	5.418	6.582	2.35E-05
10	1.479	5.521	7.479	1.66E-05

ตารางที่ ก.5 ผลของความดันที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

ความดัน (บาร์)	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	0.452	0.465	0.059	3.65E-04
3	0.448	0.464	0.061	0.003
5	0.442	0.463	0.064	0.008
10	0.421	0.457	0.075	0.024
20	0.381	0.443	0.098	0.054
30	0.349	0.431	0.117	0.079
40	0.324	0.420	0.133	0.100
50	0.304	0.410	0.147	0.116

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.6 ผลของความดันที่มีต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

ความดัน (บาร์)	อัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	3.443	3.546	0.451	0.003
3	3.391	3.514	0.462	0.023
5	3.304	3.460	0.481	0.059
10	3.033	3.289	0.541	0.169
20	2.561	2.800	0.656	0.365
30	2.229	2.750	0.745	0.505
40	1.988	2.575	0.816	0.609
50	1.805	2.436	0.874	0.670

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.
ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.1 ผลของอุณหภูมิต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
600	0.435	0.197	0.186	0.158
700	0.547	0.306	0.086	0.037
800	0.576	0.342	0.054	0.0041
900	0.576	0.356	0.044	4.52E-04
1,000	0.574	0.365	0.038	6.79E-05

ตารางที่ ข.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
600	2.410	1.094	1.032	0.874
700	3.829	2.143	0.600	0.257
800	4.314	2.563	0.406	0.031
900	4.320	2.666	0.330	0.003
1,000	4.278	2.720	0.280	0.00051

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.3 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

อัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอล	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	0.576	0.356	0.044	4.52E-04
2	0.590	0.310	0.076	1.77E-04
3	0.601	0.275	0.100	9.38E-05
4	0.609	0.248	0.120	5.66E-05
5	0.616	0.225	0.135	3.69E-05
6	0.621	0.207	0.148	2.53E-05
7	0.626	0.191	0.159	1.81E-05
8	0.630	0.177	0.169	1.33E-05
9	0.634	0.166	0.177	1.01E-05
10	0.637	0.156	0.184	7.77E-06

ตารางที่ ข.4 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลที่มีต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

อัตราการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอล	อัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	4.320	2.666	0.330	0.0034
2	4.585	2.409	0.589	0.0014
3	4.799	2.198	0.801	7.49E-04
4	4.975	2.023	0.977	4.62E-04
5	5.125	1.874	1.126	3.07E-04
6	5.253	1.746	1.254	2.14E-04
7	5.364	1.635	1.365	1.55E-04
8	5.462	1.538	1.462	1.16E-04
9	5.548	1.451	1.549	8.82E-05
10	5.625	1.374	1.626	6.86E-05

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.5 ผลของความดันต่อสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

ความดัน (บาร์)	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	0.576	0.356	0.044	4.52E-04
3	0.573	0.354	0.046	0.0038
5	0.566	0.352	0.048	0.0096
10	0.546	0.345	0.057	0.028
20	0.508	0.330	0.075	0.064
30	0.476	0.317	0.090	0.094
40	0.450	0.305	0.103	0.118
50	0.429	0.296	0.114	0.138

ตารางที่ ข.6 ผลของความดันต่ออัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

ความดัน (บาร์)	อัตราการไหลโดยโมลขององค์ประกอบ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
1	4.320	2.666	0.330	0.0034
3	4.254	2.632	0.339	0.028
5	4.143	2.576	0.354	0.070
10	3.811	2.404	0.400	0.196
20	3.247	2.109	0.480	0.411
30	2.853	1.898	0.540	0.562
40	2.567	1.741	0.586	0.673
50	2.348	1.620	0.622	0.758

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค.
ผลการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากกลีเซอรอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.1 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลของแก๊สองค์ประกอบ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ				
		H_2	CO	CO_2	CH_4	$H_2/(2CO+3CO_2)$
600	0	0.435	0.197	0.186	0.158	0.456
	10	0.420	0.207	0.192	0.158	0.424
	20	0.405	0.216	0.198	0.157	0.394
	30	0.390	0.225	0.204	0.157	0.367
	40	0.375	0.235	0.209	0.156	0.343
	50	0.362	0.245	0.214	0.156	0.320
	60	0.348	0.255	0.219	0.155	0.299
	70	0.335	0.265	0.223	0.154	0.279
	80	0.321	0.276	0.227	0.152	0.261
	90	0.308	0.287	0.230	0.151	0.244
	100	0.296	0.298	0.234	0.149	0.228
700	0	0.547	0.306	0.086	0.037	0.562
	10	0.534	0.317	0.088	0.037	0.612
	20	0.521	0.328	0.091	0.037	0.614
	30	0.508	0.339	0.093	0.036	0.612
	40	0.496	0.350	0.095	0.036	0.367
	50	0.483	0.360	0.097	0.036	0.532
	60	0.470	0.371	0.099	0.036	0.581
	70	0.458	0.382	0.101	0.035	0.583
	80	0.446	0.393	0.103	0.035	0.580
	90	0.433	0.404	0.105	0.034	0.343
	100	0.421	0.415	0.106	0.034	0.504

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.2 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลของแก๊สองค์ประกอบ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 (ต่อ)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ				
		H_2	CO	CO_2	CH_4	$H_2/(2CO+3CO_2)$
800	0	0.576	0.342	0.054	4.10E-03	0.551
	10	0.563	0.353	0.056	4.07E-03	0.553
	20	0.551	0.364	0.058	4.03E-03	0.551
	30	0.538	0.375	0.059	3.99E-03	0.320
	40	0.526	0.386	0.061	3.94E-03	0.477
	50	0.514	0.397	0.062	3.88E-03	0.524
	60	0.501	0.407	0.064	3.82E-03	0.526
	70	0.489	0.418	0.066	3.75E-03	0.523
	80	0.477	0.429	0.067	3.68E-03	0.299
	90	0.465	0.440	0.069	3.60E-03	0.452
	100	0.452	0.450	0.070	3.52E-03	0.498
900	0	0.576	0.356	0.044	4.52E-04	0.499
	10	0.564	0.367	0.046	4.46E-04	0.496
	20	0.551	0.378	0.047	4.40E-04	0.279
	30	0.538	0.389	0.049	4.32E-04	0.429
	40	0.526	0.400	0.050	4.24E-04	0.473
	50	0.513	0.411	0.052	4.16E-04	0.475
	60	0.501	0.422	0.053	4.07E-04	0.471
	70	0.489	0.433	0.055	3.97E-04	0.261
	80	0.476	0.444	0.056	3.87E-04	0.407
	90	0.464	0.454	0.058	3.76E-04	0.450
	100	0.452	0.465	0.059	3.65E-04	0.451

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.3 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อสัดส่วนโดยโมลของแก๊สองค์ประกอบ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 (ต่อ)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบ				
		H_2	CO	CO_2	CH_4	$H_2/(2CO+3CO_2)$
1,000	0	0.574	0.365	0.038	6.79E-05	0.448
	10	0.561	0.376	0.039	6.68E-05	0.244
	20	0.548	0.388	0.040	6.55E-05	0.386
	30	0.536	0.399	0.042	6.41E-05	0.428
	40	0.523	0.410	0.043	6.27E-05	0.429
	50	0.510	0.421	0.045	6.11E-05	0.425
	60	0.498	0.432	0.046	5.95E-05	0.228
	70	0.485	0.443	0.048	5.79E-05	0.367
	80	0.473	0.454	0.049	5.61E-05	0.407
	90	0.460	0.465	0.051	5.43E-05	0.408
	100	0.448	0.476	0.052	5.25E-05	0.404

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.4 ผลของร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่ออัตราส่วนโดยโมลของ แก๊สสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนตัวเอเจนท์ต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1 ก่อนและหลังการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต์

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ (ก่อน) ($H_2/(2CO+3CO_2)$)	อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สสังเคราะห์ (หลัง) ($H_2/(2CO+3CO_2)$)
900	0	0.499	0.713
	10	0.496	0.679
	20	0.279	0.647
	30	0.429	0.617
	40	0.473	0.588
	50	0.475	0.561
	60	0.471	0.535
	70	0.261	0.510
	80	0.407	0.487
	90	0.450	0.464
	100	0.451	0.443

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.5 อัตราการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ตั้งแต่ 0 ถึง 100

ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	อัตราการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (กิโลโมลต่อชั่วโมง)
0	1.120
10	1.267
20	1.414
30	1.562
40	1.710
50	1.859
60	2.006
70	2.153
80	2.301
90	2.449
100	2.570

ตารางที่ ค.6 ภาระความร้อนของเครื่อง HEATER ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 และอุณหภูมิต่าง ๆ ที่ความดัน 1 บาร์

ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	ภาระความร้อนของเครื่อง HEATER (กิโลวัตต์)				
	600 ˚C	700 ˚C	800 ˚C	900 ˚C	1,000 ˚C
0	68.854	76.134	83.737	91.656	99.884
10	67.677	74.992	82.630	90.585	98.848
20	66.499	73.850	81.524	89.514	97.812
30	65.322	72.708	80.418	88.444	96.776
40	64.144	71.566	79.312	87.373	95.740
50	62.966	70.423	78.205	86.302	94.704
60	61.789	69.281	77.099	85.231	93.668
70	60.611	68.139	75.993	84.160	92.632
80	59.433	66.997	74.887	83.090	91.596
90	58.256	65.855	73.780	82.019	90.560
100	57.396	65.031	72.992	81.266	89.842

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.7 ภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER ที่ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0 ถึง 100 และอุณหภูมิต่าง ๆ ที่ความดัน 1 บาร์

ร้อยละการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	ภาระความร้อนของเครื่อง REFORMER (กิโลวัตต์)				
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1,000 °C
0	9.412	52.022	83.737	69.861	69.889
10	9.769	52.803	82.630	70.674	70.686
20	10.185	53.609	81.524	71.487	71.482
30	10.659	54.440	80.418	72.300	72.277
40	11.194	55.296	79.312	73.112	73.071
50	11.791	56.177	78.205	73.925	73.864
60	12.452	57.082	77.099	74.737	74.656
70	13.180	58.011	75.993	75.549	75.447
80	13.976	58.965	74.887	76.360	76.237
90	14.843	59.943	73.780	77.171	77.026
100	15.783	60.944	72.992	77.982	77.814

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้